

УДК 544.653.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ

© 2019 г. А. Г. Кривенко^а, Р. А. Манжос^{а, *}, В. К. Кочергин^б

^аИнститут проблем химической физики РАН

просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва, 119992 Россия

*e-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 27.12.2018 г.

Принята к публикации 28.01.2019 г.

Модификация СУ-электрода осуществлялась путем создания вблизи его поверхности катодной и анодной электролизной плазмы, образующейся при подаче импульсов напряжения амплитудой до 250 В, продолжительностью 10 мс и длительностью фронта нарастания <0.5 мкс в водном растворе Na₂SO₄. Установлено, что в результате воздействия анодной плазмы поверхность СУ приобретает электрокаталитические свойства по отношению к реакции восстановления кислорода (РВК). При этом воздействие катодной плазмой не приводит к заметному эффекту по сравнению с исходным СУ. В то же время существенное влияние плазмоэлектрохимической обработки поверхности на константы скорости электронного переноса обнаружено только для редокс-реакции [Fe(CN)₆]^{3-/4-} в отличие от внешне- ([Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}) и внутрисферных (Fe^{3+/2+}) реакций, для которых это влияние отсутствует. Предположено, что наблюдаемый электрокаталитический эффект РВК обусловлен образованием на поверхности СУ-электрода под воздействием анодной плазмы карбонильных фрагментов функциональных групп, являющихся активными центрами РВК, наличие которых, однако, не оказывает существенного влияния на редокс-системы [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} и Fe^{3+/2+}.

Ключевые слова: электролизная плазма, СУ, электронный перенос, реакция восстановления кислорода, редокс-реакции, [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}, [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, Fe^{3+/2+}

DOI: 10.1134/S0424857019070053

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование различных вариантов низкотемпературной неравновесной плазмы, образующейся при электрическом разряде в газовой или жидкой среде, получило достаточно широкое распространение в электрохимической практике в качестве эффективного инструмента модификации поверхности и синтеза электродных материалов. В частности, электролизная плазма применяется при упрочнении поверхности металлов и сплавов [1], модификации поверхности электродов [2], нанесении покрытий [3], синтезе малослойных графеновых структур (МГС) [4–6] и металлических нанокластеров [7], очистке воды от органических загрязнений [8] и т.д., и число работ по этой проблематике постоянно растет, см. обзоры [9, 10]. Что касается газовой плазмы, то, помимо синтеза углеродных

структур, она используется и для модификации углеродных материалов с целью придания им более высокой электрохимической активности. В частности, обработка кислородной плазмой электрода из пиролитического графита приводит к увеличению поверхности электрода, доступной раствору электролита, и повышению концентрации кислородсодержащих функциональных групп на его поверхности, что обуславливает появление эффекта электрокатализа по отношению к ряду органических деполяризаторов [11, 12], а воздействие аргоновой плазмой резко повышает электрокаталитическую активность терморасширенной окиси графена по отношению к РВК [13]. В то же время обработка водородной плазмой СУ-электрода уменьшает количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности электрода, что не оказывает существенного влия-

ния на величины констант скорости (k^0) электронного переноса (ЭП) ряда редокс-систем за исключением редокс-реакции $\text{Fe}^{3+/2+}$ [14].

В представленной работе исследовано влияние модификации поверхности СУ-электрода катодной и анодной электролизной плазмой на термодинамические и кинетические характеристики реакции восстановления кислорода и внешне- и внутрисферных редокс-реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦВА в растворах, содержащих редокс-системы, регистрировались потенциостатом P-30S (Elins, Россия) в трехэлектродной кварцевой ячейке. Фоновым электролитом во всех случаях, кроме растворов FeSO_4 , был 1 М Na_2SO_4 . Рабочим электродом служил СУ-диск диаметром 3 мм, запрессованный в тефлон, противоэлектродом — пластина СУ. Электродом сравнения, относительно которого приведены все потенциалы (E), был хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl . Используемые в работе соединения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяли без предварительной очистки в концентрациях 5 мМ. Вода для приготовления растворов дважды перегонялась в кварцевой посуде. Измерения РВК проводили в трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) ВЭД-06 (Вольты, Россия) с использованием потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом также служил СУ-диск диаметром 3 мм, запрессованный в тефлон, вспомогательным электродом — платиновая фольга, электродом сравнения — Ag/AgCl -электрод. Поверхность исходного СУ-электрода полировали с использованием 0.3 мкм порошка Al_2O_3 . Для контрольных экспериментов использовался вращающийся СУ-электрод, покрытый коммерческим платиновым катализатором Е-ТЕК С1-40 (40% Pt/Vulcan XC-72). Измерения вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала производили в аэрированном водном растворе 0.1 М КОН со скоростью сканирования $v = 10$ мВ/с и частота вращения электрода $\omega = 900\text{--}6400$ об/мин. Анализ вольтамперных кривых производился с использованием уравнения Коутецкого—Левича [15]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad j_k = nFkc^0, \quad (1)$$

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c^0,$$

где j_k — плотность кинетического тока, j_d — плотность предельного диффузионного тока, F — число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль), D — коэффициент диффузии кислорода в растворе 0.1 М КОН ($D = 1.9 \times 10^{-5}$ см²/с), v — кинематическая вяз-

кость раствора 0.1 М КОН ($\nu = 0.01$ см²/с), c^0 — объемная концентрация растворенного кислорода ($c^0 = 0.24$ мМ в растворе 0.1 М КОН), n — число электронов, участвующих в электродной реакции [16, 17].

Изображения поверхности исходных и модифицированных СУ-электродов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 system и атомно-силового микроскопа СОЛБЕР Опен (NT-MDT Spectrum Instruments). Спектры РФЭС регистрировались спектрометром Kratos Axis Ultra DLD. Величина исследованной площади для каждого образца составляла 300×700 мкм², а информационная глубина 1–2 нм. Для каждого образца были измерены спектры в трех различных точках на поверхности. Ошибка определения поверхностной концентрации элементов при этом не превышала 2%.

Модификация СУ-электродов производилась в двухэлектродной термостатированной ячейке (противоэлектрод — пластина СУ площадью ~ 10 см²) путем наложения 3–6 импульсов напряжения амплитудой 150–250 В, длительностью 10 мс и временем нарастания ~ 0.5 мкс в растворах 0.3 и 1.0 М Na_2SO_4 , для катодной и анодной поляризации соответственно. При таких условиях проведения модифицирования плотность тока на СУ-электроде превышала 20 А/см² на геометрическую площадь образца, что приводило к образованию электролизной плазмы вокруг СУ-электрода: высокая скорость нарастания поляризации вызывала взрывное испарение раствора, сопровождавшееся интенсивной световой и акустической генерацией [6]. Различие в концентрации электролитов обусловлено тем, что для катодных импульсов электропроводность электролита с концентрацией 0.3 М достаточна для создания необходимой плотности тока на электроде. Для анодных импульсов световая генерация наблюдается при несколько большей плотности тока, для достижения которой при одинаковых амплитудах напряжения и геометрии ячейки использовался 1.0 М Na_2SO_4 . Необходимо отметить, что применение противоэлектрода из углеродных материалов при исследовании модификации собственно поверхности СУ является обязательным, так как при подаче высокого напряжения на металлический электрод происходит диспергирование металла с образованием металлических наноструктур и их последующее осаждение на модифицируемый электрод со всеми вытекающими из этого последствиями в плане электрокаталитической активности, см., напр., [18, 19].

Важно отметить, что в нашем случае гидродинамические условия для исходного и модифицированного электродов для ВДЭ-измерений были эквивалентны, так как специальными экспериментами было установлено, что при использован-

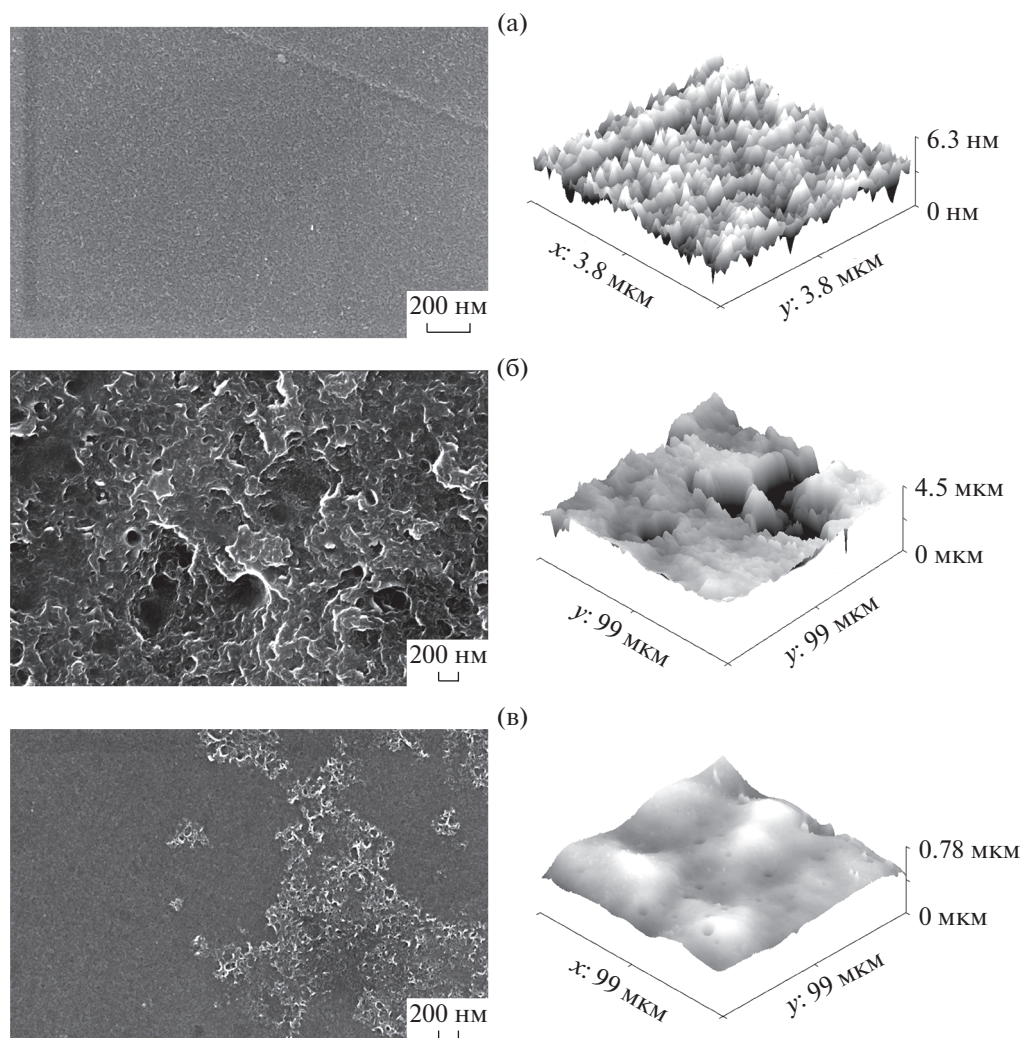


Рис. 1. СЭМ- и АСМ-изображения поверхности исходного (а), модифицированного катодной (б) и анодной (в) плазмой СУ-электродов.

ном количестве импульсов напряжения глубина выноса вещества с поверхности электрода не превышает 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены полученные методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изображения поверхности исходного СУ и обработанных анодной (а-СУ) и катодной (к-СУ) плазмой электродов. Из изображений видно, что поверхность СУ является относительно однородной и гладкой с размерами структурных элементов, не превышающих 10–20 нм. Близкие по виду СЭМ-изображения СУ приведены в [20]. Максимальное изменение морфологии поверхности наблюдается после обработки катодной плазмой. Поверхность к-СУ практически сплошь подвергнута эрозии и покрыта ямочными структурами с латеральными

размерами ~200–400 нм и глубиной до 3–5 мкм. По-видимому, такой характер морфологии обусловлен локальным растворением СУ при катодном воздействии, сопровождающемся наводороживанием приповерхностной области. Близкая по топологии структура поверхности наблюдалась в работах [21] при длительном (24 ч) наложении на СУ-электрод анодного потенциала 1.8 В отн. ОВЭ в растворе 0.1 М КОН и в [22] после воздействия на СУ газовой водородной плазмой. В отличие от этого, деструкция поверхности а-СУ-электрода наблюдается только на менее 10% его поверхности, а рельеф ее преобладающей части в макромасштабе характеризуется наличием относительно гладких куполообразных элементов с характерными размерами 20 × 20 мкм. В микромасштабе поверхность а-СУ подобна исходному электроду с характерными размерами неоднородностей 20–50 нм.

Концентрация кислорода в поверхностном слое, определенная из обзорных РФЭ-спектров СУ, к-СУ и а-СУ, составляет ~8.0, 11.0, 26.0 ат. %, соответственно, что указывает на существенное увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп при анодной обработке. При этом для всех образцов N, Na и S присутствовали в следовых количествах. C1s-спектры высокого разрешения для указанных электродов приведены на рис. 2.

Основными линиями, присутствующими в РФЭ-спектрах всех образцов, являются линии с энергиями 284.5 и 285.4 эВ, относящиеся к атомам углерода в состоянии sp^2 - и sp^3 -гибридизации, см., например, [23–25]. Что касается кислородсодержащих функциональных групп, то из рисунка видно существенное отличие высокоэнергетической части спектра а-СУ от соответствующей области спектров исходного и обработанного катодной плазмой электродов. Это отличие заключается в появлении двух новых составляющих с энергиями связей 288.9 и 287.3 эВ, которые относятся к карбоксильным группам (COOH) и карбонильным фрагментам (C=O) соответственно [26]. Количественный и качественный состав кислородсодержащих функциональных групп поверхностного слоя СУ-электродов, полученный из анализа данных РФЭС, приведен в табл. 1.

Для оценки влияния плазменной обработки СУ на скорость электронного переноса (ЭП) обратимых редокс-реакций были выбраны широко распространенные редокс-системы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и $\text{Fe}^{3+/2+}$, существенно различающиеся как по чувствительности величин констант скорости k^0 ЭП к состоянию поверхности, так и по значениям равновесного потенциала E^* . Редокс-система $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ считается наиболее близкой к идеально внешнесферной, мало чувствительной к состоянию поверхности электрода, в противоположность этому редокс-система $\text{Fe}^{3+/2+}$ считается наиболее чувствительной к состоянию поверхности, а редокс-реакция $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ занимает промежуточное положение. Типичный вид регистрируемых ЦВА в зависимости от скорости развертки потенциала (ν), изменяемой в широком диапазоне от 3 до 1000 мВ/с, приведен на рис. 3. Необходимо отметить, что на

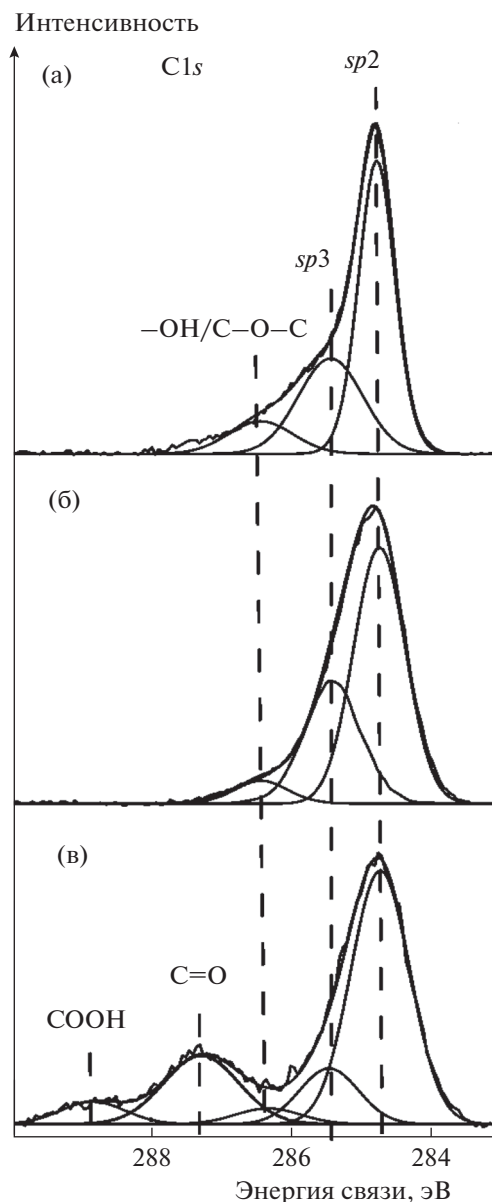


Рис. 2. РФЭ-спектры высокого разрешения исходного (а) и модифицированных катодной (б) и анодной (в) плазмой СУ-электродов.

всех электродах в использованном диапазоне ν для указанных выше редокс-систем наблюдались симметричные, близкие к линейным зависимости

Таблица 1. Поверхностная концентрация кислорода, кислородсодержащих функциональных групп и величины k^0 для СУ-, к-СУ- и а-СУ-электродов

	O, ат. %	-OH/C-O-C, ат. %	-COOH, ат. %	C=O, ат. %	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ k^0 , см/с	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ k^0 , см/с	$\text{Fe}^{3+/2+}$ k^0 , см/с
СУ	6	9.0	—	—	$2-5 \times 10^{-2}$	$6-9 \times 10^{-3}$	$1.5-3 \times 10^{-3}$
к-СУ	11	10.0	—	—	$2-5 \times 10^{-2}$	$3-5 \times 10^{-2}$	$1.5-3 \times 10^{-3}$
а-СУ	26	2.5	4.0	20.0	$2-5 \times 10^{-2}$	$3-5 \times 10^{-2}$	$1.5-3 \times 10^{-3}$

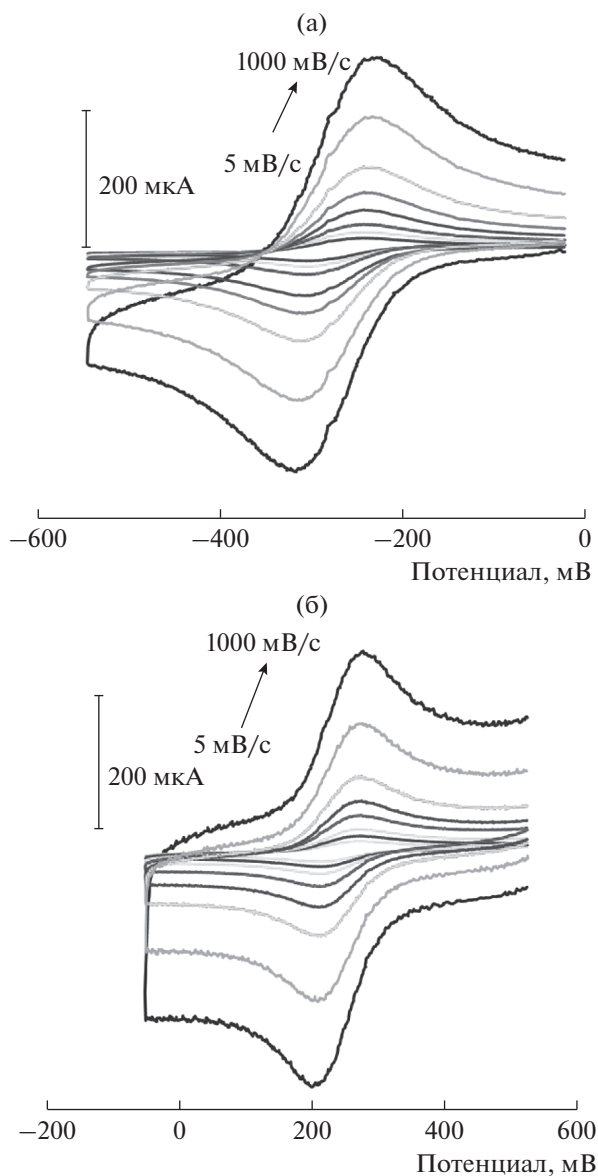


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы: исходный СУ, 1 М Na₂SO₄ + 0.005 М [Ru(NH₃)₆]Cl₃ (а) и модифицированный катодной плазмой СУ, 1 М Na₂SO₄ + 0.005 М K₃[Fe(CN)₆] (б).

сти токов катодного и анодного пиков от $v^{0.5}$, экстраполяция которых проходила через 0, при отсутствии влияния числа циклирования на форму вольтамперограмм. При этом для всех редокс-систем значения E^* оставались постоянными при переходе от исходного к модифицированным электродам.

Оценка величин k^0 при $E = E^*$ проводилась путем сравнения расчетных [27] и экспериментальных зависимостей разности потенциалов анодных и катодных пиков вольтамперограмм (ΔE) от скорости развертки потенциала. Использованный нами диапазон v позволил наблюдать для

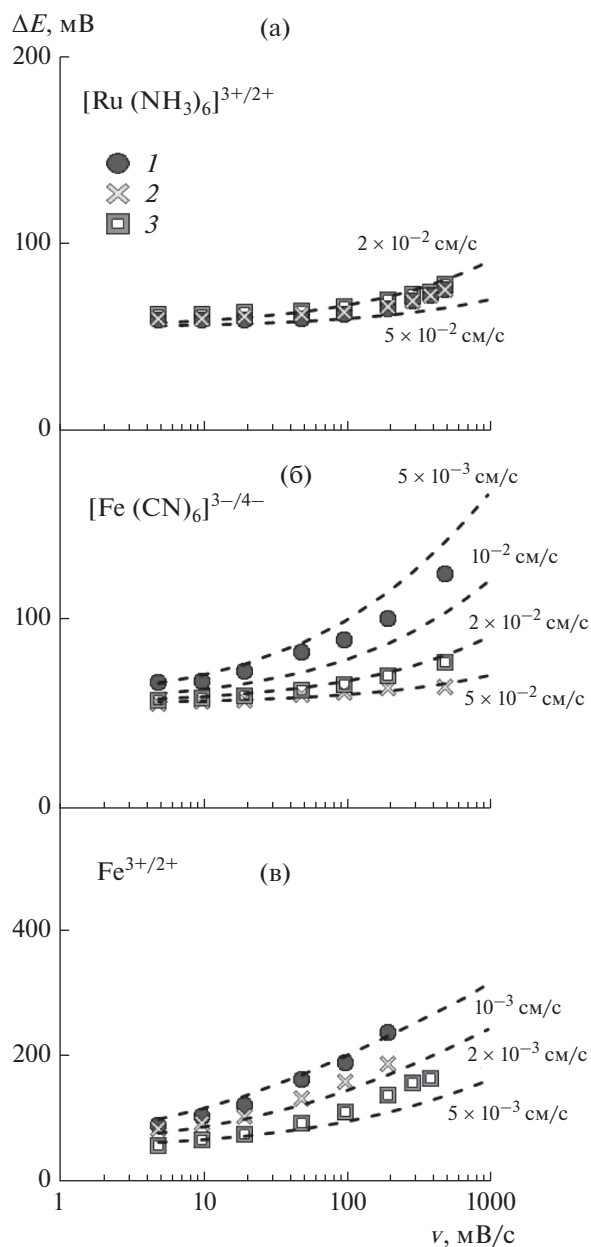


Рис. 4. Зависимость разности потенциалов пиков редокс-систем: [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} (а); [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (б); Fe^{3+/2+} (в) от скорости развертки потенциала. 1 – СУ, 2 – к-СУ, 3 – а-СУ. Пунктир – расчетные зависимости $\Delta E(v)$ для величин k^0 , приведенных рядом с кривыми.

всех редокс-систем переход от области, где ΔE близко к термодинамической величине 59 мВ и не зависит от v , до кинетической области, где ΔE пропорционально $\lg v$ (рис. 4).

Из сравнения хода экспериментальных зависимостей с расчетными кривыми с очевидностью следует неожиданный вывод об отсутствии существенного влияния модификации СУ-электродов на величину k^0 для двух редокс-систем

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ и $\text{Fe}^{3+/2+}$, противоположных по чувствительности скорости ЭП к состоянию поверхности. В случае $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ величины k^0 для исходного и модифицированных СУ-электродов практически совпадают ($k^0 \approx 2-5 \times 10^{-2}$ см/с). Важно отметить, что возможное искажение результатов измерения k^0 вследствие эффективной пористости к-СУ по сравнению с исходным и обработанным анодной плазмой электродами, отмеченное в [28], не является актуальным в нашем случае вследствие равенства k^0 для всех СУ-электродов. Что касается $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, то такое поведение этой системы не является удивительным, так как ее окислительно-восстановительные реакции считают наиболее близкими по характеристикам к внешнесферному ЭП. По данным большинства исследователей, величины k^0 находятся в диапазоне $1-5 \times 10^{-2}$ см/с не только для СУ-электродов [29], но и для широкого спектра углеродных материалов (одностенных нанотрубок, краев базальных плоскостей пирографита, высокоориентированных наностенок, осадков аморфного и расщепленного графита, термовосстановленной окиси графена, допированного алмазоподобного углерода), см., например, [23, 29–32]. Существенно более низкие константы ЭП для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ наблюдаются только на малodefектной поверхности базальных плоскостей графена и пирографита [33–35]. По-видимому, это обусловлено более низкой электронной плотностью, характерной для этих материалов. Константа скорости ЭП $\text{Fe}^{3+/2+}$ для исходного и модифицированных СУ-электродов находится в пределах $1.5-3 \times 10^{-3}$ см/с. Такой результат также не представляется удивительным, если учесть крайне высокую зависимость скорости реакции от количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродного электрода, обнаруженную в [31, 36, 37], где наблюдался рост k^0 не менее чем на два-три порядка при увеличении поверхностной концентрации кислорода от 2–3 до 12–14 ат. %. Из этого следует, что в нашем случае наличие 6 ат. % O обеспечивает достаточное количество активных центров редокс-реакции $\text{Fe}^{3+/2+}$ для исходного СУ. Дальнейшее увеличение их количества при плазменной модификации уже не приводит к росту k^0 , так как величина измеряемой константы не зависит от числа активных центров, если их поверхностная плотность достаточна для перекрывания диффузионных радиусов.

Несколько другая ситуация наблюдается для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Для этой системы после плазменной обработки происходит заметное увеличение величины константы скорости ЭП, превышающее экспериментальную ошибку измерения k^0 . Для редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ полученная на исходном СУ величина $k^0 \approx 6-9 \times 10^{-3}$ см/с близка к приведенной в [36, 37] и совпадает с из-

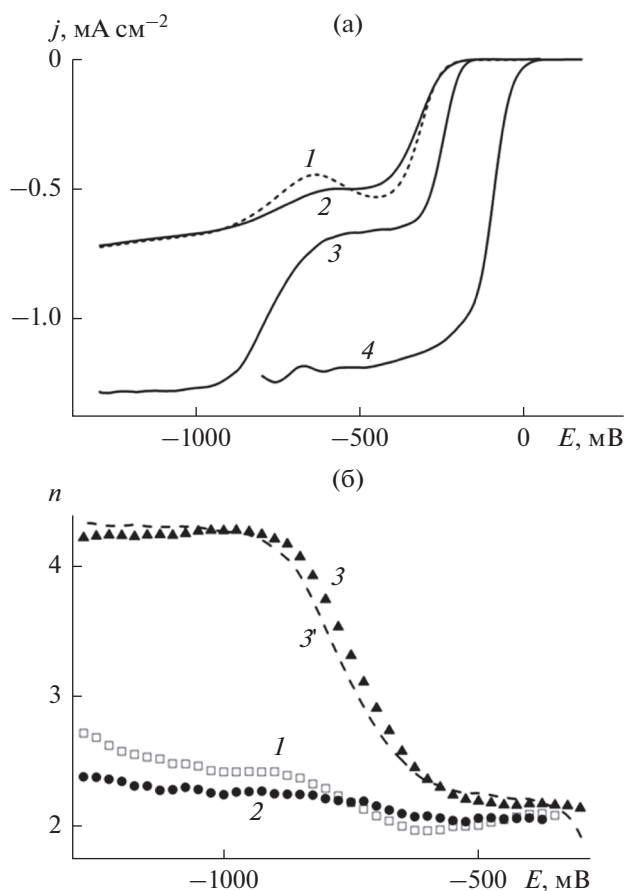


Рис. 5. (а) Линейная развертка потенциала в аэрированном растворе 0.1 М КОН на различных электродах: 1 – СУ, 2 – к-СУ, 3 – а-СУ, 4 – Pt/C; $v = 10$ мВ/с, $\omega = 2000$ об/мин; (б) n, E -зависимости для СУ (1), к-СУ (2), а-СУ (3, 3'); кривая 3' соответствует отношению тока на а-СУ к величине предельного тока на Pt/C.

меренной на графите и осадках расщепленного графита [30], уступая по величине в 6–8 раз константе скорости ЭП на к-СУ- и а-СУ-электродах ($k^0 \approx 3-5 \times 10^{-2}$ см/с). Существенно большая чувствительность скорости этого редокс-процесса к состоянию поверхности по сравнению с $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ отмечена в [40, 41] и подтверждает высказанное в [42] утверждение, что ЭП $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ чувствителен к морфологии поверхности, а не к наличию на ней кислородсодержащих функциональных групп.

Реакция восстановления кислорода изучалась на вращающемся дисковом СУ-электроде в аэрированных растворах 0.1 М КОН. Вольт-амперные зависимости для исходного, к-СУ- и а-СУ-электродов наряду с кривой для коммерческого катализатора Pt/Vulcan XC-72 (Pt/C), нанесенного на СУ-электрод, приведены на рис. 5а. Из рисунка видно, что обработка анодной плазмой приводит к электрокаталитическому эффекту, заключаю-

шемся в уменьшении перенапряжения реакции РВК на ~ 80 мВ и увеличении предельного тока реакции при $E < -0.9$ В в ~ 1.8 – 1.9 раз по сравнению с СУ-электродом. При этом воздействие на электрод катодной плазмой фактически не повлияло на величины тока и перенапряжения РВК. Для определения числа электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода (см. рис. 5б), была использована широко распространенная методика нахождения n из наклона прямых, построенных в координатах Коутецкого–Левича, см. уравнение (1) [15, 43]. n, E -зависимость можно получить и другим независимым способом из отношения тока на а-СУ к величине предельного тока на Pt/C-электроде при очевидном условии, что предельный ток на последнем обусловлен 4-электронным восстановлением кислорода [44]. Совпадение полученных кривых (I и I' на рис. 5б) указывает на корректность использованного метода расчета числа участвующих в РВК электронов. При потенциалах, отрицательнее -0.5 В, для а-СУ наблюдается значительный рост величины n , которая выходит на предел при $E < -0.9$ В. Ход n, E -зависимости в диапазоне -0.5 В $> E > -0.9$ В обусловлен протеканием двух параллельных процессов: двухэлектронного восстановления O_2 до H_2O_2 и 4-электронного восстановления O_2 до H_2O , а при $E < -0.9$ В восстановление кислорода происходит уже исключительно по 4-электронному механизму. Не вызывает сомнений, что существенно меньшие значения $n \approx 2.5$ при $E < -0.9$ В для СУ- и к-СУ свидетельствуют о практически полном отсутствии на поверхности этих электродов активных центров, ответственных за 4-электронное восстановление кислорода. Можно предположить, что в нашем случае причиной различия хода n, E -зависимостей является отличие природы и количества кислородсодержащих групп на поверхности а-СУ от таковых для СУ- и к-СУ-электродов, которое было выявлено на основании анализа данных РФЭС, см. табл. 1. Согласно этим данным, кислород на поверхности а-СУ находится в составе С=О- и СООН-групп. Полученные результаты согласуются с данными [45], где наблюдался перенос ~ 3 электронов на малослойных графеновых структурах, декорированных молекулами антрахинона. В нашем случае наиболее вероятным типом карбонильных фрагментов С=О являются хинонные группы на краях графеновых листов, которые могут служить активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода [46]. При этом полученные нами данные не противоречат и результатам [47], где утверждалось, что в щелочных растворах может происходить прямое восстановление O_2 до $O_2^{\cdot-}$ на активных центрах СУ, в качестве которых в нашем случае могут выступать электроотрицательные карбонильные фрагменты.

В ряде недавних работ [13, 48–51] авторы декларировали, что снижение перенапряжения вплоть до величин, характерных для Pt-катализаторов, и по крайней мере частичный переход к протеканию РВК по четырехэлектронному механизму могут быть достигнуты путем либо целенаправленного создания топологических и краевых дефектов структуры углеродных материалов [13, 50, 51], либо модификацией поверхности кислородсодержащими группами [48, 49] с концентрацией от 14 до 24 ат. % без использования добавок металлов или допирования электродов гетероатомами. При этом предполагается, что на таких дефектах энергетический барьер четырехэлектронного канала РВК может снижаться до величин, соответствующих платиновому катализатору.

В то же время другие авторы полагают, что в таких условиях речь может идти только о снижении перенапряжения первой одноэлектронной стадии РВК – восстановления O_2 до $O_2^{\cdot-}$ (HO_2^{\cdot}), см., например, обзоры [52, 53]. Основным аргументом в пользу этой точки зрения является невозможность адсорбции электроотрицательных молекул кислорода и продуктов их двухэлектронного восстановления на π - π -системе базальной плоскости графена, что с неизбежностью должно приводить как к существенному увеличению перенапряжения ЭП по сравнению с Pt-катализаторами, так и к “потере” интермедиатов вследствие их диффузионного ухода в объем электролита. Интересно отметить, что при этом у этих авторов не вызывает сомнения реальность переноса 4 электронов на углеродных структурах, допированных атомами элементов пятой группы.

По мнению авторов статьи, вопрос о возможности или невозможности четырехэлектронного восстановления кислорода на несодержащих металлов и гетероатомов углеродных материалах остается открытым и будет являться предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что обработка СУ-электродов катодной и анодной электролизной плазмой приводит к существенно различающейся как по морфологии, так и по концентрации и природе кислородсодержащих функциональных групп модификации их поверхности. Методом ВДЭ установлено, что воздействие анодной плазмы приводит к заметному снижению перенапряжения реакции РВК по сравнению с исходным СУ-электродом, в то время как модификация катодной плазмой не оказывает заметного влияния на кинетику РВК. Возникновение электрокаталитических свойств модифицированного анодной плазмой электрода коррелирует с образованием на его поверхности

карбонильных фрагментов функциональных групп, обнаруженных методом РФЭС. В то же время наличие этих групп не оказывает заметного влияния на кинетические и термодинамические характеристики ЭП редокс-систем $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ и $\text{Fe}^{3+/2+}$, в отличие от редокс-реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, для которой это влияние существенно. Таким образом, можно констатировать, что обработка анодной плазмой является эффективным инструментом повышения электрохимической активности СУ-электрода по отношению как к обратимым, так и необратимым реакциям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность н.с. лаборатории твердотельных электрохимических систем А.А. Бельмессову за проведение АСМ-измерений, а также н.с. Е.Н. Кабачкову за РФЭС-исследования, выполненные с использованием оборудования центра коллективного пользования научного центра РАН в Черноголовке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 0089-2014-0024.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belkin, P.N. and Kusmanov, S.A., Plasma Electrolytic Hardening of Steels: Review *Surface Engineering and Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 531. <https://doi.org/10.3103/S106837551606003X>
2. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Protasova, S.G., Effect of impulse high voltage anodic and cathodic electrochemical treatment of a glassy carbon electrode on the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochem. Comm.*, 2018, vol. 96, p. 57. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.012>
3. Lin A-D., Kung, C-L., Cao, Y.-Q., Hsu, C-M., and Chen, C-Y., Stainless Steel Surface Coating with Nanocrystalline Ag Film by Plasma Electrolysis Technology, *Coatings*, 2018, vol: 8, Article Number: 222. <https://doi.org/10.3390/coatings8060222>
4. Lee, H., Bratescu, M.A., Ueno, T., and Saito, N., Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 51758. <https://doi.org/10.1039/c4ra03253e>
5. Chae, S., Hashimi, K., Bratescu, M.A., and Saito, N., The Nano-Structure and Their Properties of Exfoliation Several Layers-Stacked Graphene Prepared from Graphite Dispersed in Aqueous Solutions by Solution Plasma, *Nanosci. and Nanotechnol. Letters*, 2016, vol. 10, p. 784. <https://doi.org/10.1166/nnl.2018.2716>
6. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Коткин, А.С. Плазмоэлектрохимическое расщепление графита при импульсном воздействии. *Химия Высоких Энергий*. 2018. Т. 52. С. 248. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kotkin, A.S., Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite in the pulsed mode, *High Energy Chem.* 2018, vol. 52, p. 272. doi 10.1134/S0018143918030074.] <https://doi.org/10.7868/S0023119718030146>
7. Shi, J., Hua, X., Zhang, J., Tang, W., Li, H., Shen, X., and Saito, N., One-step facile synthesis of Pd nano-clusters supported on carbon and their electrochemical property, *Progress in Natural Science-Materials International*, 2014, vol. 24, p. 593. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.10.011>
8. Zhang, Y.F., Jin, X.Y., Wang, Y., Yu, Y.G., Liu, G.J., Zhang, Z.B., and Xue, W.B., Effects of experimental parameters on phenol degradation by cathodic microarc plasmalelectrolysis, *Separation and Purification Technol.*, vol. 201, p. 179. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.054>
9. Bruggeman, P.J., Kushner, M.J., Locke, B.R., Gardniers, J.G.E., Graham, W.G., Graves, D.B., Hofman-Caris, R.C.H.M., Maric, D., Reid, J.P., Ceriani, E., Fernandez-Rivas, D., Foster, J.E., Garrick, S.C., Gorbanev, Y., Hamaguchi, S., Iza, F., Jablonowski, H., Klimova, E., Kolb, J., Krema, F., Lukes, P., Machala, Z., Marinov, I., Mariotti, D., Mededovic-Thagard, S., Minakata, D., Neyts, E.C., Pawlat, J., Petrovic, Z.Lj., Pflieger, R., Reuter, S., Schram, D.C., Schröter, S., Shiraiwa, M., Tarabová, B., Tsai, P.A., Verlet, J.R.R., von Woedtke, T., Wilson, K.R., Yasui, K., and Zvereva, G., Plasma-liquid interactions: a review and roadmap, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. vol. 25, № 053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
10. Parfenov, E., Yerokhin, R., Nevyantseva, A., Gorbakov, M., Liang, C.J., and Matthews, A., Towards smart electrolytic plasma technologies: an overview of methodological approaches to process modelling, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 269, p. 2. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.019>
11. Evans, J.F. and Kuwana T., Electrocatalysis of solution species using modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 80, p. 409. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80064-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80064-8)
12. Evans, J.F. and Kuwana, T., Introduction of functional groups onto carbon electrodes via treatment with radio-frequency plasmas, *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 358. <https://doi.org/10.1021/ac50039a010>
13. Tao, L., Wang, Q., Dou, S., Ma, Z., Huo, J., Wang, S., and Dai, L., Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Chem. Comm.*, 2016, vol. 52, p. 2764. <https://doi.org/10.1039/c5cc09173j>
14. Kuo, T-C. and McCreery, R.L., Surface chemistry and electron-transfer kinetics of hydrogen-modified glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, p. 1553. <https://doi.org/10.1021/ac9807666>

15. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
16. Davis, R.E., Horvath, G.L., and Tobias, C.W., The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta*, 1967, vol. 12, p. 287.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80007-0)
17. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
18. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Avramenko, M.V., Popov, Y., Maslova, O.A., Koval, O.Y., and Smirnova, N.V., One-step Simultaneous Synthesis of Graphene and Pt Nanoparticles under the Action of Pulsed Alternating Current and Electrochemical Performance of Pt/Graphene, *Catalysts. Chem. Select*, 2017, vol. 2, p. 6979.
<https://doi.org/10.1002/slct.201701186>
19. Leontyev, I., Kuriganova, A., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B., and Smirnova, N., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. A, General*, 2012, vol. 431–432, p. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025>
20. Pontikos, N.M. and McCreery, R.L. Microstructural and morphological changes induced in glassy carbon electrodes by laser irradiation, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 324, p. 229.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80048-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80048-9)
21. Yi, Y., Weinberg, G., Prenzel, M., Greinera, M., Heumann, S., Becker, S., and Schlögl, R., Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal. Today*, 2017, vol. 295, p. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013>
22. Shoshin, A.A., Arzhannikov, A.V., Burdakov, A.V., Kuklin, K.N., Ivanov, I.A., Mekler, K.I., and Snytnikov, V.N., Structure Modification of Different Graphite and Glassy Carbon Surfaces under High Power Action by Hydrogen Plasma, *Fusion Sci. and Technol.*, 2011, vol. 59, p. 268.
<https://doi.org/10.13182/fst11-a11631>
23. Huang, L., Cao, Y., and Diao, D., Nanosized graphene sheets induced high electrochemical activity in pure carbon film, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 262, p. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.027>
24. Li, O.L., Chiba, S., Wada, Y., Panomsuwan, G., and Ishizaki, T., Synthesis of graphitic-N and amino-N in nitrogen-doped carbon via a solution plasma process and exploration of their synergic effect for advanced oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 2073.
<https://doi.org/10.1039/c6ta08962c>
25. Kim, H.W., Ross, M.B., Kornienko, N., Zhang, L., Guo, J., Yang, P., and McCloskey, B.D., Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts, *Nature Catalysis*, 2018, vol. 1, p. 282.
<https://doi.org/10.1038/s41929-018-0044-2>
26. Gardner, S.D., Singamsetty, C.S.K., Booth, G.L., and He, G.-R., Surface characterization of carbon-fibers using angle-resolved XPS and ISS, *Carbon*, 1995, vol. 33, p. 587.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00144-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00144-0)
27. Oldham, K.B. and Myland, J.C., Modelling cyclic voltammetry without digital simulation, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 10612.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.044>
28. Punct, C., Pope, M.A., and Aksay, I.A., High Selectivity of Porous Graphene Electrodes Solely Due to Transport and Pore Depletion Effects, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 22635.
29. Gyan, I.O., Wojcik, P.M., Aston, D.E., McIlroy, D.N., and Cheng, I.F., A Study of the Electrochemical Properties of a New Graphitic Material: GUITAR. *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, p. 700.
<https://doi.org/10.1002/celec.201402433>
30. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Комарова, Н.С., Коткин, А.С., Кабачков, Е.Н., Шульга, Ю.М. Сравнительное исследование графита и продуктов его электрохимического расщепления. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Komarova, N.S., Kotkin, A.S., Kabachkov, E.N., and Shul'ga, Yu.M., Comparative Study of Graphite and the Products of Its Electrochemical Exfoliation, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 825.
<https://doi.org/10.1134/S1023193518110058>
<https://doi.org/10.1134/S0424857018110051>
31. Komarova, N.S., Krivenko, A.G., Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Mironovich, K.V., Shulga, Y.M., and Krivchenko, V.A., Enhancement of the Carbon Nanowall Film Capacitance. Electron Transfer Kinetics on Functionalized Surfaces, *Langmuir*, 2015, vol. 31, p. 7129.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00391>
32. Menegazzo, N., Kahn, M., Berghauer, R., Waldhauser, W., and Mizaikoff, B., Nitrogen-doped diamond-like carbon as optically transparent electrode for infrared attenuated total reflection spectroelectrochemistry, *The Analyst*, 2011, vol. 136, p. 1831.
<https://doi.org/10.1039/c0an00503g>
33. Randviir, E.P., Brownson, D.A.C., Gómez-Mingot, M., Kampouris, D.K., Iniesta, J., and Banks, C.E., Electrochemistry of Q-Graphene, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, p. 6470.
<https://doi.org/10.1039/c2nr31823g>
34. Ambrosi, A. and Pumera, M., Electrochemistry at CVD Grown Multilayer Graphene Transferred onto Flexible Substrates, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 2053.
<https://doi.org/10.1021/jp311739n>
35. Brownson, D.A.C., Varey, S.A., Hussain, F., Haigh S.J., and Banks, C.E., Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs. quasi-graphene, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 1607.
<https://doi.org/10.1039/c3nr05643k>
36. Shishmarev, D.S., Rees, N.V., and Compton, R.G., Enhanced Performance of Edge-Plane Pyrolytic Graphite (EPPG) Electrodes over Glassy Carbon (GC) Electrodes in the Presence of Surfactants: Application to the Stripping Voltammetry of Copper, *Electroanalysis*, 2009, vol. 22, p. 31.
<https://doi.org/10.1002/elan.200900415>
37. Kuo, T.-C. and McCreery, R.L., Surface Chemistry and Electron-Transfer Kinetics of Hydrogen-Modified Glassy Carbon Electrodes, *Analyt. Chem.*, 1999,

- vol. 71, p. 1553.
<https://doi.org/10.1021/ac9807666>
38. Keeley, G.P., McEvoy, N., Nolan, H., Holzinger, M., Cosnier, S., and Duesberg, G.S., Electroanalytical Sensing Properties of Pristine and Functionalized Multilayer Graphene, *Chemistry of materials*, 2014, vol. 26, P. 1807.
<https://doi.org/10.1021/cm403501r>
39. Vieira, R.S., Fernandes, A.J.S., and Oliveira, M.C., Electrochemical behaviour of electrogenerated hydrophilic carbon nanomaterials, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 338.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.197>
40. Patel, A.N., Collignon, M.G., O'Connell, M.A., Hung, W.O.Y., McKelvey, K., Macpherson, J.V., and Unwin, P.R., A New View of Electrochemistry at Highly Oriented Pyrolytic Graphite, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 20117.
<https://doi.org/10.1021/ja308615h>
41. Moo, J.G.S., Ambrosi, A., Bonanni, A., and Pumera, M., Inherent Electrochemistry and Activation of Chemically Modified Graphenes for Electrochemical Applications, *Chemistry – An Asian J.*, 2012, vol. 7, p. 759.
<https://doi.org/10.1002/asia.201100852>
42. McCreery, R.L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2646.
<https://doi.org/10.1021/cr068076m>
43. Плесков, Ю.В., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод*. М.: Наука, 1972. 344 с. [Pleskov, Y.V. and Filinovskii, V.Y., *Rotating disk electrode* (in Russian), Moscow: Nauka, 1972. 344 p.]
44. Paulus, U.A., Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A., and Behm, R.J., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* 2001, vol. 495, p. 134.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00407-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00407-1)
45. Mooste, M., Kibena-Põldsepp, E., Ossoonon, B.D., Bélanger, D., and Tammeveski, K., Oxygen reduction on graphene sheets functionalised by anthraquinone diazonium compound during electrochemical exfoliation of graphite, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 267, p. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.064>
46. Mooste, M., Kibena-Põldsepp, E., Matisen, L., and Tammeveski, K., Oxygen Reduction on Anthraquinone Diazonium Compound Derivatized Multi-walled Carbon Nanotube and Graphene Based Electrodes, *Electroanalysis*, 2016, vol. 29, p. 548.
<https://doi.org/10.1002/elan.201600451>
47. Zhang, H., Lin, C., Sepunaru, L., Batchelor-McAuley, C., and Compton, R.G., Oxygen reduction in alkaline solution at glassy carbon surfaces and the role of adsorbed intermediates, *J. Electroanal. Chem.* 2017, vol. 799, p. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017>
48. Toh, S.Y., Loh, K.S., Kamarudin, S.K., and Daud, W.R.W., The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 199, p. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.103>
49. Zdošek, N., Dimitrijević, A., Bendová, M., Krstić, J., Rocha, R.P., Figueiredo, J.L., and Šljukić, B., Electrocatalytic Activity of Ionic-Liquid-Derived Porous Carbon Materials for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, p. 1037.
<https://doi.org/10.1002/celec.201701369>
50. Yang, Y. and Chang, H., Multi-scale porous graphene/activated carbon aerogel enables lightweight carbonaceous catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Res.*, 2017, vol. 33, p. 1247–1257.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2017.372>
51. Choi, W., Azad, U.P., Choi, J.-P., and Lee, D., Electrocatalytic Oxygen Reduction by Dopant-free, Porous Graphene Aerogel, *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, p. 1472.
<https://doi.org/10.1002/elan.201800089>
52. He, Q., and Cairns, E.J., Review—Recent Progress in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Suitable for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, F1504.
<https://doi.org/10.1149/2.0551514jes>
53. Deng, D., Novoselov, K.S., Fu, Q., Zheng, N., Tian, Z., and Bao, X., Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures, *Nature Nanotechnol.*, 2016, vol. 11, p. 218.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>