



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2026. Т. 26, вып. 3. С. 357–376

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2026, vol. 26, iss. 3, pp. 357–376

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-3-357-376>, EDN: PWIPBZ

Научная статья

УДК 53.043

Влияние температуры ИК-пиролиза на структуру и свойства металлоуглеродных композитов на основе биметаллических цеолитоподобных каркасов CoMn-ZIF



Д. Г. Муратов^{1,4✉}, Л. В. Кожитов¹, И. В. Запороцкова², А. В. Попкова³,
А. В. Зорин¹, В. А. Тарала⁵, Н. П. Борознина², С. В. Борознин²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1

²Волгоградский государственный университет, Россия, 400062, г. Волгоград, просп. Университетский, д. 100

³АО Научно-исследовательский институт «НПО «ЛУЧ»», Россия, 142103, Московская обл., г. Подольск, ул. Железнодорожная, д. 24

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 29

⁵Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355028, г. Ставрополь, ул. Кулакова, д. 2, корп. 17

Муратов Дмитрий Геннадьевич, кандидат технических наук, ¹доцент кафедры технологии материалов электроники, ⁴ведущий научный сотрудник, muratovdg@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>, AuthorID: 169948

Кожитов Лев Васильевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов электроники, kozitov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>, AuthorID: 126344

Запороцкова Ирина Владимировна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, irinazaporoctskova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>, AuthorID: 42151

Попкова Алена Васильевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, popkova-alena@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>, AuthorID: 828148

Зорин Артем Викторович, аспирант, m1602075@edu.misis.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4313-8141>

Тарала Виталий Алексеевич, кандидат химических наук, доцент департамента функциональных материалов и инженерного конструирования Института перспективной инженерии, vtarala@ncfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>, AuthorID: 131121

Борознина Наталья Павловна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, boroznina.natalya@volsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0813-6888>, AuthorID: 672647

Борознин Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, boroznin@volsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>, AuthorID: 665768

Аннотация. Металлорганические каркасы (МОК) на основе имидазолов с цеолитоподобной структурой (ZIF), в особенности ZIF-67, выступают перспективными прекурсорами благодаря уникальной комбинации кристаллической архитектуры, мезопористости и высокой удельной поверхности (1200–1800 м²/г), азотсодержащих органических лигандов и каталитически активных металлических центров. Однако интерпретация спектроскопических данных при пиролизе металлорганических каркасов сопряжена с существенными методологическими сложностями: классические подходы анализа комбинационного рассеяния света не учитывают многофазную природу композитов, наличие остаточных МОК-фрагментов и металлических наночастиц, что приводит к противоречивым результатам. В данной работе предложена схема деконволюции спектров комбинационного рассеяния света для МОК-производных материалов с целью разрешения кажущихся противоречий между интерпретацией спектра комбинационного рассеяния света, рентгенофазовым анализом и микроскопическими методами. Исследованы металлоуглеродные композиты, полученные методом ИК-пиролиза Mn-замещённых ZIF-67 при температуре 500–700°C (CoMn-ZIF-T, Co : Mn = 90 : 10). Деконволюция спектров комбинационного рассеяния (130–1000 см⁻¹ и 1000–1800 см⁻¹) выявила эволюцию углеродных фаз, оксидных компонентов (Co₃O₄, MnO_x) и остаточных МОК-связанных колебаний. Показано, что при повышении температуры пиролиза прогрессирует карбонизация органической части МОК до практически полного преобразования имидазолатного каркаса в графитоподобный углерод, наблюдается восстановление кобальта из Co₃O₄ до металла и присутствие марганца в виде MnO₂. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ подтвердили формирование иерархической пористой морфологии материалов с макро- и мезопорами. Результаты демонстрируют перспективность ZIF-67-производных как высокоэффективных электродных материалов для устройств накопления энергии.

Ключевые слова: цеолитные имидазолатные каркасы (ZIF-67), пиролиз, металлоуглеродные композиты, комбинационное рассеяние света, электрохимическая емкость, N-допированный углерод

Для цитирования: Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Запороцкова И. В., Попкова А. В., Зорин А. В., Тарала В. А., Борознина Н. П., Борознин С. В. Влияние температуры ИК-пиролиза на структуру и свойства металлоуглеродных композитов на основе биметаллических цеолито-



подобных каркасов CoMn-ZIF // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2026. Т. 26, вып. 3. С. 357–376. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-3-357-376>, EDN: PWIPBZ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Effect of IR pyrolysis temperature on the structure and properties of metal–carbon composites based on CoMn-ZIF bimetallic zeolite-like frameworks

D. G. Muratov^{1,4}✉, L. V. Kozhitov¹, I. V. Zaporotskova², A. V. Popkova³, A. V. Zorin¹, V. A. Tarala⁵, N. P. Boroznina², S. V. Boroznin²

¹National University of Science and Technology MISIS, 4/1 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

²Volgograd State University, 100 Universitetsky Prospekt, Volgograd 400062, Russia

³Research Institute NPO «LUCH», JSC, 24 Zheleznodorozhnaya St., Podolsk 142103, Russia

⁴Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, 29 Leninsky prospekt, 119991 Moscow, Russia

⁵North Caucasus Federal University, 2/17 Kulakova St., 355028 Stavropol, Russia

Dmitriy G. Muratov, muratovdg@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>, AuthorID: 169948

Lev V. Kozhitov, kozhitov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>, AuthorID: 126344

Irina V. Zaporotskova, irinazaporotskova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>, AuthorID: 42151

Alena V. Popkova, popkova-alena@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>, AuthorID: 828148

Artem V. Zorin, m1602075@edu.misis.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4313-8141>

Vitaliy A. Tarala, vtarala@ncfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>, AuthorID: 131121

Natalya P. Boroznina, boroznina.natalya@volsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0813-6888>, AuthorID: 672647

Sergey V. Boroznin, boroznin@volsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>, AuthorID: 665768

Abstract. Background and Objectives: Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), particularly ZIF-67, serve as promising precursors for composite nanomaterials (Metal-organic frameworks, MOFs) across various applications due to their unique combination of crystalline architecture, mesoporosity, high specific surface area (1200–1800 m²/g), nitrogen-containing organic ligands, and catalytically active metal centers. This study investigates nanocomposites derived from Mn-substituted ZIF-67 (CoMn-ZIF). A comprehensive analytical approach combining X-ray diffraction electron microscopy, and Raman spectroscopy is employed to characterize the structure and composition of these nanocomposites. However, interpreting Raman spectroscopy data for MOF-derived nanocomposites presents significant methodological challenges: conventional Raman scattering analysis approaches fail to account for the multiphase nature of composites formed at pyrolysis temperatures near the MOF decomposition point, as well as the presence of residual MOF fragments and metallic nanophases, leading to contradictory results. To determine the effect of IR pyrolysis temperature on the structure, morphology, and composition of nanocomposites derived from Mn-substituted ZIF-67 (CoMn-ZIF). **Materials and Methods:** This work proposes a Raman spectra deconvolution scheme for MOF-derived materials aimed at resolving apparent discrepancies between Raman analysis, X-ray phase analysis, and scanning electron microscopy (SEM) data. The core concept of the proposed approach is to treat the nanocomposites as porous carbon materials comprising a graphite-like phase with a specific defect density, amorphous poorly structured carbon with *sp*² and *sp*³ bonding, metals and oxides, as well as carbon atomic configurations characteristic of imidazolate metal-organic frameworks. **Results:** Metal-carbon composites obtained via IR pyrolysis of Mn-substituted ZIF-67 at 500–700°C (CoMn-ZIF-T, Co : Mn = 90 : 10) have been investigated. Deconvolution of Raman spectra (130–1000 cm^{−1} and 1000–1800 cm^{−1}) has revealed the evolution of carbon phases, oxide components (C₃O₄, MnO_x), and residual MOF-related vibrational modes. It has been shown that increasing the pyrolysis temperature promotes the carbonization of the MOF organic component, leading to near-complete transformation of the imidazolate framework into graphite-like carbon, alongside the reduction of cobalt from Co₃O₄ to its metallic state, while manganese remains present as MnO₂. SEM studies and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) have confirmed the formation of a hierarchical porous morphology with macro- and mesopores, which correlates well with the Raman spectroscopy results. Electrochemical measurements on symmetric supercapacitor cells in 6 M KOH-electrolyte have revealed a maximum specific capacitance of 336 F/g at optimal pyrolysis temperature of 600°C, attributed to synergistic coupling of double-layer capacitance from the high-porosity carbon matrix and pseudocapacitance from transition metal nanoparticles. **Conclusion:** The proposed Raman analysis approach has demonstrated a high degree of correlation with XRD and SEM results, enabling its application for the characterization of various MOF-derived pyrolysis products. Electrochemical property assessments demonstrate the high potential of ZIF-67-derived materials as efficient electrode materials for energy storage devices.

Keywords: zeolite imidazolate frameworks (ZIF-67), pyrolysis, metal-carbon composites, Raman scattering, electrochemical capacity, N-doped carbon

For citation: Muratov D. G., Kozhitov L. V., Zaporotskova I. V., Popkova A. V., Zorin A. V., Tarala V. A., Boroznina N. P., Boroznin S. V. Effect of IR pyrolysis temperature on the structure and properties of metal–carbon composites based on CoMn-ZIF bimetallic zeolite-like frameworks. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2026, vol. 26, iss. 3, pp. 357–376 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-3-357-376>, EDN: PWIPBZ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)



Введение

Получение пористых углеродных материалов с контролируемой структурой и высокой удельной поверхностью является ключевой предпосылкой для разработки суперконденсаторов и эффективных радиопоглощающих композитов. Металлорганические каркасные соединения (МОК; *англ.*: metal-organic frameworks, MOFs) выделяются как наиболее перспективные прекурсоры для получения таких материалов благодаря уникальному сочетанию контролируемой кристаллической структуры, экстремально высокой удельной поверхности (до 7000 м²/г), химической вариабельности и высокой плотности каталитически активных центров [1, 2]. Пиролиз МОК позволяет формировать пористые углеродные композиты с инкапсулированными металлическими/оксидными наночастицами, перспективные для создания электродов гибридных суперконденсаторов и поглощения электромагнитных волн СВЧ-диапазона [3]. Среди многочисленных МОК особое место занимает семейство цеолитных имидазолатных каркасов (zeolitic imidazolate framework, ZIFs), в частности ZIF-67 и ZIF-8, которые зарекомендовали себя как наиболее изученные и перспективные прекурсоры для синтеза пористых углеродных материалов с инкапсулированными металлами и оксидами [4, 5].

ZIF-67 занимает исключительное место в семействе цеолитных имидазолатных каркасов благодаря совокупности уникальных структурно-функциональных преимуществ, обуславливающих его применение в качестве перспективного прекурсора для синтеза композиционных углеродных материалов с наночастицами металлов/оксидов. Особенности строения кристаллов и архитектура ZIF-67 обеспечивают очень высокую удельную поверхность в диапазоне 1228–1780 м²/г в зависимости от степени иерархичности пористой структуры, что является определяющим параметром для электрохимического накопления заряда и/или применения в качестве сорбционных материалов [6]. Координированные ионы Co²⁺ в узлах каркасной структуры служат источником формирования наноразмерных частиц Co и Co₃O₄ при термической/термоокислительной обработке. Они встраиваются в углеродную матрицу и функционируют в качестве активных каталитических центров, например, для реакций кислородного восстановления и окисления водорода [7]. Имидазолатные лиганды ZIF-67 содержат гетероатомы азота, интегрируемые при пиролизе в углеродный скелет

с образованием N-допированного углерода (N-doped carbon), характеризующегося повышенной электропроводностью и каталитической активностью в электрохимических системах [8]. В целом, конструкция и структурные особенности ZIF-67 обеспечивают высокую для органики химическую и термическую устойчивость МОК, объединяя достоинства классических неорганических микропористых цеолитов с богатством топологического разнообразия металлорганических каркасов, что обеспечивает прецизионное управление размером пор и морфологией материала вплоть до наноуровня [9].

Пиролиз ZIF-материалов представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий дегидрирование и карбонизацию органических линкеров (2-метилимидазола), восстановление или окисление металлических центров, а также возможную координацию образующихся металлических или оксидных наночастиц с азотсодержащими центрами углеродной матрицы. Температура пиролиза ZIF-материалов играет ключевую роль в управлении степенью карбонизации и дефектностью углерода, составом металлсодержащих наночастиц, сохранением или разрушением фрагментов исходной МОК-структуры, а также в формировании пористости и характерных размеров кристаллитов углеродной фазы [1, 3, 5, 10].

Биметаллические цеолитные имидазолатные каркасы CoMn-ZIF привлекают значительное внимание как перспективные системы для исследования многофазных композитов с синергетическими свойствами. Интеграция марганца в кобальтовую ZIF-67-матрицу позволяет регулировать электронную структуру и каталитические свойства CoMn-ZIF, обеспечивая совместную стабилизацию фаз [5]. Известно, что при термообработке таких систем реализуются различные варианты состава: металлические частицы и оксиды металлов (Me/Me₃O₄) в углеродной матрице [10], формирование устойчивых нестехиометрических оксидов марганца (MnO_x) [11], а также возможные взаимодействия типа металл–кислород–углерод (Me–O–C) и металл–азот (Me–N) [8].

Комбинационное рассеяние света (КРС, раман-спектроскопия) является одним из наиболее информативных методов исследования МОК-производных композиционных углеродных материалов [12, 13]. КРС позволяет идентифицировать характеристические D-, G- и 2D-полосы углеродных фаз, оценивать степень дефектности и размер



sp^2 -кристаллитов [14], детектировать оксиды кобальта (моды F_{12g} , E_g , F_{22g} , F_{32g} , A_{1g} при ~ 193 , ~ 476 , ~ 519 , ~ 617 , ~ 664 см^{-1}) [15–17], оксиды марганца, а также выявлять признаки остаточных фрагментов МОК-структуры через колебания имидазольных колец и Co–N связей [18].

Однако интерпретация раман-спектров таких материалов сопряжена с рядом существенных ограничений, обусловленных их сложной многофазной природой. Резонансная чувствительность метода к sp^2 -кластерам [13], зависимость положения полос от длины волны возбуждения [19] и значительное наложение полос МОК-фрагментов, оксидных фаз и углеродной матрицы [13, 14] требуют применения адаптированных методологий деконволюции и многоуровневого анализа спектров.

Классические методы разложения рамановских спектров, разработанные для чистых углеродных материалов (графит, углеродные нанотрубки, активированные угли), основаны на двухкомпонентной модели [20], включающей только D -полосу (~ 1350 см^{-1} , дефектный углерод) и G -полосу (~ 1600 см^{-1} , упорядоченный sp^2 -углерод). В рамках данного подхода предполагается, что интенсивность D -полосы $I(D)$ монотонно возрастает с увеличением числа дефектов в углеродной матрице, а её соотношение с интенсивностью $I(G)$ G -полосы, $I(D)/I(G)$, коррелирует с определением размеров кристаллитов L_a по эмпирическому выражению: $L_a = \frac{C(\lambda)}{I(D)/I(G)}$, где $C(\lambda)$ – коэффициент, зависящий от длины волны лазера (F. Tuinstra, J. L. König, 1970). Этот подход основан на предположении о линейных зависимостях между параметрами спектра и структурными характеристиками углерода и успешно применяется для относительно простых двухкомпонентных систем. Однако такая модель не учитывает вклады других углеродных фаз (например, аморфного углерода, пиролитического углерода) и предполагает, что весь спектр в диапазоне 1200–1700 см^{-1} может быть полностью объяснен только D - и G -компонентами.

Применение таких классических метрик анализа к МОК-производным системам часто приводит к противоречивым результатам [12, 21, 22]. Ключевая проблема состоит в том, что стандартные подходы к деконволюции, основанные на использовании интенсивностей пиков, фундаментально не учитывают многокомпонентность МОК-производных систем. Остаточные колебания имидазольных колец, колебания Me–N связей, присутствие множественных углеродных фаз

(графитоподобный углерод, аморфный углерод, дефектные sp^2 -кластеры) и оксидные фазы металлов создают сложный перекрывающийся спектр, при неправильном разложении и интерпретации которого может некорректно оцениваться интенсивность D - и G -полос, завышаться размер кристаллитов [14]. Для пористых углеродов с металлическими и оксидными нанофазами более корректно использовать деконволюцию КР-спектров, интегральные интенсивности (площади пиков) и адаптированные модели расчета, такие как формула Кансадо (Cancado) и её модификации для высокодефектных систем, которые лучше учитывают нелинейные эффекты и наличие нескольких углеродных компонентов [23].

Нами впервые предлагается адаптированная схема деконволюции экспериментальных КРС-спектров МОК-производных пористых углеродных материалов с инкапсулированными металлическими и оксидными наночастицами, позволяющая корректно разрешить кажущиеся противоречия между различными методами структурных исследований.

Для демонстрации этого в данной работе ставится несколько задач, первой из которых является разработка корректного и воспроизводимого подхода к анализу структуры МОК-производных композиционных материалов, явно учитывающего многокомпонентность системы с последующей валидацией результатов по независимым данным рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии с микроанализом (СЭМ/EDS). Вторая задача состоит в идентификации всех характерных полос, относящихся к углеродным фазам различной упорядоченности, оксидным компонентам (Co_3O_4 , MnO_x) и остаточным МОК-связанным колебаниям, с целью проследить их температурные тренды и динамику изменения при повышении температуры пиролиза в МОК-производных системах [18, 24, 25]. Третья задача предусматривает корректный расчет структурных параметров углеродной матрицы (в первую очередь размера кристаллитов L_a и характеристик дефектности) на основе интегральных метрик (площадей пиков) с применением адекватных для многокомпонентных систем моделей. Четвертая задача направлена на построение согласованной и внутренне непротиворечивой картины фазовых и структурных трансформаций МОК при пиролизе, направленных на формирование металлосодержащих наночастиц и углеродной матрицы при варьировании температуры пиролиза.



1. Экспериментальная часть

Синтез Mn-замещенных металлоорганических каркасов со структурой ZIF-67 производился в соответствии с методикой, детально описанной в нашей предыдущей работе [26], – посредством химического осаждения в водной среде с использованием органического линкера 2-метилимидазола (2-MeIM, производство компании «НОВОХИМ», Россия), гексагидрата нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) как источника ионов кобальта и тетрагидрата хлорида марганца ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) как источника ионов марганца. Молярное соотношение 2-MeIM/ H_2O /нитраты металлов составляло 8/223/1. В настоящей работе использовались образцы с массовым соотношением $\text{Co} : \text{Mn} = 90 : 10$.

Выбор этого соотношения для исследования влияния температуры пиролиза обусловлен несколькими ключевыми факторами [26]. Во-первых, при таком соотношении у МОК CoMn-ZIF формируется кристаллическая структура, аналогичная стандартному ZIF-67, с характерными дифракционными пиками, хотя и с закономерным снижением их интенсивности, что свидетельствует об успешном встраивании марганца в органический каркас без его критической дестабилизации. Во-вторых, размер наночастиц металлов/оксидов минимален, при максимальной доле марганца, а состав наночастиц более предсказуем. В-третьих, данные электронной микроскопии показывают, что при этой концентрации формируются кристаллы с относительно гладкой поверхностью и минимальным развитием дефектов, что критично для контролируемого разложения при пиролизе, в то время как при более высоких долях марганца наблюдается значительное развитие поверхностных нитевидных структур и разрыхление структуры кристаллов, вызванное дефектами. К тому же МОК CoMn-ZIF ($\text{Co} : \text{Mn} = 90 : 10$) занимает промежуточное положение в серии исследуемых материалов (соотношения от 95 : 5 до 50 : 50), что позволяет изучить влияние температуры пиролиза на материал, уже содержащий заметный вклад марганца, но без существенного нарушения структуры МОК, как это происходит при доле марганца менее 70%. Наконец, относительно малая доля марганца в 10% означает, что изменения в электрохимических свойствах будут преимущественно отражать влияние температуры пиролиза на структуру углеродной матрицы и распределение металлов, чем конкурирующие эффекты от изменения состава наночастиц окси-

дов марганца, которые становятся доминирующими при его более высоких концентрациях.

Более того, для МОК, синтезированных при названном соотношении кобальта и марганца, достигается высокое значение удельной электрохимической емкости нанокompозитов [26]. Определяется это сочетанием нескольких факторов. Высокая удельная поверхность композита, сформированная за счет карбонизации органической части МОК, обеспечивает высокий уровень емкости за счет накопления заряда в двойном электрическом слое (ДЭС). Исходная структура МОК с частичным замещением Co на Mn – пористая. Марганец при замещении кобальта вносит в нее дефекты. При соотношении $\text{Co} : \text{Mn} = 90 : 10$ доля таких дефектов не достигает порога, при котором наблюдается критического нарушения структуры кристаллов МОК, что положительно сказывается на морфологии частиц композита. При ИК-пиролизе МОК кобальт восстанавливается, а марганец присутствует в виде оксида.

Дефектность синтезированных МОК с таким соотношением мало влияет на однородность распределения металлов по объему материала. Вместе с высокой пористостью композита это обеспечивает эффективный доступ ионов электролита к металлическим центрам. Высокая по сравнению с оксидами проводимость углеродной основы композита обеспечивает эффективный перенос электронов с активных металлосодержащих центров по всему объему материала и на токосъемник. $10000 \times$, $25000 \times$, $100000 \times$

Известно, что оксиды марганца могут обеспечивать высокий уровень емкости за счет широкого спектра степеней окисления. Но проводимость оксида марганца существенно ниже, чем у шпинелей или металлов, что ограничивает его применение. Выход – синтез наноразмерных частиц оксида марганца, максимально плотно и однородно взаимодействующих с проводящим материалом, в котором они иммобилизованы (в данном случае – в пористом углероде). Замещение кобальта на марганец в МОК в количестве 10% обеспечивает формирование мелких наночастиц оксида марганца, отвечающего за псевдоемкостный механизм накопления заряда. Также вероятно, что оксид марганца формируется в контакте с наночастицами кобальта через оксидную оболочку на нем, что и обеспечивает рост вклада окислительно-восстановительных процессов в суммарную удельную емкость материала за счет синергии по сравнению с композитами, полученными из Co-МОК.



Таким образом, соотношение $\text{Co}:\text{Mn} = 90:10$ как на стадии синтеза МОК, так и в пиролизованных материалах, представляет оптимальный компромисс между сохранением структурной упорядоченности исходного МОК и достаточным введением легирующего элемента, позволяя провести анализ влияния температуры пиролиза (500–700°C) на характеристики металлоуглеродных наноконкомпозитов.

Металлоуглеродные наноконкомпозиты получали методом ИК-пиролиза синтезированных МОК в печи MILA-5000 (Advance Riko Inc., Япония) в атмосфере азота при варьировании температуры в диапазоне 500–700°C со скоростью нагрева 50°C/мин и временем выдержки 5 мин. Охлаждение образцов проводилось в потоке азота в течение 30–45 мин.

Структурные исследования образцов CoMn-ZIF-67 и их пиролизованных производных проводились методом комбинационного рассеяния света на спектрометре Renishaw inVia Raman microscope (Carl Zeiss AG, Германия), применялся аргон-ионный (Ar^+) лазер с длиной волны

514.5 нм (зеленая линия). В диапазоне 100–3000 cm^{-1} спектрометр обеспечивает разрешение 1.5 cm^{-1} . Морфология и элементный состав образцов изучались методом растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA3-LMN (Tescan, Чехия) в режиме вторичной регистрации ионов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Фазовый состав и структуру наноконкомпозитов изучали на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 (АО «Научные приборы», Россия) при комнатной температуре, с использованием $\text{Cr-K}\alpha$ ($\lambda = 0,22909$ нм) излучения.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Морфология и химический состав CoMn-ZIF ($\text{Co}:\text{Mn} = 90:10$), термообработанных при различных температурах

На рис. 1 представлены СЭМ-микрофотографии (в различных приближениях) и результаты исследования элементного состава (в виде массовых и атомных концентраций элементов) мето-

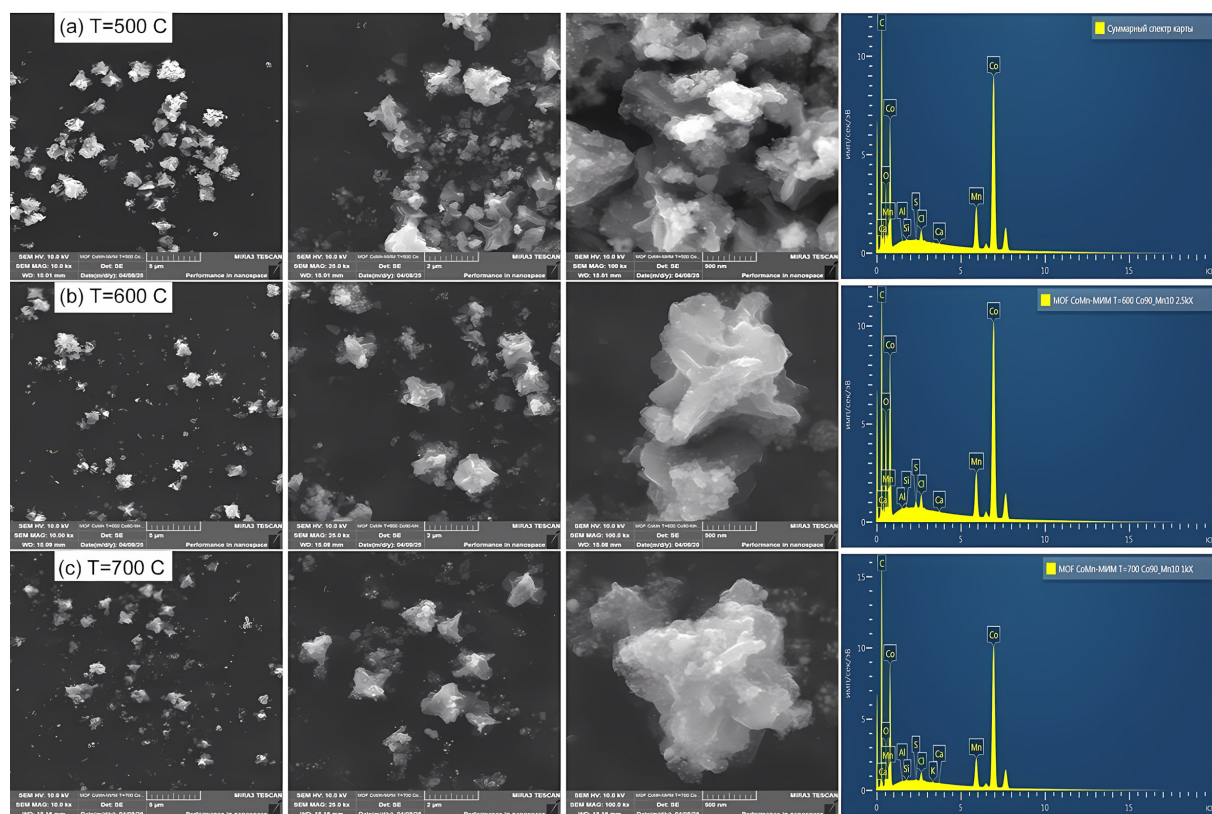


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии и ЭДС-спектры образцов CoMn-ZIF-T ($\text{Co}:\text{Mn} = 90:10$) при температурах, °C: 500 (а), 600 (б) и 700 (в) при увеличении (слева направо): 10к×, 25к× и 100к×

Fig. 1. SEM-micrographs and EDS-spectra of CoMn-ZIF-T samples ($\text{Co}:\text{Mn} = 90:10$) at temperatures of, °C: 500 (a), 600 (b) and 700 (c) at magnifications (from left to right): 10k×, 25k× and 100k×



дом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) образцов нанокompозитов CoMn-ZIF-T (Co : Mn = 90 : 10), полученных при температурах термообработки 500–700°C. Численные значения даны в таблице.

Содержание основных элементов образцов Co (90%)-Mn(10%)- ZIF-67 по результатам ЭДС-анализа

Content of the main elements of Co (90%)Mn (10%)-ZIF-67 samples based on EDS-analysis results

Образец / Sample	Элемент / Element	Мас.% / Wt.%	Ат.% / At.%
CoMn-ZIF-500	C	42.77	72.31
	O	8.30	10.54
	Mn	5.64	2.08
	Co	42.66	14.70
CoMn-ZIF-600	C	39.57	67.98
	O	11.16	14.39
	Mn	5.43	2.04
	Co	42.92	15.03
CoMn-ZIF-700	C	51.98	79.39
	O	6.52	7.47
	Mn	4.09	1.37
	Co	36.85	11.47

Важно отметить, что метод ЭДС не позволяет точно определять стехиометрический состав образцов. Полученные значения не являются абсолютными и зависят от различных факторов, таких как качество подготовки пробы, глубина проникновения электронного луча, локальный выбор места исследования (приближение). Тем не менее, методика ЭДС позволяет оценить влияние технологических параметров на тенденцию изменения содержания каждого элемента.

СЭМ-микрофотографии CoMn-ZIF-T демонстрируют агрегированные частицы микронного масштаба с частично сохраняемой полиэдрической морфологией исходного ZIF-67, что согласуется с данными по углеродным материалам, полученным при термообработке замещенных ZIF-67, а также Co/N-допированным углеродным нанокompозитам (ZIF-67-производным), где также наблюдается наследование ромбодекаэдрической формы после термообработки. Сохраняется «макроморфология», но изменяется микроструктура и состав. Результаты исследования нанокompозитов Mn-Co/C на основе ZIF-67 [24, 27, 28] дают возможность предположить иерархическую пористую организацию синтезированных материалов с удельной поверхностью в диапазоне

~400–800 м²/г и с преобладанием мезопор над микро- и макропористыми фракциями.

Как следует из результатов ЭДС (см. таблицу), в исследуемых образцах были обнаружены основные элементы C, O, Mn и Co. Выявлено, что возрастание температуры пиролиза приводило к увеличению относительного содержания углерода, а также способствовало снижению концентраций марганца и кобальта в образцах. Снижение относительного содержания металлов в нанокompозите, полученном при 700°C, связано, вероятнее всего, с ростом относительной доли углерода. При пиролизе из органической части МОК происходит удаление водорода и азота, которые не фиксируются EDX-модулем СЭМ. Поэтому мы считаем, что сначала (при 600°C) снижается относительное содержание углерода за счет роста доли кислорода и снижения доли водорода. Затем, при росте температуры до 700°C, происходит дальнейшее удаление водорода и более интенсивное удаление азота. Кислород при этом удаляется за счет восстановления как водородом, так и частично углеродом. При этом максимум кислорода зафиксирован у образца, полученного при 600°C. По-видимому, это связано с присутствием оксидов кобальта, который не до конца восстановился.

С ростом температуры пиролиза до 700°C морфология материалов из глобулярной переходит в плоскостно-чешуйчатую. Нарушается структура исходного МОК и формируется слоистая структура пористого углерода. В целом частицы композита сохраняют «макроморфологию», но изменяются на микроуровне. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования методом КРС и могут свидетельствовать об усилении карбонизации органического каркаса Mn-замещенного ZIF-67 с повышением температуры пиролиза от 500 до 700°C.

2.2. КР-исследования МОК CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10), термообработанных при различных температурах

Поскольку морфология кристаллов МОК при термообработке частично сохраняется, при анализе КР-спектров полученных материалов мы учитывали, что исходная структура МОК также может частично сохраниться при термообработке.

На рис. 2 представлен общий вид спектров комбинационного рассеяния света для образцов серии CoMn-ZIF-T (Co : Mn = 90 : 10), полученных при различных температурах пиролиза (500–700°C).

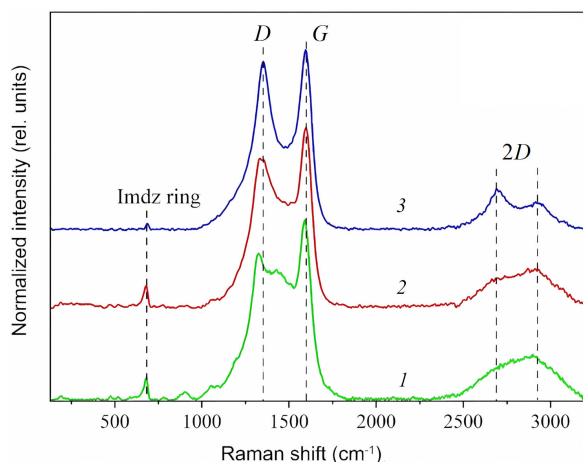


Рис. 2. Спектры КРС образцов, пиролизованных при различных температурах, °C: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700

Fig. 2. Raman spectra of CoMn-ZIF samples pyrolyzed at different temperatures, °C: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700

Как видно из рис. 2, на спектрах КРС всех исследуемых образцов четко идентифицировались наиболее интенсивные *D*, *G* и *2D*-полосы с максимумами в областях $1320\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ и $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют *D*-, *G*- и *2D*-полосам углеродных материалов. За появление *G*-полосы ответственны растяжения межатомных связей пар атомов углерода с sp^2 типом гибридизации. В то же время наблюдение *D*-полосы обусловлено участием фононов и свидетельствует о наличии деформированных межатомных связей углерода с sp^2 -типом гибридизации [20]. Известно, что при формировании структурных дефектов в углеродных материалах и трансформации кристаллической архитектуры от монокристаллического состояния к нанокристаллическому графиту наблюдается закономерное увеличение интенсивности *D*-полосы (disorder band, $\sim 1350\text{ см}^{-1}$), сопровождаемое прогрессирующим снижением интенсивности высокочастотных колебаний в спектральной области $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, традиционно обозначаемой как *G*'-полоса (или *2D*-полоса) [29–31]. С этой точки зрения для полученных материалов можно утверждать, что рост температуры пиролиза от 500 до 700°C приводит к формированию более упорядоченного углерода с меньшим количеством дефектов. Это проявляется в первую очередь при анализе интенсивности полос в области спектра $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (*2D*). Но первичный анализ динамики интенсивностей полос *D* и *G* показывает обратную тенденцию, интенсивность *G*-полосы относительно *D*-полосы падает. Получается, что более глубокая карбонизация органической компоненты МОК при 700°C

приводит к нарушению кристалличности углерода, что маловероятно.

Для более детального изучения спектров комбинационного рассеяния ниже представлено описание полученных результатов отдельно для двух областей спектров: $130\text{--}1000$ и $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Рис. 3 представляет спектры из первой области.

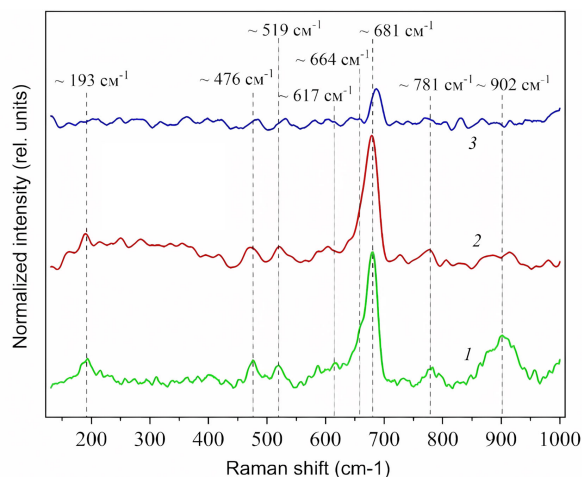


Рис. 3. Спектры КРС в низкочастотном диапазоне рамановского сдвига $130\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ образцов CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10), пиролизованных при различных температурах, °C: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 (цвет онлайн)

Fig. 3. Raman spectra in the low-frequency range of the Raman shift $130\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ of CoMn-ZIF samples (Co : Mn = 90 : 10) pyrolyzed at different temperatures, °C: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 (color online)

Согласно рис. 3, на спектрах КРС в диапазоне рамановского сдвига $130\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдались максимумы с положениями в областях ~ 193 , ~ 476 , ~ 519 , ~ 617 , $\sim 664\text{ см}^{-1}$, соответствующие F_{12g} , E_g , F_{22g} , F_{32g} , A_{1g} модам колебаний связей Co_3O_4 соответственно [32–35].

Диапазон $130\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обычно рассматривается для анализа присутствия оксидных фаз металлов, а в случае МОК на основе 2-метилимидазола позволяет идентифицировать наличие МОК и определить степень структурного совершенства.

Известно, что наиболее интенсивный пик в спектре комбинационного рассеяния света ZIF-67 обычно наблюдается в диапазоне волновых чисел $150\text{--}170\text{ см}^{-1}$ и соответствует вибрационным колебаниям имидазольных колец в структуре металлоорганического каркаса ZIF-67. Стабильность данного пика при нагревании до 200°C обычно свидетельствует о высокой жесткости координационных связей между органическими линкерами и координационными



центрами (ионами кобальта) в каркасной структуре, указывая на исключительную термическую устойчивость структурной целостности МОК в этом температурном диапазоне [36, 37]. Вполне закономерно, что после термической обработки CoMn-ZIF при температуре 500°C происходит полное исчезновение этого характеристического пика, что однозначно свидетельствует о сильной карбонизации органической составляющей каркаса и дегидрировании имидазолатных лигандов.

В области 200–300 см⁻¹ для МОК характерен дублет, отвечающий за колебания координационных полиэдров Co–N и деформационные колебания углов Co–N–N соответственно. Соотношение интенсивностей этих пиков служит индикатором локальных искажений координационного окружения ионов Co²⁺ [38]. В спектрах МОК, термообработанных при температурах 500–700°C, данные полосы даже в сравнении с полосами оксидов имеют меньшую интенсивность на уровне фона, фактически не проявляются, что свидетельствует о значительной деградации исходной структуры МОК.

В области 500–600 см⁻¹ в МОК также может присутствовать характерный дублет с максимумами при 502 и 522 см⁻¹, соответствующий асимметричным валентным колебаниям связей Co–N. Расщепление данной колебательной моды обусловлено небольшим искажением идеальной тетраэдрической геометрии координационного полиэдра CoN. В данном случае, в спектрах CoMn-ZIF-500 эти полосы располагаются там же, где и полоса F_{22g} (~519 см⁻¹) оксида кобальта. Это также может свидетельствовать о координации оксида кобальта к азоту, расположенному в имидазольных кольцах, встроенных в углерод, в который преобразуется органический каркас при пиролизе.

В области 600–650 см⁻¹ обычно наблюдается слабый пик при 632 см⁻¹, отвечающий за крутильные колебания имидазолатных лигандов вокруг оси Co–N [39]. Но в рассматриваемых спектрах эта полоса проявляется также очень слабо в виде плеча полосы ~664 см⁻¹ (A_{1g}).

Помимо рассмотренных, идентифицировались также полосы ~396 и ~681 см⁻¹ комбинационного рассеяния, которые обычно относят к колебаниям связей Co–N и имидазолатного кольца металлоорганического каркаса (Imidazole ring puckering ZIF-67) [39, 40]. Кроме того, на спектрах КРС наблюдалось наличие двух дополнительных полос ~781 и ~902 см⁻¹, что может быть также

связано с колебаниями связей металлоорганического каркаса. В спектре ZIF-67 такие полосы присутствуют [36], но их анализ не проводился. Если провести параллель с ZIF-8, также построенном на основе 2-MeIm, то согласно [41] (при длине возбуждающего лазерного излучения 632 нм) для MOF-ZIF-8 структуры в областях рамановского сдвига ~755 и ~950 см⁻¹ наблюдается наличие C–N (внеплоскостной)/δN–H и C2–H связей соответственно. Таким образом, обнаруженные полосы могут относиться к данным типам колебаний связей.

Возрастание температуры пиролиза замещенных МОК от 500 до 700°C приводит к значительному снижению интенсивностей всех обнаруженных рамановских полос. Исчезновение полос оксидов определяется восстановлением кобальта продуктами пиролиза органической части МОК-С (CO, H₂). Существенное снижение интенсивности полос от имидазолатного кольца определяется перестройкой структуры органики в углерод, сопровождаемой интенсивным дегидрированием.

Таким образом, снижение интенсивности полос от органического лиганда с увеличением температуры пиролиза указывает на существенную перестройку молекулярной структуры органической части МОК и превращение ее в углерод с присутствием структурных элементов, характерных для имидазолатных колец (пятичленные кольца с частичной заменой углерода на азот). Металлы в восстановленном виде и в виде оксидов связаны, по-видимому, с полученной структурой либо связями Me–O–C, либо координируются вблизи азота. Снижение же интенсивности полос оксида кобальта свидетельствует о восстановлении кобальта до металла. Это согласуется с результатами РФА, где показано, что кобальт восстанавливается, а марганец присутствует в виде оксидов (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты исследования образцов в диапазоне рамановского сдвига в 1000–1800 см⁻¹. Стоит отметить, что на КРС-спектрах области 1000–1800 см⁻¹, содержащие D- и G-полосы, представляют собой интегральную сумму нескольких колебательных мод. В связи с этим данные области были разложены на возможные составляющие полосы (по функции Гаусса) с использованием автоматического режима программного обеспечения OriginLab.

В результате произведенного разложения спектров был выявлен ряд полос, которые могут

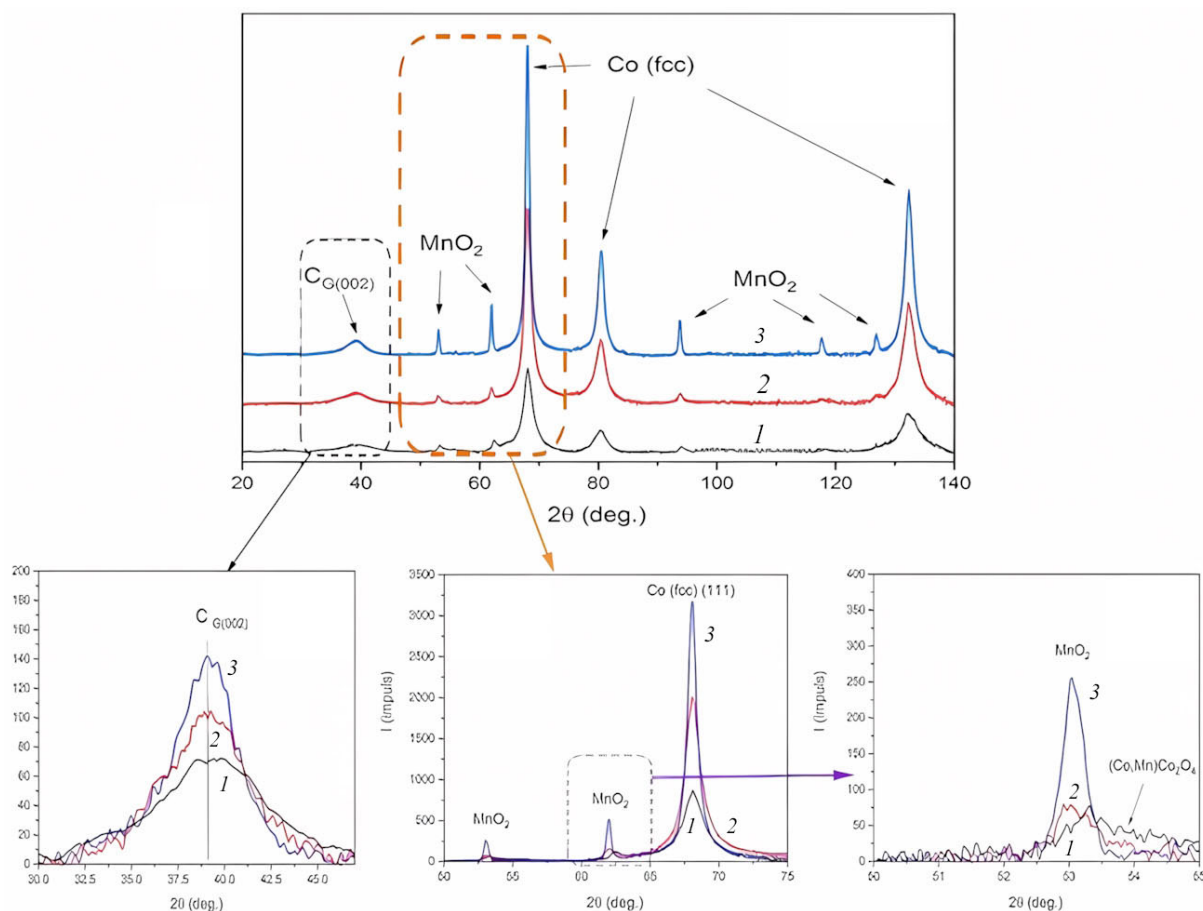


Рис. 4. Результаты РФА CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10), пиризованных при различных температурах, °C:
1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 (цвет онлайн)

Fig. 4. XRD results of CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10) pyrolyzed at different temperatures, °C:
1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 (color online)

относится к МОК [41–43]. Полосу 1 (~ 1065 – 1067 см^{-1}) можно отнести к Т-пику, характеризующему колебания sp^3 -гибридизированной C–C связи [44]. Полоса 2 (~ 1163 – 1204 см^{-1}) – широкая область, включающая в себя по меньшей мере 3 полосы, за появление которых ответственны колебания uC–N (растягивающих) связей МОФ каркаса. Полоса 3 ~ 1264 – 1280 см^{-1} вероятнее всего, связана с колебаниями деформированных связей углерода, природу которых в рамках данного исследования установить проблематично. Полоса 4 (~ 1381 – 1383 см^{-1}) – колебание $\delta\text{ CH}_3$ связи каркаса, которые присутствуют в МОК-С. Полоса 5 (~ 1429 – 1431 см^{-1}) может быть связана с колебаниями связей углерода, находящегося в специфичной координации, аналогичной фуллереноподобным модификациям [45] или нанотрубкам [46, 47]. Полоса 6 (~ 1468 – 1483 см^{-1}) присутствует в МОК, это C–H-ваг связь органического каркаса МОК. Полоса 7 (~ 1503 – 1514 см^{-1}) – uC4–C5 связь органического каркаса МОК. Полоса D’

(~ 1622 – 1657 см^{-1}) связана с появлением более высокочастотных фононов в углеродных материалах [20].

Среди выявленных полос следует обратить внимание, что полоса G_{a-c} в областях ~ 1520 – 1543 см^{-1} характеризует вклад кластеров аморфной фазы углерода с sp^3 -типом гибридизации (обычно наблюдается в гидрогенизированном углероде), ее смещение вправо указывает на изменение соотношения углеродных атомов с sp^2 - и sp^3 -типами гибридизации. При увеличении температуры пиролиза от 500 до 700 °C отношение интенсивностей $I(D)/I(G_{a-c})$ колебательных полос D и G_{a-c} практически не изменялось и составляло ~ 2.4 . В то же время наблюдалось возрастание отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ колебательных полос D и G от ~ 0.7 до ~ 0.9 . Согласно [20], это указывает на рост степени разупорядочения системы и формирования большего количества деформированных углеродных связей, соответствует пропорциональному уменьшению

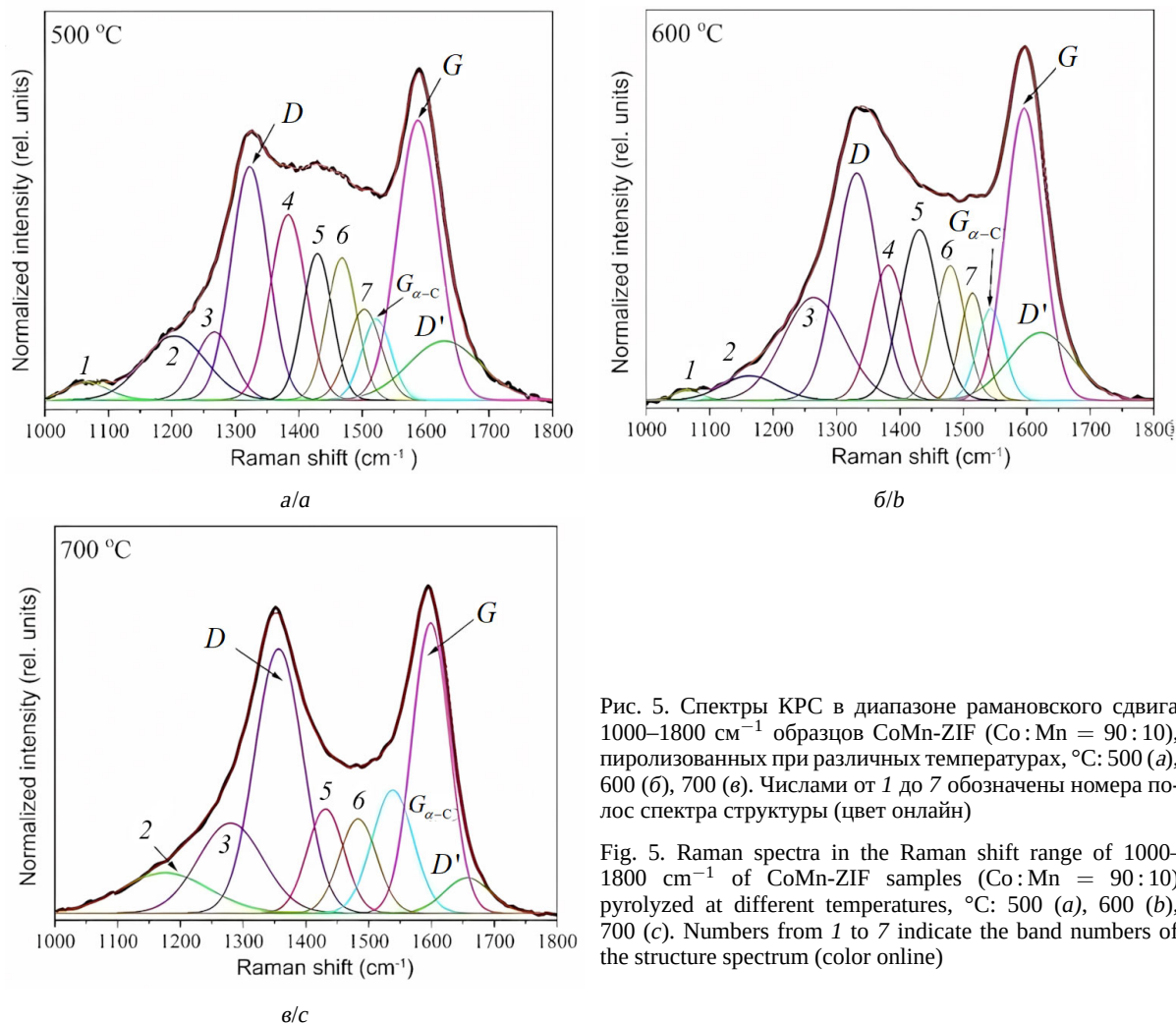


Рис. 5. Спектры КРС в диапазоне рамановского сдвига 1000–1800 cm^{-1} образцов CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10), пиролизованных при различных температурах, °C: 500 (а), 600 (б), 700 (в). Числами от 1 до 7 обозначены номера полос спектра структуры (цвет онлайн)

Fig. 5. Raman spectra in the Raman shift range of 1000–1800 cm^{-1} of CoMn-ZIF samples (Co : Mn = 90 : 10) pyrolyzed at different temperatures, °C: 500 (a), 600 (b), 700 (c). Numbers from 1 to 7 indicate the band numbers of the structure spectrum (color online)

среднего размера кристаллитов графитоподобного углерода. Но это противоречит динамике полосы в области 2500–3200 cm^{-1} . Кроме того, по результатам РФА наблюдается рост среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) в направлении *c* (плоскости (002)).

При анализе эволюции структурной организации углеродной матрицы с ростом температуры термообработки выявлены характерные смещения положений максимумов *D*- и *G*-полос в области высоких волновых чисел: *D*-полоса смещается от $\sim 1323 \text{ cm}^{-1}$ к $\sim 1356 \text{ cm}^{-1}$, тогда как *G*-полоса демонстрирует смещение от $\sim 1588 \text{ cm}^{-1}$ к $\sim 1599 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, для материалов, полученных при 500 °C, наблюдается крайне низкая интенсивность высокочастотных 2*D*-полос (область 2500–3200 cm^{-1}) по сравнению с интенсивностью *D*-линии, что указывает на высокую дефектность графитовой структуры этого образца.

Важно обратить внимание, что возрастание температуры пиролиза до 700 °C приводило к снижению интенсивностей или изменению набора колебательных полос образцов нанокompозитов. Кроме того, положение полос также изменялось. Без понимания предыстории материалов и альтернативных методов исследования сравнивать образцы между собой при таком подходе затруднительно.

Из сопоставления таких спектроскопических признаков, как возрастание величины отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$, характеризующего степень структурного беспорядка, и прогрессирующее ослабление или полное исчезновение колебательных мод, свойственных координационному каркасу МОК, можно заключить, что увеличение температуры пиролиза инициирует углубленную карбонизацию органической составляющей. Как уже отмечалось, Туинстра и Кёниг установили обратную зависимость между разме-



ром упорядоченных графитовых доменов и отношением интенсивностей D - и G -полос [20], повышение температуры пиролиза приводит к снижению среднего размера кристаллитов от 6.6 нм до 4.8 нм. В представленном варианте разложения спектра трансформация углеродной компоненты нанокмполитов подразумевает переход от упорядоченного графита к нанокристаллическому, в значительной степени разупорядоченному углероду, что плохо согласуется с данными РФА. Кроме того, динамика изменения интенсивности $2D$ -полос с увеличением температуры термообработки, согласно данным [20], соответствует динамике, отраженной на рис. 2, и указывает на рост упорядоченности графитовой структуры матрицы нанокмполитов CoMn-ZIF-T. Это указывает на неоднозначность деконволюции КР-спектров и приводит к тому, что необходимо учитывать особенности эволюции углеродной структуры от конкретных условий синтеза и природы прекурсора.

Таким образом, предложенное выше разложение спектров на произвольные полосы достаточно четко описывает полученные КР-спектры. Но такое разложение крайне плохо поддается анализу, поскольку рассматривает материал отдельно от особенностей исходной структуры прекурсора (МОК) и предположительного строения материала после термообработки. Учитывая, что пиролиз органики в инертной атмосфере при температурах выше 600°C приводит к формированию углеродных материалов, а РФА показал наличие пика (002) графита, анализ полученных материалов следует проводить так же, как и для углеродных материалов. Практически все публикации, где рассматривается пиролиз МОК со структурой ZIF-67 или ZIF-8, отмечают, что при такой обработке формируется пористый углеродный материал с наночастицами металлов и/или оксидов. Поэтому мы полагаем, что наиболее оптимальная деконволюция КР-спектров достигается при использовании подходов, рассмотренных в работе [48]. Кроме того, при разложении спектров необходимо учитывать, что полосы МОК и их продуктов пиролиза тоже могут присутствовать в области $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, так как характерная полоса $\sim 681\text{ см}^{-1}$ имеется в наличии на всех спектрах.

Второй вариант разложения спектров реализован на основе предположения, что D -пик состоит из двух компонентов с одинаковым положением максимумов в присутствии G -пика

(рис. 6). Обязательно также, что есть пик, отвечающий аморфному углероду ($G_{\text{a-c}}$), который описывает все кристаллиты менее 2 нм, в которых возможна как sp^2 - так и sp^3 -гибридизация. Кроме того, учитываются полосы, которые могут присутствовать в спектре исходного МОК без термообработки [49].

Анализ компонентов КР-спектров показал наличие ряда полос, характерных для пористого углеродного материала и присутствие полос исходного МОК. Наиболее четко полосы МОК проявляются в КР-спектре образца, пиролизованного при 500°C (полосы 1, 2, 5, 6, 8).

С ростом температуры пиролиза интенсивность данных полос сильно снижается, и при температуре 700°C они практически не проявляются. Соотношение интенсивностей характерных полос приведены на рис. 7.

С ростом температуры пиролиза МОК сильно снижается доля аморфного углерода и фрагментов структур, формирующихся при дегидрировании имидазолатных колец, в то же время соотношение интенсивностей полос D и G снижается с ростом температуры синтеза материалов. Для повышения точности определения размеров кристаллитов графита мы использовали сумму интенсивностей двух пиков, на которые была разложена D -полоса, что обеспечивает лучшее согласование с данными РФА, как это было продемонстрировано в [48, 50]. Установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700°C соотношение $I(D)/I(G)$ уменьшается от 1.27 до 1.15, и средний размер кристаллитов графита растет от 3.2 до 3.8 нм. Это коррелирует с динамикой изменений $2D$ -полос при росте температуры синтеза нанокмполитов. Таким образом, вариант 2 разложения КР-спектров МОКС является более оптимальным и корректным по сравнению с вариантом 1 (см. рис. 5).

Для анализа пиролизованных МОК КР-спектроскопия применяется достаточно часто, но при этом деконволюция не производится. В работе [51] приводятся значения для размеров кристаллитов $L_a \sim 8\text{--}10\text{ нм}$, что не совсем согласуется с дифрактограммами материалов, где соответствующий рефлекс представлен в виде гало с низкой интенсивностью. Поэтому мы считаем, что предлагаемый нами подход к анализу КР-спектров более объективен.

В источниках мы также столкнулись со значительной вариативностью КР-спектроскопических характеристик ZIF-67, обусловленную зависимостью колебательных спектров от конкретных

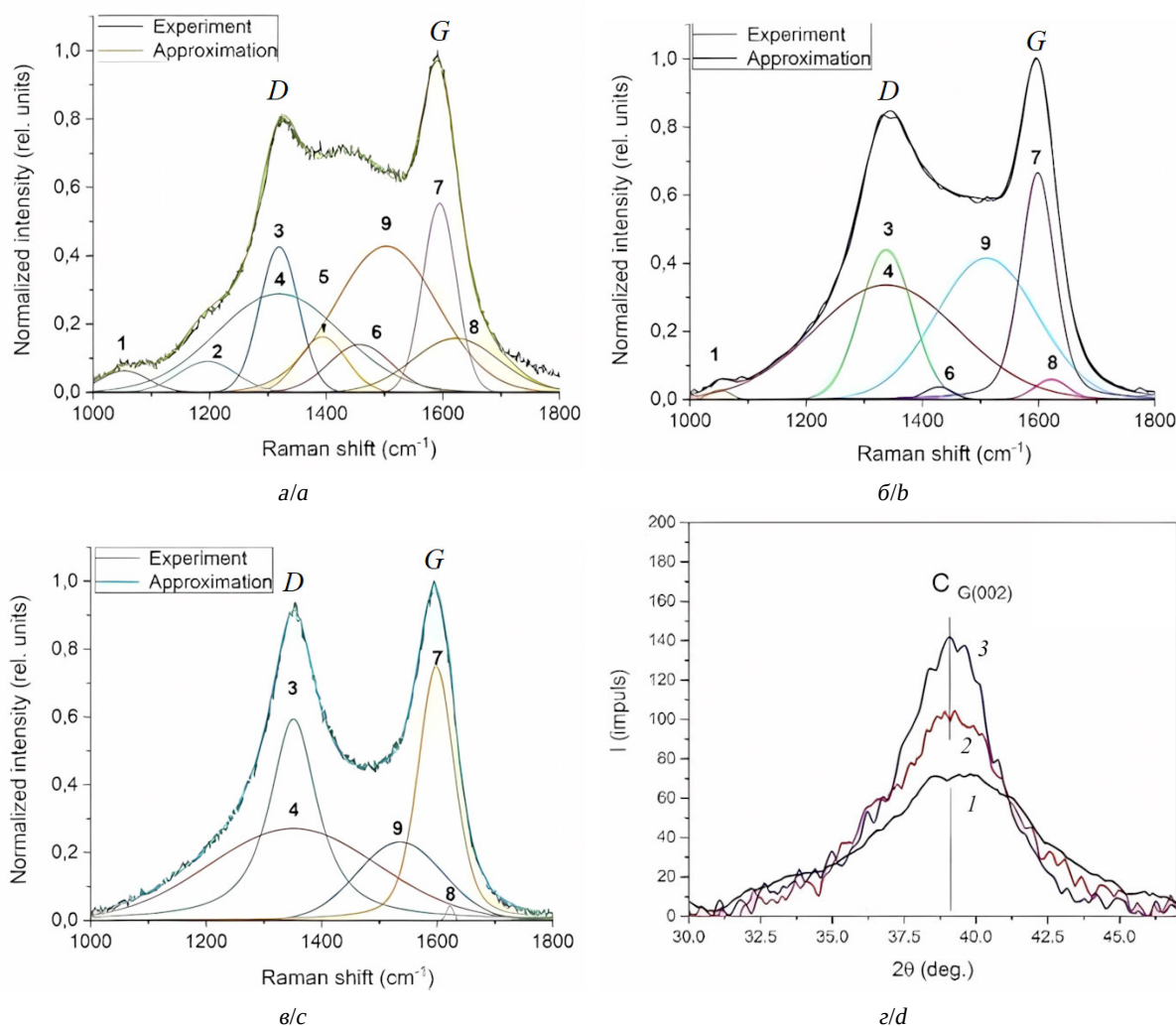


Рис. 6. Деконволюция КР спектров образцов CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10), пиролизированных при различных температурах (а–в) (вариант 2). Цифрами от 1 до 9 обозначены номера полос спектра структуры. Фрагмент дифрактограмм в области углов плоскости (002) графита (г) при различных температурах, °C: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 (цвет онлайн)

Fig. 6. Deconvolution of the Raman spectra of CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10) samples pyrolyzed at different temperatures (a–c) (variant 2). Numbers 1 through 9 indicate the band numbers of the structure spectrum. Fragment of the diffraction patterns in the region of the (002) plane angles of graphite (d) at different temperatures, °C: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 (color online)

условий синтеза металлоорганического каркаса и параметров КРС-анализа. В частности, в работе [36], посвящённой синтезу нанокомпозита ZIF-67/GO, приводится спектр КРС, который демонстрирует качественное отличие от описанных в [49] спектров, касающихся интеграции ZIF-67 с многостенными углеродными нанотрубками. Наиболее характерным различием является отсутствие интенсивной полосы при волновом числе 1622 см⁻¹ в спектре, которая, предположительно, связана либо с колебаниями C=N или C=C связей в структуре иммобилизованного ZIF-67, либо с влиянием оксида графена на колебательные характеристики каркаса.

Учитывая выявленную неоднородность литературных спектроскопических данных, для адекватной интерпретации КРС-спектров образцов пиролизированных CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10) была применена модифицированная методика разложения спектров (вариант 3), основанная на варианте 2. Опираясь на анализ КРС-спектров в диапазоне 130–1000 см⁻¹, мы предположили, что при 500°C будут проявляться полосы от углеродных структур, которые формируются из дегидрированных имидазолатных колец, а при 700°C формируется уже «обычный» дефектный графитоподобный углерод. Деконволюция проводилась с использованием программного пакета Fityk 0.9.8, позволяющего наглядно и оперативно

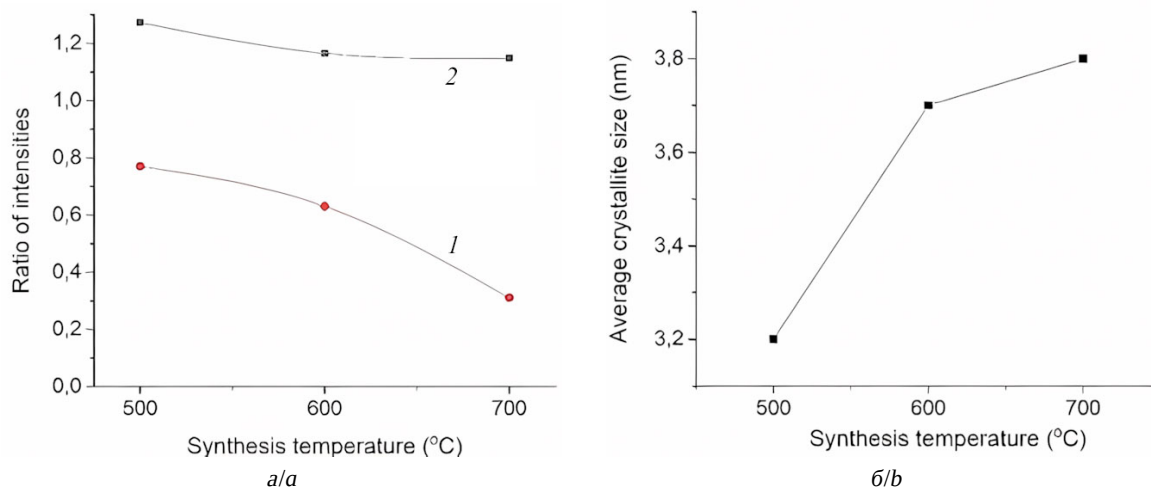


Рис. 7. Соотношение интенсивностей различных полос (а): 1 – G_{a-c} , 2 – $I(D)/I(G)$. Средний размер кристаллитов графита (б). Расчет проведен на основе варианта 2 деконволюции спектров (цвет онлайн)

Fig. 7. Ratio of intensities of different bands (a): 1 – G_{a-c} , 2 – $I(D)/I(G)$. The average size of graphite crystallites (b). The calculation was carried out on the basis of variant 2 of spectral deconvolution (color online)

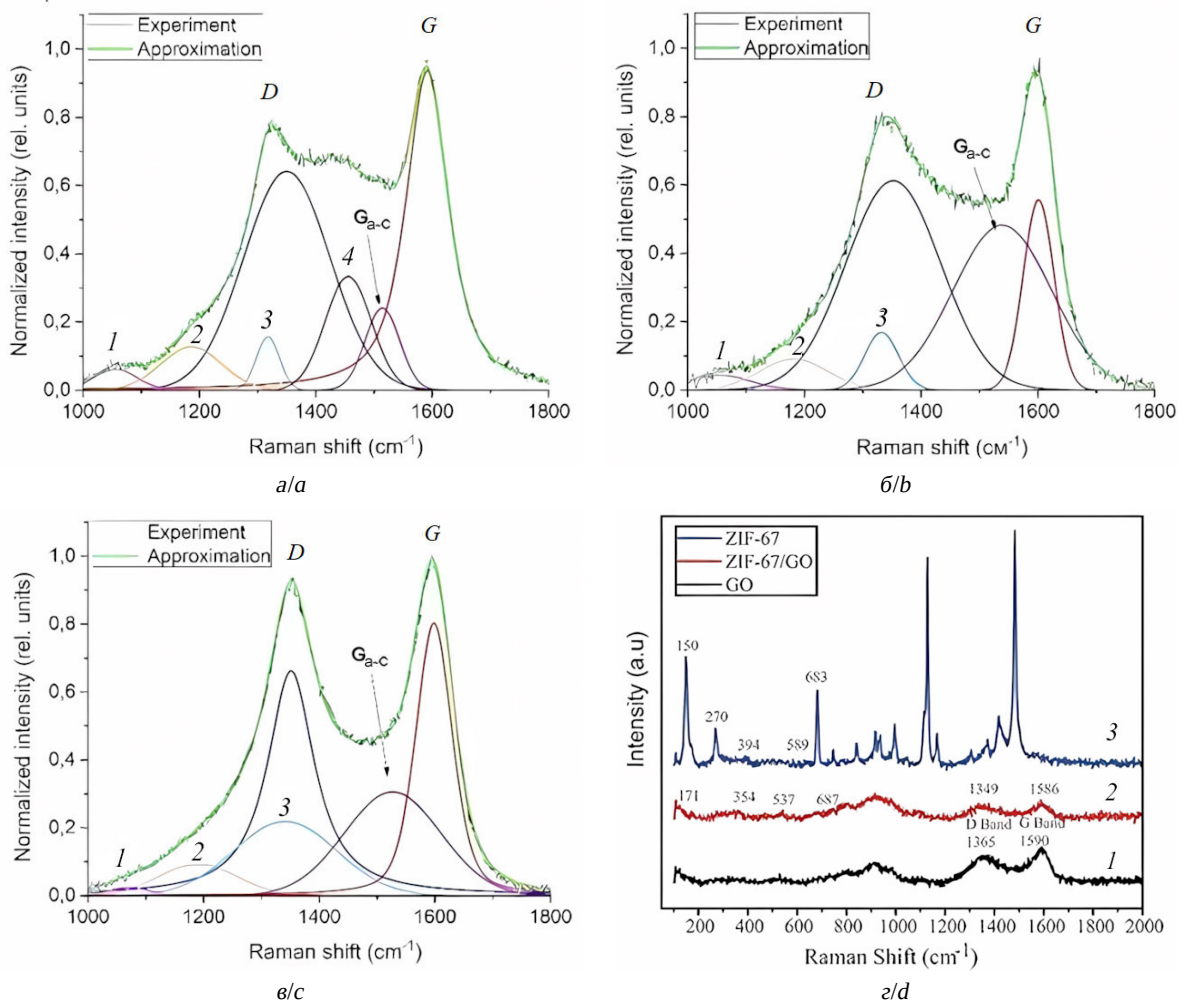


Рис. 8. Деконволюция КР спектров образцов CoMn-ZIF (Co : Mn = 90 : 10), пиролизованных при различных температурах (вариант 3), °C: 500 (а), 600 (б), 700 (в). Спектр ZIF-67 [35] (г): 1 – GO, 2 – ZIF-67/GO, 3 – ZIF-67 (цвет онлайн)

Fig. 8. Deconvolution of the Raman spectra of CoMn-ZIF samples (Co : Mn = 90 : 10) pyrolyzed at different temperatures (variant 3), °C: 500 (a), 600 (b), 700 (c). Spectrum of ZIF-67 from [35] (d): 1 – GO, 2 – ZIF-67/GO, 3 – ZIF-67 (color online)



работать со спектрами и минимизировать влияние программных особенностей различных режимов реализации деконволюции в OriginLab (рис. 8).

Деконволюция спектра образца CoMn-ZIF-500 выявила несоответствие между расчётным положением второй *D*-субполосы (полоса 3 на рис. 8, а); однако это несоответствие сопровождается появлением чётко выраженного максимума интенсивности при волновом числе $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$. Мы предполагаем, что это дефектные углеродные sp^2 -структуры, образованные из имидазолатных колец. Кроме того, это могут быть дефекты, связанные либо с присутствием азота в углеродной структуре, либо с координацией углеродных плоскостей с оксидами металлов. Последнее наиболее вероятно, так как в работе [52] отмечается, что полоса 1326 см^{-1} в МОК может быть отнесена к взаимодействию ZIF-67 и поверхности феррита. С ростом температуры термообработки МОК до 700°C эта полоса смещается к положению максимума полосы *D*. При этом растёт интенсивность и ширина полосы, что указывает на формирования «обычного» дефектного графитоподобного углерода.

Одновременно в интервале температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается исчезновение полосы 4, характерной как для C–H wag-связей в МОК, так и для углеродных структур с координацией атомов, которая встречается, например, в несимметричных фуллеренах C_{70} . Это указывает на интенсивный процесс дегидрирования органики и образование промежуточных форм между аморфным углеродом и графитоподобным. Кроме того, с ростом температуры термообработки МОК наблюдается перераспределение интенсивностей полос *D*, *G* и G_{a-c} и изменение среднего размера кристаллитов (рис. 9).

Как следует из полученных результатов, динамика изменения структурных характеристик полученных материалов отличается от варианта 2. При температуре синтеза композитов 500°C формируется три различных фазы углерода: графитоподобный углерод, аморфный углерод и дефектный углерод из имидазолатных колец, который может координироваться в фуллереноподобные структуры. С ростом температуры синтеза до 600°C эти углеродные структуры рекристаллизуются: частично – в аморфный углерод, частично – в графитоподобный. Это приводит к снижению среднего размера кристаллитов графита. При температуре синтеза 700°C аморфный углерод за счет углубления процесса карбонизации преобразуется в графитоподобный, что вызывает

рост среднего размера кристаллитов. Таким образом, опираясь на соотношения интенсивностей, можно утверждать, что изначально образуется графитоподобный «остов», а все промежуточные формы углерода сначала превращаются в аморфный, затем в нанокристаллический и, наконец, в микрокристаллический графит.

Электрохимические измерения параметров полученных материалов проводились в двухэлектродной симметричной схеме. На одинаковые токосъемники из титановой фольги наносилась спиртовая суспензия нанокompозита CoMn-ZIF-T. Масса материала на электродах была одинакова (с точностью до 10^{-5} г). Электролит – 6М КОН. Electroды разделялись сепаратором из фильтровальной бумаги. Таким образом, материал испытывался в условиях, близких к реальной эксплуатации.

Кривые циклической вольтамперометрии (CV) снимались при скорости развертки потенциала 20 мВ/с . Удельная емкость рассчитывалась из результатов испытания в гальваностатическом цикле «заряд – разряд» (GCD) по времени разряда:

$$C_{\text{уд}} = \frac{4It}{Um} = 4j_{\text{уд}} \frac{t}{U},$$

где I – ток разряда, мА; t – время разряда, с; U – потенциал, мВ; m – суммарная масса материала на двух симметричных токосъемниках, г; $j_{\text{уд}}$ – удельный ток, А/г. Результаты измерений представлены на рис. 10.

Анализ кривых CV показал, что с ростом температуры термообработки МОК проявление электрохимических процессов проявляется слабее. При этом прямоугольность петли растёт, что связано с ростом электропроводности материала и его удельной поверхностью. Для образцов, полученных при 500°C , наблюдается очень узкая часть петли, ассоциированная с накоплением заряда за счет ДЭС, что определяется относительно невысокой удельной поверхностью, доступностью пор для электролита, сложным составом и структурой углеродной матрицы нанокompозита и, как следствие, слабой электропроводностью углеродной матрицы. Как показано выше методом КР, для этого образца характерно присутствие остаточных структур от 2-MeIm, фуллереноподобных структур. С ростом температуры до 600°C формируется пористая углеродная структура матрицы с малым размером кристаллитов и высокой долей аморфного углерода. Как отмечалось выше, под аморфным углеродом можно вполне подразумевать кристаллиты с размерами менее 2 нм,

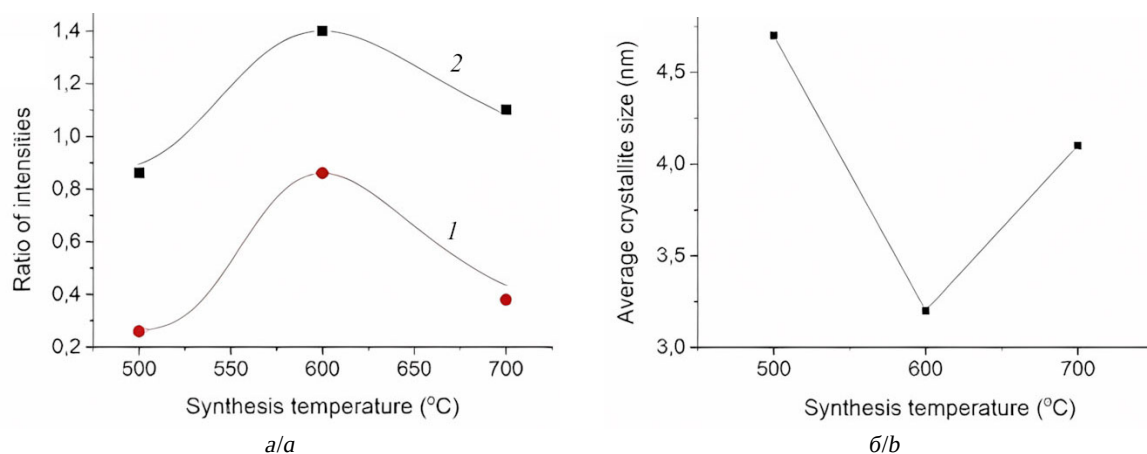


Рис. 9. Соотношение интенсивностей различных полос (а): $1 - I(G_{a-C})/I(G)$, $2 - I(D)/I(G)$. Средний размер кристаллитов графита (б). Расчет на основе варианта 3 деконволюции спектров (цвет онлайн)

Fig. 9. Intensity ratio of different bands (a): $1 - I(G_{a-C})/I(G)$, $2 - I(D)/I(G)$. Average size of graphite crystallites (b). Calculation based on variant 3 of spectral deconvolution (color online)

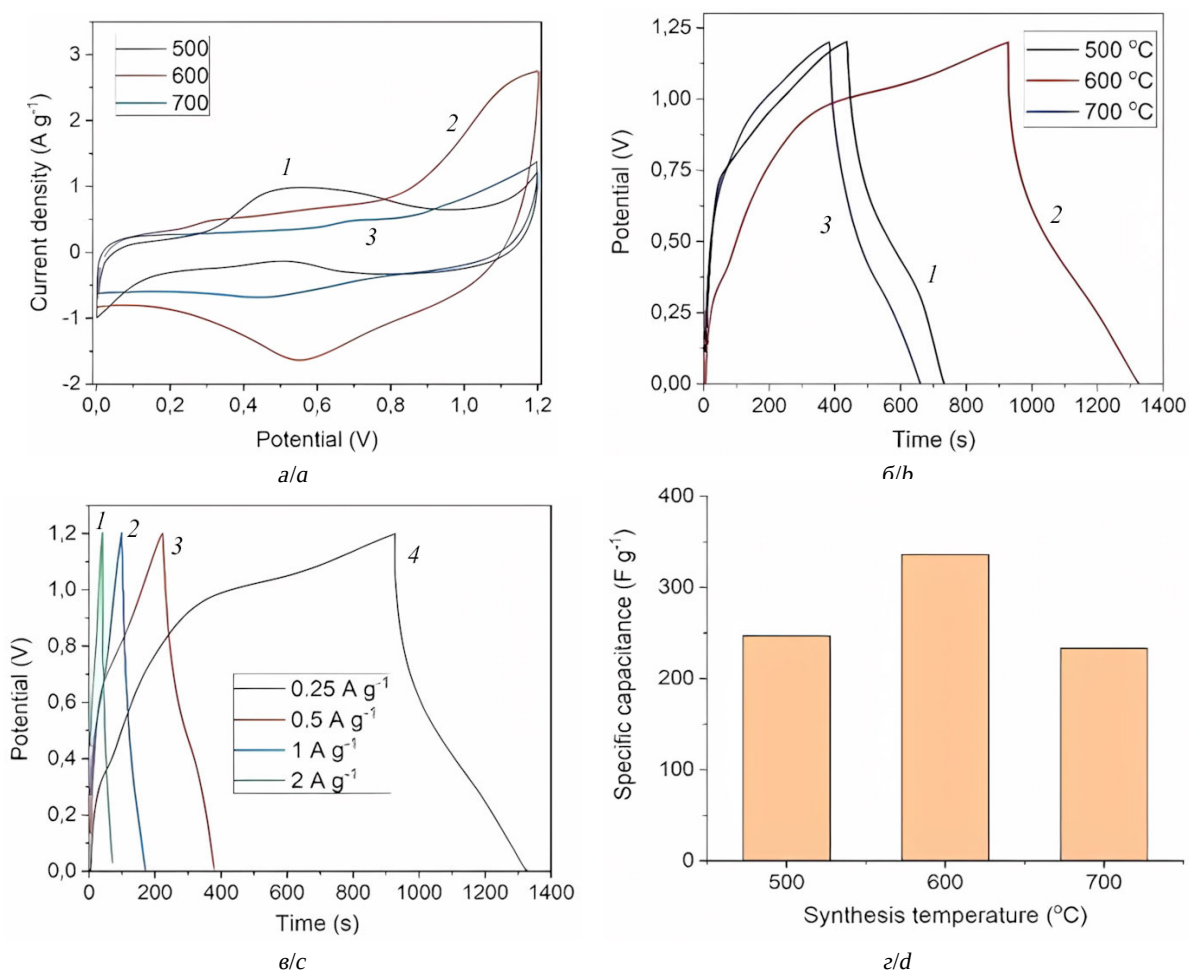


Рис. 10. Электрохимические характеристики материалов: а – кривые циклической вольтамперометрии (CV): 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 °C; б – кривые гальваностатического заряда-разряда (GCD) при плотности тока $0.25 A g^{-1}$: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 °C; в – кривые гальваностатического заряда-разряда (GCD) CoMn-ZIF-600 при различных плотностях тока: 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0.5, 4 – $0.25 A g^{-1}$; г – удельная емкость материалов при температурах 500, 600 и 700 °C

Fig. 10. Electrochemical characteristics of materials: а – cyclic voltammetry (CV) curves: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 °C; б – galvanostatic charge-discharge (GCD) curves at a current density of $0.25 A g^{-1}$: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700 °C; в – galvanostatic charge-discharge (GCD) curves of CoMn-ZIF-600 at different current densities: 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0.5, 4 – $0.25 A g^{-1}$; г – specific capacity of materials at temperatures of 500, 600 and 700 °C



что обеспечивает высокую дефектность. Недостаточная температура для карбонизации определяет долю sp^3 -связей в них. Размер наночастиц кобальта и оксидов марганца меньше, чем для образца, полученного при 700°C, что помимо двойнослойного заряжения обеспечивает высокую электрохимическую активность материала и, соответственно, высокую pseudocapacity. В образце, полученном при 700°C, за счет, по-видимому, роста размеров частиц и рекристаллизации углерода наночастицы Co частично могут покрываться графитовой оболочкой, что препятствует доступу электролита к металлу и снижает электрохимический отклик. Кроме того, рекристаллизация углеродной основы материала приводит к снижению удельной поверхности за счет зарастания пор. Поэтому происходит снижение ДЭС-емкости.

Таким образом, анализ взаимосвязи удельной емкости и температуры термообработки показал, что в зависимости от температуры ИК-пиролиза меняется вклад ДЭС и pseudocapacity механизма накопления заряда. Для материалов, полученных при 500°C, характерно присутствие не до конца карбонизированной органики, т. е. некой переходной формы аморфного углерода. Такой углерод обладает меньшим размером пор, так как аморфная компонента эти поры закрывает. Это препятствует доступу ионов электролита к активным металлическим центрам. Кроме того, высокая доля аморфного углерода и не до конца карбонизированной органики негативно сказывается на проводимости композитов, что приводит к неэффективному переносу заряда с металлов на углерод и токосъемники. Растет внутренне сопротивление двухэлектродной сборки, растут потери за счет затрат части заряда на нагрев. С ростом температуры синтеза кристалличность и проводимость углеродной матрицы возрастает, но также растет размер металлосодержащих наночастиц, что снижает долю поверхностных атомов, активно взаимодействующих с ионами электролита, и ведет к снижению фарадеевской pseudocapacity. На данный процесс может также влиять формирование углеродных оболочек на крупных наночастицах кобальта, в результате чего данный металл выбывает из прямого взаимодействия с электролитом, что также приводит к снижению удельной емкости материалов. Структурно-морфологическая организация нанокompозитов, полученных при 600°C, обеспечивает оптимальный баланс между максимизацией активной поверхности для электрохимического накопления заряда

и облегчением ионного транспорта электролита через поровые каналы, что объясняет экспериментально достигнутую максимальную удельную емкость ~ 336 Ф/г. Этот результат достигается за счет развитой иерархической пористости синтезированных Mn-замещенных материалов и высокой доступности металлосодержащих активных центров, что способствует синергетическому взаимодействию двойнослойной емкости высокопористой углеродной матрицы и pseudocapacity наночастиц металлов и оксидов, расположенных на внутренней поверхности пор или вблизи них.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что термообработка Mn-замещенных МОК с цеолитоподобной структурой ZIF-67 приводит к формированию нанокompозитов. Органическая часть МОК в процессе термообработки в интервале температур 500–700°C карбонизируется, причем степень карбонизации растет с ростом температуры синтеза. Как показал КР-анализ, в материалах, полученных при 500 и 600°C могут сохраняться частично оксиды кобальта, а с ростом температуры до 700°C происходит полное восстановление Co. Предложены два варианта деконволюции КР-спектров в области волновых чисел 1000–1800 cm^{-1} , характерной для углеродных материалов, показавшие корреляцию результатов между КРС-анализом, рентгенофазовым анализом и СЭМ. Анализ структурных преобразований органической компоненты МОК показал, что имидазолатные линкеры преобразуется сначала в смешанный углеродный материал, включающий как графитоподобный углерод, так и сложные структуры, образованные из имидазолатных лигандов, наподобие фуллеренов, т. е. пентагональные элементы, включающие C и N-атомы, связанные с гексагональными. Кроме того, в образцах нанокompозитов, полученных при 500°C, присутствуют «осколки» от органического каркаса МОК. Это также прослеживается по полосе 681 cm^{-1} , которая характерна для колебаний имидазолатного кольца металлоорганического каркаса (Imidazole ring puckering ZIF-67).

На основе анализа КР-спектров с деконволюцией по варианту 2 установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700°C соотношение $I(D)/I(G)$ уменьшается от 1.27 до 1.15, и средний размер кристаллитов графита растет от 3.2 до 3.8 нм. Одновременно происходит снижение доли аморфного углерода, что вполне



согласуется с результатами РФА и изменениями морфологии частиц композита.

При третьем подходе к деконволюции КР-спектров выявлено, что динамика изменения несколько отличается. При температуре термообработки CoMn-ZIF при 600°C наблюдается максимальное содержание аморфного углерода и минимальный средний размер кристаллитов графитоподобного углерода, что, по-видимому, связано с превращением имидазольных пентагональных звеньев в гексагональные с выстраиванием дефектного углерода в кристаллиты очень малого размера (менее 2 нм).

Анализ функциональных свойств полученных нанокompозитов показал, что наиболее оптимальная температура термообработки – 600°C. Измерение удельной электрохимической емкости показали, что в симметричной конфигурации двухэлектродной ячейки в 6М КОН-электролите может быть достигнута максимальная удельная ёмкость 336 Ф/г. Рост температуры термообработки приводит, по-видимому, к капсуляции частиц Co в углеродных оболочках, что снижает псевдоемкость полученных материалов. При 500°C структура углерода обладает пониженной электропроводностью и дефектностью, что приводит к росту потерь и потере удельной емкости. В результате CoMn-ZIF-600 демонстрирует наибольшую емкость, что обусловлено синергией высокопористой углеродной матрицы, обеспечивающей двойнослойное накопление заряда, и псевдоёмкости, реализованной за счет окислительно-восстановительных процессов на наночастицах переходных металлов/оксидов. Результаты демонстрируют перспективность ZIF-67-производных как высокоэффективных электродных материалов для устройств накопления энергии.

Список литературы / References

1. Huang Y., Chen Y., Xu M., Ly A., Gili A., Murphy E., Tristan A., Liu Y., De Andrade V., Segre C., Deriy A., Carlo F., Kunz M., Gurlo A., Pan X., Atanassov P., Zenyuk I. Catalysts by pyrolysis: Transforming metal-organic frameworks (MOFs) precursors into metal-nitrogen-carbon (MNC) materials. *Mater. Today*, 2023, vol. 69, pp. 66–78. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.08.007>
2. Bhattacharyya S., Dasa S., Kumar T. MOF derived carbon-based nanocomposite materials as efficient electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen and hydrogen evolution reactions. *RSC Adv.*, 2018, vol. 8, iss. 47, pp. 26728–26754. <https://doi.org/10.1039/C8RA05102J>
3. Xie M., Wang J., Du X-L., Gao N., Liu T., Li Z., Xiao G., Lib T., Wang J.-Q. Metal-organic framework derived single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *RSC Adv.*, 2022, vol. 12, iss. 50, pp. 32518–32525. <https://doi.org/10.1039/D2RA06302F>
4. Baghban A., Nejadian H. E., Habibzadeh S., Ashtiani F. Z. Hydrogenation of pyrolysis gasoline by novel Ni-doped MOF derived catalysts from ZIF-8 and ZIF-67. *Sci. Rep.*, 2022, vol. 12, no. 1, art. 19428. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24071-2>
5. Khamis A., Mahmoud A., Abo A. O. N., Shaban S. A., Youssef N. A. Activation of peroxydisulfate with ZIF-67-derived Co/N-doped porous carbon nanocubes for the degradation of Congo red dye. *Sci. Rep.*, 2024, vol. 14, no. 1, art. 12313. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-62029-8>
6. Sun Y., Shi F., Wang B., Shi N., Ding Z., Xie L., Jiang J., Han M. Large-scale synthesis of hierarchical porous MOF particles via a gelation process for high areal capacitance supercapacitors. *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, iss. 10, art. 1691. <https://doi.org/10.3390/nano13101691>
7. Wu Y., Wang Y., Xiao Z., Li M., Ding Y., Qi M.-L. Electrocatalytic oxygen reduction by a Co/Co₃O₄@ N-doped carbon composite material derived from the pyrolysis of ZIF-67/poplar flowers. *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, iss. 5, pp. 2693–2700. <https://doi.org/10.1039/d0ra09615f>
8. Gao Y., Han Z., Hong S., Wu T., Li X., Qiu J., Sun Z. ZIF-67-derived cobalt/nitrogen-doped carbon composites for efficient electrocatalytic N₂ reduction. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, vol. 2, no. 8, pp. 6071–6077. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01135>
9. Wang C. Y., Chou C. M., Tseng P. S., Tsao C. S. Pore morphology and topology of zeolite imidazolate framework ZIF-67 revealed by small-angle X-ray scattering. *J.Chin.Chem.Soc.*, 2021, vol. 68, iss. 3, pp. 500–506. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000561>
10. Jin H., Lin D., Zhou L., Zha G., Wu H., Li S., Jiang M., Huang P., Xie H. *In situ* construction of MOF derived CoNC anchored on N-doped carbon xerogel sphere as efficient bifunctional ORR/OER electrocatalyst for Zn-air batteries. *Sci. Rep.*, 2025, vol. 15, no. 1, art. 3480. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-87952-2>
11. Gao H., Wang Y., Li W., Zhou S., Song S., Tian X., Yuan Y., Zhou Y., Zang J. One-step carbonization of ZIF-8 in Mn-containing ambience to prepare Mn, N co-doped porous carbon as efficient oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, iss. 74, pp. 36742–36752. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.220>
12. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A. M., Grecus V. V. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Digest J. Nanomaterials and Biostructures*, 2016, vol. 11, no. 2, pp. 435–442.
13. Chen N., Xiao T. H., Luo Z., Kitahama Y., Hiramatsu K., Kishimoto N., Itoh T., Cheng Z., Goda K. Porous carbon nanowire array for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, no. 1, art. 4772. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18590-7>
14. Mofokeng T. P., Ipadeola A. K., Tetana Z. N., Ozoe-menana K. I. Defect-engineered nanostructured Ni/MOF-derived carbons for an efficient aqueous battery-type energy storage device. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, iss. 32, pp. 20461–20472. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02563>



15. Ezhumalai K., Chadambarakumar K. N., Purushothaman R., Jayasri R. Vibrational properties of cobalt oxide nanoparticle by co-precipitation method. *Scholar: National School of Leadership*, 2019, vol. 8, no. 2, pp. 1–20. Available at: https://jconsortium.com/pdf-publications/nsl-scholar/vol8issue2_0-2019/22.pdf (accessed May 20, 2026).
16. Ravina S., Dalela S., Kumar S., Choudhar B. L., Alma P. A. Structural, optical and Raman studies of Co_3O_4 nano-particles. *Mater. Today: Proc.*, 2023, vol. 79, pt. 2, pp. 165–168. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.513>
17. Li Y., Qiu W., Qin F., Fang H., Hadjiev V. G., Litvinov D., Bao J. Identification of cobalt oxides with Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, no. 8, pp. 4511–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11185>
18. Lim J. W., Lee H. R., Lee S. Y., Kim S. H., Park J. H. A MOF-derived pyrrolic N-stabilized Ni single atom catalyst for selective electrochemical reduction of CO_2 to CO at high current density. *J. Mater. Chem. A*, 2024, vol. 12, no. 18, pp. 11090–11100. <https://doi.org/10.1039/D3TA06399B>
19. Yuan R., Liu S., Wang Y., Li Z., Chen X. Raman spectroscopy analysis of disordered and amorphous carbon materials: A review of empirical correlations. *Carbon*, 2025, vol. 238, art. 120214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.120214>
20. Ferrari A., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, pp. 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
21. Chen Z., Jiang X., Boyjoo Y., Zhang Lan., Li W., Zhao Lin, Liu Y., Zhang Y., Liu J., Li X. Nanoporous carbon Materials Derived from Biomass Precursors: Sustainable Materials for Energy Conversion and Storage. *Electrochem. Energy Rev.*, 2024, vol. 7, iss. 1, art. 26. <https://doi.org/10.1007/s41918-024-00223-y>
22. Luo H., Lari I., Kim H., Hérou S., Tanase L. S., Lazarov V. K., Titirici M. M. Structural evolution of carbon dots during low temperature pyrolysis. *Nanoscale*, 2022, vol. 14, iss. 3, pp. 910–918. <https://doi.org/10.1039/D1NR07015K>
23. Maslova O. A., Ammar M. R., Guimbretière G., Rouzaud G. N., Simon P. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, art. 134205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.134205>
24. Lin B., Wang A., Guo Y., Ding Y., Guo Y., Wang L., Zhan W., Gao F. Ambient temperature NO adsorber derived from pyrolysis of Co-MOF (ZIF-67). *ACS Omega*, 2019, vol. 4, iss. 5, pp. 9542–9551. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00763>
25. Fan X., Wu P., Qu C., Shi Z., Wang R., Sun Y., You T., Gao Y., Yin P. *In situ* monitoring PMCR reaction on Cu/N/C nanosheets substrates through valence regulation and element doping strategy. *Surf. Interfaces*, 2025, vol. 60, art. 106041. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106041>
26. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Zaporotskova I. V., Sleptsov V. V., Zorin A. V., Popkova A. V., Nikitenko N. I., Vasilev A. A., Silaev I. V. Electrochemical properties of CoMn/C based on zeolite-like metal-organic frameworks. *Mod. Electron. Mater.*, 2025, vol. 11, no. 3, pp. 163–174. <https://doi.org/10.3897/j.moem.11.3.163093>
27. Zaman N., Iqbal N., Noor T. Comparative study of Mn-ZIF-67 derived carbon (Mn-Co/C) and its rGO-based composites for the methanol oxidation. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, vol. 10, no. 5, art. 108351. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108351>
28. Ma F., Jin S., Li Y., Feng Y., Tong Y., Ye B.-C. Pyrolysis-derived materials of Mn-doped ZIF-67 for the electrochemical detection of o-nitrophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 904, no. 3, art. 115932. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115932>
29. Simionescu O. G., Popa R. C., Avram A., Dinescu G. Thin films of nanocrystalline graphene/graphite: An overview of synthesis and applications. *Plasma Processes Polym.*, 2020, vol. 17, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900246>
30. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotech.*, 2013, vol. 8, pp. 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
31. Sze S. K., Siddique N., Sloan J. J., Escibano R. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols. *Atmos. Environ.*, 2001, vol. 35, iss. 3, pp. 561–568. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00325-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00325-3)
32. Deng X., Li J., Zhu S., He F., He C., Liu E., Shi C., Li Q., Zhao N. Metal-organic frameworks-derived honeycomb-like Co_3O_4 /three-dimensional graphene networks/Ni foam hybrid as a binder-free electrode for supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 693, pp. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.096>
33. Kong W., Li J., Chen Y., Ren Y., Guo Y., Niu S., Yang Y. ZIF-67-derived hollow nanocages with layered double oxides shell as high-efficiency catalysts for CO oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 437, pp. 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.158>
34. Khalid M., Honorato A. M. B., Ticianelli E. A., Varela H. Uniformly self-decorated Co_3O_4 nanoparticles on N, S co-doped carbon layers derived from a camphor sulfonic acid and metal-organic framework hybrid as an oxygen evolution electrocatalyst. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 12106–12114. <https://doi.org/10.1039/c8ta02926a>
35. Ying Y., Browne M. P., Pumera M. Metal-organic-frameworks on 3D-printed electrodes: In situ electrochemical transformation towards the oxygen evolution reaction. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, vol. 4, iss. 7, pp. 3732–3738. <https://doi.org/10.1039/d0se00503g>
36. Ghafoor M., Khan Z. U., Nawaz M. H., Akhtar N., Rahim A., Riaz S. In-situ synthesized ZIF-67 graphene oxide (ZIF-67/GO) nanocomposite for efficient individual and simultaneous detection of heavy metal ions. *Environ. Monit. Assess.*, 2023, vol. 195, no. 3, art. 423. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10966-8>
37. Gong C., Li W., Lei Y., He X., Chen H., Du X., Fang W., Wang D., Zhao L. Interfacial engineering of ZIF-67 derived CoSe/Co(OH)₂ catalysts for efficient overall water splitting. *Compos. B: Eng.*, 2022, vol. 236, iss. 32,



- art. 109823. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109823>
38. Sadiq S., Khan I., Humayun M., Wu P., Khan Ab., Khan S., Khan Af., Khan S., Alanazi A. F., Bououdina M. Synthesis of metal-organic framework-based ZIF-8@ZIF-67 nanocomposites for antibiotic decomposition and antibacterial activities. *ACS Omega*, 2023, vol. 8, iss. 51, pp. 49244–49258. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07606>
39. Yuan W., Jiao K., Yuan H., Sun H., Lim E. G., Mitrovic I., Duan S., Cong S., Yong R., Li F., Song P. Metal-organic frameworks/heterojunction structures for surface-enhanced Raman scattering with enhanced sensitivity and tailorability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, vol. 16, iss. 20, pp. 26374–26385. <https://doi.org/10.1021/acsaami.4c01588>
40. Kolmykov O., Commenge J. M., Alem H., Girot E., Mozet K., Medjahdi G., Schneider R. Microfluidic reactors for the size-controlled synthesis of ZIF-8 crystals in aqueous phase. *Mater. Des.*, 2017, vol. 122, pp. 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.002>
41. Kumari G., Jayaramulu K., Maji T. K., Narayana C. Temperature induced structural transformations and gas adsorption in the zeolitic imidazolate framework ZIF-8: A Raman study. *J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 117, pp. 11006–11012. <https://doi.org/10.1021/jp407792a>
42. Gupta S., Ravikant C., Kaur A. Novel flexible chemiresistive ammonia sensors based on rGO/ZIF-8 composites deposited on conductive graphite sheets. *Diamond Relat. Mater.*, 2024, vol. 148, art. 111473. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111473>
43. He Y., Wang W. ZIF-8 and three-dimensional graphene network assisted DSSCs with high performances. *J. Solid State Chem.*, 2021, vol. 296, art. 121992. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121992>
44. Thapliyal V., Alabdulkarim M. E., Whelan D. R., Mainali B., Maxwell J. L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond Relat. Mater.*, 2022, vol. 127, art. 109180. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>
45. Kuzmany H., Pfeiffer R., Hulman M., Kramberger C. Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites. *Philos. Trans. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, vol. 362, iss. 1824, pp. 2375–2406. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1446>
46. Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszyńska M., Bachmatiuk A., Kaleńczuk R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Mater. Sci. – Poland*, 2008, vol. 26, no. 2, pp. 433–441.
47. Zhang X. F., Cui X., Liu Q., Zhang F. Photoinduced multi-electron transfer in the Dn-A system consisting of multi-phthalocyanines linked to one carbon nanotube. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, pp. 3566–3572. <https://doi.org/10.1039/b819521h>
48. Efimov M. N., Muratov D. G., Klyuev A. L., Zhilyaeva N. A., Ozkan S. Z., Karpacheva G. P. Ultrasonic treatment duration: A nuanced parameter in synthesis affecting structural properties and ORR performance of KOH-activated carbon. *Diamond Relat. Mater.*, 2024, vol. 142, art. 110804. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110804>
49. Nataraj N., Chen T.-W., Chen S. M., Tseng T.-W., Bian Y., Sun T.-T., Jiang J. Metal-organic framework (ZIF-67) interwoven multiwalled carbon nanotubes as a sensing platform for rapid administration of serotonin. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 2021, vol. 129, pp. 299–310. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.09.034>
50. Efimov M. N., Muratov D. G., Zhilyaeva N. A., Vasilev A. A., Legkov S. A., Karpacheva G. P. Effect of pretreatment temperature and atmosphere on the structure and adsorption properties of KOH-activated porous carbon for methylene blue removal. *Inorganic Chem. Commun.*, 2025, vol. 172, art. 113689. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113689>
51. Wang R., Jin D., Zhang Y., Wang S., Lang J., Yan X., Zhang L. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, art. 292. <https://doi.org/10.1039/C6TA09143A>
52. Wang L., Guan Y., Qiu X., Zhu H., Pan S., Yu M., Zhang Q. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite@metal-organic framework. *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 326, pp. 945–955. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.006>

Поступила в редакцию 21.05.2026; одобрена после рецензирования 24.06.2026; принята к публикации 03.07.2026; опубликована 30.09.2026

The article was submitted 21.05.2026; approved after reviewing 24.06.2026; accepted for publication 03.07.2026; published 30.09.2026