

УДК 544.653.3

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ МАРГАНЦА – ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2023 г. В. К. Кочергин<sup>а</sup>, \*, Р. А. Манжос<sup>а</sup>, А. Г. Кривенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: kocherginvk@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 06.10.2022 г.

Методом плазмоэлектрохимического расщепления графита в одностадийном процессе синтезирован наноккомпозит, представляющий собой малослойные графеновые структуры, поверхность которых декорирована наночастицами оксидов марганца. Установлено, что данный материал обладает высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода благодаря присутствию марганца в степенях окисления +2 и +3, а также карбонильных (хинонных) функциональных групп на поверхности графеновых структур.

**Ключевые слова:** электролизная плазма, малослойные графеновые структуры, реакция восстановления кислорода, оксиды марганца, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0424857023040096, EDN: AOHMCL

### ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления кислорода (РВК) является ключевым процессом в системах преобразования и хранения энергии, таких как топливные элементы (ТЭ) и металл-воздушные аккумуляторы [1–4]. В настоящее время реальное применение в качестве катализаторов РВК в катодах ТЭ находят мелкодисперсные металлы платиновой группы, нанесенные на поверхность углеродных носителей различной морфологии, благодаря высокой электрокаталитической активности [5, 6]. Несмотря на все преимущества, такие катализаторы имеют и ряд существенных недостатков: высокие производственные затраты, постепенное истощение запасов платины, деградация характеристик и относительно медленная кинетика реакции восстановления кислорода [3, 7]. Так, константа скорости РВК примерно на пять порядков ниже, чем константа скорости реакции окисления водорода. Это требует гораздо более высокого содержания Pt в катодах ТЭ, чем в анодах, что делает актуальной задачей поиск более активных и долговечных бесплатиновых электрокатализаторов РВК [8]. Поэтому поиск и создание не содержащих благородных металлов, экономически приемлемых, высокоэффективных и стабильных катализаторов РВК является

целью огромного количества исследований и успешное решение этой задачи во многом определит будущее ТЭ.

В качестве одного из основных подходов к решению проблемы создания бесплатиновых катализаторов рассматривается использование оксидов переходных металлов, так как они наряду с высокой каталитической активностью обладают такими преимуществами, как низкая стоимость, нетоксичность и практически неисчерпаемые природные запасы [9–11]. В этом плане одними из наиболее часто исследуемых соединений являются оксиды марганца, которые могут кристаллизоваться в виде  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO_2$  и др. [12]. Степень окисления и расположение ионов марганца в элементарной ячейке определяют структурные, электрические и магнитные свойства материалов. Наибольшее применение в составе катализаторов РВК находит  $Mn_3O_4$  [10]. Помимо катализа РВК, благодаря полиморфизму и смешанной валентности марганца,  $Mn_3O_4$  является основным компонентом катализаторов окисления метана и монооксида углерода [13],  $NO_x$  и летучих органических соединений [14].

Известно, что оксиды марганца, в частности  $Mn_3O_4$ , обладают низкой электронной проводимостью, поэтому их, как правило, тем или иным

способом наносят на поверхность различных наночастиц углерода, обладающих высокой электропроводностью. В качестве таких углеродных материалов рассматривают малослойные графеновые структуры (МГС), специальные виды сажи, различные варианты нанотрубок, нановолокон, фуллеренов и т.д. Использование этих наноматериалов обусловлено их уникальными характеристиками: большой величиной удельной поверхности, высокой электро- и теплопроводностью, прочностью и зачастую химической и электрохимической инертностью. По мнению большинства исследователей, наноконструкции на основе углеродных наночастиц с оксидами марганца имеют реальные перспективы для использования в катодах ТЭ в качестве катализаторов РВК.

На сегодняшний день предложено много способов получения подобных материалов, однако практически все включают несколько кардинально различающихся технологических стадий. Как правило, на первом этапе для синтеза  $Mn_3O_4$  применяют высокотемпературные или гидротермальные методы. Оксиды, гидроксиды, карбонаты, нитраты и сульфаты марганца могут служить прекурсорами для получения  $Mn_3O_4$  при температуре около  $1000^\circ C$  [15]. На втором этапе полученные наночастицы объединяют с проводящим материалом и наиболее распространенными способами для этого являются термическая обработка в среде подходящего органического или неорганического растворителя. Если в случае углеродного субстрата используют графен, то его предварительно получают путем восстановления оксида графена, который в свою очередь получают по методу Хаммерса [16]. Все это говорит о том, что на сегодняшний день нет простого и экологически приемлемого одностадийного синтеза таких наноконструкций. Хотя высокая каталитическая активность в РВК наноконструкций углеродных структур с оксидами марганца не вызывает сомнения, упоминаний о существовании одностадийного метода получения таких катализаторов в настоящее время в литературе обнаружить не удалось. В связи с этим, использование электрохимического подхода может стать прорывом в области получения высокоэффективных, стабильных и, не в последнюю очередь, обладающих низкой стоимостью электродных материалов для ТЭ. Электрохимический подход является привлекательным для исследователей с точки зрения разнообразия условий и режимов синтеза углеродных наноструктур: использование широкого спектра всевозможных электролитов, электродов различной геометрической формы и морфологии, широкого диапазона температур, а также многочисленные варианты наложения потенциала, включающие использование моно- или биполярных схем его подключения. Все это нередко позволяет эффективно синтезировать МГС с за-

данными характеристиками в рамках одностадийного только электрохимического процесса. При подаче на электрод напряжения более 15 В может возникнуть электрический разряд, порождающий образование плазменного состояния вещества на и вблизи границы раздела фаз. Взаимодействие плазмы и жидкости представляет собой очень сложную междисциплинарную область исследований, которая включает как физику плазмы, так и гидродинамику, тепломассоперенос, фотохимию, химию радикалов и стабильных веществ. Принято считать, что в электрохимических приложениях исследователи имеют дело с неравновесной плазмой, в которой температура электронов может достигать  $100\,000\text{ K}$ , а температура газа может поддерживаться на уровне комнатной. Такой вид плазмы широко используется во многих областях промышленности [17]. Что касается экспериментальных работ по исследованию плазмы, создаваемой импульсным, высокочастотным или постоянноточковым электрическим разрядом на границе раствор/газовая среда (микроразряд), либо в объеме электролита вблизи границы с электродом (так называемая электролизная плазма), в мировой литературе имеются многочисленные публикации по рассмотрению различных аспектов ее возможного использования в промышленных технологиях: в водоподготовке и очистке промышленных стоков [18], для повышения прочностных и антикоррозионных характеристик поверхности изделий из металлов и сплавов [19], для синтеза наночастиц различной природы [20].

В настоящей работе плазмоэлектрохимическое расщепление графита при чередовании импульсов высокого напряжения различной полярности было впервые использовано для одностадийного получения наноконструкций МГС с оксидами марганца и изучена его электрокаталитическая активность в РВК.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по расщеплению графита импульсами высокого напряжения проводили в двухэлектродной стеклянной термостатируемой ячейке в водных растворах электролитов: МГС синтезировали в  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , наноконструкцию малослойных графеновых структур с оксидами марганца ( $Mn_xO_y/\text{МГС}$ ) – в  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{ M MnSO}_4$ . В качестве электродов использовали стержни промышленного графита ГР-280. Последовательность импульсов различной полярности напряжением ( $U$ ) 300 и  $-150\text{ В}$  с временем нарастания  $\sim 0.5\text{ мкс}$  и длительностью 10 мс подавалась на существенно отличающиеся по размерам графитовые электроды, погруженные в раствор электролита. При этом образование электролизной плазмы происходило при достижении высокой

плотности тока ( $>20 \text{ А/см}^2$ ) на электроде меньшего размера. При подаче импульсов напряжения различной полярности на графитовые электроды возникала чередующаяся анодно-катодная плазма с частотой повторения 4 Гц. Для предотвращения вскипания раствора, синтез проводили при охлаждении ячейки и перемешивании раствора. Более детальное описание основных физико-химических процессов, происходящих в результате образования электролизной плазмы, приведены в [19, 21]. По окончании процесса для очистки суспензии от следов электролита применяли многократное центрифугирование. На заключительном этапе полученную водную дисперсию подвергали ультразвуковому воздействию в течение 10–20 мин, после чего получали устойчивую суспензию МГС ( $\sim 1 \text{ мг/мл}$ ) или нанокompозита МГС с оксидами марганца ( $\sim 10 \text{ мг/мл}$ ).

Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Поверхностные концентрации и природу кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) наряду с характеристикой оксидов марганца проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС-спектры получали с помощью Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с использованием  $\text{MgK}\alpha$ -излучения (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало  $4 \times 10^{-8} \text{ Па}$ . Исследованная площадь составляла  $300\text{--}700 \text{ мкм}^2$ , а информационная глубина – 1–2 нм. Спектры интерпретировали с использованием литературных данных для соответствующих оксидов и углеродных материалов. Образцы для исследования методом СЭМ и РФЭС готовили путем покапельного нанесения суспензии, предварительно обработанной в ультразвуковой ванне, на кремниевую подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения, изображения темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, спектры характеристического рентгеновского излучения в сканирующем режиме и спектры характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды), оснащенного корректором сферических aberrаций DCOR+ и системой из 4 широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X. Ускоряющее напряжение источника составляло 200 кВ. Образцы для исследования методом ПЭМ готовили путем диспергирования порошка в небольшом количестве ацетона с последующим нанесением полученной суспензии на медную сетку, покрытую дырчатым углеродным

слоем Formvar. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с использованием дифрактометра Aeris (Malvern PANalytical B.V., Нидерланды) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью Perkin Elmer Pyris 1 (TA Instrument, США). Образец нагревали в атмосфере воздуха от 25 до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C/мин}$ .

Электрокаталитическую активность исследуемых образцов в РВК оценивали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 (Volta, Россия) с использованием потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил диск диаметром 3 мм из  $\text{Cu}$ , запрессованный в тефлон, вспомогательным электродом была платиновая проволока, в качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод, относительно которого приведены все величины потенциалов ( $E$ ). 7 мкл суспензии МГС (1 мг/мл) или  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{MGC}$  (4 мг/мл) с добавлением полимера Nafion в количестве 0.01 мас. %, выступающего в качестве связующего, наносили на поверхность рабочего электрода, предварительно отполированного на 1 мкм порошке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а затем высушивали при комнатной температуре в течение  $\sim 2 \text{ ч}$ . Измерения проводили в насыщенном  $\text{O}_2$  0.1 М растворе КОН со скоростью развертки потенциала  $v = 10 \text{ мВ/с}$  и частотах вращения электрода 900–6400 об./мин. Во всех случаях анализировались кривые, полученные вычитанием фоновых кривых, измеренных в продутом аргоном растворе. Число электронов  $n$ , участвующих в электродной реакции, определяли в ходе анализа вольт-амперных кривых с использованием уравнения Коутецкого–Левича [22]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad (1)$$

$$j_k = nFkc^0, \quad (2)$$

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0, \quad (3)$$

где  $j_k$  и  $j_d$  – плотности кинетического и предельного диффузионного тока соответственно,  $[j] = \text{мА/см}^2$ ;  $k$  – константа скорости РВК,  $[k] = \text{см/с}$ ;  $\omega$  – угловая скорость вращения электрода,  $[\omega] = \text{рад/с}$ ;  $F$  – число Фарадея,  $F = 96485 \text{ Кл/моль}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии кислорода в растворе 0.1 М КОН,  $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора 0.1 М КОН,  $\nu = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $c^0$  – объемная концентрация растворенного кислорода,  $c^0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ М}$  в растворе 0.1 М КОН [23, 24].

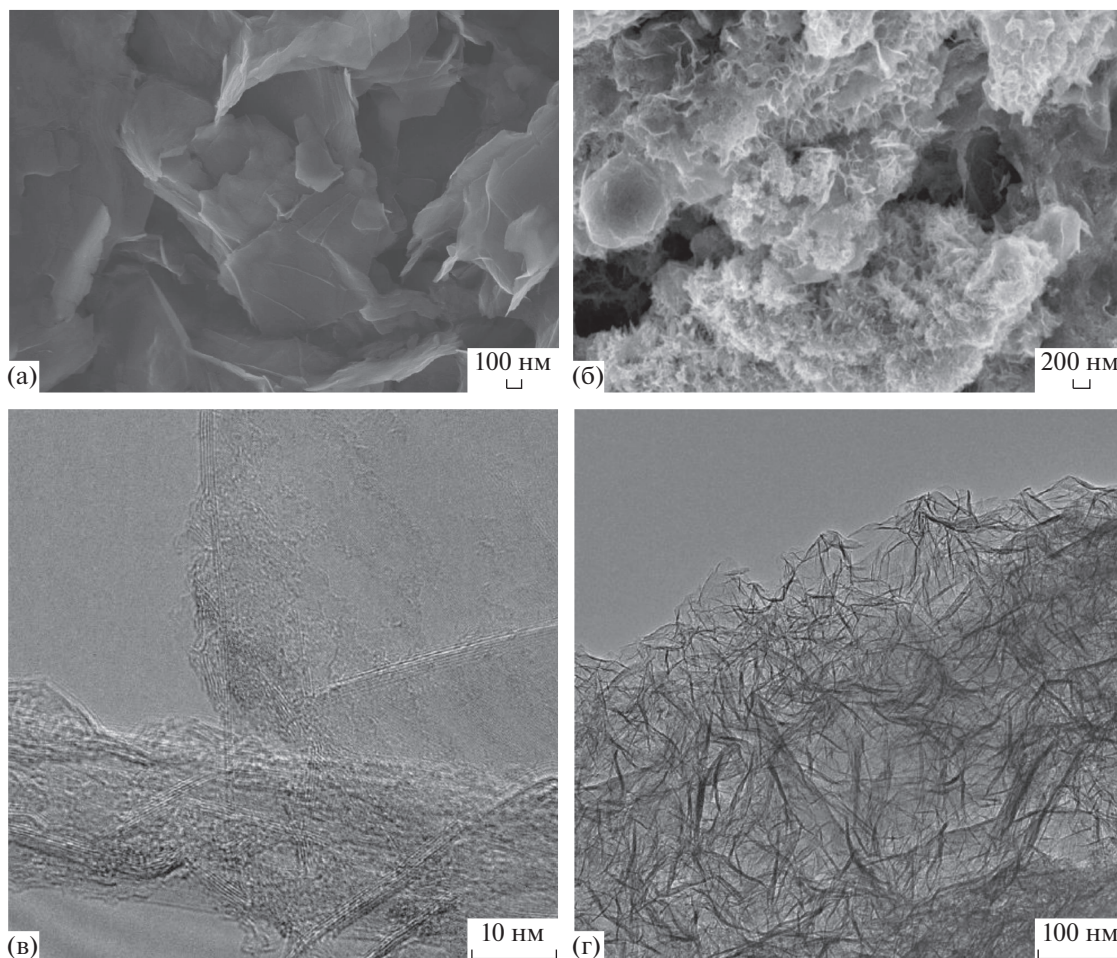


Рис. 1. СЭМ- (а, б) и ПЭМ-изображения (в, г) образцов МГС (а) и  $Mn_xO_y/МГС$  (б–г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс плазмоэлектрохимического расщепления графита проводили в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов [25], в результате чего получали МГС и наноккомпозит  $Mn_xO_y/МГС$ . На рис. 1 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения образца  $Mn_xO_y/МГС$ , а также образца МГС, полученного при таких же условиях и параметрах синтеза в растворе без добавления соли марганца. Из СЭМ-изображений видно, что в обоих случаях образцы представляют собой частично агломерированные, тонкие графеноподобные структуры с характерными латеральными размерами частиц от 0.05 до 0.5 мкм, при этом в случае  $Mn_xO_y/МГС$  поверхность покрыта наночастицами оксида марганца, которые имеют игольчатую форму и представляют собой сплошной рыхлый осадок, в котором трудно различить отдельные оксидные наночастицы. Из анализа ПЭМ-изображений было установлено, что в обоих случаях МГС имеют толщину порядка 2–5 нм, причем графеновые слои зачастую собраны в пакеты толщиной от 4 до

15 слоев, которые могут подвергаться значительной деформации. Mn-содержащие фазы в  $Mn_xO_y/МГС$  присутствуют в виде объемных хлопьевидных структур (рис. 1), что также подтверждается изображениями темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, которые показывают, что структура некоторых наночастиц близка к таковой для  $Mn_3O_4$ . Карта пространственного распределения элементов указывает на то, что марганец и кислород распределяются на поверхности равномерно, что говорит об образовании наночастиц оксидов марганца, а не металлической фазы Mn.

На рис. 2 приведены C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения исследуемых образцов. Отнесение пиков деконволюции C 1s спектров проводили в соответствии с [26, 27]. Основными линиями, присутствующими в C 1s РФЭ-спектрах, являются линии, относящиеся к атомам углерода в состоянии  $sp^2$  ( $284.6 \pm 0.2$  эВ) и  $sp^3$ -гибридизации ( $285.7 \pm 0.2$  эВ). При этом в роли КФГ на поверхности МГС выступают гидроксильные/эпок-

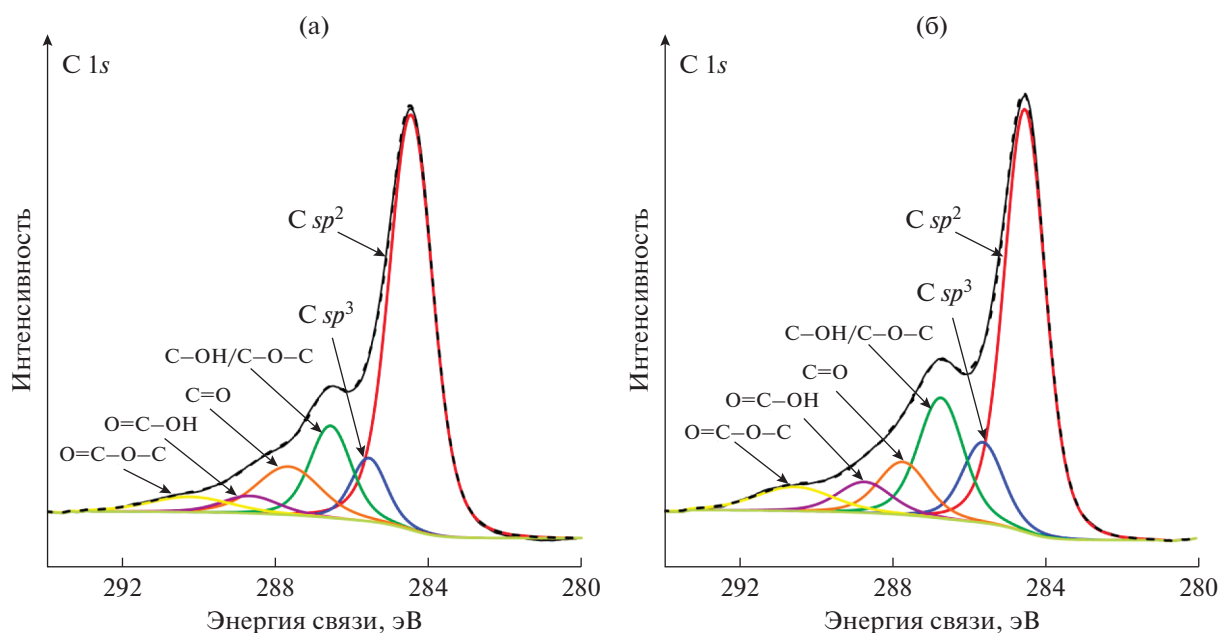


Рис. 2. C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения МГС (а) и  $Mn_xO_y/MGC$  (б).

сидные (C–OH/C–O–C, 286.6 эВ), карбонильные (C=O, 287.7 эВ) и карбоксильные (COOH, 288.8 эВ) группы. В табл. 1 представлен элементный состав поверхности, полученный методом РФЭС, для  $Mn_xO_y/MGC$  и МГС. Видно, что оба образца содержат в основном углерод и кислород, а главное различие между ними заключается в наличии марганца в  $Mn_xO_y/MGC$ .

Результаты РФА для  $Mn_xO_y/MGC$  свидетельствуют об образовании  $MnO$  и  $Mn_3O_4$  на поверхности МГС. На рентгенограмме (рис. 3) наблюдаются четко определяемые пики при  $32.4^\circ$ ,  $36.1^\circ$  и  $59.6^\circ$ , отвечающие плоскостям (103), (211) и (224)  $Mn_3O_4$  (PDF-карта № 00-024-0734) соответственно, а также при  $34.9^\circ$ ,  $40.5^\circ$  и  $58.6^\circ$ , отвечающие плоскостям (111), (200) и (220)  $MnO$  (PDF-карта № 04-005-4310) соответственно. Кроме того, пик при  $26.3^\circ$  относится к дифракционному сигналу кристалла графита и соответствует плоскости (002), согласно карте PDF № 00-056-0159. Исходя из закона Брэгга–Вульфа ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ , где  $n$  – порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  – длина волны,  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения), расчетное межплоскостное расстояние близко к величине 0.34 нм, характерной для графеновых структур.

В работе была предпринята попытка установления степени окисления Mn в наночастицах  $Mn_xO_y$  на поверхности МГС из анализа РФЭ-спектра. На рис. 4а приведен спектр высокого разрешения Mn 2p, на котором присутствуют два основных пика при 641.8 ( $2p_{3/2}$ ) и 653.5 эВ ( $2p_{1/2}$ ) с энергией спин-орбитального расщепления 11.7 эВ,

которая характерна для оксидов марганца [28] и подтверждает результаты РФА. Однако интерпретация РФЭ-спектров оксидов и оксогидроксидов марганца, с точки зрения фактической степени окисления, является сложной задачей из-за малого влияния степени окисления марганца на сдвиг энергии связи основного пика  $2p_{3/2}$ . Тем не менее положение пика  $2p_{3/2}$  (641.8 эВ) характерно для образования  $Mn_3O_4$  [29–32], что также согласуется с результатами РФА.  $Mn_3O_4$  может представлять собой  $MnO-Mn_2O_3$  (т.е.,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ) или  $2MnO-MnO_2$  (т.е.,  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$ ). В отличие от соединений  $Mn^{2+}$ , четкое различие между соединениями  $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+4}$  с помощью РФЭС провести трудно, тем более, когда два или более типов оксидных частиц присутствуют одновременно в образце [33]. Разложение пика  $2p_{3/2}$  с использованием смешанных функций Гаусса–Лоренца также не дает точного ответа об образовании  $Mn^{+3}$  или  $Mn^{+4}$ . Таким образом, результаты РФЭС-анализа частично подтверждают данные РФА, однако не позволяют определить степень окисления марганца на поверхности МГС. По этой причине был проведен анализ с использованием

Таблица 1. Концентрация элементов на поверхности МГС и  $Mn_xO_y/MGC$  (по данным РФЭС)

Образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Mn, ат. %
МГС	83.1	15.7	1.2	–
$Mn_xO_y/MGC$	78.0	19.9	1.0	1.1

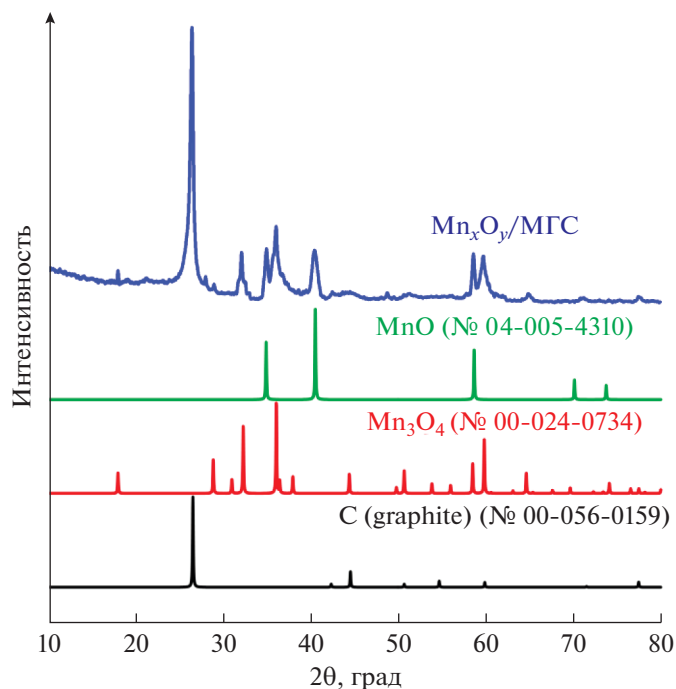


Рис. 3. Рентгенограмма нанокompозита  $Mn_xO_y/MFC$ .

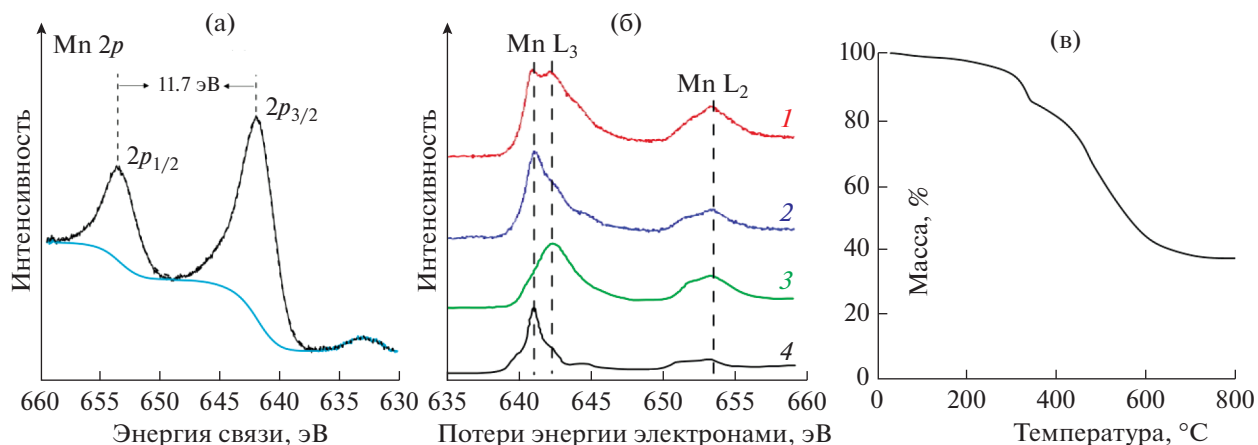


Рис. 4. Mn 2p РФЭ-спектр высокого разрешения нанокompозита  $Mn_xO_y/MFC$  (а); спектры СХПЭЭ с различных областей образца  $Mn_xO_y/MFC$  (1, 2), а также спектры  $Mn_2O_3$  (3) и  $MnO$  (4), приведенные в [34] (б); ТГА-кривая для  $Mn_xO_y/MFC$  (в).

спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. На рис. 4б приведены СХПЭЭ-спектры, которые показывают, что валентное состояние Mn соответствует таковому и для  $Mn_3O_4$  (кривая 1), и для  $MnO$  (кривая 2) [34]. На рис. 4б также приведены спектры  $Mn_2O_3$  (кривая 3) и  $MnO$  (кривая 4), полученные в высокоцитируемой работе [34]. Для частиц  $Mn_3O_4$  линия Mn-L<sub>3</sub> четко состоит из двух основных пиков, примерно соответствующих вкладу  $Mn^{+2}$  и  $Mn^{+3}$ . Положе-

ние, интенсивность и соотношение пиков Mn-L<sub>3</sub> и Mn-L<sub>2</sub> свидетельствуют об образовании  $Mn_3O_4$  именно в виде  $MnO-Mn_2O_3$  (т.е.,  $Mn^{+2}/Mn^{+3}$ ). Из спектров СХПЭЭ также видно, что помимо оксида  $Mn_3O_4$  в образце присутствует  $MnO$ . Таким образом, на основании результатов РФА, РФЭС и СХПЭЭ можно заключить, что на поверхности МГС находится 2 типа оксидных частиц:  $MnO$  – которые являются малоактивными в РВК, а также  $Mn_3O_4$  – в свою очередь обладающие высокой

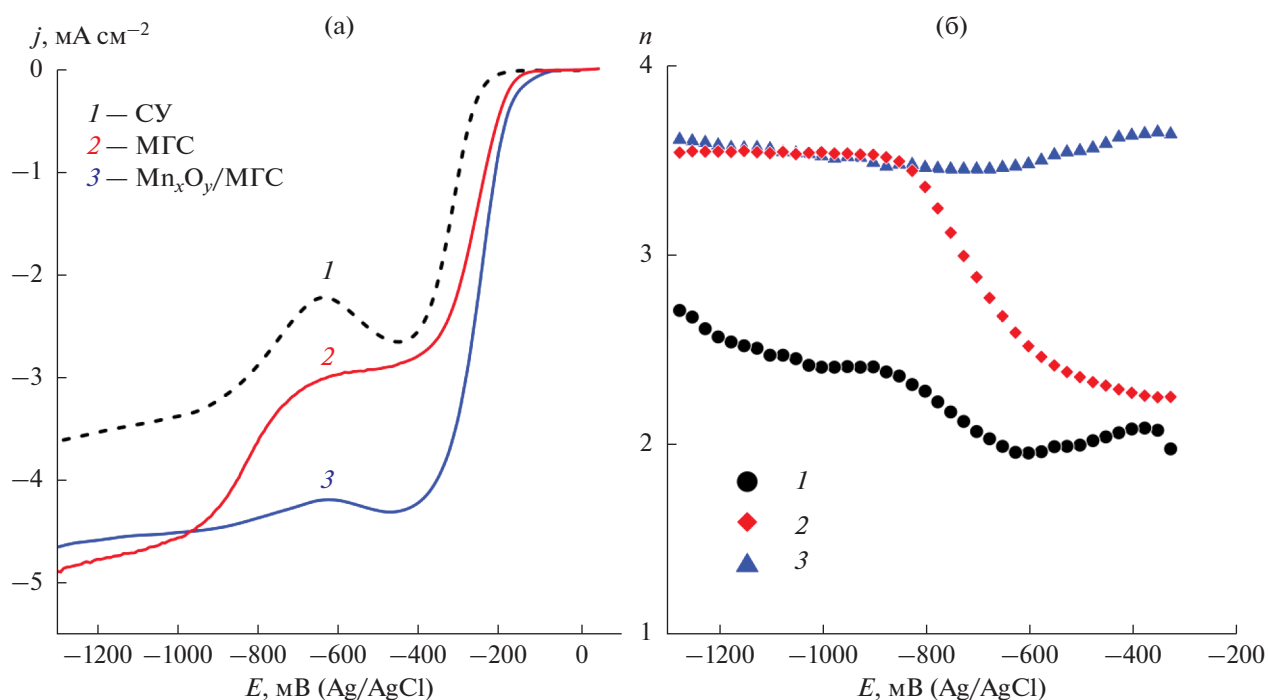


Рис. 5. РВК в насыщенном  $O_2$  растворе 0.1 М КОН при  $v = 10$  мВ/с и частоте вращения электрода 2000 об./мин (а); соответствующие  $n(E)$ -кривые (б).

каталитической активностью в РВК [10]. По результатам ТГА, суммарное массовое содержание оксидов составило около 40 мас. % (рис. 4в). При этом следует отметить, что установить соотношение  $MnO/Mn_3O_4$  в композите на данный момент не представляется возможным.

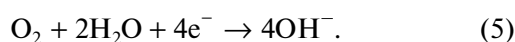
На основании сравнения электронно-микроскопических изображений, а также РФЭ-спектров С 1s для МГС и  $Mn_xO_y/MGC$  можно предположить, что процесс расщепления графита существенно не изменяется при добавлении в раствор солей марганца. Качественное описание такого расщепления при воздействии электролизной плазмы приведено в [25]. Было также показано, что важным обстоятельством, сопутствующим электрохимическому расщеплению графитового электрода, является атака его поверхности активными интермедиатами, в основном ОН- и Н-радикалами, образующимися при окислении и восстановлении воды соответственно, что приводит к функционализации поверхности МГС кислородсодержащими функциональными группами, см. напр. [25]. По этой причине проведем качественное рассмотрение только процесса декорирования поверхности МГС оксидами марганца. На электроде с малой площадью контактируемой с электролитом поверхности, где происходит генерация электролизной плазмы, при катодном импульсе потенциала наряду с выделением водорода может происходить осаждение на поверхно-

сти графита металлических частиц марганца [35]. При этом важно отметить, что в приэлектродном слое могут находиться ионы  $Mn^{2+}$ , к моменту окончания импульса не претерпевшие восстановления до металлического марганца [36]. При смене полярности импульса электрод становится анодом и происходит ряд характерных анодных реакций: выделение кислорода, а также окисление металлических частиц Mn и ионов  $Mn^{2+}$  с образованием сложного оксида  $Mn_3O_4$  [37–40], в котором могут участвовать активные радикалы  $\cdot OH$ , являющиеся интермедиатами реакции выделения кислорода, а также образующиеся в результате диссоциации водяного пара в электрическом разряде [41].

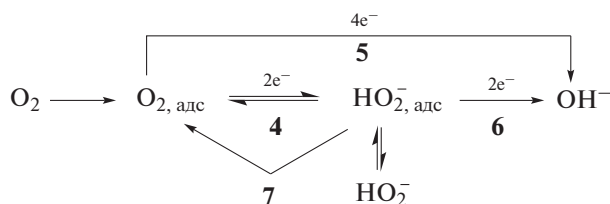
Активность синтезированных катализаторов в РВК исследовали методом вращающегося дискового электрода в насыщенном  $O_2$  растворе 0.1 М КОН. На рис. 5а приведены вольт-амперные зависимости для МГС,  $Mn_xO_y/MGC$ , а также для исходного СУ. Из рисунка видно, что электрокаталитическая активность  $Mn_xO_y/MGC$  выше, чем для МГС и исходного СУ, которая проявляется в уменьшении перенапряжения РВК и в увеличении общего тока реакции, где значительный рост наблюдается в интервале потенциалов от  $-200$  до  $-300$  мВ, что, несомненно, важно при использовании катализаторов такого типа в катодах топливных элементов. Потенциалы полуволны первой волны восстановления кислорода для исходно-

го  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{MFC}$  составляют  $-310$ ,  $-270$  и  $-220$  мВ соответственно. Анализ экспериментальных данных по уравнению Коутецкого–Левича показал, что общее количество электронов, участвующих в РВК на  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{MFC}$ , составляет около 3.8 в интервале  $E$  от  $-300$  до  $-500$  мВ, что свидетельствует о заметной электрокаталитической активности данного образца.

Что касается механизма, то следует отметить, что РВК является сложным многостадийным процессом, который в щелочной среде может приводить к образованию двух стабильных продуктов – гидропероксид-иона и/или гидроксид-иона:



Наиболее общая схема параллельно-последовательных реакций может быть представлена следующим образом [42]:



На основании полученных в работе результатов мы предполагаем, что на  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{MFC}$  первая волна отвечает параллельному протеканию реакций (4) и (5), причем преимущественно протекает полное восстановление кислорода до ионов  $\text{OH}^-$ , а также в малой степени неполное двухэлектронное восстановление до ионов  $\text{HO}_2^-$ . При этом гидропероксид-ионы могут далее восстанавливаться до воды (реакция 6) [43] или диспропорционировать (реакция 7) на наночастицах  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Согласно современным представлениям, в нашем случае активными центрами каталитического восстановления кислорода могут быть карбонильные (хинонные) группы [44, 45] и наночастицы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  на поверхности углеродной подложки. Однако количественно определить вклад каждого из этих компонентов в каталитическую активность композита представляется затруднительным. При этом мы можем полагать, что при перекрытии диффузионных радиусов более активного катализатора, в нашем случае  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , активность КФГ будет подавлена, т.е. при достаточно высокой поверхностной концентрации  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  на таких центрах РВК практически не протекает, см. напр. [46]. Из этого следует, что наиболее реалистичным представляется предположение об усилении каталитической активности оксидов марганца при их нахождении на поверхности МГС, функционализированной карбонильными группами.

И хотя точный механизм работы активного центра электрокатализа РВК установить сложно, не вызывает сомнений, что высокая каталитическая активность обусловлена присутствием оксидных наночастиц марганца, а именно  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый способ одностадийного синтеза бесплатиновых катализаторов РВК путем плазмоэлектрохимического расщепления графита в электролите на основе 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с добавлением сульфата марганца. Показано, что катализатор представляет собой малослойные графеновые структуры толщиной 4–15 графеновых слоев, декорированные наночастицами оксидов марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}$ . Выявлено, что полученный нанокompозит обладает высокой электрокаталитической активностью в РВК, которая выражается в снижении перенапряжения РВК и протекании электродной реакции преимущественно по четырехэлектронному пути.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang, Z., Nie, H.G., Chen, X., Chen, X.H., and Huang, S.M., Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2013, vol. 236, p. 238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.057>
- Jaouen, F., Proietti, E., Lefevre, M., Chenitz, R., Dodelet, J.P., Wu, G., Chung, H.T., Johnston, C.M., and Zelenay, P., Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, no. 1, p. 114. <https://doi.org/10.1039/c0ee00011f>
- Shao, M.H., Chang, Q.W., Dodelet, J.P., and Chenitz, R., Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 6, p. 3594. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
- Do, M.N., Berezina, N.M., Bazanov, M.I., Gyseinov, S.S., Berezina, M.M., and Koifman, O.I., Electrochemical behavior of a number of bispyridyl-substituted porphyrins and their electrocatalytic activity in molecular oxygen reduction reaction, *J. Porphyrins Phthaloc.*



- cyanines*, 2016, vol. 20, p. 615.  
<https://doi.org/10.1142/s1088424616500437>
- Petrii, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 2, p. 159.  
<https://doi.org/10.1070/rcr4438>
  - Shao, Q., Li, F.M., Chen, Y., and Huang, X.Q., The Advanced Designs of High-Performance Platinum-Based Electrocatalysts: Recent Progresses and Challenges, *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 5, no. 16, p. 1800486.  
<https://doi.org/10.1002/admi.201800486>
  - Wang, D.L., Xin, H.L.L., Hovden, R., Wang, H.S., Yu, Y.C., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., and Abruna, H.D., Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, no. 1, p. 81.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3458>
  - Liu, G., Li, X.G., Ganesan, P., and Popov, B.N., Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2853.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.055>
  - Liang, Y.Y., Li, Y.G., Wang, H.L., Zhou, J.G., Wang, J., Regier, T., and Dai, H.J., Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, no. 10, p. 780.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3087>
  - Bikkarolla, S.K., Yu, F.J., Zhou, W.Z., Joseph, P., Cumpson, P., and Papakonstantinou, P., A three-dimensional Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> network supported on a nitrogenated graphene electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 35, p. 14493.  
<https://doi.org/10.1039/c4ta02279c>
  - Zhang, M.M., Li, R., Chang, X.X., Xue, C., and Gou, X.L., Hybrid of porous cobalt oxide nanospheres and nitrogen-doped graphene for applications in lithium-ion batteries and oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2015, vol. 290, p. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.178>
  - Lee, J.A., *New concise inorganic chemistry*, N.Y.: Van Nostrand Reinhold Co., 1977. 505 p.
  - Stobbe, E.R., de Boer, B.A., and Geus, J.W., The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today*, 1999, vol. 47, no. 1–4, p. 161.  
[https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00296-x](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00296-x)
  - Zwinkels, M.F.M., Jaras, S.G., Menon, P.G., and Griffin, T.A., Catalytic materials for high-temperature combustion, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, vol. 35, no. 3, p. 319.  
<https://doi.org/10.1080/01614949308013910>
  - Vazquez-Olmos, A., Rodon, R., Rodriguez-Gattorno, G., Mata-Zamora, M.E., Morales-Leal, F., Fernandez-Osorio, A.L., and Saniger, J.M., One-step synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Structural and magnetic study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 291, no. 1, p. 175.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.005>
  - Hummers, Jr W.S. and Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, no. 6, p. 1339.  
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
  - Liu, C.J., Vissokov, G.P., and Jang, B.W.L., Catalyst preparation using plasma technologies, *Catal. Today*, 2002, vol. 72, p. 173.  
[https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(01\)00491-6](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(01)00491-6)
  - Yui, H., Someya, Y., Kusama, Y., Kanno, K., and Banno, M., Atmospheric discharge plasma in aqueous solution: Importance of the generation of water vapor bubbles for plasma onset and physicochemical evolution, *J. Appl. Phys.*, 2018, vol. 124, p. 103301.  
<https://doi.org/10.1063/1.5040314>
  - Belkin, P.N., Yerokhin, A., and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1194.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>
  - Morishita, T., Ueno, T., Panomsuwan, G., Hieda, J., Yoshida, A., Bratescu, M.A., and Saito, N., Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes, *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, p. 1.  
<https://doi.org/10.1038/srep36880>
  - Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Piven, N.P., and Manzhos, A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, no. 5, p. 535.  
<https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1607750>
  - Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Fundamentals and applications: Electrochemical methods*, N.Y.: Wiley, 2001. 864 p.
  - Qu, L.T., Liu, Y., Baek, J.B., and Dai, L.M., Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 3, p. 1321.  
<https://doi.org/10.1021/nn901850u>
  - Jurmann, G. and Tammeveski, K., Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 597, no. 2, p. 119.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.002>
  - Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Kabachkov, E.N., Shulga, Y.M., Lobach, A.S., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., One-step plasma electrochemical synthesis and oxygen electrocatalysis of nanocomposite of few-layer graphene structures with cobalt oxides, *Mater. Today Energy*, 2020, vol. 17, p. 100459.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100459>
  - Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., and Ruoff, R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 7, p. 1558.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
  - Gardner, S.D., Singamsetty, C.S.K., Booth, G.L., He, G.R., and Pittman, C.U., Surface characterization of carbon-fibers using angle-resolved XPS and ISS, *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 5, p. 587.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00144-o](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00144-o)
  - Tan, B.J., Klabunde, K.J., and Sherwood, P.M.A., XPS studies of solvated metal atom dispersed catalysts—

- evidence for layered cobalt manganese particles on alumina and silica, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, no. 3, p. 855.  
<https://doi.org/10.1021/ja00003a019>
29. An, G.M., Yu, P., Xiao, M.J., Liu, Z.M., Miao, Z.J., Ding, K.L., and Mao, L.Q., Low-temperature synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors, *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 27, p. 7.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/27/275709>
  30. Apte, S.K., Naik, S.D., Sonawane, R.S., Kale, B.B., Pavaskar, N., Mandale, A.B., and Das, B.K., Nanosize  $Mn_3O_4$  (Hausmannite) by microwave irradiation method, *Mater. Res. Bull.*, 2006, vol. 41, no. 3, p. 647.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.028>
  31. Dicastro, V. and Polzonetti, G., XPS study of MnO oxidation, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1989, vol. 48, nos. 1–2, p. 117.  
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)80009-x](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)80009-x)
  32. Murray, J.W., Dillard, J.G., Giovanoli, R., Moers, H., and Stumm, W., Oxidation of Mn(II)—initial mineralogy, oxidation-state and aging, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, vol. 49, no. 2, p. 463.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90038-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90038-9)
  33. Ardizzone, S., Bianchi, C.L., and Tirelli, D.,  $Mn_3O_4$  and gamma- $MnOOH$  powders, preparation, phase composition and XPS characterisation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 1998, vol. 134, no. 3, p. 305.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00219-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00219-7)
  34. Laffont, L. and Gibot, P., High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to  $Mn_3O_4$  nanoparticles, *Mater. Charact.*, 2010, vol. 61, no. 11, p. 1268.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.001>
  35. Zhang, X., Zhang, X., Liu, Z., Tao, C., and Quan, X., Pulse current electrodeposition of manganese metal from sulfate solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, p. 103010.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103010>
  36. Wei, Q., Ren, X., Du, J., Wei, S., and Hu, S., Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor, *Miner. Eng.*, 2010, vol. 23, p. 578.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.009>
  37. Peng, T., Xu, L., and Chen, H., Preparation and characterization of high specific surface area  $Mn_3O_4$  from electrolytic manganese residue, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2010, vol. 8, no. 5, p. 1059.  
<https://doi.org/10.2478/s11532-010-0081-4>
  38. Yousefi, T., Golikand, A.N., Mashhadizadeh, M.H., and Aghazadeh, M., Hausmannite nanorods prepared by electrodeposition from nitrate medium via electro-generation of base, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, vol. 43, no. 4, p. 614.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.01.003>
  39. Koza, J.A., Schroen, I.P., Willmering, M.M., and Switzer, J.A., Electrochemical synthesis and nonvolatile resistance switching of  $Mn_3O_4$  thin films, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 15, p. 4425.  
<https://doi.org/10.1021/cm5014027>
  40. Zhou, X., Meng, T., Yi, F., Shu, D., Li, Z., Zeng, Q., Gao, A., and Zhu, Z., Supramolecular assisted fabrication of  $Mn_3O_4$  anchored nitrogen-doped reduced graphene oxide and its distinctive electrochemical activation process during supercapacitive study, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 370, p. 137739.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137739>
  41. Engel, A. von, *Ionized Gases* 2nd ed., Oxford: Clarendon Press, 1965. 325 p.
  42. Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. М.: Наука, 1987. 248 с. [Tarasevich, M.R., Khrushcheva, E.I., and Filinovsky, V.Yu., *Rotating Ring Disk Electrode* (in Russian), Moscow: Nauka, 1987. 248 p.]
  43. Bonnefont, A., Ryabova, A.S., Schott, T., Kerangueven, G., Istomin, S.Y., Antipov, E.V., and Savinova, E.R., Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 14, p. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.010>
  44. Zhang, H., Lv, K., Fang, B., Forster, M.C., Dervisoglu, R., Andreas, L.B., Zhang, K., and Chen, S.L., Crucial role for oxygen functional groups in the oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbons, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 942.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.175>
  45. Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Khodos, I.I., and Krivenko, A.G., One-step synthesis of nitrogen-doped few-layer graphene structures decorated with  $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$  nanoparticles for highly efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Mendeleev Commun.*, 2022, vol. 32, no. 3, p. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.020>
  46. Ward, K.R., Lawrence, N.S., Hartshorne, R.S., and Compton, R.G., The theory of cyclic voltammetry of electrochemically heterogeneous surfaces: comparison of different models for surface geometry and applications to highly ordered pyrolytic graphite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, no. 20, p. 7264.  
<https://doi.org/10.1039/c2cp40412e>