

М.О. Данилов¹, И.А. Слободянюк¹, И.А. Русецкий¹, И.А. Фарбун², Г.Я. Колбасов¹

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины проспект Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, E-mail: danilovmickle@rambler.ru*

² *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

Из многостенных углеродных нанотрубок химически синтезирован оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ). Окислитель и восстановитель выбирались, исходя из их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Различными физико-химическими методами доказано получение ОГ и ВОГ. Морфология полученных образцов изучена методами низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии. Исследованы вольт-амперные характеристики кислородных электродов на основе материалов, полученных с применением окислителя $KMnO_4$ и восстановителя NaH_2PO_2 . Синтезированные вещества являются стабильными и активными материалами для носителя катализаторов кислородных электродов и не уступают по своим электрохимическим характеристикам материалам на основе благородных металлов.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, электрокатализ, электродный материал, кислородный электрод

ВВЕДЕНИЕ

Воздушный и кислородный электрод в источниках тока представляет собой трехфазную систему электрод-электролит-газ, в которой процессы генерации электрического тока локализованы на границе раздела фаз. Величина тока, генерируемая на газодиффузионном электроде, зависит от величины зоны тройного контакта этих трех фаз. Электрод состоит из катализатора и носителя, взаимодействие между ними определяет величину генерируемого тока. Наиболее эффективным катализатором восстановления кислорода в настоящее время является платина, однако она имеет существенный недостаток – высокую цену. Поэтому ведутся активные работы по поиску других эффективных каталитических материалов, например [1]. Вторая важная проблема – каталитически активный и стабильный носитель. В работах [2–4] показано преимущество углеродных нанотрубок в качестве носителя катализаторов. В настоящее время актуальны исследования нового наноуглеродного материала графена в качестве электродного материала для литий-ионных

аккумуляторов [5] и носителя для катализаторов в топливных элементах [6–10].

Известны следующие методы получения графена из углеродных нанотрубок: интеркаляцией щелочно-земельных элементов [11, 12] и азота [13]; плазменного травления [14–16]; микроволнового [17, 18], ультразвукового [21, 22], электрохимического [27] разворачивания; каталитического разворачивания наночастицами металлов [19, 20]; воздействием лазерного излучения [23], электрического тока [24], зонда сканирующего туннельного микроскопа [26]; высокотемпературного гидрирования [25]; окислительно-восстановительного химического синтеза [28, 29].

Химический синтез графенов включает стадию получения оксида графена (ОГ) и его последующего восстановления с получением так называемого восстановленного оксида графена (ВОГ). Углеродные нанотрубки имеют напряженную структуру графенового слоя, что приводит к уменьшению энергии связи между атомами углерода в графеновом слое. Используя подходящий сильный окислитель, можно продольно «развернуть» нанотрубки с

образованием нанолент ОГ, а затем, воздействуя сильным восстановителем, получить ВОГ.

Синтез, структура и химические свойства оксида графена и восстановленного оксида графена были систематизированы и подробно описаны в обзорах [28–31].

Цель работы – синтез и изучение свойств ОГ и ВОГ, используемых в качестве носителя катализаторов для кислородных электродов топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли реактивы марки х.ч.: H_2SO_4 (98 %), HF (40 %), HCl (35 %), $KMnO_4$, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, H_2PtCl_6 , $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, KOH . Для приготовления растворов и промывки брали бидистиллированную воду.

В качестве прекурсора использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные каталитическим пиролизом ацетилена на катализаторе. Внешний диаметр МУНТ составлял около 10–30 нм, насыпная плотность 25–30 г/дм³, количество стенок – от 8 до 15. МУНТ очищали от остатков катализатора, обрабатывая раствором фтористоводородной кислоты.

Платину наносили из водного раствора, содержащего 3 % H_2PtCl_6 и 0.2 % ацетата свинца(II), электрохимическим циклированием при напряжении ± 1 В в течение 2 мин, направление тока менялось через 30 с. Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [32], для его окисления в кислой среде необходимо использовать окислители с потенциалами более +0.528 В, а в щелочной среде – –0.603 В. Однако, если процесс разрыва углеродных связей в нанотрубках обусловлен кинетическими ограничениями, тогда использование термодинамической редокс шкалы для данного процесса неприменимо. Соответственно, для максимального восстановления окисленного графена в щелочной среде надо использовать восстановители с потенциалами меньшими, чем –1.148 В, а в кислой среде – –0.320 В [32]. В качестве восстановителя использовался гипофосфит натрия, $E = -1.51$ В [32].

Один грамм МУНТ диспергировали в 300 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании в течение часа. Затем добавляли 5 г $KMnO_4$ и перемешивали на

масляной бане в течение часа при температуре, не превышающей 17 °С. После этого смесь нагрели на масляной бане до 55 °С за 30 минут. Затем температуру раствора довели до 65 °С, выдержали в течение 20 мин и охладили до комнатной температуры. Для удаления возможного побочного продукта (диоксида марганца) полученную смесь вылили в 400 мл бидистиллированной воды со льдом, которая содержала 5 мл 30 % H_2O_2 . Потом фильтровали, используя плотный, узкопористый бумажный фильтр. Отфильтрованный осадок перевели в коллоидный раствор в бидистиллированной воде. Одна проба полученного оксида графена была высушена при 140 °С в течение трех часов и использована для исследований. Другую пробу окисленного продукта восстанавливали щелочным раствором гипофосфита натрия ($pH = 11$). Полученный восстановленный оксид графена был отфильтрован с использованием плотного, мелкопористого бумажного фильтра, после чего отделен от фильтра и высушен в сушильном шкафу при 140 °С в течение трех часов. Полученные образцы графеноподобных материалов исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 при излучении CuK_{α} . Пористую структуру графеноподобных материалов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции/десорбции азота снимали при –196 °С, используя газовый анализатор поверхности NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Параметры пористой структуры образцов (величины удельной поверхности, объем сорбционных пор, эффективный радиус пор), а также распределение объемов пор по размерам рассчитывали с использованием программы AsiQ version 3.0. Для расчетов применяли методы БЭТ, t-метод, ВЖН и DFT. Перед проведением измерений проводили дегазацию образцов при 180 °С под давлением $1 \cdot 10^{-4}$ Торр в течение 20 ч.

Синтезированные материалы применяли как активный слой в кислородных электродах. Прессованием изготавливали двухслойные кислородные электроды. Гидрофобный слой содержал 0.07 г/см² ацетиленовой сажи и 25 % политетрафторэтилена, а активный слой – 0.02 г/см² синтезированного материала и 5 % политетрафторэтилена.

Кислородные электроды испытывали на макете топливного элемента [33], при этом в качестве анода использовали цинковый электрод. Электролитом служил раствор 6 М КОН, источником кислорода – U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным давлением 0.01 МПа. Перед проведением измерений электродное пространство продували кислородом в течение часа. Электродом сравнения был хлор-серебряный электрод, соединенный с кислородным электродом солевым мостиком. Нагрузочные характеристики снимали в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата Р-8S (Elins, Черногловка).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены микрофотографии ОГ, полученного окислением МУНТ с помощью перманганата калия.

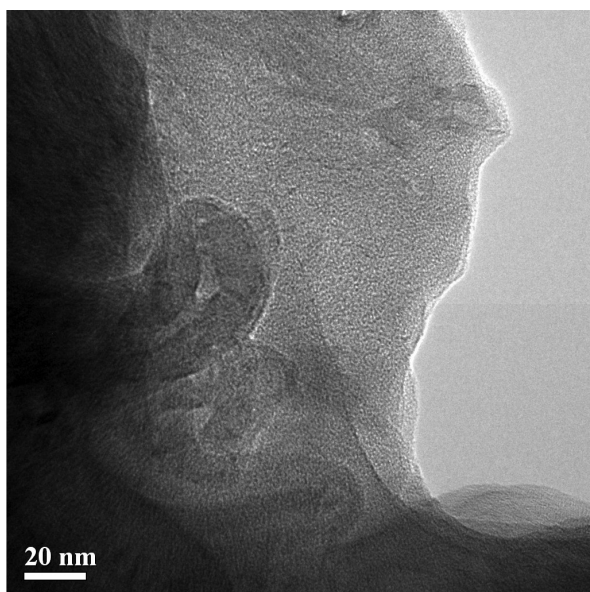


Рис. 1. Микрофотография образца оксида графена

На рис. 2 представлены микрофотографии ВОГ, полученного восстановлением гипофосфитом натрия.

На рис. 3 приведены рентгенограммы исходных многостенных нанотрубок (а), оксида графена (б) и восстановленного оксида графена (в).

Рентгеноструктурный анализ показал наличие двух пиков, один соответствует рефлексу от межплоскостного расстояния между графеновыми слоями и находится при

$2\theta = 25.6^\circ$, а второй вблизи $2\theta = 21^\circ$ соответствует SiO_2 , расстояние между плоскостями в ВОГ получается равным 3.43 \AA , что больше расстояния в графите (3.35 \AA). Исходные нанотрубки и синтезированные образцы ВОГ имеют подобные рефлексы, только в случае ВОГ рефлекс при $2\theta = 25.6^\circ$ становится шире, кристалличность образца после обработки ухудшается, что свидетельствует об уменьшении размера частиц.

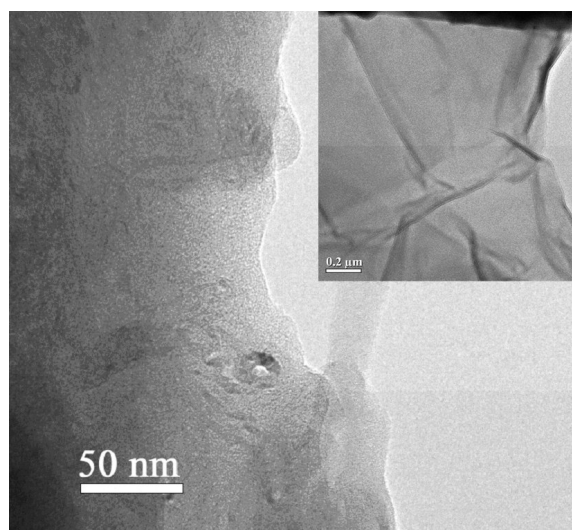


Рис. 2. Микрофотография образца восстановленного оксида графена

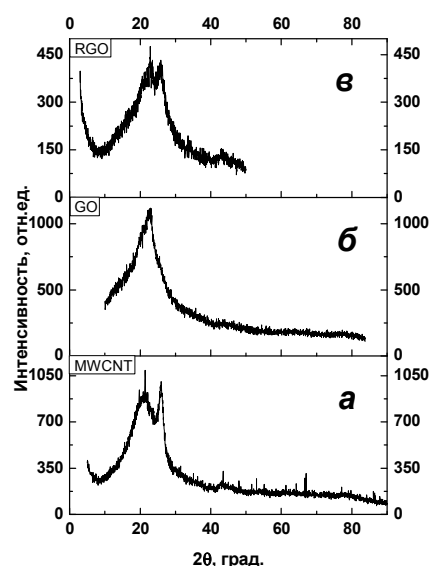


Рис. 3. Рентгенограммы исходных МУНТ (MWCNT) (а), оксида графена (GO) (б) и образцов восстановленного оксида графена (RGO) (в)

Изотермы адсорбции/десорбции азота, измеренные для образцов МУНТ, ОГ и ВОГ, существенно отличаются друг от друга не только по форме, но и по объему поглощенного азота (рис. 4).

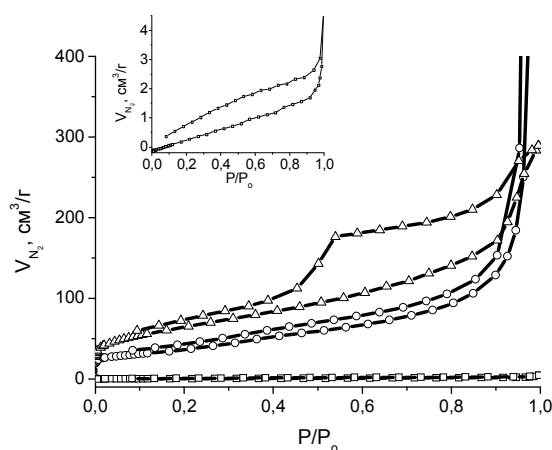


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для образцов МУНТ —○—, ВОГ —□— и ОГ —△—

Для всех образцов исходная часть изотермы, которая относится к микропористой области, очень незначительна. Для образца МУНТ присутствие на изотерме петли гистерезиса в области средних и высоких

давлений, а также резкий подъем изотермы при давлении $P/P_0 > 0.9$, свидетельствуют о том, что структура этого образца состоит из мезо- и макропор. На изотерме адсорбции/десорбции азота для образца ОГ наблюдается расширение петли гистерезиса, что свидетельствует об уменьшении количества макропор и увеличении доли мезопор в общем объеме пор (II тип классификации IUPAC с петлей гистерезиса H3) [34, 35]. Для образца ВОГ главной причиной гистерезиса при низком давлении ($P/P_0 < 0.4$) является активированное прохождение молекул в более широкие полости через уже существующие сужения [36].

Присутствие макропор в структуре образца МУНТ доказывает и различие значений удельной поверхности этого образца, полученных методами БЭТ (табл. 1) и ВЖ (149 м²/г). Окисление МУНТ до ОГ приводит к увеличению удельной поверхности в 2 раза, уменьшению радиусов пор и увеличению количества микропор. Поскольку принятая в литературе [37] область нанопор (от 0.5 до 50 нм) охватывает как микро-, так и мезопоры, все исследуемые образцы являются нанопористыми материалами с преобладанием мезопор.

Таблица 1. Характеристики пористости образцов МУНТ, ВОГ и ОГ

Образец	$S_{уд.}^1$, м ² /г	$V_{общ.}^1$, см ³ /г	$V_{мезо.}^2$, см ³ /г	$V_{микро}^{1,2}$, см ³ /г	Доля микропор, %	r_{cp}^1 , нм	$r_{дес.}^2$, нм
МУНТ	126	2.77	2.76	0.01	0.36	43.8	16.2
ОГ	231	0.45	0.44	0.01	2.22	3.9	1.9
ВОГ	3.5	—	0.006	—	0	—	1.8

¹ – по данным метода БЭТ, ² – по данным метода ВЖ

На рис. 5 а изображены дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам, полученные на основе десорбционной ветви капиллярной конденсации азота с помощью метода ВЖ. Из рисунка видно, что наиболее широкопористым является образец МУНТ, средний размер пор ≈ 50 нм. Окисление МУНТ до ОГ приводит к появлению тонкого пика ($r = 1.5-3$ нм), что свидетельствует об узком распределении объема пор по размерам.

При анализе распределения объема пор по размерам методом DFT было установлено, что в образце МУНТ присутствуют мезопоры размером $\approx 10-20$ нм (рис. 5 б). Окисление

МУНТ до ОГ приводит к появлению мезопор размером 1.0–1.5 и 2–3 нм.

Значительное уменьшение удельной поверхности образцов восстановленного оксида графена связано, по нашему мнению, с тем, что для упрощения технологии получения ВОГ мы не применяли ультразвуковое перемешивание, поэтому произошла существенная агрегация материала в процессе сушки, приведшая к образованию блоков восстановленного оксида графена. В приведенных литературных данных [28–31] такого явления не описано, так как во всех

работах применялось ультразвуковое перемешивание.

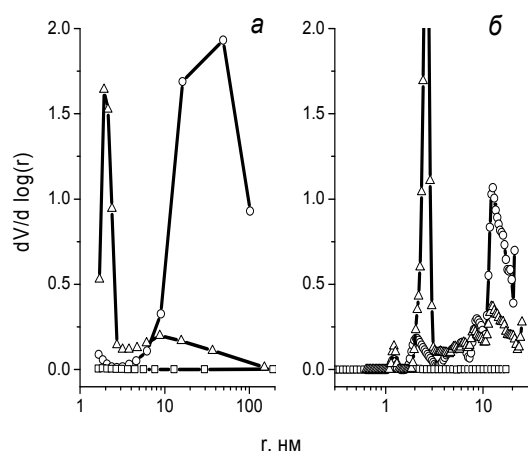


Рис. 5. Кривые дифференциального распределения объемов пор по размерам для образцов МУНТ \circ –, ВОГ \square – и ОГ Δ –, полученные методами ВЖН (а) и DFT (б)

На рис. 6 представлены характеристики кислородных электродов на основе ОГ (кривая 2) и ВОГ (кривая 3), а также углеродных нанотрубок с нанесенной платиной в количестве 10 масс. % (кривая 4).

Как видно из вольт-амперных кривых, электроды на основе ВОГ имеют несколько лучшие характеристики, чем электроды на основе ОГ. Кислородные электроды на основе оксида графена и восстановленного оксида графена в гальваностатическом режиме при плотностях тока 200 mA/cm^2 были стабильны в течение шести месяцев. Для оксида графена, допированного серой и азотом, приведена величина удельной емкости 415 mA час/г при 0.9 В относительно цинкового электрода [38], что соответствует примерно 300 мВ поляризации для кислородного электрода. Для восстановленного оксида графена, допированного азотом с нанесенным LiMn_2O_4 , приведена величина удельной емкости

585 mA час/г при 1.15 В относительно алюминиевого электрода [39], что соответствует примерно 400 мВ поляризации для кислородного электрода. Для нашего электрода рассчитанная удельная емкость при поляризации 200 мВ получается примерно 500 mA час/г . Таким образом, предложенная упрощенная методика получения образцов окисленного и восстановленного графена позволяет получать материалы для носителей катализаторов, не уступающие зарубежным аналогам.

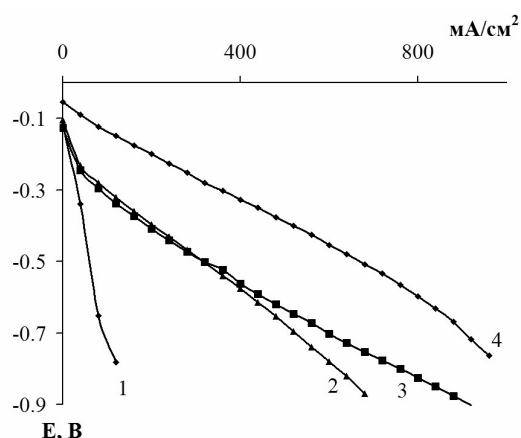


Рис. 6. Нагрузочные характеристики кислородных электродов с различным активным слоем: исходные МУНТ(1); оксид графена (2); восстановленный оксид графена (3); МУНТ с 10 масс. % Pt (4)

ВЫВОДЫ

Показано, что синтезированные оксид графена и восстановленный оксид графена являются перспективными носителями катализаторов для кислородных электродов топливных элементов, которые могут заменить коммерческие электродные материалы, содержащие платину.

Синтез, властивості, застосування оксиду графену та відновленого оксиду графену, одержаних з багатощарових вуглецевих нанотрубок

М.О. Данилов, І.О. Слободянюк, І.А. Русецкий, І.А. Фарбун, Г.Я. Колбасов

*Институт загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
проспект Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, danilovmickle@rambler.ru
Институт сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

З багатощарових вуглецевих нанотрубок синтезовано оксид графену (ОГ) та відновлений оксид графену (ВОГ). Окиснювач і відновник вибирались, виходячи з їхніх стандартних окисно-відновних потенціалів. Різними фізико-хімічними методами доведено одержання ОГ і ВОГ. Морфологія отриманих зразків вивчена методами низькотемпературної адсорбції азоту та електронної мікроскопії на просвічування. Досліджено вольт-амперні характеристики кисневих електродів на основі матеріалів, отриманих із застосуванням окиснювача $KMnO_4$ і відновника NaH_2PO_2 . Синтезовані речовини є стабільними і активними матеріалами для носія каталізаторів кисневих електродів і не поступають за своїми електрохімічними характеристиками матеріалам на основі благородних металів.

Ключові слова: оксид графену, відновлений оксид графену, електрокаталіз, електродний матеріал, кисневий електрод

Synthesis, properties, application of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from multi-walled carbon nanotubes

М.О. Danilov, I.A. Slobodyanyuk, I.A. Rusetskii, I.A. Farbun, G.Ya. Kolbasov

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, danilovmickle@rambler.ru
Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

From multi-walled carbon nanotubes graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) have been synthesized. Oxidizing and reducing agents were selected based on their standard redox potentials. Various physical and chemical methods have been proven to obtain exhaust GO and RGO. The morphology of the samples was investigated by low-temperature nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. The current-voltage characteristics have been studied of the oxygen electrodes based on materials obtained with the use of an oxidant and a reductant such as $KMnO_4$ and NaH_2PO_2 . Synthesized materials are stable and active for catalyst carriers for oxygen electrodes and do not inferior to the electrochemical characteristics of the materials based on noble metals.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, electrocatalysis, electrode material, oxygen electrode

ЛИТЕРАТУРА

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H. et al. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells // J. Power Sources. – 2009. – V. 187, N 1. – P. 39–48.
2. Soehn M., Lebert M., Wirth T. et al. Design of gas diffusion electrodes using nanocarbon // J. Power Sources. – 2008. – V. 176, N 2. – P. 494–498.
3. Hsieh C-T., Lin J-Yi., Wei J.-L. Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, N 2. – P. 685–693.
4. Wang X., Waje M., Yan Y. CNT-Based Electrodes with High Efficiency for PEMFCs // Electrochem. Solid-State Lett. – 2005. – V. 8, N 1. – P. A42–A44.
5. Wang G., Shen X., Yao J. et al. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries // Carbon. – 2009. – V. 47, N 8. – P. 2049–2053.
6. Xin Y., Liu J., Jie X. et al. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts // Electrochim. Acta. – 2012. – V. 60. – P. 354–358.

7. Lin Z., Waller G., Liu Y. et al. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea and its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2, N 7. – P. 884–888.
8. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B. et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4, N 3. – P. 1321–1326.
9. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y. et al. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 3381–3387.
10. Shao Y., Zhang S., Wang C. et al. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195, N 15. – P. 4600–4605.
11. Cano-Márquez A.G., Rodríguez-Macias F.J., Campos-Delgado J. et al. Ex-MWNTs: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 1527–1533.
12. Kosynkin D.V., Lu W., Sinitskii A. et al. Highly conductive grapheme nanoribbons by longitudinal splitting of carbon nanotubes using potassium vapor // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, N 2. – P. 968–974.
13. Morelos-Gómez A., Vega-Díaz S.M., González V.J. et al. Clean nanotube unzipping by abrupt thermal expansion of molecular nitrogen: graphene nanoribbons with atomically smooth edges // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6, N 3. – P. 2261–2272.
14. Jiao L., Zhang L., Wang X. et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes // *Nature.* – 2009. – V. 458. – P. 877–880.
15. Valentini L. Formation of unzipped carbon nanotubes by CF₄ plasma treatment // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – V. 20, N 3. – P. 445–448.
16. Mohammadi S., Kolahdouz Z., Darbari S. et al. Graphene formation by unzipping carbon nanotubes using a sequential plasma assisted processing // *Carbon.* – 2013. – V. 52. – P. 451–463.
17. Janowska I., Ersen O., Jacob T. et al. Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation // *Appl. Catal., A.* – 2009. – V. 371, N 1–2. – P. 22–30.
18. Vadahanambi S., Jung J.-H., Kumar R. et al. An ionic liquid-assisted method for splitting carbon nanotubes to produce graphene nano-ribbons by microwave radiation // *Carbon.* – 2013. – V. 53. – P. 391–398.
19. Elías A.L., Botello-Méndez As.R., Meneses-Rodríguez D. et al. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels // *Nano Lett.* – 2009. – V. 10, N 2. – P. 366–372.
20. Parashar U.K., Bhandari S., Srivastava R.K. et al. Single step synthesis of graphene nanoribbons by catalyst particle size dependent cutting of multiwalled carbon nanotubes // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3, N 9. – P. 3876–3882.
21. Jiao L., Wang X., Diankov G. et al. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons // *Nat. Nanotechnol.* – 2010. – V. 5. – P. 321–325.
22. Xie L., Wang H., Jin C. et al. Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: Atomic structures, Raman spectroscopy, and electrical properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, N 27. – P. 10394–10397.
23. Kumar P., Panchakarla L.S., Rao C.N.R. Laser-induced unzipping of carbon nanotubes to yield graphene nanoribbons // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3. – P. 2127–2129.
24. Kim K., Sussman A., Zettl A. Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 1362–1366.
25. Talyzin A.V., Luzan S., Anoshkin I.V. et al. Hydrogenation, purification, and unzipping of carbon nanotubes by reaction with molecular hydrogen: Road to graphane nanoribbons // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, N 6. – P. 5132–5140.
26. Pavia M.C., Xu W., Proenca M.F. et al. Unzipping of functionalized multiwall carbon nanotubes induced by STM // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, N 5. – P. 1764–1768.
27. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A. et al. Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, N 12. – P. 4168–4171.
28. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature.* – 2009. – V. 458. – P. 872–876.
29. Zhang S., Zhu L., Song H. et al. How graphene is exfoliated from graphitic materials: synergistic effect of oxidation and intercalation processes in open, semi-closed, and closed carbon systems // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 22150–22154.
30. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, N 35. – P. 3906–3924.
31. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon.* – 2012. – V. 50, N 9. – P. 3210–3228.
32. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1989. – V. 18. – P. 1–21.
33. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetkii I.A. et al. Electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotubes-based nanocomposites for oxygen electrodes // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – V. 85. – P. 1536–1540.

34. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. – London: Academic Press. – 1982. – 310 p.
35. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
36. Zhang P., Xu F., Navrotsky A. et al. Surface enthalpies of nanophase ZnO with different morphologies // Chem. Mater. – 2007. – V. 19, N 23. – P. 5687–5693.
37. Edelstein A.S., Cammarata K.C. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. – Washington: CRC Press, 1998. – 461 p.
38. Ganesan P., Ramakrishnan P., Prabu M., Shanmugam S. Nitrogen and sulfur Co-doped graphene supported cobalt sulfide nanoparticles as an efficient air cathode for zinc-air battery // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 183. – P. 63–69.
39. Liu Y., Li J., Li W., Li Y., Chen Q., Liu Ya. Spinel LiMn₂O₄ nanoparticles dispersed on nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for aluminium-air battery // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, N 30. – P. 9225–9234.

REFERENCES

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H., Brandon N.P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources*. 2009. **187**(1): 39.
2. Soehn M., Lebert M., Wirth T., Hofmann S., Nicoloso N. Design of gas diffusion electrodes using nanocarbon. *J. Power Sources*. 2008. **176**(2): 494.
3. Hsieh C.-T., Lin J.-Yi., Wei J.-L. Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34**(2): 685.
4. Wang X., Waje M., Yan Y. CNT-Based Electrodes with High Efficiency for PEMFCs. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. **8**(1): A42.
5. Wang G., Shen X., Yao J. Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*. 2009. **47**(8): 2049.
6. Xin Y., Liu J., Jie X., Liu W., Liu F., Yin Y., Gu J., Zou Z. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts. *Electrochim. Acta*. 2012. **60**: 354.
7. Lin Z., Waller G., Liu Y., Liu M., Wong Ch.-P. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea and its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. *Adv. Energy Mater.* 2012. **2**(7): 884.
8. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B., Dai L. Nitrogen-doped grapheme as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*. 2010. **4**(3): 1321.
9. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y., Liu Y., Liu M., Wong Ch.-P. Facile preparation of nitrogen-doped grapheme as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. **14**: 3381.
10. Shao Y., Zhang S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources*. 2010. **195**(15): 4600.
11. Cano-Márquez A.G., Rodríguez-Macias F.J., Campos-Delgado J., Espinosa-González C.G., Tristán-López F., Ramírez-González D., Cullen D.A., Smith D.J., Terrones M., Vega-Cantú Y.I. Ex-MWNTs: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* 2009. **9**(4): 1527.
12. Kosynkin D.V., Lu W., Sinitzkii A., Pera G., Sun Zh., Tour J.M. Highly conductive grapheme nanoribbons by longitudinal splitting of carbon nanotubes using potassium vapor. *ACS Nano*. 2011. **5**(2): 968.
13. Morelos-Gómez A., Vega-Díaz S.M., González V.J., Tristán-López F., Cruz-Silva R., Fujisawa K., Muramatsu H., Hayashi T., Mi X., Shi Y., Sakamoto H., Khoerunnisa F., Kaneko K., Sumpter B.G., Kim Y.A., Meunier V., Endo M., Muñoz-Sandoval E., Terrones M. Clean nanotube unzipping by abrupt thermal expansion of molecular nitrogen: graphene nanoribbons with atomically smooth edges. *ACS Nano*. 2012. **6**(3): 2261.
14. Jiao L., Zhang L., Wang X., Diankov G., Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*. 2009. **458**: 877.
15. Valentini L. Formation of unzipped carbon nanotubes by CF₄ plasma treatment. *Diamond Relat. Mater.* 2011. **20**(3): 445.
16. Mohammadi S., Kolahdouz Z., Darbari S., Mohajerzadeh S., Masoumi N. Graphene formation by unzipping carbon nanotubes using a sequential plasma assisted processing. *Carbon*. 2013. **52**: 451.
17. Janowska I., Ersen O., Jacob T., Vennégues P., Bégin D., Ledoux M.-J., Pham-Huu C. Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation. *Appl. Catal., A*. 2009. **371**(1–2): 22.

18. Vadahanambi S., Jung J.-H., Kumar R., Kim H.-J., Oh I.-K. An ionic liquid-assisted method for splitting carbon nanotubes to produce graphene nano-ribbons by microwave radiation. *Carbon*. 2013. **53**: 391.
19. Elías A.L., Botello-Méndez A.S., Meneses-Rodríguez D., González V.J., Ramírez-González D., Ci L., Muñoz-Sandoval E., Ajayan P.M., Terrones H., Terrones M. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscissors. *Nano Lett.* 2009. **10**(2): 366.
20. Parashar U.K., Bhandari S., Srivastava R.K., Jariwala D., Srivastava A. Single step synthesis of graphene nanoribbons by catalyst particle size dependent cutting of multiwalled carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2011. **3**(9): 3876.
21. Jiao L., Wang X., Diankov G., Wang H., Dai H. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* 2010. **5**: 321.
22. Xie L., Wang H., Jin C., Wang X., Jiao L., Suenaga K., Dai H. Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: Atomic structures, Raman spectroscopy, and electrical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. **133**(27): 10394.
23. Kumar P., Panchakarla L.S., Rao C.N.R. Laser-induced unzipping of carbon nanotubes to yield graphene nanoribbons. *Nanoscale*. 2011. **3**: 2127.
24. Kim K., Sussman A., Zettl A. Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes. *ACS Nano*. 2010. **4**(3): 1362.
25. Talyzin A.V., Luzan S., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Jiang H., Kauppinen E.I., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Marchenko D.E., Noréus D. Hydrogenation, purification, and unzipping of carbon nanotubes by reaction with molecular hydrogen: Road to graphene nanoribbons. *ACS Nano*. 2011. **5**(6): 5132.
26. Pavia M.C., Xu W., Proenca M.F., Novais R.M., Lægsgaard E., Besenbacher F. Unzipping of functionalized multiwall carbon nanotubes induced by STM. *Nano Lett.* 2010. **10**(5): 1764.
27. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A., Aslam M., Pillai V.K. Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. **133**(12): 4168.
28. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*. 2009. **458**: 872.
29. Zhang S., Zhu L., Song H., Chen X., Wu B., Zhou J., Wang F. How graphene is exfoliated from graphitic materials: synergistic effect of oxidation and intercalation processes in open, semi-closed, and closed carbon systems. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 22150.
30. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2010. **22**(35): 3906.
31. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012. **50**(9): 3210.
32. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1989. **18**: 1.
33. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A. Electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotubes-based nanocomposites for oxygen electrodes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. **85**(10): 1536.
34. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. (London: Academic Press, 1982).
35. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. **57**(4): 603.
36. Zhang P., Xu F., Navrotsky A., Lee J.S., Kim S., Liu J. Surface enthalpies of nanophase ZnO with different morphologies. *Chem. Mater.* 2007. **19**(23): 5687.
37. Edelman A.S., Cammarata K.C. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Washington: CRC Press, 1998).
38. Ganesan P., Ramakrishnan P., Prabu M., Shanmugam S. Nitrogen and sulfur Co-doped graphene supported cobalt sulfide nanoparticles as an efficient air cathode for zinc-air battery. *Electrochim. Acta*. 2015. **183**: 63.
39. Liu Y., Li J., Li W., Li Y., Chen Q., Liu Ya. Spinel LiMn₂O₄ nanoparticles dispersed on nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for aluminium-air battery. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. **40**(30): 9225.

Поступила 25.05.2015, принята 24.11.2015