

УДК 541.6+544.032+544.65

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В Co–N–C-ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА<sup>1</sup>

© 2020 г. Я. И. Курьсь<sup>а, \*</sup>, Е. А. Парийская<sup>а</sup>, Д. О. Мазур<sup>а</sup>, К. С. Гавриленко<sup>б, с</sup>,  
В. Г. Кошечко<sup>а</sup>, В. Д. Походенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев, 03028 Украина

<sup>б</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Химико-биологический центр  
ул. Красоткацкая, 67, Киев, 02094 Украина

<sup>с</sup>ООО НПП “Енамин”  
ул. Красоткацкая, 78, Киев, 02094 Украина

\*e-mail: kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 18.07.2019 г.

Показано, что применение в процессе электрохимической эксфолиации графита водных электролитов на основе солей различных ароматических карбоновых кислот позволяет получать многослойные графены (МСГ), при этом предохраняя их от негативного окислительного воздействия кислородсодержащих радикалов, в частности  $\cdot\text{OH}$ , образующихся при электролизе воды на графитовом аноде. Установлена возможность использования электрохимически полученных МСГ для формирования несодержащих благородных металлов карбонизированных наноконпозиционных Co–N–C-электрокатализаторов реакций восстановления кислорода (РВК) и выделения водорода (РВВ). Показано, что такой электрокатализатор на основе поли-2,6-диаминопиридина в водной 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  превышает по своим функциональным характеристикам в РВК и РВВ аналог на основе ацетиленовой сажи, а в процессе восстановления кислорода также обладает высокой толерантностью к СО и метанолу. На основе экспериментальных данных сделано предположение о различной природе доминирующих активных центров в Co–N–C-электрокатализаторах на основе МСГ и ацетиленовой сажи, а также об участии одних и тех же активных центров в РВК и РВВ.

**Ключевые слова:** электрохимическое расслоение графита, многослойный графен, соли ароматических карбоновых кислот, электрокатализ, Co–N–C-композиаты, восстановление кислорода, выделение водорода

DOI: 10.31857/S0424857020040088

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое расслоение графита является достаточно простым и весьма перспективным методом, позволяющим получать графеновые материалы (ГМ) в больших количествах и в экологически благоприятных условиях [1–3]. Варьирование условий проведения электрохимического процесса, типа электролита, добавок к нему дает возможность управлять характеристиками образующихся 2D-материалов [2, 3], что является затруднительным при их получении традиционными методами, например жидкофазной эксфолиацией. Реализация данного подхода возможна в условиях как катодного, так и анодного процессов, где расширение и последующее расслоение

графитового электрода инициируются интеркаляцией соответствующих катионов или анионов. Одним из преимуществ анодной эксфолиации графита является возможность использования легкодоступных водных электролитов, например, на основе серной кислоты [4–6], гидроксида натрия [7], неорганических сульфатов [6, 8] или простых органических карбоновых кислот [5, 9]. Кроме того, применение специфических водных электролитов при анодном расслоении графитового электрода позволяет в одну стадию получать ГМ, допированные гетероатомами азота или серы [2, 10, 11], которые имеют значительный потенциал для различных приложений (электрохимическая энергетика, сенсорика и др.), в частности, в качестве эффективных электрокатализаторов реакции восстановления кислорода (РВК) [12–14].

<sup>1</sup> Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

Ранее нами была установлена возможность весьма эффективного получения многослойных графенов (МСГ) путем эксфолиации графитового электрода в водных растворах бензоата натрия (в присутствии и отсутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в условиях электролиза с импульсным изменением потенциала поляризации электрода, обеспечивающего быстрый переход от процесса интеркаляции к деинтеркаляции анионов [15]. Полученные МСГ с латеральным размером частиц до нескольких мкм содержали ~11–21 единичных графеновых слоев и характеризовались низким содержанием в них кислородсодержащих дефектов (С/О от 9 до 25). Исходная предпосылка для реализации таких процессов заключалась в том, что, по нашему мнению, нековалентное  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие с участием ароматических фрагментов солей ароматических карбоновых кислот может благоприятствовать интеркаляции соответствующих анионов в межслоевое пространство графита, тем самым облегчая расслоение графитового электрода. Кроме того, при высоких анодных потенциалах, которые необходимы для электрохимической эксфолиации графита, анионы  $\text{RCOO}^-$  способны претерпевать декарбоксилирование [16, 17], а выделяющийся при этом  $\text{CO}_2$  может не только способствовать эксфолиации, но и влиять на природу и количество кислородсодержащих дефектов в ГМ. В связи с этим, представляло интерес исследовать возможность применения в процессе электрохимического расслаивания графита не только  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , но и солей других ароматических карбоновых кислот, в частности  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ ,  $2\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COONa}$ ,  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COONa}$  и  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$ . В условиях, подобных использованным в настоящей работе, фенилуксусная кислота и ее производные способны к декарбоксилированию [17, 18], а терефталевая кислота – к электрохимической деградациии с выделением  $\text{CO}_2$  [19].

В ходе исследований электрохимических свойств МСГ, полученного при применении электролита на основе бензоата и сульфата натрия, нами была установлена его высокая электрокаталитическая активность в процессах окисления  $\text{NADH}$  и аскорбиновой кислоты [15]. Другим, привлекательным приложением МСГ может быть, на наш взгляд, их использование для создания металл–азот–углеродных (Me–N–C, где Me = Co и/или Fe) наноконпозиционных электрокатализаторов широко востребованных процессов восстановления кислорода и выделения водорода [20–23]. Значительный интерес к Me–N–C-электрокатализаторам обусловлен, прежде всего, достаточно высокими их функциональными характеристиками, при отсутствии в их составе платины или других благородных металлов, что существенно снижает стоимость таких катализаторов.

Таким образом, цель данной работы заключалась в изучении возможности использования солей различных ароматических карбоновых кислот в качестве фонового электролита процесса электрохимического расслоения графита, а также в сравнительном исследовании функциональных характеристик Co–N–C-электрокатализаторов восстановления кислорода и выделения водорода, сформированных с использованием МСГ или ацетиленовой сажи (АС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали графитовые стержни высокой чистоты (Alfa Aesar, 99.9995%), АС (Alfa Aesar, 99.9+%), а также коммерчески доступные реактивы и растворители –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (“х. ч.”),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  (UOSlab, >95%),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$  (UOSlab, >95%),  $2\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COONa}$  (UOSlab, >95%),  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COONa}$  (UOSlab, >95%),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$  (UOSlab, >95%), 2,6-диаминопиридин (Acros Organics, 98%),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Aldrich, >98%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, > 98%), этиловый спирт (96%), гептан (“ч. д. а.”) – все без дополнительной очистки. Водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  были приготовлены из фиксаналов. Используемый для сравнения оксид графена (ОГ) получали в виде водной дисперсии жидкофазной эксфолиацией оксида графита, синтезированного по модифицированному методу Хаммерса [24].

Электрохимическую эксфолиацию графита проводили по предложенному нами ранее подходу [15] в неразделенной ячейке (рабочий и вспомогательный электроды – графитовые стержни; электрод сравнения –  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}_{\text{насыщ}}$ ) с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 (Гомельский завод измерительных приборов, Беларусь) в режиме электролиза с импульсным изменением потенциала поляризации электрода – выдерживая электрод при потенциалах +3.0 и –1.5 В (по 30 с) в течении 20 ч. В качестве электролита использовались водные растворы 0.1 М натриевой соли карбоновой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ ,  $2\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COONa}$  или  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COONa}$ ) + 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Полученные в виде дисперсии ГМ отфильтровывали на мембранном фильтре с диаметром пор 0.2 мкм (SUPELCO), промывали водой, этиловым спиртом и гептаном, после чего их переносили в  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , где проводили повторное диспергирование на протяжении 2 мин в ультразвуковой моечной ванне УВМ-5 (Selmi, Украина).

Композиты Co–N–C<sub>МСГ</sub> (на основе МСГ, синтезированного согласно [15] с использованием электролита на основе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), а также Co–N–C<sub>АС</sub> (на основе АС) получали по

аналогии с методикой, приведенной в [25]. Путем ультразвукового диспергирования проводили гомогенизацию смеси, содержащую 0.25 г 2,6-диаминопиридина (мономера), 1.0 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (окислителя), 0.05 г МСГ или АС и 0.093 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 1.0 М водном растворе  $\text{HCl}$ . При этом массовое соотношение мономер:углеродный материал составляло 5 : 1, мольное соотношение мономер:окислитель — 1 : 2, а содержание кобальта — 10% от суммарной массы мономера и углеродного материала. Далее реакционную смесь оставляли на воздухе на 24 ч, что являлось достаточным для осуществления окислительной полимеризации 2,6-диаминопиридина до поли-2,6-диаминопиридина (ПДАП). После указанного времени проводили упаривание смеси и проводили термообработку сухого остатка в трубчатой печи в токе аргона при  $800^\circ\text{C}$  (2 ч; скорость нагрева образца  $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Полученные карбонизированные композиты  $\text{Co-N-C}_{\text{МСГ}}$  и  $\text{Co-N-C}_{\text{АС}}$  обрабатывали водной 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $80^\circ\text{C}$ , 3 ч), затем на фильтре промывали водой (до  $\text{pH} \sim 7$ ) и высушивали в сушильном шкафу при  $90^\circ\text{C}$ .

Электронные микрофотографии избранных участков поверхности образцов графеновых материалов были получены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп Mira 3 LMU, Tescan, Чехия), ускоряющее напряжение 10 кВ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп ПЭМ-125К, Selmi, Украина), ускоряющее напряжение 100 кВ). ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer, США) в таблетированных образцах с КВг. УФ-видимые спектры дисперсий графеновых материалов снимали на спектрофотометре SQ-4802 (Unico, США), а рамановские спектры — на спектрометре Т64000 (Horiba Jobin-Yvon, Япония; Аг-Кг-лазер,  $\lambda = 488$  нм). Анализ газовых смесей проводили с помощью хроматографа Кристаллюкс 4000М (Мета-хром, Россия).

Идентификацию продуктов превращений электролита после проведения электрохимического расслоения графита проводили методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) путем сравнения положения сигналов с описанными в литературе, учитывая, что положения сигналов в спектрах  $^{19}\text{F}$  ЯМР существенно меняется в зависимости от растворителя [26]. Из-за частичного перекрывания сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР идентификацию продуктов, а также выводы об отсутствии определенных продуктов делали по наличию наиболее характеристичных сигналов (находящихся в самом слабом или самом сильном поле в области ароматических протонов, сигналов группы  $\text{CH}_2$  в бензиловом спирте). Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  регистрировали на спектрометре

BioSpin GmbH при частоте 500 МГц (Bruker, Германия).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА), хроноамперограммы, а также поляризационные кривые выделения водорода регистрировали с помощью компьютеризированного комплекса на базе потенциостата ПИ-50-1.1 (при исследовании графеновых материалов) и потенциостата/гальваностата VersaSTAT4-200 (Princeton Applied Research, США) с использованием неразделенной электрохимической ячейки с рабочим дисковым стеклоуглеродным (ГС) электродом с видимой площадью поверхности  $0.03 \text{ см}^2$ . Перед модификацией ГС-электрод полировали суспензиями алмазных частиц (1.0 мкм) и наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.05 мкм) с последующей ультразвуковой очисткой в смеси вода—этанол (1 : 1, об.) и затем в дистиллированной воде.

Для модификации ГС-электрода графеновыми материалами на его поверхность наносили 2 мкл дисперсии соответствующего ГМ в этиловом спирте с последующим высушиванием на воздухе. Для проведения электрохимических исследований  $\text{Co-N-C}_{\text{МСГ}}$  и  $\text{Co-N-C}_{\text{АС}}$  с помощью ультразвука диспергировали 2 мг соответствующего композита и 8 мкл 5% спиртового раствора нафтона (Aldrich) в 48 мкл смеси изопропанол : вода с объемным соотношением 1 : 1, после чего 2 мкл дисперсии наносили на поверхность электрода с дальнейшим высушиванием на воздухе.

Исследования методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) проводили на приборе 636A (Princeton Applied Research, США) (площадь поверхности ГС-диска —  $0.2475 \text{ см}^2$ , Pt-кольца —  $0.1866 \text{ см}^2$ ) при потенциале кольца 1.2 и 0.4 В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в кислотном и щелочном электролите соответственно, в комплексе с бипотенциостатом MTech BP-10 (MTechLab, Украина), с использованием разделенной электрохимической ячейки. Для определения количества электронов ( $n$ ), доли электронов, участвующих в 4-электронном процессе (4e%), а также выхода перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2\%$ ) использовали следующие формулы:

$$n = 4 \frac{I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}}, \quad (1)$$

$$4e\% = 100 \frac{(n-2)}{2}, \quad (2)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2\% = 200 \frac{\frac{I_r}{N}}{I_d + \frac{I_r}{N}}, \quad (3)$$

где  $I_d$  — ток диска,  $I_r$  — ток кольца,  $N$  — поправочный коэффициент.

Количество электронов ( $n$ ) также определяли по тангенсу угла наклона зависимостей в координатах Коутецкого–Левича по уравнению:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{nFkc} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}c\nu^{-1/6}\omega^{1/2}}, \quad (4)$$

где  $i$  – плотность тока на дисковом электроде, А/см<sup>2</sup>;  $i_k$  – плотность кинетического тока, А/см<sup>2</sup>;  $i_d$  – плотность предельного диффузионного тока, А/см<sup>2</sup>;  $n$  – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $k$  – константа скорости переноса электрона, см/с;  $\omega$  – скорость вращения дискового электрода, рад/с;  $D$  – коэффициент диффузии кислорода, см<sup>2</sup>/с;  $\nu$  – кинематическая вязкость электролита, см<sup>2</sup>/с;  $c$  – концентрация кислорода в электролите, моль/см<sup>3</sup>;  $F$  – число Фарадея, 96 485 Кл/моль.

Основные кинетические параметры реакций выделения водорода и восстановления кислорода на полученных электрокатализаторах рассчитывали используя уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg j_0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg j, \quad (5)$$

где  $\eta$  – приложенное перенапряжение, мВ,  $j$  – плотность тока, мА/см<sup>2</sup>,  $j_0$  – плотность тока обмена, мА/см<sup>2</sup>,  $b$  – тафелевский наклон, мВ порядок<sup>-1</sup>,  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции,  $R$  – газовая постоянная, 8.314 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>,  $F$  – число Фарадея, 96 485 Кл/моль. Ошибка измерения величины  $b$  не превышала 5%.

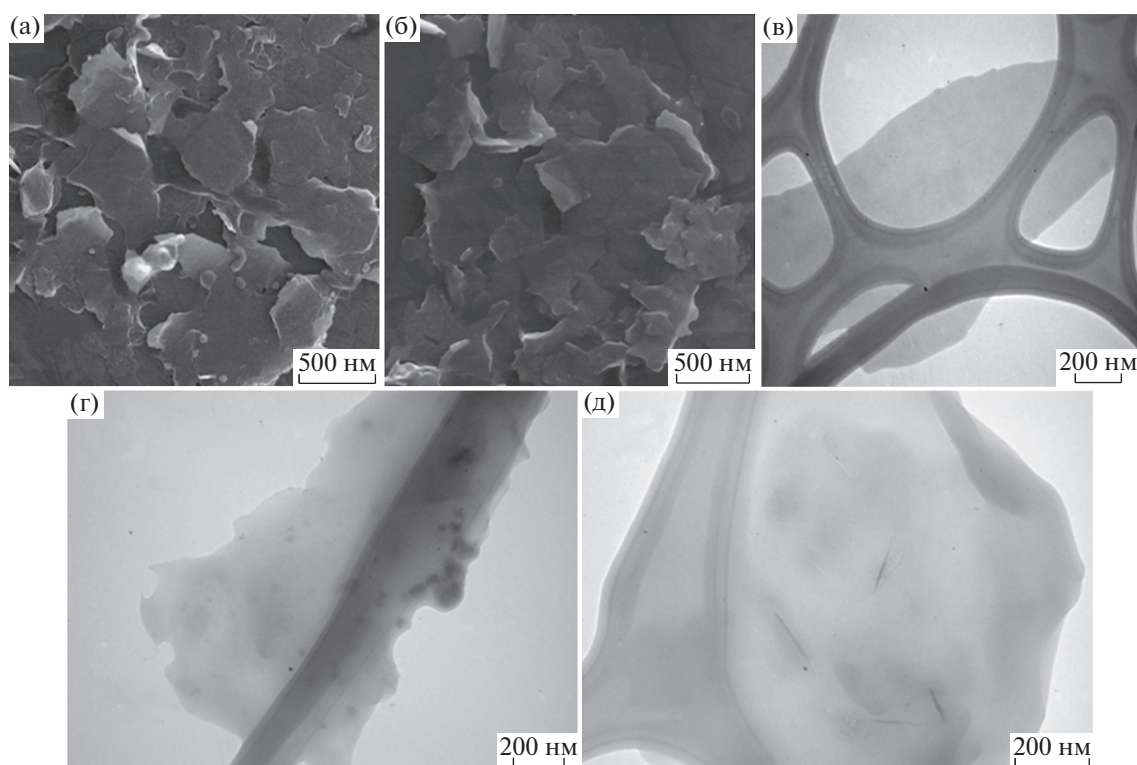
Для проведения электрохимических измерений в качестве противоиэлектрода использовали платиновую проволоку, а электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Все значения потенциалов в работе (за исключением исследований МСГ методом циклической вольтамперометрии) приведены относительно обратимого водородного электрода (**RHE**),  $E_{(\text{RHE})} = E_1 + 0.202 \text{ В} + 0.059 \text{ рН}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено нами ранее [15], при использовании бензоата натрия образование МСГ в процессе электрохимического расслоения графита в условиях электролиза с импульсным изменением потенциала поляризации электрода имеет место как в отсутствие, так и в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в электролите. Наличие Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит, с одной стороны, к увеличению количества единичных графеновых слоев в упаковке МСГ, а с другой – позволяет снизить число кислородсодержащих дефектов в таких графеновых материалах [15]. Путем измерения потери массы графитового электрода в процессе электролиза во времени нами была исследована сравнительная производи-

тельность эксфолиации графита в 0.1 М С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>COONa + 0.1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.1 М С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>COONa и установлено, что добавление в электролит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к увеличению скорости процесса ~в 3 раза. Учитывая это, в настоящей работе нами было проведено электрохимическое расслоение графитового электрода в водных электролитах, содержащих одновременно соответствующий ароматический карбоксилат (С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>(COONa)<sub>2</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COONa, 2-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COONa, 4-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COONa) и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Независимо от природы использовавшихся карбоксилатов во всех случаях в процессе электролиза имела место эксфолиация графита и переход в объем электролита частиц графенового материала, с толщиной, не превышающей 10 нм. Методами СЭМ и ПЭМ установлено, что полученные материалы представляют собой МСГ и характеризуются многослойной структурой, образованной пластинчатыми графеновыми частицами с латеральным размером от нескольких сот нанометров до нескольких микрон (рис. 1).

Методом газовой хроматографии было установлено, что после проведения электрохимической эксфолиации графита в присутствии фенилацетата натрия и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в составе газовой смеси в приэлектролитном пространстве содержится 0.45% СО, 1.5% СО<sub>2</sub> и 20% О<sub>2</sub>. В то же время при проведении расслоения графита в тех же условиях, но в не содержащем солей карбоновых кислот 0.1 М водном Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, наличия оксидов углерода в атмосфере электрохимической ячейки зафиксировать не удалось, что может свидетельствовать в пользу того, что главным источником СО<sub>2</sub>, являются карбоксилат-анионы. С помощью метода ЯМР установлено, что в условиях проведения электрохимического процесса действительно имеет место декарбоксилирование фенилацетат и фторфенилацетат анионов, о чем свидетельствуют идентифицированные нами продукты превращения соответствующих электролитов после синтеза МСГ. В частности, при использовании С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COONa – С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub> (<sup>1</sup>Н: δ 7.2, 7.1, 3.2) и С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> (<sup>1</sup>Н: δ 7.67); 4-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COONa – 4-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>ОН (<sup>1</sup>Н: δ 7.16, 7.11, 4.46; <sup>19</sup>F: δ –114.5) и 4-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>COОН (<sup>1</sup>Н: δ 7.16, 7.11, 4.58; <sup>19</sup>F: δ –106.3); 2-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COONa – 2-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>ОН (<sup>1</sup>Н: δ 7.4, 7.37, 7.12, 7.01, 4.54; <sup>19</sup>F: δ –119.5) и 2-F-C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>COОН (<sup>1</sup>Н: δ 8.1, 7.8; <sup>19</sup>F: δ –120.3). Можно предположить, что в случае С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COONa наряду с классической реакцией Кольбе, приводящей к димеру (дибензилу), что согласуется с данными об анализе продуктов препаративного электролиза фенилуксусной кислоты [18], имеет образование бензилового спирта

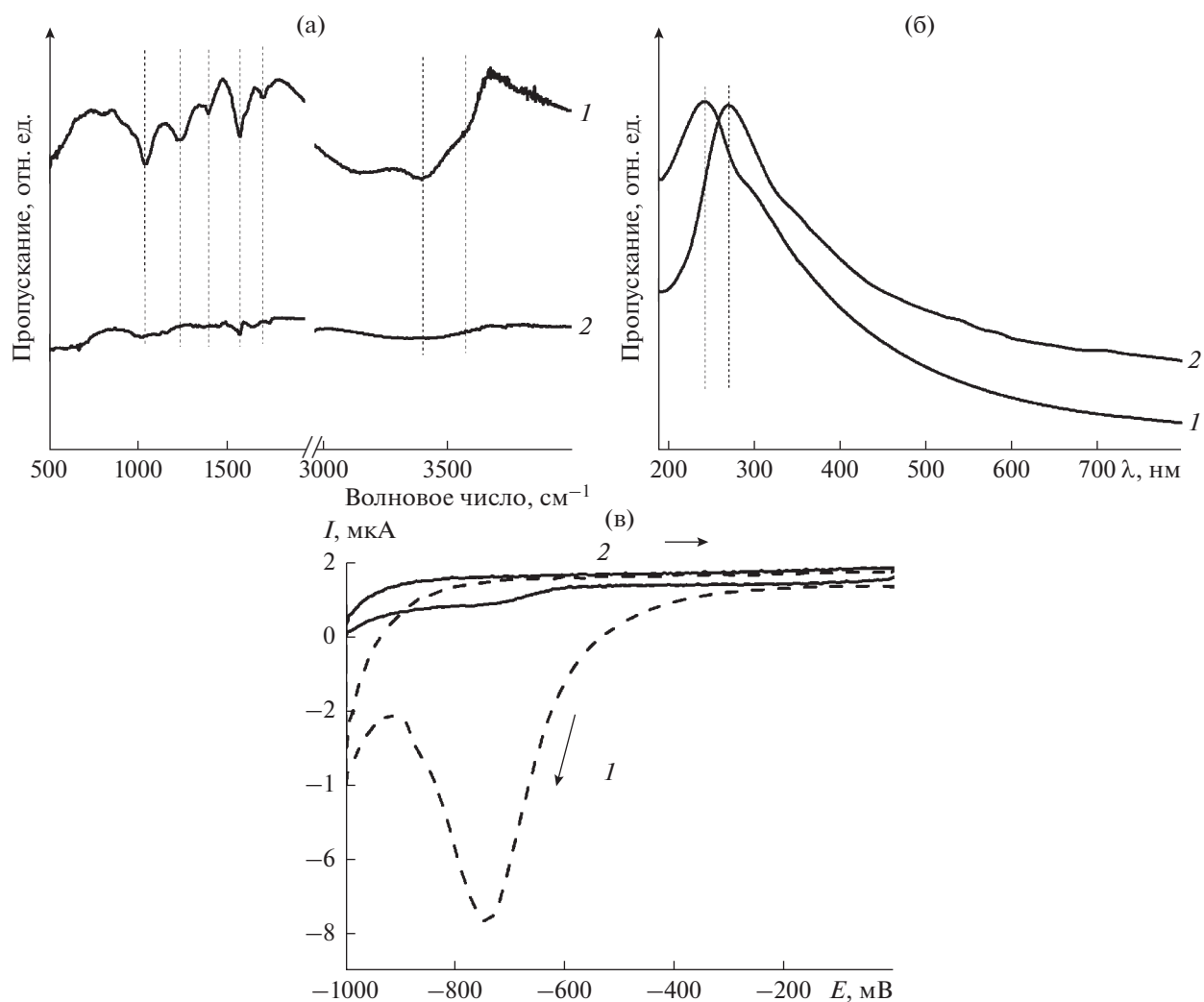


**Рис. 1.** СЭМ (а), (б) и ПЭМ (в)–(д) изображения частиц МСГ, полученных электрохимически при использовании электролитов на основе  $C_6H_4(COONa)_2$  (а)–(в),  $C_6H_5CH_2COONa$  (б), 2-F- $C_6H_4CH_2COONa$  (г) и 4-F- $C_6H_4CH_2COONa$  (д).

(либо по реакции реакция Хофера–Места, либо в результате взаимодействия радикалов  $C_6H_5CH_2\cdot$  с водой или гидроксильными радикалами) с дальнейшим окислением  $C_6H_5CH_2OH$  до бензоат аниона. В случае же 2-F- $C_6H_4CH_2COONa$  или 4-F- $C_6H_4CH_2COONa$  отсутствие продуктов реакции сочетания (димеров) может свидетельствовать о том, что реакция Кольбе не вносит вклада в анодное окисление фторфенилацетат анионов в исследованных условиях проведения электролиза.

Учитывая известные представления о протекании эксфолиации графитового электрода в водных электролитах [2, 3], а также установленные нами продукты электролиза, можно предположить следующий механизм протекания процессов в ходе электрохимической эксфолиации графита при использовании натриевых солей фенилуксусной и фторфенилуксусных кислот. При приложении положительного потенциала к электроду происходит окисление молекул воды с образованием гидроксильных и, возможно, других обладающих высокой окислительной способностью кислородсодержащих радикалов, которые атакуя графитовый анод открывают его края и границы зерен, облегчая тем самым интеркаляцию анионов  $SO_4^{2-}$  и  $RCOO^-$  в межграфитовые

плоскости [2, 3]. При этом также имеет место разряд карбоксилат-анионов с образованием  $RCOO\cdot$  с последующим быстрым декарбоксилированием последних с выделением  $CO_2$  и образованием соответствующих углеводородных радикалов  $R\cdot$ . Такие радикалы далее могут вступать в реакцию сочетания по Кольбе (только в случае электролита на основе  $C_6H_5CH_2COONa$ , что приводит к димеру  $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ ) [16–18], а также взаимодействовать с водой или гидроксильными радикалами, образуя спирты  $RON$ , которые могут в дальнейшем окисляться до кислот  $R'COOH$  (где  $R = R'CH_2$ ). Образование  $RON$  возможно и по реакции Хофера–Места [16, 17] как результат взаимодействия катионов карбения  $R^+$  (образующихся при электрохимическом окислении  $R\cdot$ ) с водой, являющейся нуклеофилом. В случае приложения отрицательного потенциала – имеет место деинтеркаляция  $SO_4^{2-}$ , а также  $RCOO^-$ , которые не претерпели декарбоксилирование. Таким образом, многократное повторение циклов интеркаляции/деинтеркаляции  $SO_4^{2-}$  и  $RCOO^-$  анионов в межграфитовые плоскости, выделение  $CO_2$ , а также  $H_2$  и  $O_2$ , которое происходит параллельно в результате частичного анодного разло-



**Рис. 2.** ИК-спектры (а), УФ-видимые спектры дисперсий в этаноле (б) и ЦВА (в) ОГ (1) и МСГ, полученного при использовании  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$  (2). Условия регистрации ЦВА: электролит – деаэрированный 0.5 М  $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ , скорость развертки потенциала – 10 мВ/с.

жения  $\text{H}_2\text{O}$ , обеспечивают расслоение графита и эксфолиацию частиц МСГ в объем электролита.

Важной особенностью полученных МСГ является их незначительная степень окисления, что может быть связано со способностью ароматического ядра карбоновых кислот [27] или радикалов  $\text{R}^\bullet$ , которые генерируются при декарбоксилировании  $\text{RCOO}^-$  анионов, выступать в качестве ловушки кислородсодержащих радикалов, в частности  $\bullet\text{OH}$ , образующихся в результате электролиза воды на графитовом аноде и являющихся в значительной степени ответственными за окисление расслоенных графеновых листов [28]. Небольшое число кислородсодержащих дефектов в структуре ГМ обуславливает отсутствие или крайне малую интенсивность характеристичных для кислородсодержащих фрагментов полос в ИК-спектрах, положение максимума поглоще-

ния в области 265–272 нм в УФ-видимых спектрах дисперсий МСГ в этаноле, а также незначительные катодные токи в ЦВА таких материалов, отвечающие процессу их необратимого электрохимического восстановления. Указанные особенности проиллюстрированы на рис. 2 на примере ГМ, полученного при использовании электролита на основе  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$ .

Строение полученных МСГ было также изучено нами методом рамановской спектроскопии. Как следует из рис. 3, положение в рамановских спектрах характеристичных полос D ( $1355\text{--}1366\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1582\text{--}1584\text{ cm}^{-1}$ ) и 2D ( $2705\text{--}2712\text{ cm}^{-1}$ ), их ширина на полувысоте, а также соотношение интенсивностей несколько отличаются для МСГ, сформированных в различных электролитах. В то же время, во всех случаях соотношение  $I(\text{G})/I(2\text{D}) > 1$ , что свидетельствует о многослойности электро-



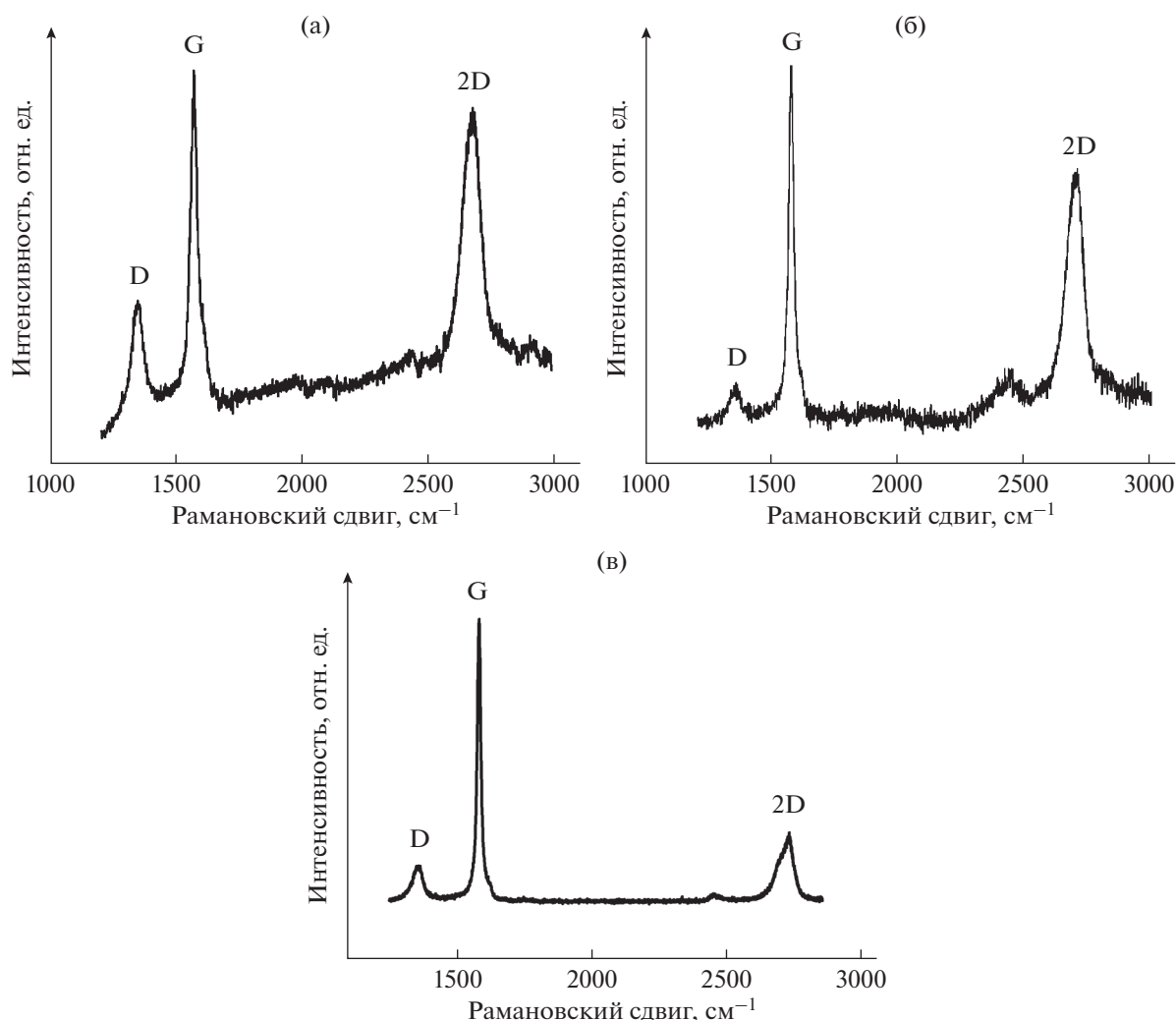
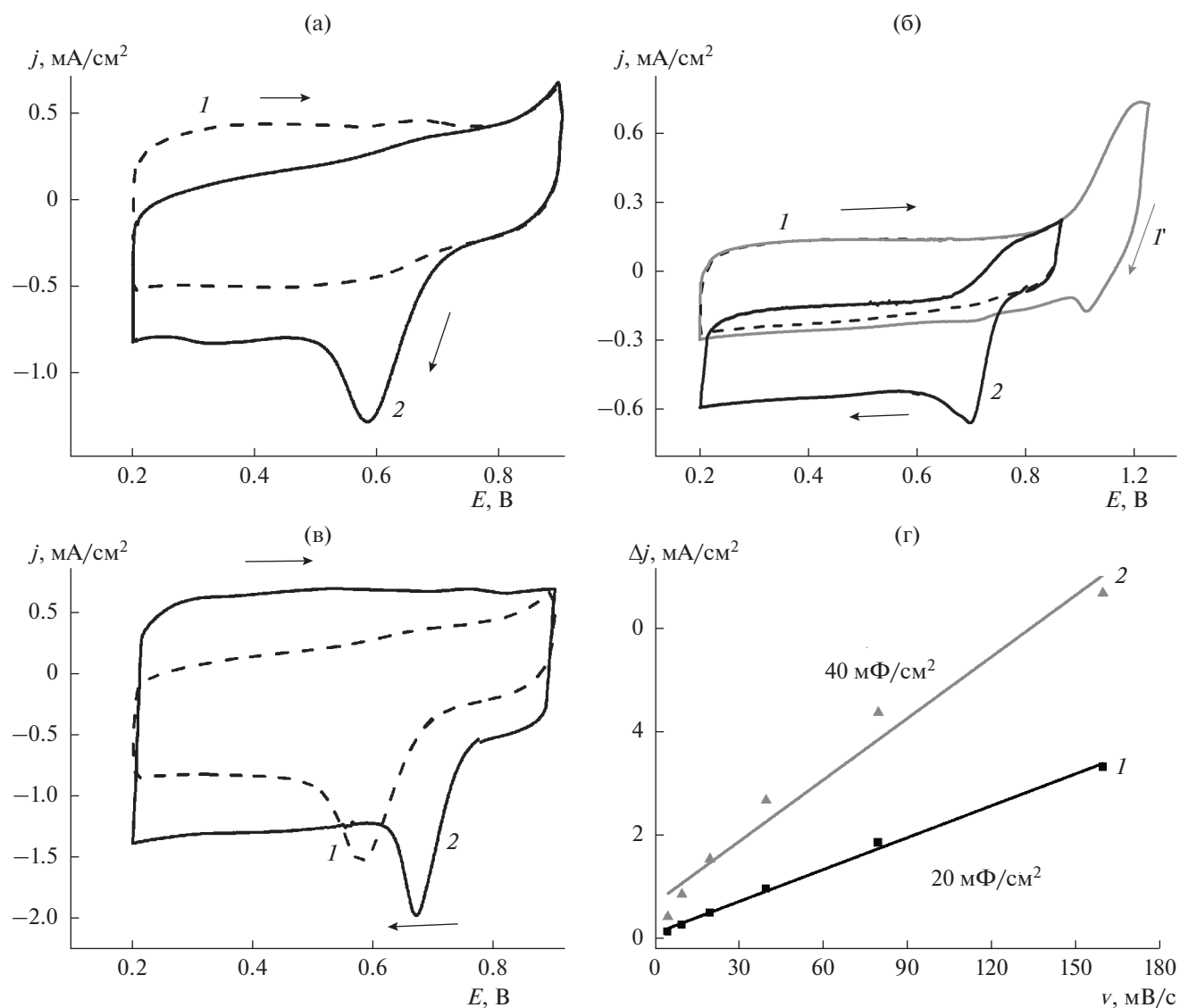


Рис. 3. Рамановские спектры МСГ, полученных при использовании электролитов на основе  $C_6H_4(COONa)_2$  (а),  $C_6H_5CH_2COONa$  (б) и  $4-F-C_6H_4CH_2COONa$  (в).

химически полученных ГМ [29] и объясняет значительное подобие их рамановских спектров со спектром исходного графита. Как известно, соотношение интенсивностей линий D и G в рамановских спектрах ГМ позволяет оценить степень дефектности их структуры [29, 30]. Рассчитанная величина  $I(D)/I(G)$  для МСГ, полученных при использовании электролитов на основе  $C_6H_4(COONa)_2$ ,  $C_6H_5CH_2COONa$  и  $4-F-C_6H_4CH_2COONa$ , составляет, соответственно, 0,08, 0,10 и 0,12 (рис. 3). Такие значения  $I(D)/I(G)$  являются заметно меньшими по сравнению с установленными для электрохимически полученного графена в  $H_2SO_4$  (0,42) [4] и химически или термически восстановленных ОГ (~1,2–1,5) [31, 32] и свидетельствуют о небольшом количестве дефектов в полученных нами МСГ.

Как было отмечено выше, одним из интересных приложений МСГ может быть, на наш

взгляд, их использование при формировании не-содержащих благородных металлов нанокomпозиционных Me–N–C-электрокатализаторов РВК, которая, в частности, реализуется в топливных элементах и металл-воздушных источниках тока. Учитывая это, пиролизом МСГ (полученного, согласно [15], в электролите на основе  $C_6H_5COONa$  и  $Na_2SO_4$ ) совместно с нитратом Co(II) и ПДАП (в качестве источника азота) нами был получен композит Co–N–C<sub>МСГ</sub> и проведено сравнение его электрохимических свойств в РВК с таковыми для аналога Co–N–C<sub>AC</sub>, сформированного в тех же условиях, но с использованием AC вместо МСГ. Выбор ПДАП был обусловлен высоким содержанием в нем азота, а также способностью соответствующего мономера к эффективной окислительной полимеризации с использованием  $(NH_4)_2S_2O_8$  как окислителя.

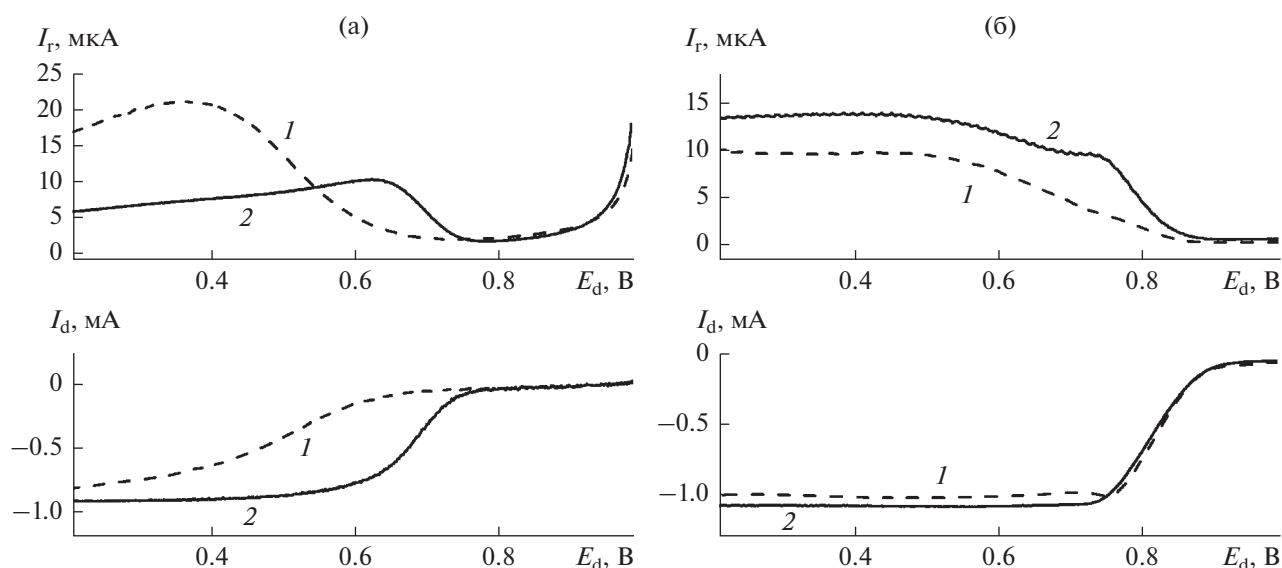


**Рис. 4.** ЦВА GC-электродов, модифицированных Co-N-C<sub>AC</sub> (а) и Co-N-C<sub>МCG</sub> (б) в деаэрированных (1, 1') и насыщенных кислородом (2) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и 0.1 NaOH (б); ЦВА GC-электродов (в), модифицированных Co-N-C<sub>AC</sub> (1) и Co-N-C<sub>МCG</sub> (2) в насыщенной кислородом 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; зависимость плотности тока ( $\Delta j = (j_a - j_c)/2$ ) (г), при 350 мВ от скорости сканирования для GC-электродов, модифицированных Co-N-C<sub>AC</sub> (1) и Co-N-C<sub>МCG</sub> (2) в 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В результате проведенных исследований Co-N-C<sub>МCG</sub> и Co-N-C<sub>AC</sub> методом циклической вольтамперометрии в деаэрированных электролитах нами не обнаружено каких-либо редокс-переходов при сканировании потенциала в области 200–900 мВ (рис. 4а, 4б). В то же время при развертке потенциала свыше 900 мВ в ЦВА наблюдается резкое возрастание анодных токов (рис. 4б, кривая 1'), что, по-видимому, обусловлено окислением частиц Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [33, 34], присутствующих в таких композитах вследствие способа их формирования [25] – использования при пиролизе смеси мономера с окислителем (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> вместо предварительно полученного ПДАП.

Иная картина имеет место в присутствии кислорода. Появление заметных токов и необратимого пика на катодных ветвях ЦВА Co-N-C<sub>МCG</sub> и Co-N-C<sub>AC</sub> в насыщенных кислородом 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.1 M NaOH (рис. 4а–4в) свидетельствует о способности синтезированных материалов выступать в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода в электролитах с различным pH. Следует отметить, что активность в РВК немодифицированного GC-электрода в условиях проведения измерений является незначительной и основной вклад в токообразующий процесс вносит электрохимическое восстановление кислорода на нанокomпозиционных электрокатализаторах.





**Рис. 5.** Поляризационные кривые для GC-электродов, модифицированных Co–N–C<sub>AC</sub> (1) и Co–N–C<sub>MCG</sub> (2) в насыщенных кислородом 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и 0.1 M NaOH (б) при 1200 об/мин, а также соответствующие зависимости  $I_r$ – $E_d$ , полученные при потенциале поляризации Pt-кольца 1400 мВ.

Как видно из приведенных ЦВА (рис. 4в), в кислом электролите эффективность в РВК Co–N–C<sub>MCG</sub> является более высокой по сравнению с Co–N–C<sub>AC</sub>, что проявляется в анодном сдвиге максимума пика восстановления кислорода на ~90 мВ. Важно также отметить, что в 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> площадь под ЦВА для Co–N–C<sub>MCG</sub> заметно превышает таковую для Co–N–C<sub>AC</sub> (рис. 4в) при одинаковой нагрузке катализаторов на электроде, что может указывать на большую площадь поверхности электрода, модифицированного композитом на основе МСГ, которая доступна электроду. Относительное изменение такой площади поверхности при переходе от Co–N–C<sub>AC</sub> к Co–N–C<sub>MCG</sub> было оценено нами на основе поляризационной емкости двойного электрического слоя (ДЭС) –  $C_{ДЭС}$ , рассчитанной из ЦВА композитов, зарегистрированных при различных скоростях развертки потенциала в 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области потенциалов 300–400 мВ, где величина тока определяется только током заряжения ДЭС. Рассчитанное значение  $C_{ДЭС}$  для Co–N–C<sub>MCG</sub> (40 мФ/см<sup>2</sup>) почти в 2 раза превышает установленное для Co–N–C<sub>AC</sub> (рис. 4г), что подтверждает предположение о большей площади поверхности электрода, доступной раствору электролита в случае катализатора, сформированного из МСГ, и в свою очередь определяет функциональное преимущество последнего.

Для сравнения свойств полученных электрокатализаторов в РВК в электролитах с различным рН, а также выяснения механизма протекания на них указанного процесса нами были проведены

исследования методом ВДЭК. Как следует из представленных на рис. 5 данных, форма  $I$ – $E$  кривых, относящихся к диску и кольцу, является различной для Co–N–C<sub>MCG</sub>- и Co–N–C<sub>AC</sub>-катализаторов в кислом электролите и близкой – в щелочном. В 0.1 M NaOH (рис. 5б) токи диска ( $I_d$ ) и кольца ( $I_r$ ) с ростом перенапряжения выходят на плато в случае обоих электрокатализаторов, при этом величины  $I_d$  и  $I_r$  несколько выше на Co–N–C<sub>MCG</sub>-катализаторе, что свидетельствует о его большей активности в РВК, но и с относительно большим образованием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> как интермедиата. В то же время в кислом электролите (рис. 5а) явно выраженное плато для  $I_d$  наблюдается только для Co–N–C<sub>MCG</sub>, причем величина токов на диске, особенно в области больших потенциалов, существенно выше по сравнению с таковыми для Co–N–C<sub>AC</sub>. На Co–N–C<sub>MCG</sub>-катализаторе токи кольца с увеличением перенапряжения резко возрастают и затем монотонно снижаются (от  $E \sim 640$  мВ), в то время как для Co–N–C<sub>AC</sub> характерна куполообразная зависимость  $I_r$ – $E_d$  с максимумом ~370 мВ, причем величина  $I_r$  в 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для катализатора на основе МСГ существенно ниже, чем для Co–N–C<sub>AC</sub>, практически во всей исследованной области потенциалов.

Большая эффективность Co–N–C<sub>MCG</sub>, по сравнению с Co–N–C<sub>AC</sub>, в процессе восстановления кислорода в кислом электролите подтверждается рассчитанными на основании данных ВДЭК величинами  $E_{onset}$ , потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ), тафелевского наклона ( $b$ ), числа электронов,

**Таблица 1.** Электрохимические характеристики Co–N–C<sub>МСГ</sub>- и Co–N–C<sub>АС</sub>-катализаторов в РВК, рассчитанные на основании результатов исследований методом ВДЭК в разных электролитах

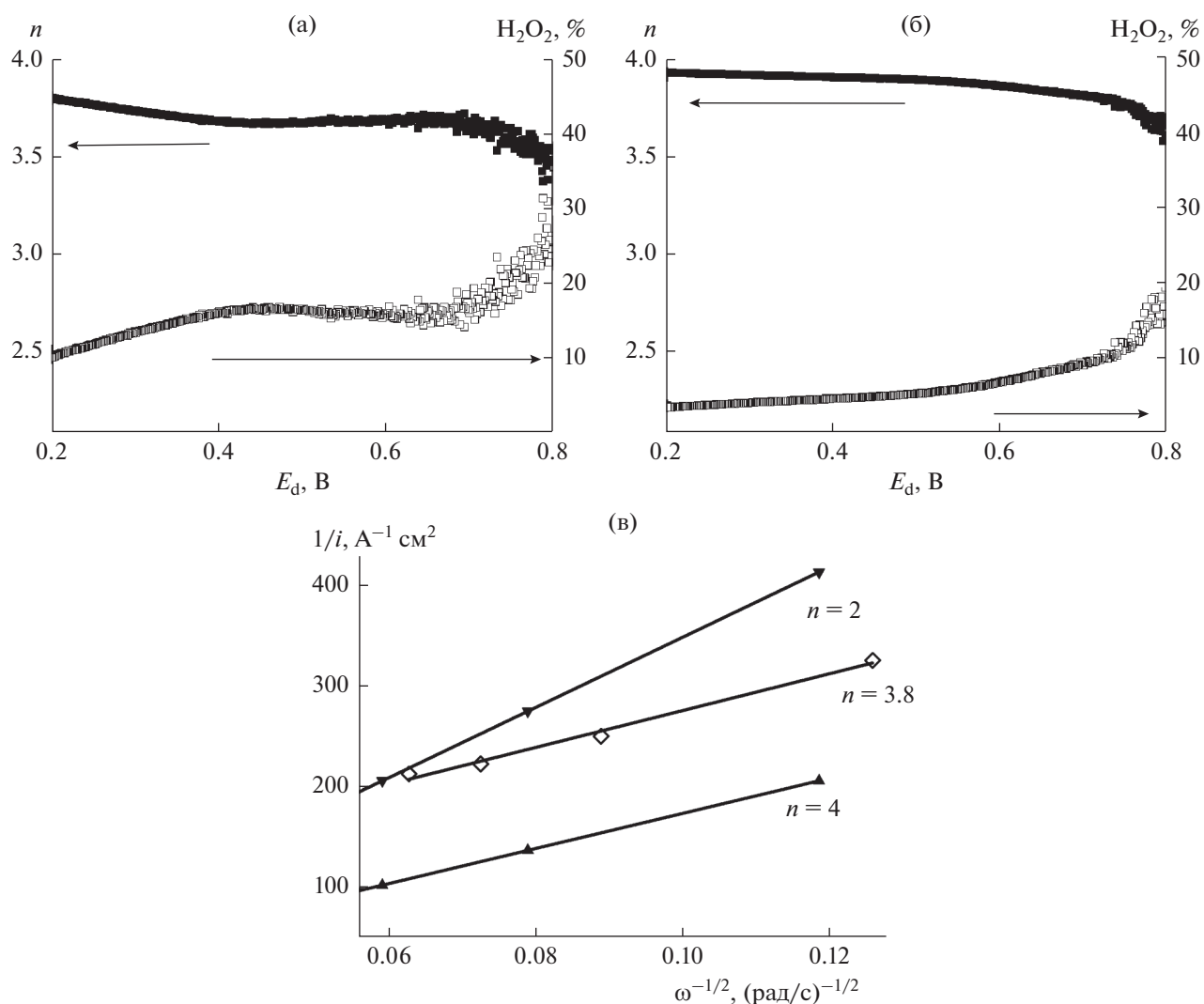
Катализатор	$E_{\text{onset}}$ , мВ	$E_{1/2}$ , мВ	$b$ , мВ/порядок	%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$n$	4e%
0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
Co–N–C <sub>МСГ</sub>	775	680	71	6	3.9	94
Co–N–C <sub>АС</sub>	720	500	158	16	3.7	84
0.1 М NaOH						
Co–N–C <sub>МСГ</sub>	900	830	71	6	3.9	94
Co–N–C <sub>АС</sub>	900	840	64	4	3.9	95

участвующих в электрохимической реакции ( $n$ ), а также количества образующейся H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) для таких электрокатализаторов (табл. 1). Коэффициенты  $b$  для Co–N–C<sub>МСГ</sub> и Co–N–C<sub>АС</sub> определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимостей  $\eta$ – $I_d$ , построенных на основании соответствующих поляризационных кривых  $I_d$ – $E_d$  (рис. 5а), записанных при скорости вращения электрода 1200 об/мин, скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в области 1000–0 мВ. В 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $E_{\text{onset}}$  и  $E_{1/2}$  для Co–N–C<sub>МСГ</sub> превышают соответствующие значения для Co–N–C<sub>АС</sub> на ~55 и 180 мВ соответственно, а  $b$  для катализатора на основе МСГ более чем 2 раза ниже, чем для Co–N–C<sub>АС</sub> (табл. 1). Наблюдаемые отличия в электрокаталитических свойствах Co–N–C<sub>МСГ</sub> и Co–N–C<sub>АС</sub> могут быть связаны с доминированием в составе таких катализаторов различных активных центров (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoN<sub>x</sub>, C/N<sub>x</sub>), на которых проходит адсорбция, активация и каталитические превращения O<sub>2</sub>. На разный вклад активных центров и, как следствие, на различный механизм РВК на таких электрокатализаторах может указывать, в частности, и существенное отличие в величинах  $b$  для Co–N–C<sub>МСГ</sub> и Co–N–C<sub>АС</sub> (табл. 1). Согласно известным теоретическим представлениям [28], при тафелевском наклоне ~120 мВ/порядок скорость РВК лимитируется электрохимической стадией переноса первого электрона, а ~60 мВ/порядок – миграцией адсорбированных интермедиатов кислорода на катализаторах. Учитывая полученные значения  $b$  для Co–N–C<sub>МСГ</sub> и Co–N–C<sub>АС</sub> (71 и 158 мВ/порядок, соответственно) можно предположить, что восстановление кислорода на первом катализаторе контролируется одновременно переносом заряда и миграцией интермедиатов, а на втором – ввиду заметного превышения  $b$  величины 120 мВ/порядок – адсорбцией кислорода на активных центрах [35].

На рис. 6 приведены зависимости  $n$  и %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от потенциала для полученных катализаторов, согласно которым среднее значение  $n$  (уравнение (1)) для Co–N–C<sub>МСГ</sub> в диапазоне потенциала

200–800 мВ составляет 3.9, а количество образовавшейся перекиси водорода (уравнение (3)) не превышает 20% (среднее значение – 6%), тогда как для катализатора Co–N–C<sub>АС</sub> среднее значение  $n$  – 3.7, а %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при невысоком перенапряжении достигает ~30% (среднее значение – 16%). Следует также отметить, что значение  $n$  ~ 3.8, рассчитанное нами для Co–N–C<sub>МСГ</sub>-катализатора на основании уравнения Коутецкого–Левича (уравнение (3), рис. 6в) при потенциале 600 мВ (диффузионно-кинетическая область) является сопоставимым с установленным методом ВДЭК. Учитывая полученные результаты, можно предположить, что в кислом электролите на обоих катализаторах доминирующим является прямое 4-электронное восстановление кислорода до воды, а имеющий место небольшой вклад 2-электронного процесса снижается с увеличением перенапряжения. Рассчитанная по уравнению (2) доля электронов, принимающих участие в 4-электронном процессе (4e%) для Co–N–C<sub>МСГ</sub>- и Co–N–C<sub>АС</sub>-катализаторов, составляет 94 и 84%, соответственно.

Помимо электрокаталитической эффективности в РВК, стабильность катализаторов также является важным фактором, обуславливающим перспективы их практического применения. В связи с этим представляло интерес сравнить толерантность Co–N–C<sub>МСГ</sub>, Co–N–C<sub>АС</sub> и Pt/C к СО и метанолу, которые способны отравлять катализаторы РВК в условиях работы водородных и метанольных топливных элементов. Как видно из приведенных на рис. 7б хроноамперограмм, после добавления 1.0 М метанола в насыщенную кислородом 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотность тока для Co–N–C<sub>МСГ</sub> и Co–N–C<sub>АС</sub>, в отличие от Pt/C, остается практически неизменной, указывая на хорошую толерантность полученных катализаторов к СН<sub>3</sub>ОН. Подобный эффект имеет место и при введении в электролит СО (рис. 7а), подтверждая высокую стабильность Со-содержащих катализаторов к монооксиду углерода, однако в этом случае для Co–N–C<sub>АС</sub>-катализатора все же наблюдается незначительное уменьшение плотности то-

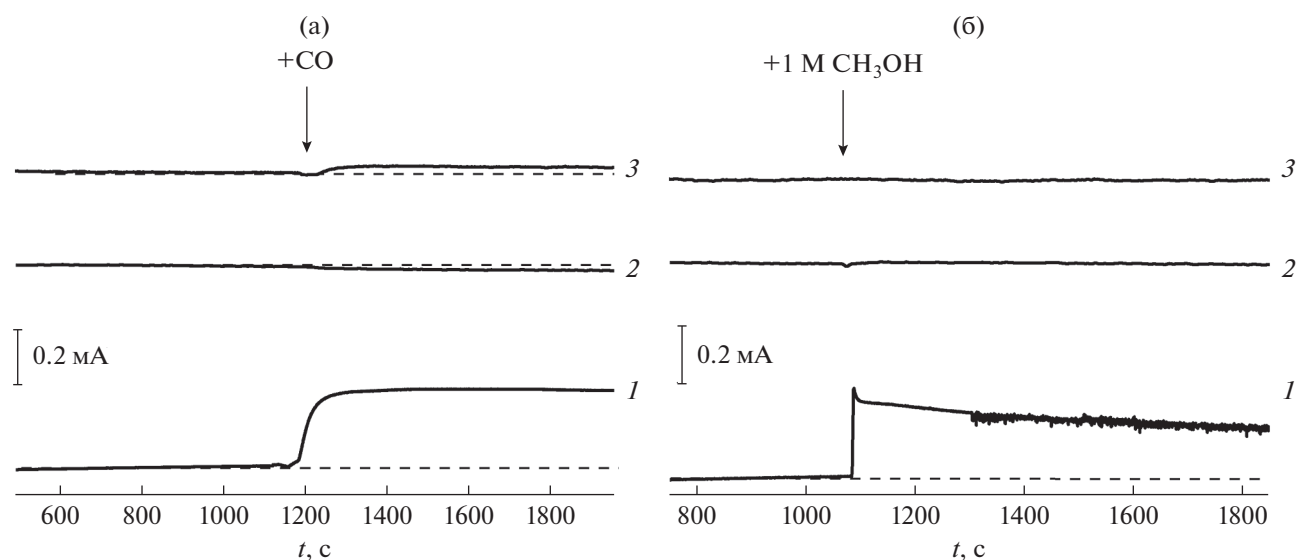


**Рис. 6.** Зависимости  $n-E_d$  и  $\%H_2O_2-E_d$  для Co-N-CAC- (а) и Co-N-CMCG- (б) катализаторов, построенные на основании результатов исследований методом ВДЭК в насыщенной кислородом 0.5 М  $H_2SO_4$ . Скорость вращения электрода 1200 об/мин; в – зависимости Коутецкого–Левича для Co-N-CMCG-катализатора ( $E = 600$  мВ), а также теоретически рассчитанные для  $n = 2$  и  $n = 4$ .

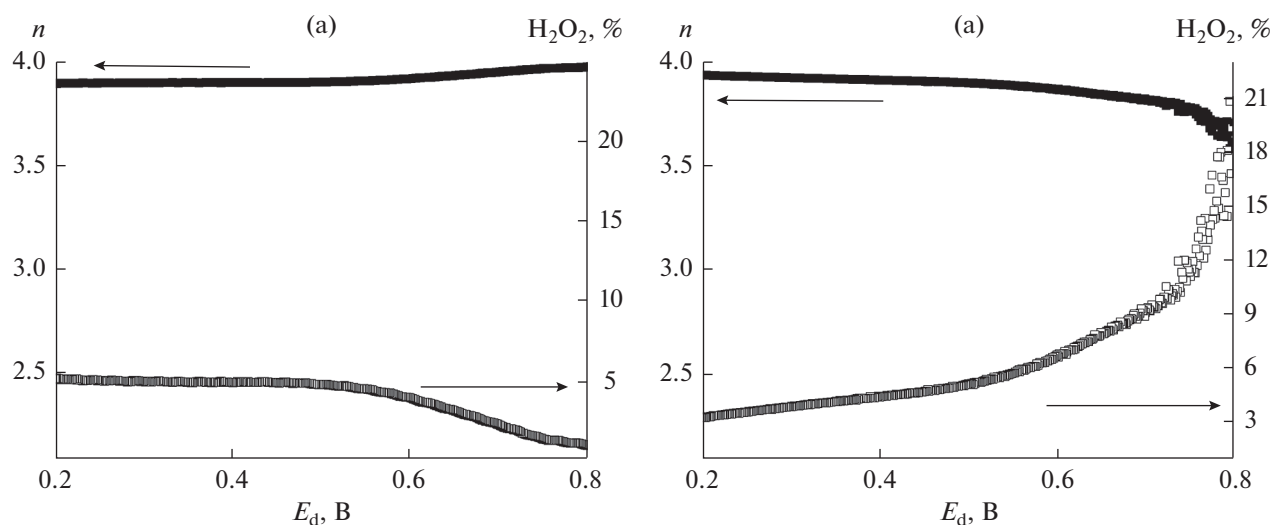
ка. Частичное отравление Co-N-CAC, может быть связано с блокировкой СО некоторой части металлосодержащих активных центров [36], а отсутствие такого эффекта в случае Co-N-CMCG косвенно подтверждает высказанное выше предположение о различном соотношении в составе указанных катализаторов таких центров ( $Co_9S_8$ ,  $CoN_x$ ), которые в свою очередь могут отличаться способностью к взаимодействию с монооксидом углерода.

При переходе от кислого к щелочному электролиту активность в РВК электрокатализаторов Co-N-CMCG и, особенно, Co-N-CAC увеличивается, что находит свое отражение в анодном сдвиге соответствующих значений  $E_{onset}$  и  $E_{1/2}$ , умень-

шении  $b$  и  $\%H_2O_2$  (для Co-N-CAC), а также увеличении  $n$  и  $4e\%$  (табл. 1, рис. 8). В 0.1 М NaOH характеристики в РВК полученных электрокатализаторов являются близкими между собой и сопоставимыми с такими для известных аналогов [20], причем активность Co-N-CAC в указанном процессе является даже несколько большей, чем у Co-N-CMCG. Интересно отметить значительные различия в активности катализатора на основе AC в кислом и щелочном электролитах (табл. 1). Причина наблюдаемых различий может быть связана с тем, что в 0.1 М NaOH высокую активность в РВК могут обеспечивать не только  $CoN_x$ -центры, но и  $Co_9S_8$ - [33] и  $C/N_x$ -центры [37], являющиеся менее эффективными в кислом электролите. Можно предположить, что последние доми-



**Рис. 7.** Влияние добавок CO (а) и CH<sub>3</sub>OH (б) в электролит на вид хроноамперограмм Pt/C (1) ( $E = 700$  мВ), Co-N-C<sub>MCG</sub>- (2) ( $E = 700$  мВ) и Co-N-C<sub>AC</sub>- (3) ( $E = 600$  мВ) катализаторов в насыщенной кислородом 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорость вращения электрода – 1600 об/мин.

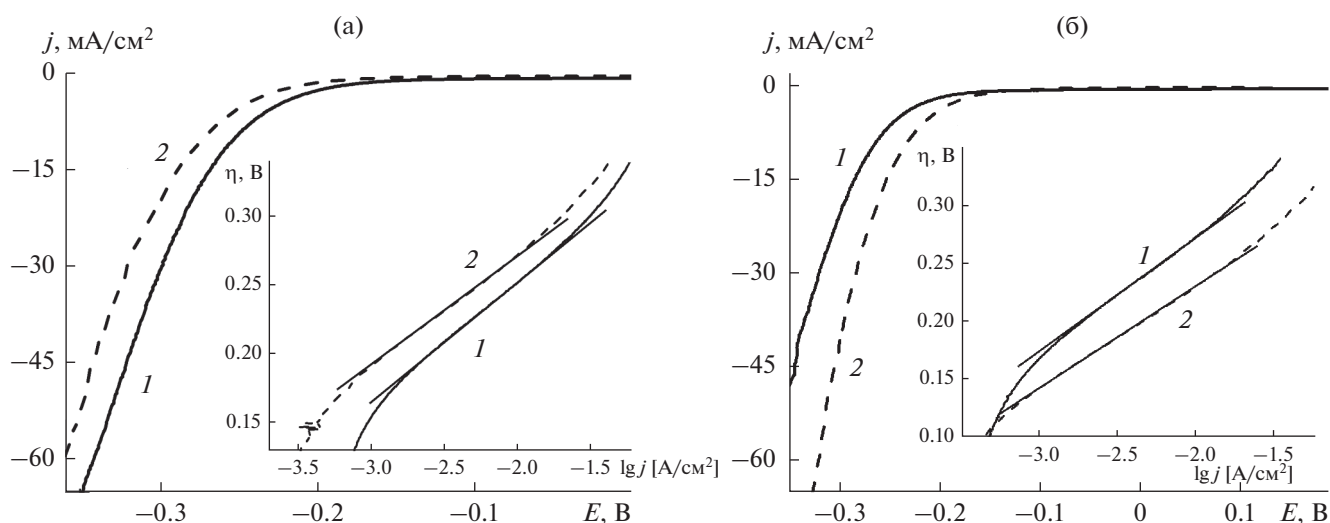


**Рис. 8.** Зависимости  $n-E_d$  и  $\%H_2O_2-E_d$  для Co-N-C<sub>AC</sub>- (а) и Co-N-C<sub>MCG</sub>- (б) катализаторов, построенные на основании результатов исследований методом ВДЭК в насыщенной кислородом 0.1 М NaOH. Скорость вращения электрода – 1200 об/мин.

нируют в составе Co-N-C<sub>AC</sub>-катализатора, в то время как основной вклад в активность катализатора на основе МСГ вносят CoN<sub>x</sub>-центры.

Ближкие величины тафелевского наклона для Co-N-C<sub>MCG</sub> и Co-N-C<sub>AC</sub> в щелочном электролите (табл. 1) могут свидетельствовать о сходном механизме РВК на обоих электрокатализаторах в 0.1 М NaOH, причем восстановление кислорода на катализаторе на основе АС в большей степени контролируется диффузией интермедиатов на

поверхности по сравнению с переносом заряда, чем в случае Co-N-C<sub>MCG</sub>. На основании рассчитанных значений  $n$  и зависимости  $\%H_2O_2-E_d$  для исследованных катализаторов (рис. 8) можно предположить, что в щелочном электролите, как и в кислом, процесс восстановления кислорода проходит преимущественно по прямому 4-электронному механизму (4e% для Co-N-C<sub>MCG</sub>- и Co-N-C<sub>AC</sub>-катализаторов составляет 94 и 95%, соответственно).



**Рис. 9.** Поляризационные кривые и поляризационные кривые в тафельских координатах (вставки), полученные с учетом  $IR$ -компенсации в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и 1.0 М NaOH (б) для GC-электродов, модифицированных Co–N–C<sub>МСГ</sub> (1) и Co–N–C<sub>АС</sub> (2).

Как известно, Me–N–C-электрокатализаторы могут проявлять бифункциональную природу, обладая активностью не только в РВК, но и в реакции выделения водорода (РВВ) [20, 21, 34] – важном процессе получения H<sub>2</sub> высокой чистоты из воды. Для выяснения проявления возможной электрокаталитической активности синтезированных нами Co–N–C<sub>МСГ</sub> и Co–N–C<sub>АС</sub> в РВВ методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала были проведены исследования GC-электрода, модифицированного указанными композитами в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1.0 М NaOH (рис. 9). На основе полученных данных были построены поляризационные кривые в тафельских координатах (рис. 9, вставки) и рассчитаны основные кинетические параметры РВВ ( $b$  и ток обмена  $j_0$ ) в соответствии с уравнением Тафеля (уравнение (5)).

Как следует из приведенных на рис. 9а поляризационных кривых, в кислом электролите Co–N–C<sub>МСГ</sub> как электрокатализатор РВВ характеризуется более положительной величиной  $E_{\text{onset}}$  и меньшим перенапряжением при 10 мА/см<sup>2</sup> ( $\eta_{10}$ )

по сравнению Co–N–C<sub>АС</sub> (табл. 2). Кроме того, в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> катализатор на основе МСГ также превосходит Co–N–C<sub>АС</sub> по величине  $j_0$  (табл. 2). В то же время установленное в кислом электролите существенное преимущество Co–N–C<sub>МСГ</sub> как электрокатализатора РВК по сравнению с Co–N–C<sub>АС</sub> (табл. 1) не является столь очевидным в РВВ. В частности, рассчитанная величина тафельского наклона для катализатора на основе АС оказалась несколько меньшей, чем для Co–N–C<sub>МСГ</sub> (табл. 2).

Напротив, в щелочном электролите лучшие характеристики в РВВ, как и в РВК, присущи катализатору Co–N–C<sub>АС</sub> (табл. 1 и 2). По сравнению с Co–N–C<sub>МСГ</sub> катализатор на основе АС характеризуется в 1.0 М NaOH анодным сдвигом  $E_{\text{onset}}$  на 65 мВ, меньшей на 30 мВ величиной  $\eta_{10}$ , в ~1.2 раза большим  $j_0$  и меньшей на 13 мВ/порядок величиной  $b$  (рис. 8б, табл. 2). Учитывая общую тенденцию для полученных катализаторов в РВК и РВВ (большую активность в кислом электролите для Co–N–C<sub>МСГ</sub>, а в щелочном – для Co–N–

**Таблица 2.** Параметры РВВ на Co–N–C<sub>МСГ</sub>- и Co–N–C<sub>АС</sub>-электрокатализаторах в разных электролитах

Катализатор	$E_{\text{onset}}$ , мВ	$b$ , мВ/порядок	$j_0$ , А/см <sup>2</sup> × 10 <sup>5</sup>	$\eta_{10}$ , мВ
0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
Co–N–C <sub>МСГ</sub>	–180	86	1.1	250
Co–N–C <sub>АС</sub>	–185	78	36.0	275
1.0 М NaOH				
Co–N–C <sub>МСГ</sub>	–195	100	2.1	255
Co–N–C <sub>АС</sub>	–130	87	2.6	225

$C_{AC}$ ), можно предположить, что в обоих процессах задействованы одни и те же центры катализаторов, причем природа доминирующих активных центров в  $Co-N-C_{MCG}$  и  $Co-N-C_{AC}$  различна.

На основании рассчитанных нами тафелевских наклонов для  $Co-N-C_{MCG}$  и  $Co-N-C_{AC}$  (табл. 2) и известных представлений о протекании РВВ в кислых и щелочных электролитах [38] можно предположить, что выделение водорода на полученных нами электрокатализаторах проходит по механизму Фольмера–Гейровского, причем учитывая рассчитанные нами значения  $b$ , можно допустить, что скорости реакции первичного разряда (стадия Фольмера) и реакции десорбции являются соизмеримыми, что обуславливает промежуточные значения  $b$  между характерными для этих стадий 39 и 116 мВ/порядок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование солей ряда ароматических карбоновых кислот при проведении электрохимической эксфолиации графита в условиях электролиза с импульсным изменением потенциала поляризации электрода позволяет получать МСГ и предохраняет графеновые листы от нежелательного окислительного воздействия кислородсодержащих радикалов, в частности  $\cdot OH$ , образующихся при электролизе воды на графитовом аноде.

Показана возможность применения электрохимически полученного МСГ для формирования несодержащего благородных металлов карбонизированного  $Co-N-C_{MCG}$ -электрокатализатора РВК, характеризующегося толерантностью к СО и метанолу. Установлено, что такой электрокатализатор проявляет высокую активность не только в РВК, но и в РВВ, причем в обоих процессах его функциональные характеристики в водной 0.5 М  $H_2SO_4$  превышают установленные для аналога на основе АС. Одной из причин наблюдаемых отличий в электрокаталитических свойствах  $Co-N-C_{MCG}$  и  $Co-N-C_{AC}$ , которые для РВК в значительно большей степени имеют место в кислом электролите, а для РВВ – в щелочном, может быть различная природа доминирующих активных центров ( $Co_9S_8$ ,  $CoN_x$ ,  $C/N_x$ ) в составе таких катализаторов, причем одни и те же центры в  $Co-N-C_{MCG}$  и  $Co-N-C_{AC}$ , по-видимому, задействованы в РВК и РВВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке целевых комплексных программ научных исследований НАН Украины “Фундаментальные аспекты возобновляемо-водородной энергетики и топливно-ячеечных технологий” и “Новые функциональные

вещества и материалы химического производства”, а также целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong, Y.L., Tian, Z., Simon, G.P., and Li, D., Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges, *Mater. Today*, 2015, vol. 18, no. 2, p. 73.
2. Paredes, J.I. and Munuera, J.M., Recent advances and energy-related applications of high quality/chemically doped graphenes obtained by electrochemical exfoliation methods, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 7228.
3. Ambrosi, A. and Pumera, M., Exfoliation of layered materials using electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, vol. 47, no. 19, p. 7213.
4. Parvez, K., Li, R., Puniredd, S.R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., Feng, X., and Müllen, K., Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 4, p. 3598.
5. Liu, J., Poh, C.K., Zhan, D., Lai, L., Lim, S.H., Wang, L., Liu, X., Sahoo, N.G., Li, C., Shen, Z., and Lin, J., Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, no. 3, p. 377.
6. Qi, B., He, L., Bo, X., Yang H., and Guo, L., Electrochemical preparation of free-standing few-layer graphene through oxidation–reduction cycling, *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 171, no. 1, p. 340.
7. Rao, K.S., Senthilnathan, J., Liu, Y.-F., and Yoshimura, M., Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite, *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, p. 4237.
8. Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., and Müllen, K., Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 16, p. 6083.
9. 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. S32. [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.]
10. Mahanandia, P., Simon, F., Heinrich, G., and Nanda, K.K., An electrochemical method for the synthesis of few layer graphene sheets for high temperature applications, *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, no. 35, p. 4613.
11. Ustavytska, O., Kurys, Ya., Koshechko, V., and Pokhodenko, V., One-step electrochemical preparation of multilayer graphene functionalized with nitrogen, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12, p. 175.
12. Zhou, N., Wang, N., Wu, Z., and Li, L., Probing active sites on metal-free, nitrogen-doped carbons for oxygen



- electroreduction: a review, *Catalysts*, 2018, vol. 8, p. 509.
13. Yan, X., Jia, Y., and Yao, X., Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, vol. 47, p. 7628.
  14. Тарасевич, М.Р., Давыдова, Е.С. Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом (обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 227. [Tarasevich, M.R. and Davydova, E.S., Nonplatinum cathodic catalysts for fuel cells with alkaline electrolyte (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 193.]
  15. Kurys, Ya.I., Ustavyt'ska, O.O., Koshechko, V.G., and Pokhodenko, V.D., Structure and electrochemical properties of multilayer graphene prepared by electrochemical exfoliation of graphite in presence of benzoate ions, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 42, p. 36050.
  16. *Органическая электрохимия*, Кн. 1, под ред. Бейзера, М.М. и Лунда, Х., М.: Химия, 1988. 469 с. [*Organic electrochemistry: an introduction and a guide*, 2nd ed., ed. by Baizer, M.M. and Lund, H., N. Y.: Marcel Dekker, 1983, 1166 p.]
  17. *Anodic Oxidation. Organic Chemistry: A Series of Monographs*, vol. 32, Eds. Ross, S.D., Finkelstein, M., and Rudd, E.J., N. Y.: Acad. Press INC., 1975. 339 p.
  18. Linstead, R.P., Shephard, B.R., and Weedon, B.C.L., Anodic syntheses. Part VII. Electrolyses of mono-, di-, and tri-phenylacetic acids in non-aqueous solutions, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3624.
  19. Sandhwar V.K. and Prasad B., A comparative study of electrochemical degradation of benzoic acid and terephthalic acid from aqueous solution of purified terephthalic acid (PTA) wastewater, *J. Water Process Eng.*, 2019, vol. 30, 100381.
  20. Zhu, Y.P., Guo, C., Zheng, Y., and Qiao, S.-Z., Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient energy conversion processes, *Acc. Chem. Res.*, 2017, vol. 50, no. 4, p. 915.
  21. Liu, K., Zhong, H., Meng, F., Zhang, X., Yan, J., and Jiang, Q., Recent advances in metal–nitrogen–carbon catalysts for electrochemical water splitting, *Mater. Chem. Front.*, 2017, vol. 1, no. 11, p. 2155.
  22. Gewirth, A.A., Varnell, J.A., and DiAscro, A.M., Nonprecious metal catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems, *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 5, p. 2313.
  23. He, Y., Tan, Q., Lu, L., Sokolowski J., and Wu G., Metal–Nitrogen–Carbon catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells: self-template synthesis approach to enhancing catalytic activity and stability, *Electrochem. Energ. Rev.*, 2019, vol. 2, no. 2, p. 231.
  24. Kovtyukhova, N.I., Ollivier, P.J., Martin, B.R., Mallouk, T.E., Chizhik, S.A., Buzaneva, E.V., and Gorchinskiy, A.D., Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations, *Chem. Mater.*, 1999, vol. 11, no. 3, p. 771.
  25. Парийская, Е.А., Мазур, Д.О., Курьсь, Я.И., Кошечко, В.Г., Походенко, В.Д. Влияние условий формирования на активность Co–N–C электрокатализаторов на основе поли-*m*-фенилендиамина в процессе восстановления кислорода. *Теорет. эксперим. химия*, 2018. Т. 54. № 6. С. 356. [Pariiska, O.O., Mazur, D.O., Kurys, Ya.I., Koshechko, V.G., and Pokhodenko V.D., Effect of the formation conditions on the activity of Co–N–C electrocatalysts derived from poly-*m*-phenylenediamine in the reduction of oxygen, *Theor. Exp. Chem.*, 2019, vol. 54, no. 6, p. 386.]
  26. Rosenau, C.P., Jelier, B.J., Gossert, A.D., and Togni, A., Exposing the origins of irreproducibility in fluorine NMR spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, p. 1.
  27. Munuera, J.M., Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Ayán-Varela, M., Martínez-Alonso, A., and Tascón J.M.D., Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, p. 2982.
  28. Lu, J., Yang, J., Wang, J., Lim, A., Wang, S., and Loh, K.P., One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids, *ACS Nano*, 2009, vol. 3, no. 8, p. 2367.
  29. Das, A., Chakraborty, B., and Sood, A.K., Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects, *Bull. Mater. Sci.*, 2008, vol. 31, no. 3, p. 579.
  30. Min, Y., Shen, Z., Zhang, X., and Ma, S., Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, no. 2, p. 025301.
  31. López, V., Sundaram, R.S., Gómez-Navarro, C., Olea, D., Burghard, M., Gómez-Herrero, J., Zamora, F., and Kern, K., Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers, *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, no. 46, p. 4683.
  32. Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K.A., Celik, O., Mastrogianni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E., and Chhowalla, M., Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, vol. 19, no. 16, p. 2577.
  33. Wang, S., Dou, S., Tao, L., Huo, J., and Dai, L., Etched and doped Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/graphene hybrid for oxygen electrocatalysis, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1320.
  34. Zhang, L., Liu, W., Dou, Y., Du, Z., and Shao, M., The role of transition metal and nitrogen in Metal–N–C composites for hydrogen evolution reaction at universal pHs, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, no. 51, p. 29047.
  35. Wang, X., Ke, Y., Pan, H., Ma, K., Xiao, Q., Yin, D., Wu, G., and Swihart, M.T., Cu-deficient plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S nanoplate electrocatalysts for oxygen reduction, *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, no. 4, p. 2534.
  36. Zhang, Q., Mamtani, K., Jain, D., Ozkan, U., and Ashtagiri, A., CO poisoning effects on FeNC and CN<sub>x</sub> ORR catalysts: A combined experimental–computational study, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, no. 28, p. 15173.
  37. Zhang, J., Chen, G., Müllen, K., and Feng, X., Carbon-rich nanomaterials: Fascinating hydrogen and oxygen electrocatalysts, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, 1800528.
  38. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A.T., and Takanabe, K., Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, 13801.