

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА¹

© 2020 г. А. Г. Кривенко^а, Р. А. Манжос^{а, *}, А. С. Коткин^а, В. К. Кочергин^б

^аИнститут проблем химической физики РАН

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

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119992 Россия

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

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 07.04.2019 г.

Принята к публикации 19.07.2019 г.

Продемонстрированы возможности одностадийного плазмоэлектрохимического синтеза малослойных графеновых структур, обладающих высокими электрокаталитическими характеристиками по отношению к реакции восстановления кислорода.

Ключевые слова: электролизная плазма, стеклогуглерод, малослойные графеновые структуры, реакция восстановления кислорода, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0424857020050072

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не вызывает сомнения, что допированные атомами *p*-элементов углеродные наноструктуры и/или их нанокомпозиты с оксидами переходных металлов обладают заметной каталитической активностью по отношению к реакции восстановления кислорода (РВК) и в перспективе могут вытеснить платиносодержащие катализаторы [1–5]. Однако их использование во многом тормозится отсутствием простого, эффективного и экологически приемлемого способа производства электродных материалов на основе малослойных графеновых структур (МГС). В то же время этим требованиям потенциально удовлетворяет электрохимический подход, позволяющий в одностадийном процессе синтезировать МГС с заданной степенью декорирования поверхности функциональными группами и гетероатомами. По мнению авторов, наиболее весомо эти преимущества проявляются при плазмоэлектрохимическом режиме расщепления графита, использованном в данной работе. Физические и химические процессы, характерные для электролизной плазмы, описаны в [6, 7].

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МГС синтезированы в режиме плазмоэлектрохимического расщепления графита [7, 8]. Чередующиеся анодные и катодные импульсы напряжения до 300 В с временем нарастания ~0.4 мкс и длительностью 10 мс подавались на отличающиеся по размеру электроды из графита ГР-280В. Основной синтез МГС проводили в растворе 1 М Na₂SO₄ + 0.01 М CoSO₄ (МГС-S/Co), для контрольных измерений использовали 1 М Na₂SO₄ (МГС-S). Из полученной в процессе расщепления суспензии после нескольких циклов центрифугирования и декантации раствора выделяли осадок МГС, который сушили на воздухе при 80°C. Образцы для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия), и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия), готовили следующим образом. Суспензию, полученную при добавлении к осадку дистиллированной воды с последующим ультразвуковым воздействием, наносили на поверхность проводящей подложки и сушили на воздухе при 20°C. Для РФЭС исследованная площадь составляла 300–700 мкм², а информационная глубина – 1–2 нм.

Вольт-амперные измерения проводили на вращающемся дисковом электроде ВЭД-06 (Вольта,

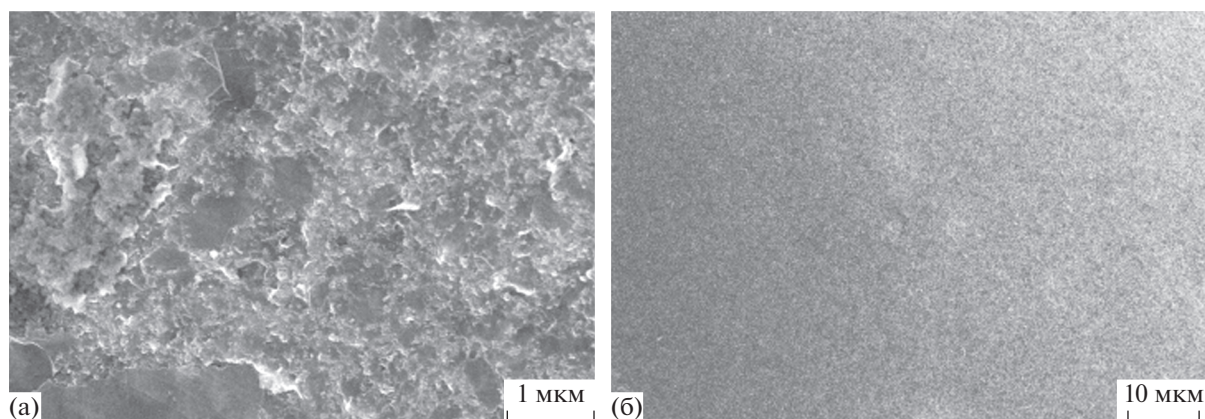


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности осадка МГС-S/Co.

Россия) в трехэлектродной ячейке с общим анодно-катодным пространством в насыщенных водных растворах 0.1 М КОН с использованием потенциостата IPC Pro-L (ИФХЭ РАН, Россия). Каплю водной суспензии с добавлением ~0.1% полимера Нафион и содержанием МГС ~1.5 мг/мл объемом 7 мкл наносили на поверхность стеклоуглеродного (СУ) электрода диаметром 3 мм, запрессованного в тефлон, и сушили при комнатной температуре. Все потенциалы (E) измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, Ag/AgCl (насыщ. KCl), вспомогательным электродом служила платиновая фольга. Перед каждым измерением СУ-электрод полировали 0.3 мкм порошком Al_2O_3 . Экспериментальные вольт-амперные кривые интерпретировали согласно уравнению Коутецкого–Левича [9]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad j_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0,$$

где j_k – плотность кинетического тока, j_d – плотность предельного диффузионного тока, F – число Фарадея, ω – частота вращения электрода, D – коэффициент диффузии кислорода в растворе 0.1 М КОН ($D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), ν – кинематическая вязкость раствора 0.1 М КОН ($\nu = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$), c^0 – объемная концентрация растворенного кислорода ($c^0 = 0.24 \text{ мМ}$ в растворе 0.1 М КОН), n – число электронов, участвующих в РВК [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображения осадков МГС-S/Co, синтезированных в электролите 1 М $Na_2SO_4 + 0.01 \text{ М CoSO}_4$, приведены на рис. 1. Из изображений видно, что осадки представляют собой однородную совокупность тонких и гибких графеноподобных структур с характерными латеральными размерами от 0.03 до 0.1 мкм, частично агломерированных из более мелких составляющих при высушивании. На рис. 2 приведен $C1s$ РФЭ-спектр

высокого разрешения осадков МГС-S/Co и его наиболее реалистичная декомпозиция. Из анализа декомпозиции следует, что спектр состоит из основной компоненты с энергией 284.5 эВ, относящейся к углероду в состоянии sp^2 , и четырех смешанных компонент, смещенных относительно основного пика 285.5 (sp^3 -углерод): 286.6 (ОН/С–О–С), 287.7 (С=О) и 288.8 (О–С=О) эВ [11]. Элементный состав, количественные и качественные параметры кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое осадков МГС-S/Co и МГС-S, полученные из анализа данных РФЭС, приведены в табл. 1, из которой видно, что единственное существенное различие между осадками заключается в наличии кобальта в МГС-S/Co.

На рис. 3а представлены j, E -кривые для исходного СУ-электрода и СУ-электродов, модифицированных МГС-S/Co и МГС-S, измеренные при

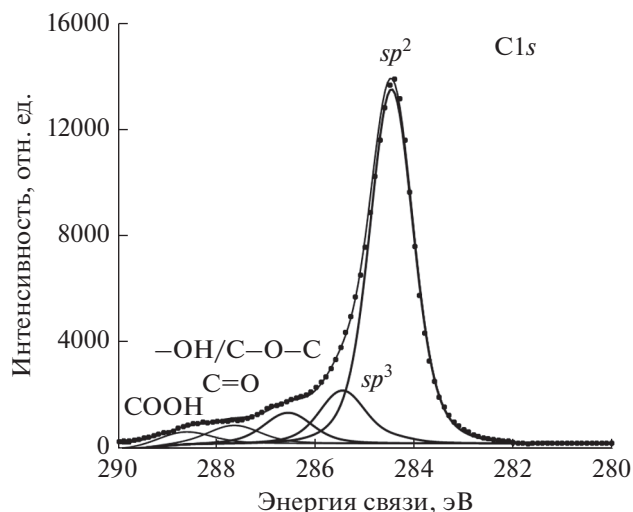


Рис. 2. $C1s$ РФЭ-спектр высокого разрешения осадка МГС-S/Co.

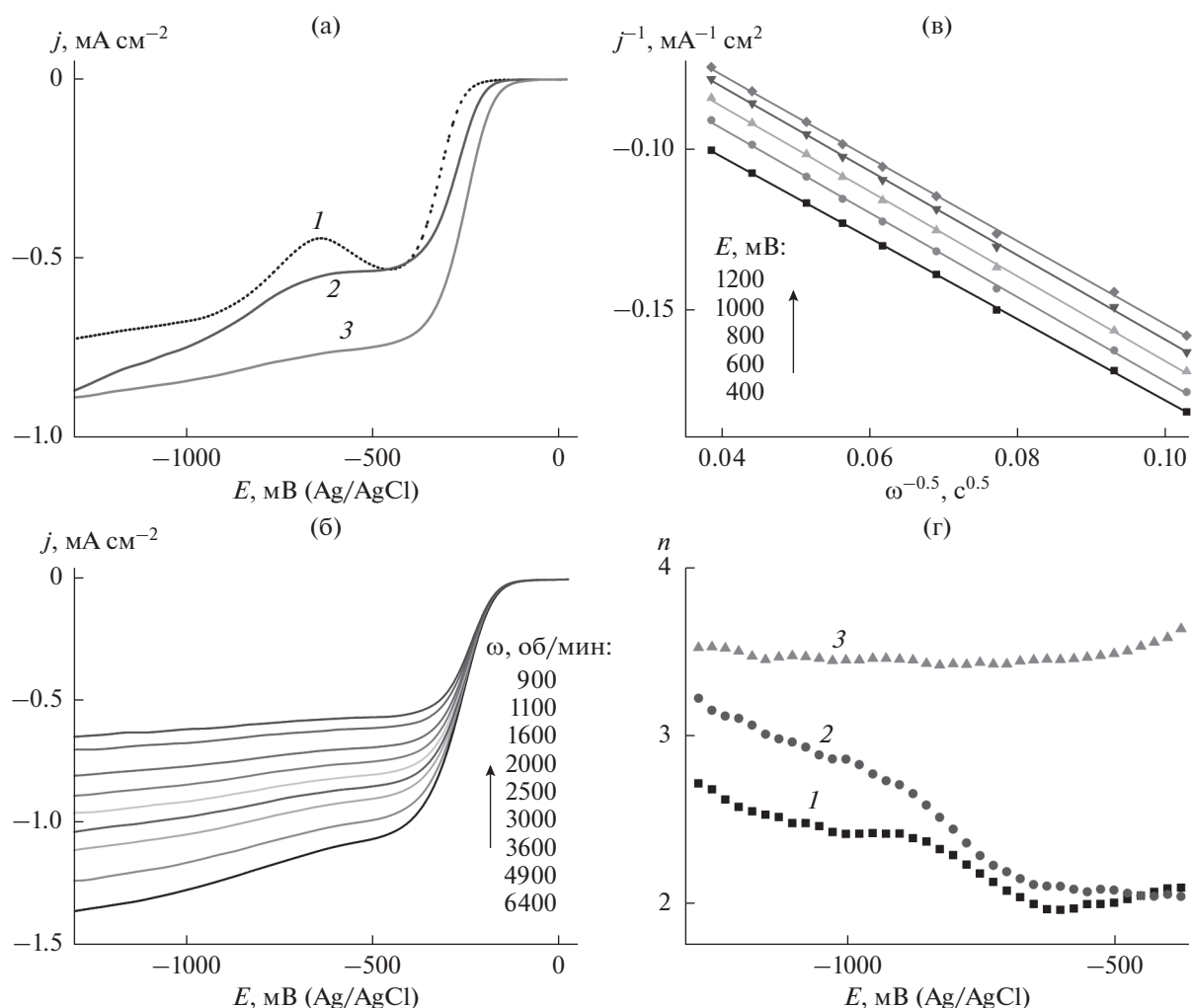


Рис. 3. j, E -зависимости для различных электродов (а), $v = 10$ мВ/с, $\omega = 2000$ об/мин; j, E -зависимости для МГС-S/Со (б), измеренные при различных ω ; j, ω -зависимости для МГС-S/Со (в) в координатах Коутецкого–Левича; n, E -зависимости для различных электродов (г): 1 – СУ, 2 – СУ + МГС-S, 3 – СУ + МГС-S/Со. 0.1 М КОН без деаэрации.

скорости развертки потенциала $v = 10$ мВ/с и $\omega = 2000$ об./мин. Как видно из рисунка, для модифицированных электродов перенапряжение реакции восстановления кислорода заметно уменьшается по сравнению с исходным СУ. Для МГС-S/Со уменьшение перенапряжения РВК проявляется в большей степени и ток РВК значительно превышает таковой по сравнению с МГС-S.

Для определения числа электронов, участвующих в РВК на модифицированном МГС-S/Со СУ-электроде, были измерены j, E -зависимости при различных ω (рис. 3б). Значения n , определенные из величин наклона j, ω -зависимостей, построенных в координатах Коутецкого–Левича (рис. 3в) при различных значениях E , представлены на рис. 3г. Для образца МГС-S/Со значения n со-

Таблица 1. Элементный состав и концентрация кислородсодержащих групп на поверхности МГС-S/Со и МГС-S

Образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Со, ат. %	-ОН/С-О-, ат. %	C=O, ат. %	COOH, ат. %
МГС-S/Со	82.0	15.3	0.6	2.1	6.0	4.0	2.5
МГС-S	80.0	18.8	1.2	—	11.6	3.3	3.9

ставляют ~3.5, что значительно превышает величины, наблюдаемые для МГС-S.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты по электрокаталитической активности МГС, синтезированных плазмоэлектрохимическим методом, однозначно указывают на ключевую роль кобальта в снижении перенапряжения и изменении механизма РВК. Представляется вероятным, что этот эффект обусловлен находящимися на поверхности МГС оксидами Co(II)/Co(III) [1, 3, 5], однако это предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-73-20236).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.P., and Chenitz, R., Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, p. 3594. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
2. Jia, Q., Ramaswamy, N., Tylus, U., Strickland, K., Li, J., Serov, A., Artyushkova, K., Atanassov, P., Anibal, J., Gumeci, C., Calabrese Barton, S., Sougrati, M.T., Jaouen, F., Halevi, B., and Mukerjee, S., Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid, *Nano Energy*, 2016, vol. 29, p. 65. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.025>
3. 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., Davydova, E.S., Nonplatinum cathodic catalysts for fuel cells with alkaline electrolyte (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 193. doi: 10.1134/S1023193516030113] <https://doi.org/10.7868/S0424857016030117>
4. Shah, A., Zahid, A., Subhan, H., Munir, A., Iftikhar, F.J., and Akbar, M., Heteroatom-doped carbonaceous electrode materials for high performance energy storage devices, *Sustainable Energy Fuels*, 2018, vol. 2, p. 1398. <https://doi.org/10.1039/C7SE00548B>
5. Osmieri, L., Pezzolato, L., and Specchia, S., Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, vol. 9, p. 240. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.011>
6. Belkin, P.N., Yerokhin, A., and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surface & coatings technology*, 2016, vol. 307, p. 1194. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>
7. 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>
8. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Коткин, А.С. Генератор импульсов для электрохимического расщепления графита. *Приборы и техника эксперимента*. 2018. № 4. С. 158. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kotkin, A.S., Pulse generator for electrochemical exfoliation of graphite, *Pribory i tekhnika eksperimenta* (in Russian), 2018, no. 4, p. 158. doi: 10.1134/S0032816218040237] <https://doi.org/10.1134/S0032816218040237>
9. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
10. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
11. 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-O](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00144-O)