

## БИПОЛЯРНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2022 г. В. К. Кочергин<sup>а, б</sup>, Н. С. Комарова<sup>а</sup>, А. С. Коткин<sup>а</sup>, Р. А. Манжос<sup>а, \*</sup>, А. Г. Кривенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН,

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

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 Россия

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

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 02.07.2021 г.

В водном электролите, содержащем ионы  $\text{Co}^{2+}$ , методом плазмоэлектрохимического расщепления графита, реализованном в биполярной конфигурации, впервые синтезирован нанокompозит малослойных графеновых структур с оксидами кобальта. Методом вращающегося дискового электрода показана высокая электрокаталитическая активность данного нанокompозита в реакции восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** электрохимическое расщепление графита, электролизная плазма, биполярная электрохимия, малослойные графеновые структуры, нанокompозит, оксиды кобальта, реакция восстановления кислорода

**DOI:** 10.31857/S0424857022010078

### ВВЕДЕНИЕ

Малослойные графеновые структуры (МГС), декорированные оксидами переходных металлов, обладают заметной каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и являются одними из перспективных кандидатов для замены катализаторов на основе благородных металлов и их сплавов в катодах топливных элементов и металл-воздушных батарей [1–3]. В последнее время растет число публикаций, посвященных электрохимическим методам синтеза малослойных графеновых структур. Несомненным преимуществом электрохимического подхода, по сравнению с более традиционными, является относительная простота, одностадийность, экологичность и широкая вариабельность режимов синтеза [4–6]. Одним из эффективных способов электрохимического синтеза МГС является расщепление графитового электрода под действием электролизной плазмы, возникающей вблизи границы электрод/электролит при подаче импульсного высоковольтного напряжения [7, 8]. В данной работе этот подход использован в биполярном (БП) варианте наложения потенциала, при котором электрохимическое расщепление графита происходило в двух электрохимических ячейках. Реализована “закрытая” БП-схема, в которой расщепляемые графитовые биполярные

электроды (БЭ) помещены в отдельные ячейки с различным составом электролита, а импульсы напряжения подаются на фидерные электроды (ФЭ), имеющие по сравнению с БЭ существенно большую площадь поверхности [9]. Продукты синтеза были охарактеризованы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской (ЭРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Каталитическая активность полученных композитов в реакции восстановления кислорода (РВК) была изучена методом вращающегося дискового электрода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмоэлектрохимическое расщепление графита проводили на установке, разработанной в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН [7]. Использовали различные электролиты: 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в ячейке I и 0.3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.05 М  $\text{CoSO}_4$  в ячейке II. На ФЭ подавали импульсы напряжения амплитудой 300 В. При этом в отличие от условий эксперимента, описанных в [9], был использован режим чередования полярности импульсов, и на погруженных в раствор графитовых частях БЭ в ячейке I происходила генерация только анодной плазмы, а в ячейке II — только ка-

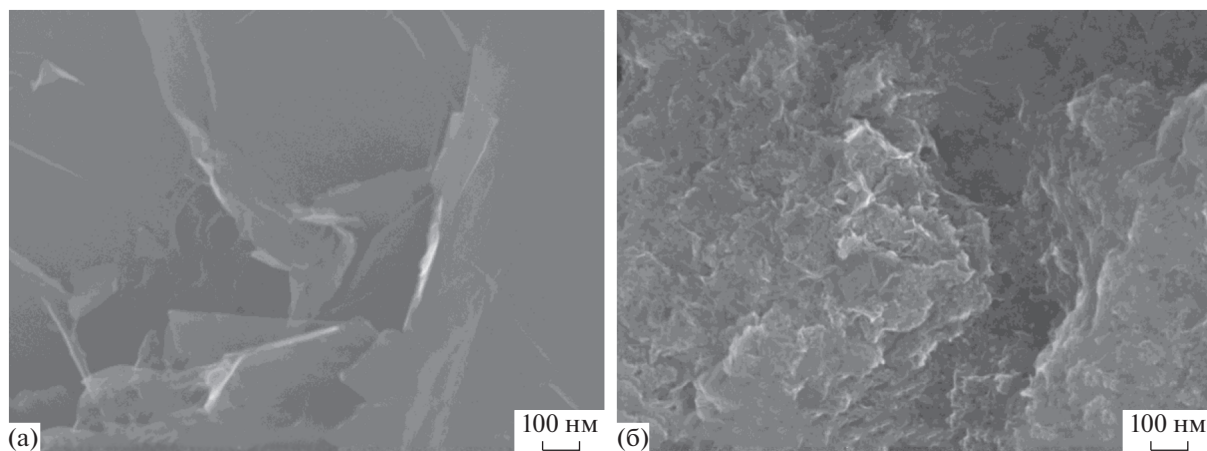


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов МГС (а) и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  (б).

тодной плазмы. В результате в ячейках I и II были получены МГС и наноккомпозит МГС с оксидами кобальта ( $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ ), соответственно. Полученные дисперсии МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  отмывали от следов электролита путем нескольких циклов центрифугирования–декантации с промывкой дистиллированной водой. СЭМ-изображения образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Анализ методом РФЭС проводили с помощью прибора Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия). Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала регистрировали в трехэлектродной ячейке с использованием установки с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) и потенциостата Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Нидерланды) в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН. Рабочим электродом служил диск из стеклогуглерода (СУ) диаметром 3 мм, запрессованный в полиэфирэфиркетон. Поверхность электрода предварительно полировали 0.3 мкм порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , затем наносили каплю водной суспензии МГС (1 мг/мл) или  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  (2 мг/мл) объемом ~6 мкл, содержащей 0.01 мас. % Нафiona, и сушили при комнатной температуре. Вспомогательным электродом была Pt-проволока, а электродом сравнения – Ag/AgCl-электрод, заполненный насыщенным раствором KCl, в шкале которого приведены все величины потенциалов (Е).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения осадков полученных суспензий. Как можно видеть, МГС, синтезированные в ячейке I, представляют собой тонкие графеноподобные структуры с относительно большими латеральными размерами (рис. 1а). В противоположность этому для дисперсии, полученной в ячейке II, характерно преобладание меньших по размерам МГС, поверхность которых покрыта мелкодисперсным оксидом кобальта  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (рис. 1б). По данным ЭРС-анализа, содержание Co в наноккомпозите  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  составляет ~11 ат. %.

Полученный из анализа обзорных РФЭ-спектров элементный состав поверхностного слоя образцов МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  приведен в табл. 1. Отнесение пиков деконволюции C 1s-спектров высокого разрешения (рис. 2а и 2б), проведенное в соответствии с [10], позволило определить концентрации различных кислородсодержащих групп (КСГ) на поверхности МГС, также приведенные в табл. 1. Удивительным и неожиданным представляется образование более “окисленных” частиц МГС в режиме катодной плазмы по сравнению с частицами, синтезированными в режиме анодной плазмы в ячейке I. Этот факт связан со сложным характером физико-химических процессов, протекающих на границе раздела графитовый электрод/раствор электролита, и требует дальнейшего изучения. Следует отметить, что

Таблица 1. Элементный состав и концентрация КСГ на поверхности образцов МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$

Образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	C–O–C, ат. %	C=O, ат. %	COOH, ат. %	$\text{CO}_3^{2-}$ , ат. %
МГС	77.9	20.5	1.6	–	8.3	10.2	1.0	–
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$	70.4	26.0	2.0	1.6	19.2	2.3	1.65	0.4

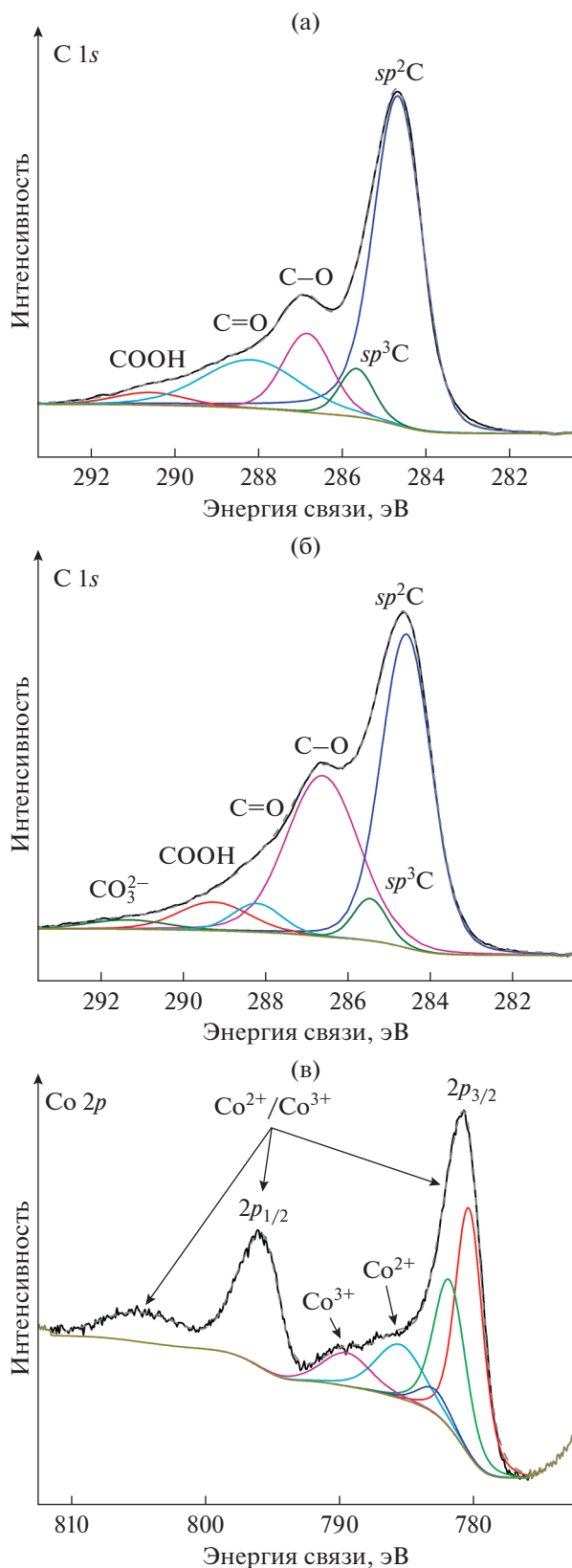


Рис. 2. C 1s- и Co 2p-спектры высокого разрешения образцов МГС (а) и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС (б и в).

КСГ на поверхности нанокompозита Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС, полученного в ячейке II, в основном представлены эпокси-группами, концентрация которых несколько выше, чем в случае малослойных графеновых структур, полученных в [8], и существенно выше, чем для нанокompозита, синтезированного в результате “монополярного” расщепления графита в растворе 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М CoSO<sub>4</sub> в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы [11]. В то же время содержание карбонильных и карбоксильных групп незначительно отличается от результатов, приведенных в [8, 11]. Наблюдаемое высокое содержание эпоксидных групп, по-видимому, обусловлено тем, что расщепление графита в ячейке II протекает в режиме катодной плазмы, для которого характерно образование МГС с высокой степенью функционализации именно этими группами [8]. Таким образом, можно констатировать, что при плазмоэлектрохимическом синтезе БП-схема подключения потенциала обеспечивает более высокую концентрацию эпоксидных групп на поверхности МГС по сравнению с монополярным вариантом.

На рис. 2в представлен Co 2p-спектр высокого разрешения нанокompозита Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС. На спектре можно выделить два основных пика при 780.7 эВ (2p<sub>3/2</sub>) и 795.8 эВ (2p<sub>1/2</sub>) с энергией спин-орбитального расщепления ~15 эВ, а также три сателлитных пика при 786, 789.5 и 805 эВ. Согласно литературным данным [12–14], все эти пики характерны для оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Так, первый сателлитный пик соответствует иону Co<sup>2+</sup>, второй – Co<sup>3+</sup> [13], а третий сателлитный пик наблюдается для CoO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [12]. Разложение на составляющие пика Co 2p<sub>3/2</sub> согласуется с результатами, приведенными в [11], и свидетельствует о присутствии Co в степенях окисления +2 и +3. Таким образом, в состав нанокompозита Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС входят оксиды Co(II) и (III), объемное содержание которых по данным ЭРС-анализа может быть оценено в 40–45 мас. %.

На рис. 3а приведены вольтамперные кривые, измеренные на исходном СУ и СУ-электродах, покрытых МГС и нанокompозитом Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС, в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН при скорости развертки потенциала  $v = 10$  мВ/с и частоте вращения электрода 2000 об/мин. Как видно, для МГС и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС перенапряжение реакции восстановления кислорода уменьшается по сравнению с исходным СУ. А именно, потенциалы полуволны РВК для СУ, МГС и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС составляют –360, –265 и –260 мВ соответственно. Регистрируемый в случае Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС ток РВК заметно выше по сравнению с величиной для МГС в интервале потенциалов от –300 до –800 мВ. Такое различие в токах, очевидно, обусловлено присутствием оксидов кобальта на поверхности

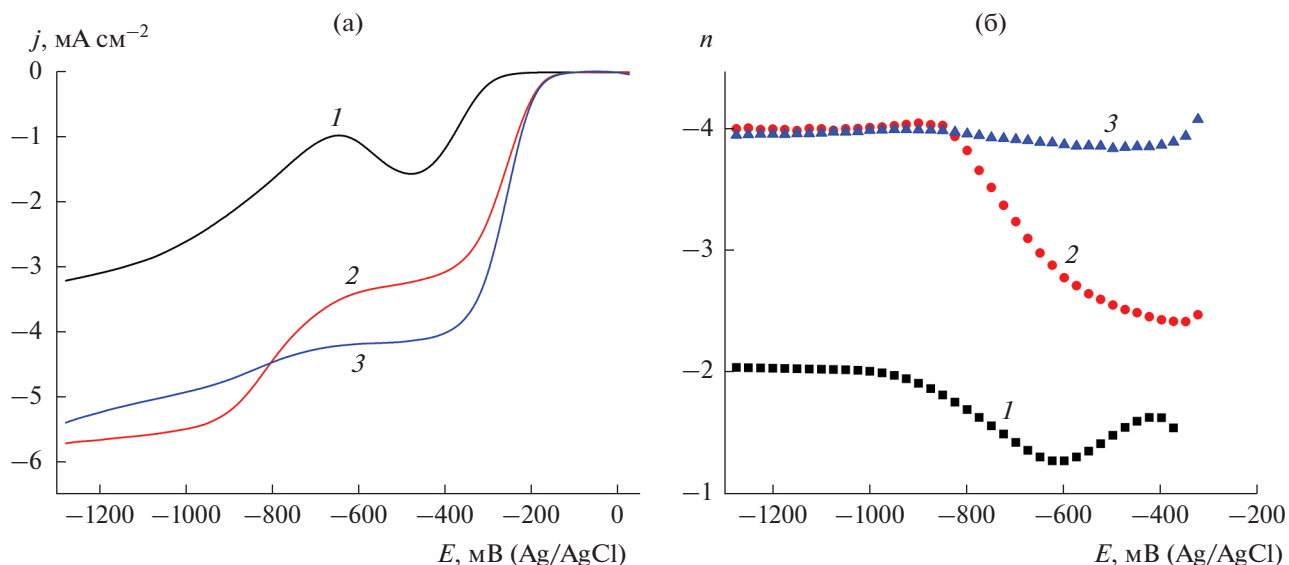


Рис. 3. (а) Восстановление кислорода в насыщенном  $O_2$  растворе 0.1 М КОН на СУ (1), МГС (2) и  $Co_xO_y$ /МГС (3) при 2000 об/мин,  $v = 10$  мВ/с. (б)  $n, E$ -зависимости для СУ (1), МГС (2) и  $Co_xO_y$ /МГС (3).

углеродных частиц в составе нанокompозита  $Co_xO_y$ /МГС. Число электронов  $n$ , участвующих в РВК, было рассчитано в результате анализа по уравнению Коутецкого–Левича вольтамперных кривых, измеренных при различных скоростях вращения электрода ( $\omega = 360$ – $6400$  об/мин) [11]. Как можно видеть из  $n, E$ -зависимостей (рис. 3б), катализаторы, синтезированные в ячейках I и II, обладают достаточно высокой активностью в РВК: в случае МГС величина  $n$ , составляющая 2.4–2.5 в интервале  $E$  от  $-300$  до  $-500$  мВ, увеличивается по мере смещения потенциала в катодную сторону и достигает предельной величины  $n = 4$  при  $E < -850$  мВ, а для  $Co_xO_y$ /МГС  $n \approx 3.9$  при потенциалах, положительнее  $-800$  мВ, и приближается к  $\sim 4$  при  $E < -800$  мВ. Таким образом, две волны, наблюдаемые на вольтамперной кривой для МГС (рис. 3а), соответствуют преимущественному восстановлению кислорода до перекиси водорода (первая волна) и воды (вторая волна), а в случае нанокompозита  $Co_xO_y$ /МГС протекает практически полное восстановление кислорода до воды по четырехэлектронному пути.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов на основе нанокompозитов углеродных структур с оксидами переходных металлов путем электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала. В частности, нанокompозит МГС с оксидами кобальта может быть полу-

чен в результате одностадийного процесса электрохимического расщепления графита в режиме катодной плазмы в растворе  $0.3$  М  $Na_2SO_4 + 0.05$  М  $CoSO_4$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00310) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He, Q.G. and Cairns, E.J., Recent progress in electrocatalysts for oxygen reduction suitable for alkaline anion exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F1504.
2. Osgood, H., Devaguptapu, S.V., Xu, H., Cho, J., and Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media, *Nano Today*, 2016, vol. 11, p. 601.
3. 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, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, vol. 9, p. 240.
4. Low, C.T.J., Walsh, F.C., Chakrabarti, M.H., Hashim, M.A., and Hussain, M.A., Electrochemical

- approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon*, 2013, vol. 54, p. 1.
5. Ejigu, A., Le, Fevre, Fujisawa, K., Terrones, M., Forsyth, A.J., and Dryfe, R.A.W., Electrochemically exfoliated graphene electrode for high-performance rechargeable chloroaluminate and dual-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 23261.
  6. Aghamohammadi, H., Eslami-Farsani, R., Torabian, M., and Amousa, N., Recent advances in one-pot functionalization of graphene using electrochemical exfoliation of graphite: A review study, *Synth. Met.*, 2020, vol. 269, p. 23261.
  7. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Piven, N.P., and Manzhos, A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, p. 535.
  8. Vasiliev, V.P., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 535.
  9. Кочергин, В.К., Манжос, Р.А., Коткин, А.С., Кривенко, А.Г. Биполярный вариант плазмоэлектрохимического синтеза углеродных наноструктур, декорированных  $MnO_x$ . *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. С. 245. [Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., and Krivenko, A.G., Bipolar method of plasma electrochemical synthesis of carbon nanostructures decorated with  $MnO_x$ , *High Energy Chem.*, 2020, vol. 54, p. 227.]
  10. Gardner, S.D., Singamsetty, C.S.K., Booth, G.L., He, G.R., and Pittman, C.U., Surface characterization of carbon-fibers using angle-resolved XPS and ISS, *Carbon*, 1995, vol. 33, p. 587.
  11. Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Kabachkov, E.N., Shulga, Y.M., Lobach, A.S., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., One-step plasma electrochemical synthesis and oxygen electrocatalysis of nanocomposite of few-layer graphene structures with cobalt oxides, *Mater. Today Energy*, 2020, vol. 17, p. 587.
  12. Chuang, T.J., Brundle, C.R., and Rice, D.W., Interpretation of x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surf. Sci.*, 1976, vol. 59, p. 413.
  13. Gautier, J.L., Rios, E., Gracia, M., Marco, J.F., and Gancedo, J.R., Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ ) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 311, p. 51.
  14. Shi, P.H., Su, R.J., Wan, F.Z., Zhu, M.C., Li, D.X., and Xu, S.H.,  $Co_3O_4$  nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, vol. 123, p. 265.