

УДК 544.653.3

## БИПОЛЯРНЫЙ ВАРИАНТ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ДЕКОРИРОВАННЫХ $MnO_x$

© 2020 г. В. К. Кочергин<sup>a</sup>, Р. А. Манжос<sup>b</sup>, А. С. Коткин<sup>b</sup>, А. Г. Кривенко<sup>b, \*</sup>

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

<sup>b</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. акад. Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: krivenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.12.2019 г.

После доработки 05.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Предложен новый одностадийный способ синтеза электрокатализатора восстановления кислорода на основе нанокompозита малослойных графеновых структур и оксидов марганца. Показано, что использование биполярного варианта расщепления графита в режиме электролизной плазмы в растворах, содержащих соли марганца, позволяет получать графеновые наноструктуры, декорированные оксидами марганца, с высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода, заключающейся в существенном снижении перенапряжения и увеличении величины тока восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** малослойные графеновые структуры, плазмоэлектрохимический синтез, реакция восстановления кислорода, электрокатализ, биполярная электрохимия, оксиды марганца

**DOI:** 10.31857/S0023119320030092

### ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления кислорода (РВК) является основной катодной реакцией в топливных элементах и металл-воздушных батареях, а в качестве наиболее эффективных катализаторов для нее применяются Pt и ее сплавы. В то же время высокая стоимость платины и проблемы с толерантностью к метанолу и эксплуатационной стабильностью лимитирует их широкое использование [1]. Для преодоления этих проблем был разработан широкий ряд бесплатиновых электрокатализаторов, в том числе на основе оксидов переходных металлов в смеси с углеродными носителями, см. например, обзоры [2, 3]. Среди последних существенное внимание уделяется исследованиям оксидов марганца вследствие их высокой каталитической активности, минимального воздействия на окружающую среду и достаточно низкой стоимости [4–8]. Однако и на пути внедрения таких систем имеются определенные трудности, обусловленные многостадийностью и реальной сложностью производства электрокатализатора, включающей, как правило, технологически несвязанные процессы: синтез наноуглеродного носителя, приготовление оксида марганца того или иного состава и создание собственно нанокompозита углерода и  $MnO_x$ , что отражается в том числе и на их стоимостных характеристиках [2, 9, 10]. В этой

связи необходимо отметить, что в последнее время получает все большее распространение электрохимический подход, который позволяет синтезировать малослойные графеновые структуры (МГС), допированные атомами *p*-элементов (O, S, N), а также нанокompозиты МГС с оксидами переходных металлов в рамках одного электрохимического процесса [11–14]. Положительной стороной данного подхода является и широкий спектр физико-химических характеристик синтезируемых графеновых структур благодаря высокой вариабельности условий его проведения, включающей временные характеристики накладываемого напряжения, состав и температуру раствора электролита, использование моно- или биполярной схемы подачи потенциала. При этом данный метод во всех вариантах остается простым, эффективным и экологически чистым способом получения графеноподобных структур и их композитов.

Целью настоящей работы было дальнейшее развитие плазмоэлектрохимического синтеза МГС в биполярном варианте в плане его использования для создания эффективных электрокатализаторов РВК на основе нанокompозитов МГС с оксидами марганца [15, 16]. В данной работе была реализована так называемая “закрытая” схема, в которой биполярные электроды находятся в различных электрохимических ячейках, а импульсы напря-

жения подаются на фидерные электроды, имеющие по сравнению с ними существенно большую площадь поверхности [17]. Варьирование режима расщепления и состава электролита в каждой из ячеек, позволяет в одном процессе одновременно получать два типа углеродных наноструктур, существенно различающихся по морфологии и химическому составу поверхностного слоя. Представляется очевидным, что изготовление электродных материалов путем сочетания в различных пропорциях синтезированных таким образом МГС расширяет возможности для создания композитных электрокатализаторов с требуемыми свойствами.

## МЕТОДИКА

Схема установки и ее изображение приведено на рис. 1. Биполярные электроды представляли собой два стержня из графита ГР-280 длиной ~10 см сечением  $\sim 2 \times 2$  мм, соединенных между собой медным проводником. В качестве фидерных электродов использовали аналогичные графитовые стержни длиной ~10 см, сечением  $\sim 10 \times 10$  мм. Для достижения необходимой плотности тока на биполярных электродах использовали установку, разработанную в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН, которая позволяет подавать на фидерные электроды заданную последовательность импульсов напряжения различной полярности амплитудой до 300 В, длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс. При достижении плотности тока  $>20$  А/см<sup>2</sup> на биполярных электродах происходило образование электролизной плазмы и наблюдалось взрывное испарение раствора, сопровождавшееся интенсивной световой и акустической генерацией, см. рис. 1б. Подробное описание установки и основных физических и химических процессов, характерных для расщепления графита на МГС под действием электролизной плазмы, приведены в [18–20]. Синтез МГС проводили в растворах разного состава в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы, который реализуется при смене полярности подаваемых импульсов напряжения. В одной ячейке использовали раствор 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М MnSO<sub>4</sub>, в другой – 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В первом растворе происходило образование суспензии МГС, декорированных оксидами Mn, а во второй ячейке были получены малослойные графеновые структуры, функционализированные кислородсодержащими группами.

Исследования методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала проводили в трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 (Вольта, Россия) с использованием потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил стеклоглеродный (СУ) диск

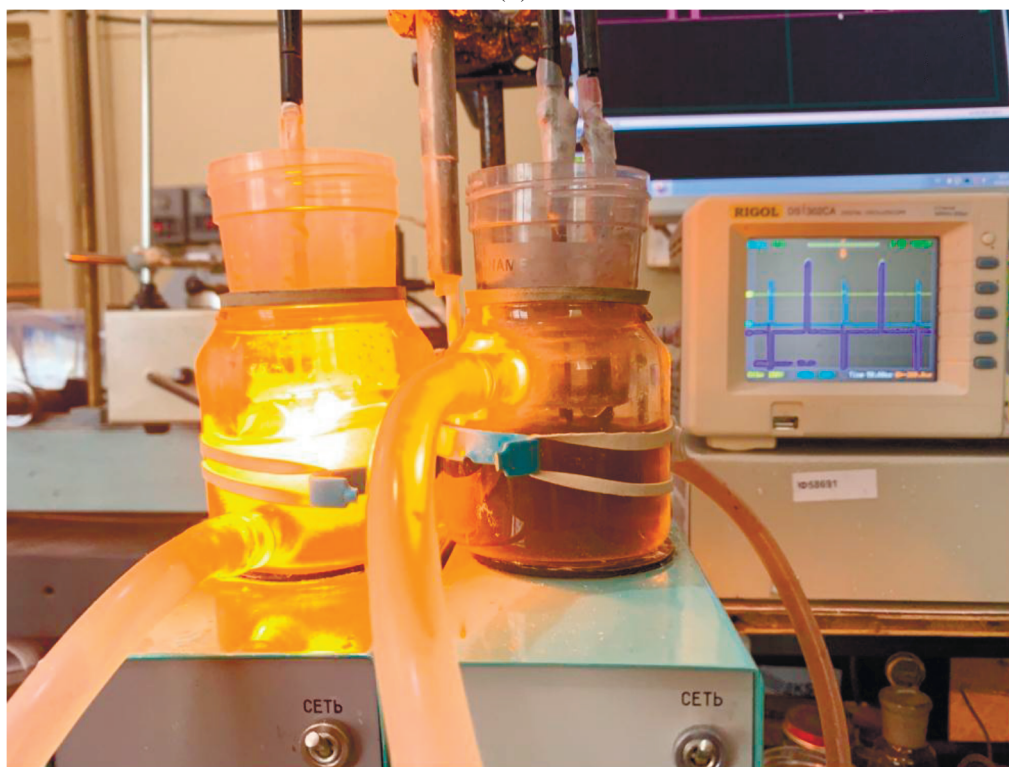
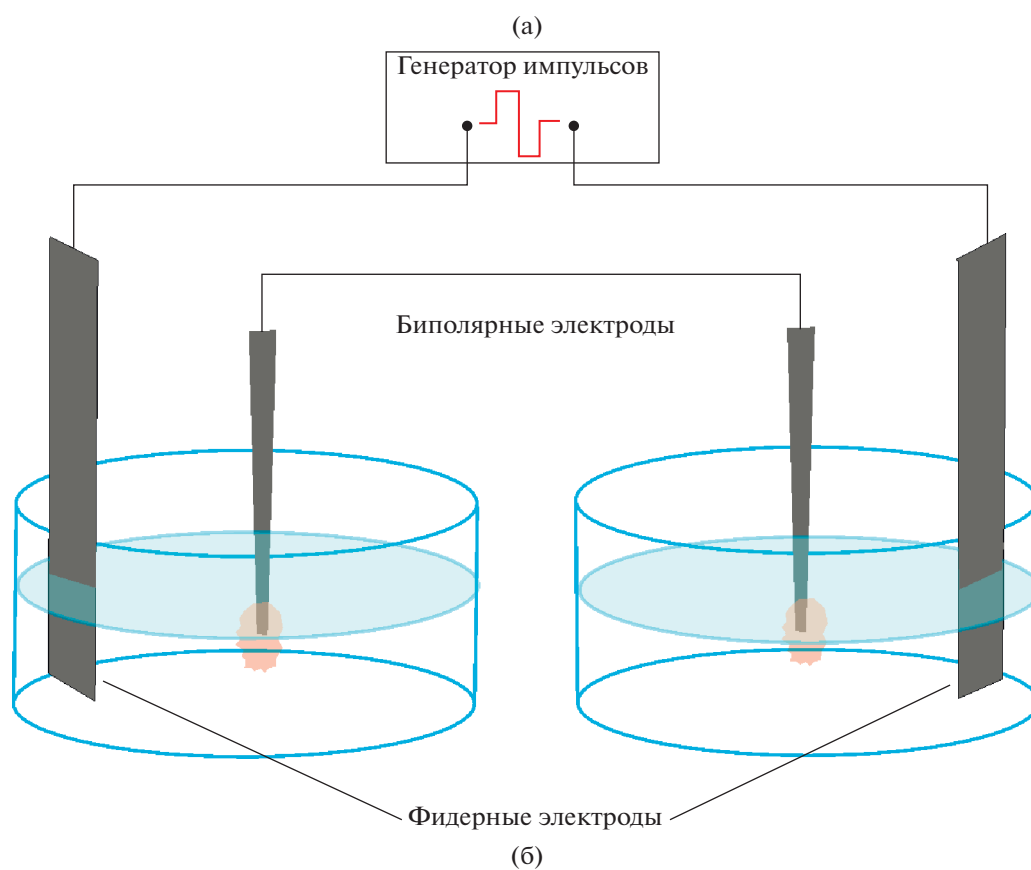
диаметром 3 мм, запрессованный в тефлон, на поверхность которого наносился наноккомпозит, вспомогательным электродом – платиновая фольга, электродом сравнения – Ag/AgCl (насыщ. KCl) электрод, относительно которого приведены все величины потенциалов (*E*). Способ приготовления рабочих электродов на основе полученных наноккомпозитов не отличался от описанного в [21].

Образцы для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) готовили путем капельного нанесения на поверхность проводящей подложки обработанной ультразвуком водной суспензии МГС и последующей сушки на воздухе при комнатной температуре. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). РФЭ-спектры получали с помощью прибора Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с использованием MgK<sub>α</sub>-излучения (1253.6 эВ). Исследованная площадь составляла 300–700 мкм<sup>2</sup>, а информационная глубина ~1–2 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 приведено СЭМ-изображение осадка суспензии, полученной в растворе 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М MnSO<sub>4</sub> (МГС/Mn) в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы. Из изображения видно, что осадок состоит из агломератов, образованных графеноподобными структурами с характерными латеральными размерами в пределах от 0.02 до 0.20 мкм, а их поверхность декорирована мелкодисперсным оксидом марганца с характерными размерами структурных элементов менее 10 нм.

На рис. 3а приведен спектр C1s образца МГС/Mn, полученного в ячейке с раствором 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М MnSO<sub>4</sub>, и его декомпозиция на отдельные пики с их отнесением, сделанным в соответствии с работами [22–25]. Линия C1s аппроксимируется пятью пиками, соответствующими энергиям связи атомов углерода в состоянии *sp*<sup>2</sup>- и *sp*<sup>3</sup>-гибридизации; гидроксильным группам и/или эфирным фрагментам (–ОН/С–О–С); карбонильным С=О и карбоксильным СООН-группам. Поверхностные концентрации кислородсодержащих групп составляют 8.5, 4.0 и 3.0 ат. % соответственно. На рис. 3б приведен спектр высокого разрешения Mn2p образца МГС/Mn. Спектр состоит из двух основных пиков, соответствующих 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> спин-орбитальным компонентам. Разность энергий между этими пиками составляет 11.7 эВ, что согласуется с литературными данными для смешанного оксида марганца Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [26, 27]. Декомпозиции пиков 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> содержат по



**Рис. 1.** Схема установки для плазмоэлектрохимического расщепления графита в биполярном варианте (а). Фотография установки в момент плазменной вспышки в одной из ячеек (б).

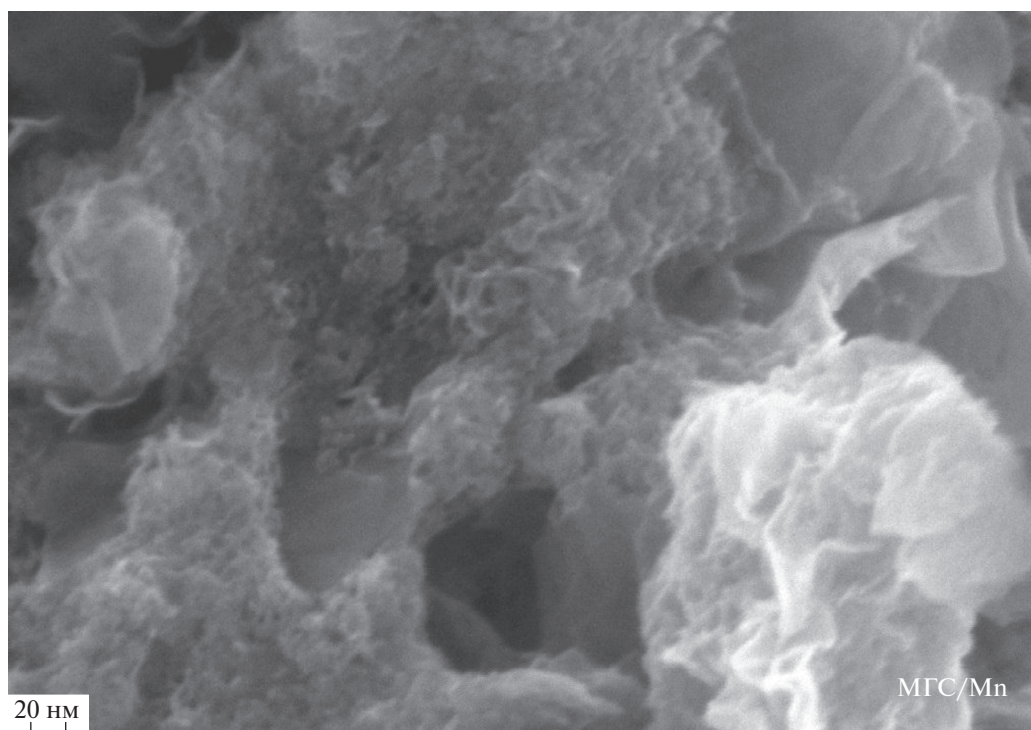


Рис. 2. СЭМ-изображение осадка суспензии МГС/Мп.

две составляющие с максимумами при 641.4, 644.9, и 653.1, 655.6 эВ. Наличие двух компонент для каждого из  $2p$  пиков указывают, что Мп присутствует в двух степенях окисления ( $Mn^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ ), что означает присутствие  $Mn_3O_4$  в нанокompозите.

Кинетика РВК для исходного СУ-электрода и электродов на основе нанокompозитов МГС и МГС/Мп была исследована методом вращающегося дискового электрода, см. рис. 4а. Для всех электродов на вольтамперограммах наблюдалось увеличение предельного тока с увеличением скорости его вращения  $\omega$ , пропорциональное  $\omega^{0.5}$ , что указывает на диффузионное ограничение протекания исследуемой реакции. Из рис. 4а видно, что каталитическая активность нанокompозитов заметно превышает таковую для СУ и заключается в существенном уменьшении перенапряжения РВК  $\eta$  на  $\sim 110$  мВ и увеличении тока реакции. При этом если значения  $\eta$  для МГС и МГС/Мп близки, то величины токов на последнем значительно больше. Число электронов  $n$ , участвующих в восстановлении  $O_2$ , определялось с использованием уравнения Коутецкого–Левича [7]. Вольтамперограммы регистрировались при изменении частоты вращения электрода в диапазоне 900–6400 об./мин и скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Далее величины плотности тока  $j$  при различных потенциалах  $E$  строились в координатах Коутецкого–Левича  $j - \omega^{-0.5}$  и по значениям наклона полученных прямых опреде-

лялись  $n$ ,  $E$ -зависимости, см. рис. 4б. Для СУ значения  $n$  находятся в диапазоне  $\sim 2.1$ – $2.3$  при  $E > -700$  мВ, что типично для такого типа электродов [28, 29]. В то же время, для МГС/Мп число электронов, участвующих в электродной реакции, уже при  $E \approx -300$  мВ достигает  $\sim 3.2$ – $3.4$ , что свидетельствует о значительной каталитической активности данного нанокompозита. Необходимо отметить, что для МГС значения  $n$ , близкие к числу переносимых электронов для МГС/Мп, достигаются только при  $E < -1000$  мВ. Из рис. 4а, б следует, что наблюдаемая для МГС ярко выраженная первая катодная волна соответствует переносу  $\sim 2.5$  электронов, что заметно выше, чем было бы в случае только двухэлектронного восстановления  $O_2$  в щелочных растворах с образованием

$HO_2^-$  (реакция 1), типичного для углеродных материалов. Можно предположить, что на поверхности МГС, декорированной кислородсодержащими функциональными группами, имеются в относительно малом количестве активные центры, на которых происходит “прямое” четырехэлектронное восстановление  $O_2$  в соответствии с реакцией (2) [30–32]. При более отрицательных потенциалах, начиная с  $E \approx -600$  мВ наблюдается вторая волна, выходящая при  $E < -1000$  мВ на уровень переноса 3.3 электронов, по-видимому, обусловленная увеличением доли четырехэлектронного восстановления кислорода (реакция 1) в общем процессе [33]:

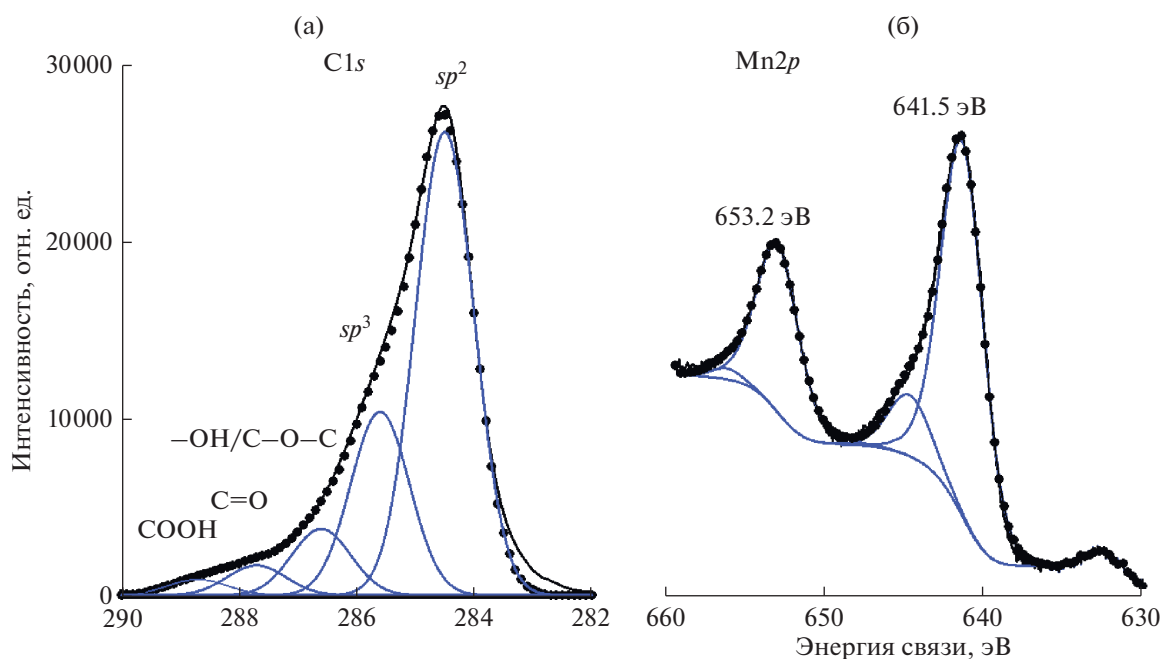
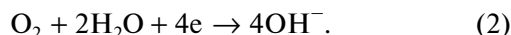
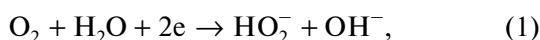
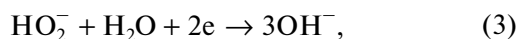


Рис. 3. РФЭ-спектры высокого разрешения C1s (а) и Mn2p (б) осадков суспензий, синтезированных в растворе 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М MnSO<sub>4</sub>.



Другая ситуация наблюдается для МГС/Мп. В этом случае первая волна отвечает смешанному механизму восстановления кислорода, включающему преимущественно четырехэлектронный процесс (реакция 2) и частичное двухэлектронное восстановление (реакция 1). Также пероксид водорода, образующийся на углеродном компоненте нанокompозита (МГС), может восстанавливаться до воды (реакция 3) или диспропорционировать (реакция 4) на частицах Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [33–35]:



Такой механизм РВК характерен для электрокатализаторов на основе оксидов переходных металлов. Полученные результаты близки к имеющимся в литературе данным по многочисленным электрокаталитическим системам с использованием оксидов марганца, находящихся на поверхности различных графеновых структур [4–7, 33]. Хотя точный механизм работы активного центра катализа РВК неизвестен, не вызывает сомнений, что наблюдаемая для МГС/Мп каталитическая активность связана с присутствием на поверхности как Mn<sup>2+</sup>, так и Mn<sup>3+</sup> ионов. Можно предположить, что адсорбция O<sub>2</sub> и интермедиатов РВК

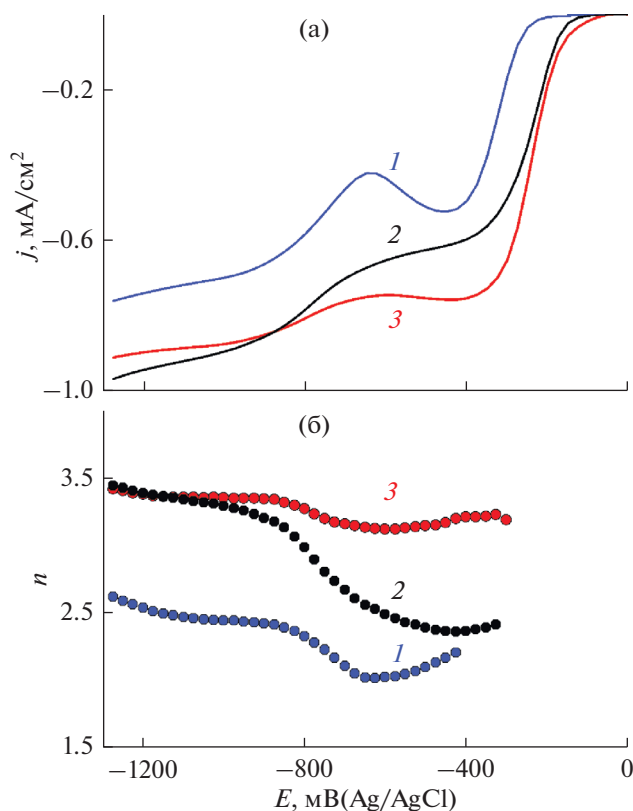


Рис. 4. Вольтамперные (а) и  $n$ ,  $E$  (б) зависимости для различных электродов: 1 – СУ, 2 – СУ + МГС, 3 – СУ + МГС/Мп. 0.1 М КОН без деаэрации,  $\nu = 10$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об./мин.

на оксидных частицах  $Mn_3O_4$  способствует протеканию восстановления кислорода по четырех-электронному механизму.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность синтеза бесплатиновых катализаторов на основе наноконструкций углеродных структур с окислами переходных металлов в рамках электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала. Показано, что использование электролитов, содержащих соли марганца, позволяет синтезировать МГС, декорированные  $Mn_3O_4$  и обладающие высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН при частичной поддержке измерений по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xia W., Mahmood A., Liang Z.B., Zou R.Q., Guo S.J. // *Angew Chem Int Ed.* 2016. V. 55. P. 2650
- Stacy J., Regmi Y.N., Leonard B., Fan M. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. V. 69. P. 401.
- Kuznetsov D.A., Han B., Yu, Y., Rao R.R., Hwang J., Román-Leshkov Y., Shao-Horn Y. // *Joule.* 2018. V. 2. P. 1.
- Ryabova A.S., Bonnefont A., Simonov P.A., Dintzer T., Ulhaq-Bouillet C., Bogdanova Y.G., Tsirlina G.A., Savinova E.R. // *Electrochimica Acta.* 2017. V. 246. P. 643.
- Hazarika K.K., Goswami C., Saikia H., Borah B.J., Bharali P. // *Molecular Catalysis.* 2018. V. 451. P. 153.
- Ahmad Shah S.S., Najam T., Cheng C., Chen S., Xiang R., Peng L., Lu L., Ding W., Wei Z. // *Electrochimica Acta.* 2018. V. 272. P. 169.
- Roche I., Chaînet E., Chatenet M., Vondrák J. // *The J. Physical Chemistry C.* 2006. V. 4111. P. 1434
- Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // *Electrochimica Acta.* 2018. V. 292. P. 256.
- Malkhandi S., Trinh P., Manohar A.K., Jayachandrababu K.C., Kindler A., Prakash G.K.S., Narayanan S.R. // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. F943.
- Wang Y., Xing Ding, Wang F., Li J., Song S., Zhang H. // *Chemical Science.* 2016. V. 7. P. 4284.
- Ejigu A., Fujisawa K., Spencer B.F., Wang B., Terrones M., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. // *Advanced Functional Materials.* 2018. V. 28. 1804357.
- Chen D., Wang F., Li Y., Wang W.-W., Huang T.-X., Li J.-F., Novoselov K.S., Tian Z.-Q., Zhan D. // *Chemical Communications.* 2019. V. 55. P. 3379.
- Paredes J.I., Munuera J.M. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 7228.
- Ejigu A., Le Fevre L.W., Fujisawa K., Terrones M., Forsyth A.J., Dryfe, R.A.W. // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2019. V. 11. P. 23261.
- Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S. // *High Energy Chem.* 2018. V. 52. P. 272.
- Van Thanh D., Li L.-J., Chu C.-W., Yen P.-J., Wei K.-H. // *RSC Advances.* 2014. V. 4. P. 6946.
- Sequeira C.A.C., Cardoso D.S.P., Gameiro M.L.F. // *J. Chem. Eng. Com.* 2016. V. 203. Iss. 8.
- Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P. // *Instrum. Sci. & Technol.* 2019. V. 47. P. 535.
- Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kochergin V.K., Malkov G.V., Tarasov A.E., Piven N.P. // *High Energy Chemistry.* 2019. V. 53. P. 254.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A. // *Review Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2016. V. 52. P. 531.
- Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 851. 113440.
- Shirley D.A. // *Physica Scripta.* 1975. V. 11. P. 117.
- Kim H.W., Ross M.B., Kornienko N., Zhang L., Guo J., Yang P., McCloskey B.D. // *Nature Catalysis.* 2018. V. 1. P. 282.
- Li O.L., Chiba S., Wada Y. // *J. Materials Chemistry A.* 2017. V. 5. P. 2073.
- Gardner S.D., Singamsetty C.S.K., Booth G.L., He G.-R. // *Carbon.* 1995. V. 33. P. 587.
- Duan J.J., Chen S., Dai S., Qiao S.Z. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 2072.
- Gao F., Qu J.Y., Zhao Z.B., Zhou Q., Li B.B., Qiu J.S. // *Carbon.* 2014. V. 80. P. 640.
- Krivenko A.G., Manzhos R.A., Protasova S.G. // *Electrochem. Com.* 2018. V. 96 P. 57.
- Taylor R.J., Humffray A.A. // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 64. P. 63.
- Shen A., Zou Y., Wang Q., Dryfe R.A.W., Huang X., Dou S., Dai L., Wang S. // *Angew. Chem.* 2014. V. 126. P. 1.
- Serban N.S., Hussainova I., Ivanov R., Colavita P.E. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 5215.
- Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K., Daud W.R.W. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 199. P. 194.
- Araújo M.P., Nunes M., Rocha I.M., Pereira M.F.R., Freire C. // *J. Materials Science.* 2019. V. 54. P. 8919.
- Qian Y., Lu S., Gao F. // *Materials Letters.* 2011. V. 65. P. 56.
- Lima F.H.B., Calegario M.L., Ticianelli E.A. // *J. Electroanal. Chem.* 2006. V. 590. P. 152.