

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ НАНОСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-ПЛАТИНА

А.Н. Попова, Г.Ю. Сименюк, Н.С. Захаров, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов, И.Ю. Зыков

Анна Николаевна Попова (ORCID 0000-0001-6970-9542)*, Галина Юрьевна Сименюк (ORCID 0000-0003-4066-0778), Никита Сергеевич Захаров (ORCID 0000-0002-6364-3949), Валерий Михайлович Пугачев (ORCID 0000-0001-7226-4732), Вадим Георгиевич Додонов (ORCID 0000-0003-1389-6865), Игорь Юрьевич Зыков (ORCID 0009-0001-7443-2004)

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, пр. Советский, 18, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: h991@yandex.ru*, galina-simenyuk@yandex.ru, 2metil4@gmail.com, vm1707@mail.ru, 233191@mail.ru, zyak.kot@mail.ru

В работе комплексом методов рентгенофазового, рентгеноструктурного и элементного анализа установлено, что при синтезе частиц наносплавов Fe-Pt совместным восстановлением металлов из растворов прекурсоров щелочным раствором гидразин-гидрата происходит формирование наночастиц Fe-Pt со структурой ГЦК твердого раствора с содержанием железа примерно 21 ат.%, размер около 6 нм. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что в образцах дополнительно формируются и частицы меньшего размера (2–4 нм) с большим содержанием железа. При нагревании в вакууме до 800 °С методом рентгеновской дифракции in-situ обнаружены последовательно протекающие фазовые трансформации исходного образца, приводящие к формированию упорядоченной фазы интерметаллида FePt со структурой L1₀, степень структурной упорядоченности составляет 0,90±0,01. Принимая во внимание установленные в работе структурно-фазовые особенности наносплавов Fe-Pt, были получены наноструктурированные композиты Fe-Pt/C. В качестве углеродной матрицы (углеродного носителя) использовали карбонизаты ископаемых углей различной степени метаморфизма (антрацит, сапропелитовый уголь). Совместно методами низкотемпературной сорбции азота и малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что при получении композитов Fe-Pt/C на антрацитовом карбонизате частицы наносплава Fe-Pt преимущественно локализуются на поверхности углеродного носителя, а на матрице из сапропелитового угля частицы наполнителя преимущественно декорируют мезопоры углеродного носителя. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что при формировании электродных материалов суперконденсаторов на основе выбранных углеродных матриц наблюдается увеличение емкости относительно емкости исходных углеродных матриц в 2,65 и 3,12 раза для композитов Fe-Pt/C на основе матриц, полученных из антрацита и сапропелита, соответственно.

Ключевые слова: наноккомпозиты, углеродная матрица, углеродный носитель, ископаемый уголь, антрацит, сапропелитовый уголь, карбонизат, FePt, интерметаллиды, наносплавы, L1₀, суперконденсатор

NANOCOMPOSITES BASED ON FOSSIL COAL MATRICES FILLED WITH PARTICLES OF IRON-PLATINUM NANOALLOYS

A.N. Popova, G.Yu. Simenyuk, N.S. Zakharov, V.M. Pugachev, V.G. Dodonov, I.Yu. Zykov

Anna N. Popova (ORCID 0000-0001-6970-9542)*, Galina Yu. Simenyuk (ORCID 0000-0003-4066-0778), Nikita S. Zakharov (ORCID 0000-0002-6364-3949), Valery M. Pugachev (ORCID 0000-0001-7226-4732), Vadim G. Dodonov (ORCID 0000-0003-1389-6865), Igor Yu. Zykov (ORCID 0009-0001-7443-2004)

Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Sovetskiy ave., 18, Kemerovo, 650000, Russia

E-mail: h991@yandex.ru*, galina-simenyuk@yandex.ru, 2metil4@gmail.com, vm1707@mail.ru, 233191@mail.ru, zyak.kot@mail.ru

In the work by complex methods of X-ray diffraction (both phase and structural) and elemental analyses it was established that at synthesis of Fe-Pt nanoalloys particles by co-reduction of metals from precursors solutions by alkaline solution with hydrazine hydrate there was formation of Fe-Pt nanoparticles of solid solution with FCC structure, iron content about 21 at.%, size about 6 nm. High-resolution transmission electron microscopy shows that in addition there were smaller particles (2-4 nm) with high iron content samples. At heating in vacuum up to 800 °C by the method of XRD in-situ it was revealed successive phase transformations of the initial sample, leading to the formation of FePt ordered intermetallic phase with the structure $L1_0$, the degree of structural ordering is 0.90 ± 0.01 . Taking into account the revealed in the work structural-phase features of Fe-Pt nanoalloys, nanostructured composites Fe-Pt/C were obtained. As a carbon matrix (carbon carrier) carbonized fossil coals of different metamorphism degrees (anthracite, sapropelic coal) were used. By the method of low-temperature nitrogen sorption in couple with the small-angle X-ray scattering it was shown that in the case of Fe-Pt/C composites on carbonized anthracite, Fe-Pt nanoalloy particles predominantly were on the surface of the carbon carrier, while in the case of sapropelic coal matrix, predominantly the mesopores of the carbon carrier were decorated by the filler particles. By the method of cyclic voltammetry, it was found that at formation of electrode materials of supercapacitors on the basis of the chosen carbon matrixes the increase in capacity relative to capacity of initial carbon matrixes in 2.65 and 3.12 times for composites Fe-Pt/C on the basis of matrixes received from anthracite and sapropelite, respectively, was observed.

Keywords: nanocomposites, carbon matrix, carrier carbon, fossil coal, anthracite, sapropelite coal, carbonized coal, FePt, intermediates, nanoalloys, $L1_0$, supercapacitor

Для цитирования:

Попова А.Н., Сименюк Г.Ю., Захаров Н.С., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Зыков И.Ю. Наноккомпозиты на основе матриц из ископаемых углей, наполненных частицами наносплавов железо-платина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 35–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.6y.

For citation:

Popova A.N., Simenyuk G.Yu., Zakharov N.S., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Zykov I.Yu. Nanocomposites based on fossil coal matrices filled with particles of iron-platinum nanoalloys. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 9. P. 35–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.6y.

ВВЕДЕНИЕ

Наносплавы (металлические взаимные системы, структурированные на наноуровне) представляют собой инновационный класс материалов, обладающих функциональными характеристиками, которые значительно превосходят свойства их массивных аналогов [1], стоит отметить, что в современной научной литературе, несмотря на широкое распространение понятия «наносплав» [2-9], отсутствует его строгое определение. Наносплавы на основе Fe и Pt, сформированные в виде тетрагональной фазы $L1_0$, с размерами частиц не более 10 нм, обладают уникальными расчетными магнитными характеристиками (коэрцитивная сила до $8 \cdot 10^6$ А/м, намагниченность насыщения 1150 кА/м, константа магнитной анизотропии до $7 \cdot 10^6$ Дж/м³, а также высокой температурой Кюри до 750 К [10-14]). Применение таких наносплавов позволит создать среды записи и хранения информации со сверхвысокой плотностью до нескольких Тб/дюйм², а также устройств магнитотехники [15, 16]. Использование

материалов, основанных на наносплавах Fe-Pt, возможно также в биомедицине (системы таргетной доставки лекарственных форм, гипертермия новообразований [17, 18]). Известная [19-21] способность частиц Fe-Pt переносить магнитный момент делает их перспективными для их использования в различных каталитических и электрокаталитических системах, в том числе с целью получения т.н. «зеленого» водорода [22-24].

Однако сформировать частицы, обладающие в достаточной степени узким распределением размеров эквиатомного состава, и, что наиболее важно, обладающих структурой $L1_0$, в настоящее время затруднительно. Качество достижения последнего определяется в первую очередь степенью структурной упорядоченности получаемых частиц [25-27]. В настоящее время достигнутые экспериментально функциональные (магнитные, каталитические, электрохимические) характеристики частиц составляют не более 50-60% от оцененных теоретически [14]. Причиной этого в первую очередь является недостаточная степень структурной

упорядоченности формирующихся при нагревании частиц со структурой $L1_0$, а также многостадийность формирования структуры $L1_0$ и особенности фазовых составов частиц, таких как существование в образцах ультрадисперсных рентгендифракционно нерегистрируемых фаз, обогащенных железом [28, 29].

Для обеспечения наноразмерности частиц наносплавов Fe-Pt необходимо ограничить рост частиц при синтезе и создать условия, препятствующие их агрегированию при нагревании в процессе формирования в частицах фазы с тетрагональной структурой $L1_0$ из исходных (синтезированных) со структурой твердого раствора ГЦК-типа (A1). В связи с этим частицы синтезируют или диспергируют в различных матрицах [30-32]. Можно полагать, что функциональные характеристики наносплавов Fe-Pt, нанесенных на матрицы, значительно приблизятся к теоретически оцененным значениям, тем самым откроются новые перспективные направления их применения: катализ и электрокатализ [31-33], формирование электродных материалов для суперконденсаторов (СК) с высокой емкостью [34], обусловленной наличием в них двух взаимодополняющих механизмов накопления заряда за счет наличия двойного электрического слоя и за счет протекания электрохимических реакций с переносом заряда. В последнее время активно изучается также формирование магнитных композитных материалов на основе наносплавов Fe-Pt [35, 36].

В качестве матрицы (носителя) широко используются цеолиты различной емкости, углеродные одно- и многостенные нанотрубки [37-40], а также различные углеродные материалы, полученные из ископаемых углей [41]. Последний тип матриц обладает рядом преимуществ: наличие функциональных кислородсодержащих групп на их поверхности, обеспечивающих протекание реакций автовосстановления прекурсоров металлов, относительно низкая стоимость и доступность исходного сырья, относительная простота процесса получения матриц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродные матрицы получали из двух типов ископаемого угля: марка А Кузнецкого угольного бассейна (Кемеровская область – Кузбасс) (далее по тексту – М-А) и сапропелевого угля Таймырского месторождения (Якутия) (далее по тексту – М-С). Процесс карбонизации проводили при температуре 800 °С. Для активации исходного сырья и формирования на его поверхности мезо- и микропор в образцы исходного угля вводили КОН

в соотношении уголь/КОН = 1/1. Подробная методика получения карбонизатов представлена в работе [42].

В качестве прекурсоров металлов при синтезе металлических наносплавов Fe-Pt, а также наноструктурированных композитов (НСК) Fe-Pt/С использовали подкисленные растворы сульфата железа (III) аммония и гексахлороплатината (IV) водорода, атомное соотношение в пересчете на металл Fe:Pt = 1:1.

Композиты FePt/М-А и FePt/М-С получали методом пропитки матриц с последующим восстановлением прекурсоров металлов в закрытом химическом реакторе Zhongyi Kori Equipment SF-1L (КНР) при постоянном токе аргона щелочным раствором гидразингидрата.

Образец металлического порошка Fe-Pt также синтезировали в термостатированном при 90 °С закрытом химическом реакторе в атмосфере Ar совместным восстановлением прекурсоров водных растворов металлов щелочным раствором гидразингидрата.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия) с использованием излучения от медного и железных анодов. Сбор данных и обработку рентгенограмм проводили в программе DiffraC.Suite.Eva (V3.1). Фазовые трансформации при нагревании исследовали в области 30-800 °С в высоком вакууме (10^{-7} мбар) в режиме *in situ* с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar» НТК 1200N (Австрия). Идентификацию дифракционных рефлексов выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Рентгеноструктурный анализ углеродных фаз выполняли по методике, описанной в [43].

Измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУРР) выполнены на дифрактометре KPM-1 (Россия) в железном излучении с подсчетом импульсов в точках в интервале 0,002-0,35 Å⁻¹. Обработку и анализ данных проводили по методике, представленной в [44].

Исследование параметров пористой структуры углеродных матриц и композитов Fe-Pt/С, полученных на ее основе, проводили методом низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 Micromeritics (США). Объем мезопор определяли с помощью метода Барретта-Джойнера-Хайленда [45].

Исследование поверхности образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проводилось на

электронном просвечивающем микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония) в светлопольном режиме.

Элементный анализ образцов методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП) выполнен на спектрометре iCAP 6500 DUO (США) в радиальном режиме наблюдения плазмы мощностью 1150 Вт.

Процессы накопления электрического заряда проводили в двухэлектродной симметричной ячейке, имитирующей работу СК с использованием потенциостата-гальваностата SmartStat PS-10-01 (Россия), электролит – 6 М раствор KOH, сепаратор – Nafion 212. Измерения проводились в потенциальном окне (–1) В – (+1) В при скоростях развертки потенциала от 2 до 300 мВ/с. Подробно методика электрохимических измерений и расчетов приведена в работе [46].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам элементного анализа, во всех исследуемых образцах соотношение Fe:Pt практически совпадает с закладываемым при синтезе. В композитных материалах помимо основных компонентов (железа и платины) были обнаружены также Si, Al, Ca и K, которые являются типичными элементами минеральной составляющей угольного карбонизата.

Методом РФА исходного (синтезированного) металлического порошка Fe-Pt показано, что единственной дифракционно регистрируемой фазой является фаза твердого раствора (ТР) ГЦК-типа со структурой A1 с содержанием железа примерно 21 ат. %, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) ≈ 6 нм (см. рис. 1 – черная кривая). Отклонение общего количества железа, определенного в твердом растворе методом рентгеноструктурного анализа, от его содержания согласно результатам ОЭС ИСП, а также отсутствие рефлексов окисленных фаз железа (оксидов и гидроксидов) говорит о существовании железа в виде дифракционно нерегистрируемой фазы (ДНФ) в частицах размерами, лежащими за пределами возможности обнаружения методом рентгеновской дифракции. Оценить фазовый состав ДНФ можно по уравнению материального баланса:

$$C_1 \cdot a + (1 - C_1) \cdot x = b, \quad (1)$$

где a – содержание железа в дифракционно регистрируемой фазе, C_1 – мольная доля фазы; x – содержание железа в ДНФ; b – содержание железа в образце в целом. Согласно предложенной оценке, количество ДНФ в образце составляет около 50%, а содержание в ней железа 58 ат. %. Таким образом,

согласно фазовой диаграмме Fe-Pt, ДНФ соответствует фазе тетрагонального интерметаллида (ИМ) FePt со структурой L1₀.

Однако, на рентгенограммах исходных образцов фаза ИМ не регистрируется, но уже при прогреве до 400 °С появляются сверхструктурные (СС) рефлексы фазы интерметаллида FePt₃ со структурой L1₂ (рис. 1). При дальнейшем нагревании до 500 °С регистрируются СС рефлексы фазы ИМ FePt со структурой L1₀ (в виде правого плеча на фоне основного рефлекса отражения от плоскости (111) ГЦК фазы твердого раствора). Нагревание до 800 °С с выдержкой в течение 2 ч приводит к фазовой гомогенизации образца: образец становится монофазным – ИМ FePt со структурой L1₀. Рассчитанная степень структурной упорядоченности при этом составляет $0,90 \pm 0,01$, а отношение $a/c = 1,040 \pm 0,001$. В итоге фазовый состав и состав итоговой фазы соответствуют закладываемому соотношению Fe:Pt при синтезе, что говорит о полном количественном переносе металлов при синтезе из растворов прекурсоров в металлическую фазу.

Протекающие фазовые трансформации в образце при нагревании можно описать упрощенной схемой:

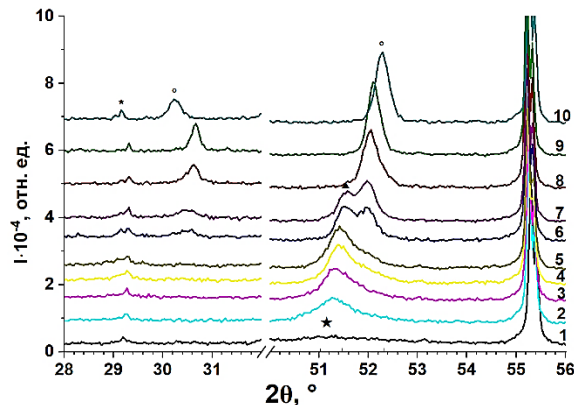
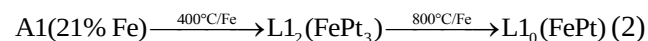


Рис. 1. Температурные трансформации рефлексов фаз FePt₃ и FePt со структурами L1₂ и L1₀, зафиксированные при излучении железного анода (Kα, $\lambda = 1.9373$ Å); * – рефлексы Al₂O₃-кюветы, ° – FePt–L1₀, ▲ – FePt–L1₂, ★ – Fe-Pt-A1 (рентгенограммы, зарегистрированы при температуре 1 – 30 °С, 2 – 400 °С, 3 – 500 °С, 4 – 600 °С, 5 – 600 °С после выдержке в течение 2-х ч, 6 – 700 °С, 7 – 700 °С после выдержке в течение 2-х ч, 8 – 800 °С, 9 – 800 °С после выдержке в течение 2-х ч, 10 – 30 °С после цикла нагревания)

Fig. 1. Temperature-induced transformations of reflections of FePt₃ (L1₂) and FePt (L1₀) phases recorded using Fe Kα radiation ($\lambda = 1.9373$ Å); * – Al₂O₃ – reflection of sample holder, ° – FePt–L1₀, ▲ – FePt₃–L1₂, ★ – Fe-Pt (A1 phase); the XRD patterns were obtained at: 1 – 30 °C (initial state), 2 – 400 °C, 3 – 500 °C, 4 – 600 °C, 5 – 600 °C after 2h holding, 6 – 700 °C, 7 – 700 °C after 2h holding, 8 – 800 °C, 9 – 800 °C after 2h holding, and 10 – 30 °C after heating cycle

Как видно из микрофотографий ПЭМ-ВР (рис. 2), на поверхности крупных агломератов частиц наносплава Fe-Pt обнаруживаются частицы размерами 1,5-3 нм, расстояния между атомными рядами $2,41 \pm 0,01$, что соответствует межплоскостному расстоянию (110) фазы железа с ГЦК-решеткой (PDF №88-2324). Вероятно, это частицы, которые и являются ДНФ.

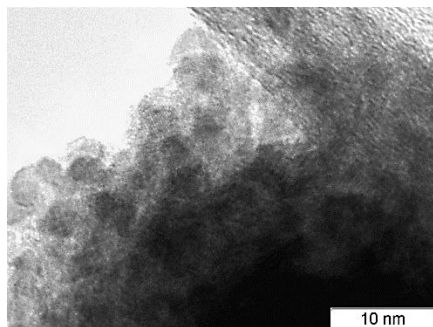


Рис. 2. ПЭМ-ВР изображения наносплава Fe-Pt
Fig. 2. TEM-HR image of Fe-Pt nanoalloys

На рис. 3 приведены рентгенограммы исходных матриц и НСК Fe-Pt/C (FePt/M-A, FePt/M-C): исходные матрицы представлены в основном органической компонентой с незначительным присутствием неорганических включений (SiO_2 – кварц). Согласно рентгеноструктурному анализу, органическая компонента обладает некоторой слоистостью, при этом ее структура во всех рассматриваемых матрицах схожа и представлена двумя субфазами углерода: графитоподобная (межплоскостное расстояние $d_{002} = 3,40 \text{ \AA}$, толщина упаковок ламелей около $13 \text{ \AA}$) и турбостратная ($d_{002} = 4,01 \text{ \AA}$, толщина упаковок ламелей $\approx 9 \text{ \AA}$), рассчитанная толщина пачек ламелей около 13 и $9 \text{ \AA}$, соответственно. На рентгенограммах НСК дополнительно фиксируется рефлекс ГЦК-фазы Fe-Pt, содержащей ≈ 12 -14 ат. % железа, размер ОКР – 3 и 4 нм для FePt/M-A и FePt/M-C, соответственно, что несколько меньше в сравнении с металлическими порошками. Как и в случае с чисто металлическими образцами, частицы меньших размеров, очевидно с большим содержанием железа, недоступны для их исследования дифракционными методами и также представлены в виде ДНФ. Для выяснения особенностей текстурных характеристик матриц и НСК был проведен комплекс сорбционных исследований.

Согласно полученным сорбционным данным, исходные матрицы значительно отличаются по величине удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$). Высокие показатели $S_{\text{уд}}$ исходной матрицы М-А обеспечиваются существенно большим количеством

в ней микропор в сравнении с М-С (см. табл. 1). Однако, доступность микропор в М-А для ионов металлов, используемых при синтезе, меньше, чем в М-С. Именно поэтому локализация частиц Fe-Pt в выбранных матрицах существенно различна: в М-А частицы, по-видимому, в большей степени декорируют поверхность, тогда как в случае М-С частицы преимущественно находятся в объеме микро- и мезопор и частично на поверхности карбонизата.

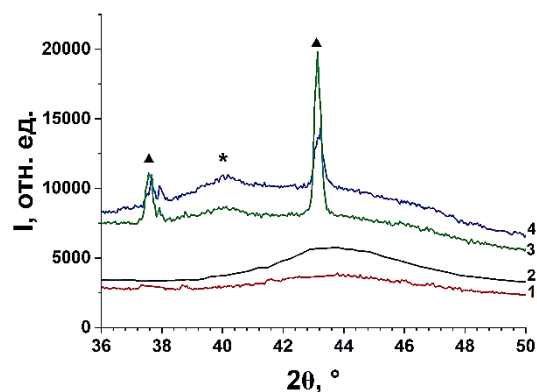


Рис. 3. Рентгенограммы углеродных матриц (1 – М-А, 2 – М-С) и наноструктурированных композитов (3 – FePt/M-C, 4 – FePt/M-A), зафиксированные при излучении медного анода (Cu , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) (▲ – рефлексы корундовой кюветы, * – рефлексы фазы Fe-Pt)

Fig. 3. XRD-images of carbon matrices (1 – M-A, 2 – M-C) and nanostructured composites (3 – FePt/M-C, 4 – FePt/M-A) (Cu-K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) (▲ – reflection of corundum cuvette, * – reflection of Fe-Pt phase)

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов*
Table 1. Textural characteristics of the samples*

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	D_{pores} , нм
М-А	1880	0,794	0,565	0,168	1,69
FePt/M-A	1630	0,684	0,525	0,142	1,68
М-С	1400	0,626	0,430	0,184	1,78
FePt/M-C	1150	0,508	0,360	0,140	1,76

Примечание: * погрешность значений менее $\pm 5\%$
Note: * value errors are less than $\pm 5\%$

Массовые функции распределения неоднородностей (частиц) по размерам ($D_m(d)$), полученные из МУРР, также подтверждают полученные выше результаты. Согласно кривым $D_m(d)$, исходные матрицы характеризуются главным узким интенсивным пиком с максимумом на $2,1 \text{ нм}$ и слабыми вторичными модами на $4, 6,5$ и 8 нм . Средневзвешенное значение размера неоднородностей в исходной углеродной матрице, рассчитанное по кривым $D_m(d)$ в наноразмерной области, составляет $3,7$ и $5,4 \text{ нм}$ для М-А и М-С соответственно,

что примерно в два раза меньше в сравнении с полученными на их основе композитами (6,4-8,7 и 7,0-9,7 нм, соответственно). Рассчитанные значения $S_{уд}$ образцов по данным МУРР представлены в табл. 2. Согласно полученным результатам, локализация частиц металлов происходит на поверхности микропор, что отражается в наиболее существенном падении значения удельной поверхности, рассчитанного по начальному (2-60 нм) участку $D_m(d)$ (в табл. 2 – ΔS_I) без учета субмикронной области, относительно иных размерных участков.

Таблица 2

Удельная площадь поверхности образцов по данным МУРР

Table 2. The specific surface area of the samples according to the small-angle X-ray scattering

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	ΔS_I , м ² /г
М-А	613	1029
FePt/М-А	434	708
М-С	322	997
FePt/М-С	243	719

Сопоставительный анализ электрохимических данных показал, что форма кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) ячеек с электродами на основе М-С и НСК FePt/М-С близка к прямоугольной, характерной для СК, накапливающих заряд за счет двойного электрического слоя. Заметных диффузионных ограничений при рассмотрении ЦВА кривых и данных электрохимической импедансной спектроскопии не наблюдалось. Для М-А и НСК на ее основе форма кривых ЦВА заметно отклоняется от прямоугольной, диаграммы Найквиста по форме указывают на явные диффузионные ограничения.

На рис. 4 представлены зависимости удельной электрической емкости от скорости сканирования потенциала. Очевидно, что М-С и НСК на ее основе имеют более высокую емкость по сравнению с М-А и НСК FePt/М-А. Данный факт объясняется тем, что, хотя М-А обладает более высокой удельной поверхностью, но характеризуется очень узким распределением пор по размерам (практическое отсутствие пор размерами 3-4 нм и выше), при этом средний диаметр пор меньше, чем у М-С (см. табл. 1). Таким образом, в накоплении заряда при использовании М-А участвует в основном внешняя поверхность матрицы, а диффузия электролита в поры, по-видимому, затруднена. В случае использования М-С накопление заряда возможно не только на внешней поверхности, но и в доступных для электролита порах. Эффект более заметен при высоких скоростях сканирования потенциала.

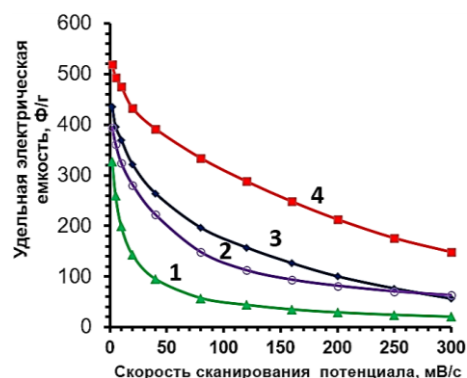


Рис. 4. Зависимости удельной электрической емкости электродных материалов (1 – М-А, 2 – Fe-Pt/М-А, 3 – М-С, 4– Fe-Pt/М-С) в двухэлектродной тестовой ячейке СК от скорости сканирования потенциала

Fig. 4. The dependence of the specific electrical capacitance of electrode materials (1 – М-А, 2 – Fe-Pt/М-А, 3 – М-С, 4– Fe-Pt/М-С) in a two-electrode test cell of the SC on the scanning speed of the potential

При скорости сканирования потенциала 2 мВ/с емкость М-С составила 435 Ф/г, М-А – 327 Ф/г, для НСК на их основе 519 и 394 Ф/г, соответственно. Таким образом, емкость НСК превышает емкость исходной матрицы примерно в $\approx 1,2$ раза. При скорости сканирования потенциала 40 мВ/с емкость электродного материала FePt/М-С в 1,48 раза выше, чем у исходной матрицы; для FePt/М-А – в 2,34 раза. При скорости сканирования потенциала 300 мВ/с наблюдается увеличение емкости, соответственно, в 2,65 и 3,12 раз. Увеличение емкости композитных электродов обусловлено, с одной стороны, снижением внутреннего сопротивления ячейки относительно симметричной ячейки с матричными электродами, что подтверждается данными хронопотенциометрии (гальваностатического заряда-разряда) и электрохимической импедансной спектроскопии, с другой стороны, увеличению емкости могут способствовать явления электрокатализа на поверхности твердых частиц наносплавов Fe-Pt, а также псевдоемкость за счет возможного присутствия окисдно-гидроксидных фаз с переменной степенью окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного цикла исследований наноструктурированных композитов Fe-Pt/С, а также частиц наносплава Fe-Pt от этапа синтеза и выявления специфики фазовых трансформаций, приводящих к формированию упорядоченной фазы FePt со структурой $L1_0$, до рассмотрения процессов накопления электрического заряда в НСК установлен ряд структурно-фазовых особенностей изучаемых объектов. Полученные данные о формировании в процессе синтеза наносплавов Fe-Pt

ультрадисперсных частиц размерами 2–4 нм, обогащенных железом и их роли в фазовых трансформациях позволили установить специфику образования упорядоченных фаз интерметаллидов. Достигнутая степень структурной упорядоченности фазы интерметаллида FePt со структурой $L1_0$, формирующегося при нагревании, составила $0,90 \pm 0,01$, а отношение $a/c = 1,040 \pm 0,001$. Выявленная специфика локализации частиц наносплава Fe-Pt на поверхности карбонизата позволила установить особенности процессов накопления электрического заряда в НСК Fe-Pt/C.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00356, <https://rscf.ru/project/23-13-00356/>.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Р.П. Колмыкову за проведение исследования образцов методом ОЭС-ИСП.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was carried out on the equipment of the CCU of the FRC CCC SB RAS at the expense of a grant from the Russian Science Foundation № 23-13-00356, <https://rscf.ru/en/project/23-13-00356/>.

The authors express their gratitude to R.P. Kolmykov, Ph.D., for results of OES ICP method.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Calvo F. Nanoalloys: from fundamentals to emergent applications. Elsevier. 2020. 416 p. DOI: 10.1016/C2011-0-06111-2.
2. Eone J.R., Ottou Abe M.T., Ndjaka J.M.B. Magnetic properties and size effects of Fe, Co, Ni nanoparticles and FePt, CoPt, NiPt nanoalloys. *Chem. Phys. Lett.* 2024. V. 852. P. 141497. DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141497.
3. Zhou Qu., Song M., Tian Yu., Min M., Cui Sh., He X., Xiong Ch. PtCo nanoalloy embedded nitrogen-doped carbon nanotube for rechargeable Zn-air batteries. *J. Colloid Interface Sci.* 2025. V. 677 (B). P. 59-67. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.08.045.
4. Chen G., Zhang J., Chen W., Lu R., Ma Ch., Wang Z., Han Yu. Designing the framework structure of noble-metal based nanoalloy catalysts driving redox electrocatalysis. *Chem. Sci.* 2024. V. 15. N 31. P. 12550-12558. DOI: 10.1039/d4sc03142c.
5. Tiwari Kh., Devi M. M., Biswas K., Chattopadhyay K. Phase transformation behavior in nanoalloys. *Progr. Mater. Sci.* 2021. V. 121. P. 100794. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100794.
6. Gorlova A., Zadesenets A., Filatov E., Simonov P., Korenev S., Stonkus O., Sobyanin V., Snytnikov P., Potemkin D. Pt-Fe nanoalloy: Structure evolution study and catalytic properties in water gas shift reaction. *Mater. Res. Bull.* 2022. V. 149. P. 111727. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.111727.
7. Campos-Roldán C.A., Calvillo L., Granozzi G., Alonso-Vante N. Alkaline hydrogen electrode and oxygen reduction reaction on PtNi nanoalloys. *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 857. P. 113449. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113449.
8. Oumellal Ya., Ghimbeu C. M., Martínez de Yuso A., Zlotea Cl. Hydrogen absorption properties of carbon supported Pd–Ni nanoalloys. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. N 2. P. 1004-1011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.101.
9. Da Silva C. M., Girard A., Dufond M., Fossard Fr., Andrieux-Ledier A., Huc V., Loiseau A. Nickel platinum (NiPt1–x) nanoalloy monodisperse particles without the core–shell structure by colloidal synthesis. *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. N 9. P. 3882-3889. DOI: 10.1039/d0na00450b.
10. Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Zykin M.A., Kazin P.E. Design of modern magnetic materials with giant coercivity. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 1287–1329. DOI: 10.1070/RCR4989.
11. Skomski R., Sellmyer D.J. Anisotropy of rare-earth magnets. *J. Rare Earths.* 2009. V. 27. P. 675–679. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60314-2.
12. Kuz'min M.D., Tishin A.M. Chapter three theory of crystal-field effects in 3d-4f intermetallic compounds. *Handb. Magn. Mater.* 2007. V. 17. P. 149–233. DOI: 10.1016/S1567-2719(07)17003-7.
13. Vishina A., Vekilova, O. Y., Björkman T., Bergman A., Herper H. C., Eriksson O. High-throughput and data-mining approach to predict new rare-earth free permanent magnets. *Phys. Rev. B.* 2020. V. 101. P. 094407. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.094407.
14. Chrobak A. High and ultra-high coercive materials in spring-exchange systems—Review, simulations and perspective. *Mater.* 2022. V. 15. P. 6506. DOI: 10.3390/ma15196506.
15. Marciniak J., Werwiński M. L10 FePt thin films with tilted and in-plane magnetic anisotropy: A first-principles study. *Phys. Rev. B.* 2023. V. 108. P. 214406. DOI: 10.1103/PhysRevB.108.214406.
16. Crisan O., Dan I., Palade P., Crisan A. D., Leca A., Pantelica A. Magnetic phase coexistence and hard–soft exchange coupling in FePt nanocomposite magnets. *Nanomater.* 2020. V. 10. P. 1618. DOI: 10.3390/nano10081618.
17. Choi D., Jang I., Lee T., Kang Y.S., Yoo S.J. Low-toxicity FePt nanoparticles for the targeted and enhanced diagnosis of breast tumors using few centimeters deep whole-body photoacoustic imaging. *Photoacoustics.* 2020. V. 19. P. 100179. DOI: 10.1016/j.pacs.2020.100179.
18. Hu Z., Wei, Q. Zhang H., Tang W., Kou Y., Sun Y., Zheng D., Zheng X. Advances in FePt-involved nano-system design and application for bioeffect and biosafety. *J. Mater. Chem. B.* 2022. V. 10. N 3. P. 339–357. DOI: 10.1039/D1TB02221K.
19. Aledealat K., Aladerah B., Obeidat A., Gharaibeh M. First-principles study of electronic structure and magnetic properties of L10-ordered FeNi, FePd, and FePt alloys. *Heliyon.* 2021. V. 7. N 12. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e08639.
20. Son K., Ryu G., Jeong H. H., Fink L., Merz M., Nagel P., Schuppler S., Richter G., Goering E., Schütz G. Superior magnetic performance in FePt L10 nanomaterials. *Small.* 2019. V. 15. N 34. P. 1902353. DOI: 10.1002/smll.201902353.
21. Wen Z., Wang Y., Zhao W., Jiang M., Li H., Ren Y., Qin G. Effects of Ni addition on the order–disorder transitions of Fe–Pt intermetallic compounds: An experimental study on Fe–Ni–Pt phase diagrams. *JMST.* 2024. V. 182. P. 54–66. DOI: 10.1016/j.jmst.2023.10.015.
22. Yoo T.Y., Yoo J.M., Sinha A.K., Bootharaju M.S., Jung E., Lee H.S., Lee B.H., Kim J., Wytse H.A., Yong M.K., Lee J., Lee E., Lee D.W., Cho S.P., Yoo S.J., Sung Y.E., Hyeon T. Direct synthesis of intermetallic platinum–alloy nanoparticles highly loaded on carbon supports for efficient

- electrocatalysis. *JACS*. 2020. V. 142. N 33. P. 14190–14200. DOI: 10.1021/jacs.0c05140.
23. Wang Y., Chen M.T., Ye X., Wang A.J., Tu G.M., Zhang L., Feng J.J. In situ confined pyrolysis preparation of graphene-wrapped FePt nanoparticles anchored on N-doped hierarchically porous graphitic carbon nanoflakes for boosting oxygen reduction reaction. *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. P. 154475. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154475.
24. Choi D., Jang I., Lee T., Kang Y.S., Yoo S.J. Overcoming poisoning issues in hydrogen fuel cells with face-centered tetragonal FePt bimetallic catalysts. *JMST*. 2025. V. 207. P. 308–316. DOI: 10.1016/j.jmst.2024.04.036.
25. Tozman P., Isogami S., Suzuki I., Bolyachkin A., Sepehri-Amin H., Greaves S.J., Suto H., Sasaki Y., Chang T.Y., Kubota Y., Steiner P., Huang P.W., Hono K., Takahashi Y.K. Dual-layer FePt-C granular media for multi-level heat-assisted magnetic recording. *Acta Mater.* 2024. V. 271. P. 119869. DOI: 10.1016/j.actamat.2024.119869.
26. Zhao D., Wang X., Chang L., Pei W., Wu C., Wang F., Zhang L., Wang J., Wang Q. Synthesis of super-fine L10-FePt nanoparticles with high ordering degree by two-step sintering under high magnetic field. *JMST*. 2021. V. 73. P. 178–185. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.09.026.
27. Pugachev V.M., Zakharov Y.A., Popova A.N., Russakov D.M., Zakharov N.S. Phase transformations of the nanostructured iron-platinum system upon heating. *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 1749. N 1. P. 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1749/1/012036.
28. Zakharov Y.A., Popova A.N., Pugachev V.M., Zakharov N.S., Tikhonova I.N., Russakov D.M., Dodonov V. G., Yakubik D.G., Ivanova N.V., Sadykova L.R. Morphology and Phase Compositions of FePt and CoPt Nanoparticles Enriched with Noble Metal. *Mater.* 2023. V. 16. N 23. P. 7312. DOI: 10.3390/ma16237312.
29. Zakharov N.S., Tikhonova I.N., Zakharov Y.A., Popova A.N., Pugachev V.M., Russakov D.M. Study of the Pt-rich nanostructured FePt and CoPt alloys: Oddities of phase composition. *Lett. Mater.* 2022. 12. 4s. P. 480–485. DOI: 10.22226/2410-3535-2022-4-480-485.
30. Yao J., Yao Y. Experimental study of characteristics of bimetallic Pt-Fe nano-particle fuel cell electrocatalyst. *Renew. Energy*. 2015. V. 81. P. 182–196. DOI: 10.1016/j.renene.2015.03.031.
31. Zhumabekova A.K., Tastanova L.K., Orynbassar R.O., Zakumbaeva G.D. Effect of modifiers on Fe-Pt/Al₂O₃ catalysts for alkanes hydrotreatment. *Bull. Univ. Karaganda. Chem.* 2020. V. 100. P. 104–118. DOI: 10.31489/2020Ch4/104-118.
32. Zhang W., Xin H., Zhang Y., Jin X., Wu P., Xie W., Li X. Bimetallic Pt-Fe catalysts supported on mesoporous TS-1 microspheres for the liquid-phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Cat.* 2021. V. 395. P. 375–386. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.01.034.
33. Duan L., Xu J., Cao L., Lu L., Zang L., Hu S., Fu R., Wang K. Enhanced Electrocatalytic Performance of the FePt/PPy-C Composite toward Methanol Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. V. 16. N 34. P. 44718–44727. DOI: 10.1021/acsami.4c07065.
34. Huo P., Zhao P., Wang Y., Liu B., Yin G., Dong M. A Roadmap for achieving sustainable energy conversion and storage: graphene-based composites used both as an electrocatalyst for oxygen reduction reactions and an electrode material for a supercapacitor. *Energies*. 2018. V. 11. N 1. P. 167. DOI:10.3390/en11010167.
35. Ma Z., Mohapatra J., Wei K., Liu J. P., Sun S. Magnetic nanoparticles: Synthesis, anisotropy, and applications. *Chem. Rev.* 2021. V. 123. N 7. P. 3904–3943. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00860.
36. Loiola A.R., Bessa R.A., Oliveira C.P., Freitas A.D., Soares S.A., Bohn F., Pergher S.B. Recent advances in FePt nanoparticles for biomedicine. *J. Nanomater.* 2015. V. 2015. N 1. P. 467873. DOI: 10.1016/j.jmm.2022.169651.
37. Zaidi S.A., Shin J.H. A review on the latest developments in nanostructure-based electrochemical sensors for glutathione. *Analyt. methods*. 2016. V. 8. N 8. P. 1745–1754. DOI: 10.1039/C5AY03140K.
38. Zhang C., Yang J., Yang C., Hu H., Zhang Q., Luo G., Kong W., Chen Y., Yang H., Wang D. Recent Advances in Confined Pt-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ChemCatChem*. P. e202400554. DOI: 10.1002/cctc.202400554.
39. Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726. Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. Physico-chemical and sorption properties of nanocomposite aerogels based on modified carbon nanotubes and graphene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 66–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
40. Мохова А.И., Наумова В.А., Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Особенности количественного рентгенофлуоресцентного анализа железа в углеродной матрице. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.3. Mokhova A.I., Naumova V.A., Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Peculiarities of quantitative X-ray fluorescence analysis of iron in carbon matrix. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.3y.
41. Chidhambaram N., Kay S. J. J., Priyadharshini S., Meenakshi R., Sakthivel P., Dhanbalan S., Shanavas S., Kamaraj S. K., Thirumurugan A. Magnetic nanomaterials as catalysts for syngas production and conversion. *Catalysts*. 2023. V. 13. N 2. P. 440. DOI: 10.3390/catal13020440.
42. Fedorova N.I., Zykov I.Y., Ismagilov Z.R. Influence of Coal's Ash Content on the Pore Structure of the Carbon Sorbents Produced. *Coke Chem.* 2022. V. 65. N 5. P. 201–206. DOI: 10.3103/S1068364X22050027.
43. Popova A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke Chem.* 2017. V. 60. P. 361–365. DOI: 10.3103/S1068364X17090058.
44. Dodonov V.G., Zakharov Yu.A., Pugachev V.M., Vasiljeva O.V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles via small-angle X-ray scattering. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. V. 7. N 5. P. 804–814. DOI: 10.1134/S207511331605004X.
45. Pang P., Han H., Hu L., Guo C., Gao Y., Xie Y. The calculations of pore structure parameters from gas adsorption experiments of shales: Which models are better? *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 94. P. 104060. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104060.
46. Zakharov Yu.A., Ivanova N.V., Simenyuk G.Yu., Lomakin M.V., Sergina T.O., Kachina E.V., Dodonov V.G. Morphology and electrochemical properties of composites based on multi-wall carbon nanotubes filled with gold and manganese oxides nanoparticles. *Lett. Mater.* 2023. V. 13. N 4 (52). P. 481–487. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-4-481-487.

Поступила в редакцию (Received) 09.01.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 07.02.2025