

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Кочергин Валерий Константинович

**Бесплатиновые катализаторы восстановления кислорода для
топливных элементов на основе плазмoeлектрохимически
расщепленного графита**

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.6 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в лаборатории лазерной электрохимии в ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН.

- Научные руководители** – **Фишгойт Лариса Александровна**,
кандидат химических наук
Кривенко Александр Георгиевич,
доктор физико-математических наук
- Официальные оппоненты** – **Клямкин Семен Нисонович**,
доктор химических наук, доцент, химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов
Парфенюк Владимир Иванович,
доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории «Новые материалы на основе макроциклических соединений»
Кузнецов Виталий Владимирович,
доктор химических наук, профессор, факультет естественных наук ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «28» октября 2022 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: kocherginvk@yandex.ru (Кочергин В.К., соискатель), ea_er@mail.ru, (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/493248674/>

Автореферат разослан «23» сентября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Быстрый рост населения, истощение запасов ископаемого топлива и экологические проблемы – всё это требует перехода к крупномасштабному использованию экологически приемлемых и энергетически эффективных источников энергии. Одним из таких источников энергии являются топливные элементы (ТЭ), получившие в настоящее время широкое распространение благодаря таким характеристикам, как высокий КПД, низкие выбросы загрязнителей окружающей среды, бесшумная работа и принципиальная возможность их массового производства.

Однако реальное применение ТЭ на сегодняшний день ограничено высокой стоимостью вырабатываемого электричества по сравнению с "традиционными" методами. Во многом это обусловлено широким применением в катодах ТЭ мелкодисперсных металлов платиновой группы, нанесённых на поверхность углеродных носителей различной морфологии, благодаря высокой электрокаталитической активности таких материалов в реакции восстановления кислорода (РВК). Несмотря на все преимущества, такие катализаторы имеют и ряд существенных недостатков: высокие производственные затраты, постепенное истощение запасов платины, деградация характеристик катализатора в процессе длительной работы ТЭ и пр. Поэтому поиск и создание не содержащих благородных металлов, экономически приемлемых, высокоэффективных и стабильных катализаторов РВК является целью огромного количества исследований и успешное решение этой задачи во многом определит будущее ТЭ.

В качестве основного подхода к решению проблемы создания бесплатиновых катализаторов рассматривается использование оксидов переходных металлов, т.к. они наряду с высокой каталитической активностью обладают такими преимуществами, как низкая стоимость, нетоксичность и практически неисчерпаемые природные запасы. Для элиминирования низкой электронной проводимости оксидов металлов, они, как правило, тем или иным способом наносятся на поверхность различных наночастиц углерода: графеноподобных структур, специальных видов сажи, различных вариантов нанотрубок, нановолокон, фуллеренов и т. д. Использование именно этих структур обусловлено их уникальными характеристиками: большой величиной удельной поверхности, высокой электро- и теплопроводностью, прочностью и зачастую химической и электрохимической инертностью. Для повышения электрокаталитической активности используют углеродные наноструктуры, допированные атомами различных *p*-элементов, в первую очередь атомами азота. Допирование приводит к локальному изменению распределения плотности заряда в материале, в результате чего улучшается адсорбционная способность ключевых

интермедиатов РВК. По мнению большинства исследователей, нанокompозиты на основе углеродных нанoформ, допированных атомами азота, с оксидами переходных металлов имеют огромный потенциал для использования в качестве высокоэффективных электрокатализаторов РВК. В представленной работе используется условное разделение графеноподобных нанoформ углерода на две группы – графеноподобные структуры (ГС) с характерной толщиной > 5 нм и малослойные графеновые структуры (МГС) с характерной толщиной ≤ 5 нм.

Однако все известные способы получения таких нанокompозитов имеют ряд недостатков – в первую очередь неэкологичность и многостадийность процесса синтеза. В связи с этим в последние десять лет всё большую популярность приобретают работы по использованию электрохимических методов синтеза ГС, причём число публикаций, посвященных данной проблематике, неуклонно возрастает. В основе этих методик лежит эффект расщепления углеродного электрода на ГС при подаче на него потенциала относительно второго электрода, находящегося в растворе электролита. Несомненным преимуществом этого подхода является уникальная вариабельность электрохимических способов синтеза углеродных наноструктур: можно использовать водные и неводные электролиты, ионные жидкости, исходные углеродные материалы различной морфологии, широкий диапазон температур и, главное, многочисленные варианты наложения потенциала. Исследования в этом направлении являются важными для разработки принципиально новых простых одностадийных методов получения эффективных и долговечных бесплатиновых катализаторов на основе углеродных материалов.

Целью данной работы являлось разработать метод плазмоэлектрохимического расщепления графита для получения нанокompозитов, представляющих собой малослойные графеновые структуры, допированные атомами азота и декорированные оксидами переходных металлов, обладающих совокупностью необходимых характеристик для их использования в качестве эффективных бесплатиновых катализаторов восстановления кислорода в катодах топливных элементов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать расщепление графитовых электродов при воздействии импульсов высоковольтного напряжения в различных режимах, в присутствии и в отсутствие электролизной плазмы.
2. Провести сравнительные исследования и выявить особенности анодного и катодного плазмоэлектрохимических режимов расщепления.

3. Выявить специфику плазмoeлектрохимического расщепления графита в присутствии в составе электролита солей переходных металлов при монополярной и биполярной схемах подачи потенциала.

4. Разработать основы плазмoeлектрохимического синтеза нанокomпозитов допированных атомами азота МГС с оксидами переходных металлов. Методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) исследовать кинетические характеристики РВК на электродах на основе полученных МГС.

5. Установить корреляцию между физико-химическими характеристиками синтезированных нанокomпозитов и электрокаталитическими параметрами РВК, протекающей на электродных материалах на основе таких композитов.

6. Провести оптимизацию состава электролита и режима расщепления с целью получения эффективных катализаторов РВК и выявить наиболее перспективные нанокomпозиты для использования в катодах ТЭ.

Научная новизна работы. Плазмoeлектрохимический подход к одностадийному синтезу как собственно МГС, так и нанокomпозитов МГС с оксидами переходных металлов оригинален и данных по его аналогам в мировой литературе обнаружить не удалось. Кроме этого, впервые в одностадийном процессе при биполярной подаче потенциала одновременно получены в двух изолированных друг от друга электрохимических реакторах различные нанокomпозиты МГС с оксидами переходных металлов. Для импульсного воздействия впервые предложена феноменологическая модель одностадийного плазмoeлектрохимического расщепления графита с образованием МГС, функционализированных различными КФГ. Впервые в рамках одностадийного технологического процесса, а именно плазмoeлектрохимического расщепления графитовых электродов, осуществлён синтез нанокomпозитов допированных атомами азота МГС с оксидами кобальта, марганца, а также смешанной кобальто-марганцевой шпинелью. Электродные материалы на основе таких нанокomпозитов демонстрируют кинетические характеристики РВК, близкие к коммерческому платиносодержащему катализатору, при этом превосходящие его по параметрам временной стабильности.

Теоретическая и практическая значимость работы. По мнению автора, исследования фундаментального характера в этом направлении являются необходимым условием для успешной разработки принципиально новых одностадийных способов получения эффективных бесплатиновых катализаторов для катодов ТЭ на основе углеродных наноструктур.

Положения, выносимые на защиту:

1. Расщепление графитового электрода, находящегося в растворе электролита, при подаче импульсного высоковольтного напряжения приводит к образованию малослойных графеновых структур толщиной 2–5 нм с латеральными размерами ~ 0.1–2.0 мкм.

2. Предложенная феноменологическая модель качественно описывает закономерности синтеза функционализированных кислородсодержащими функциональными группами МГС при амбиполярном плазмoeлектрохимическом воздействии на графитовый электрод.

3. Метод плазмoeлектрохимического расщепления графита позволяет объединить в одной стадии допирование атомами азота синтезируемых МГС с нанесением на их поверхность кобальто-марганцевой шпинели состава $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$.

4. Электродные материалы на основе синтезированных нанокomпозитов МГС не уступают их коммерческим платиносодержащим аналогам по электрокаталитическим параметрам РВК.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Написание обзора литературных данных; постановка и осуществление плазмoeлектрохимического синтеза всех приведенных в работе МГС и нанокomпозитов МГС и их последующая очистка; подбор и оптимизация состава электролита и режимов расщепления; проведение измерений методом ВДЭ; обработка и интерпретация результатов используемых методов физико-химического анализа; составление плана исследований и оформление полученных результатов выполнены лично автором.

Работа проводилась в рамках проектов РНФ (17-73-20236) и РФФИ (19-03-00310).

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались на следующих конференциях: X, XI и XII Международные научные конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (г. Плес, Россия, 2019, 2020 и 2021 г.), Пятый и Шестой междисциплинарные научные форумы с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, Россия, 2019 и 2020 г.), 15-е Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (г. Черноголовка, Россия, 2020 г.), Международная научная конференция «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (г. Черноголовка, Россия, 2021 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 11 статей в рецензируемых научных журналах, регистрируемых в базе данных Web of Science и отвечающих требованиям высшей аттестационной комиссии, и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой

литературы. Материал изложен на 161 странице машинописного текста, содержит 74 рисунка и 19 таблиц. В списке цитируемой литературы 283 публикации.

Основное содержание работы

В **первой главе** представлено введение, в котором приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, представлены цели и задачи, а также научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Во **второй главе** представлен обзор литературы, включающий пять основных разделов. В первой части рассматриваются различные способы синтеза графеновых структур. Во второй части обсуждается электрохимический синтез МГС, используемые исходные материалы, степень функционализации поверхности МГС при электрохимическом расщеплении, влияние типа и концентрации электролитов на характеристики получаемых МГС, использование дополнительных к электрохимическому расщеплению нетрадиционных подходов для синтеза МГС и возможности «тонкой настройки» электрохимического воздействия на расщепляемые электроды. Третья часть обзора литературы посвящена основным аспектам плазмоэлектрохимии, а также рассмотрены метод биполярной электрохимии и расщепление при воздействии высокочастотной электролизной плазмы. В четвертой части кратко описаны различные типы топливных элементов наряду с реакцией восстановления кислорода. В пятой части рассматриваются электрокатализаторы восстановления кислорода на основе модифицированных углеродных наноструктур. Обсуждаются МГС, допированные атомами *p*-элементов, а также нанокompозиты МГС с оксидами переходных металлов.

В **третьей главе** (экспериментальная часть) описывается экспериментальная установка и параметры синтеза МГС и нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов. Помимо этого, обсуждаются методы исследования получаемых углеродных наноструктур.

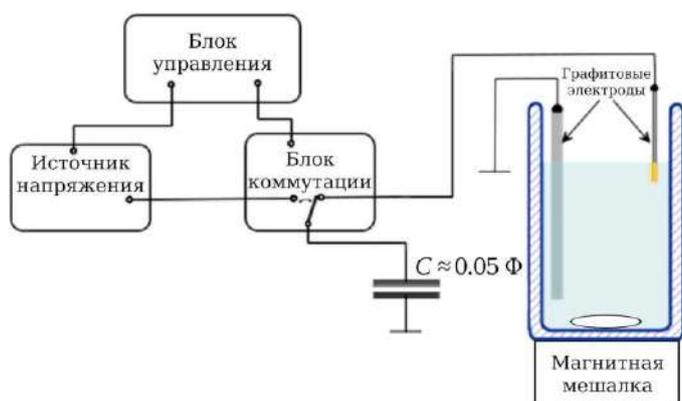


Рис. 1. Блок-схема установки.

Эксперименты по расщеплению графита импульсами высокого напряжения проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке в водных растворах различных электролитов на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Эта установка состоит из источника питания, блока управления и электрохимической ячейки, и позволяет подавать на электроды,

находящиеся в растворе электролита, заданную последовательность импульсов напряжения различной полярности амплитудой U до 300 В, длительностью ~ 10 мс и малым временем

нарастания ~ 0.5 мкс. В качестве электродов использовали стержни промышленного графита ГР-280 как одинаковых, так и разных размеров.

Состав и морфологию поверхности полученных материалов исследовали с помощью элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Помимо этого, некоторые образцы исследовали методами лазерной интерферометрии, ИК-, КР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазовым (РФА) и термогравиметрическим анализом (ТГА). ПЭМ-изображения высокого разрешения (HR-TEM), изображения темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM), спектры характеристического рентгеновского излучения в сканирующем режиме (EDX-STEM) и спектры характеристических потерь энергии электронами (EELS) были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа Titan Themis Z.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трёхэлектродной ячейке на установках с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd, Япония) и ВЭД-06 (Вольта, Россия) с использованием потенциостатов Elins P-20X (Elins, Россия) и IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия), соответственно.

Четвертая глава посвящена обсуждению полученных результатов.

Электрохимический синтез МГС

Необходимость использования столь высокой скорости нарастания импульсов высокого напряжения (300 В за ~ 0.5 мкс) обусловлена пористой природой графитовых электродов, что с неизбежностью приводит к неравнодоступности для приложенного потенциала разных областей электрода по мере удаления от его поверхности. За время ~ 0.5 мкс электрическое поле не успевает проникнуть в глубину пор графитового электрода, вследствие чего ток распределяется крайне неравномерно по его толщине. В результате импульсного воздействия локальная плотность тока имеет максимальную величину вблизи поверхности электрода, где облегчена подача компонентов в зону реакции и минимальны омические потери в электролите. Таким образом, совокупность физико-химических процессов, приводящих к расщеплению графита, локализована в узком поверхностном слое, что приводит к малой толщине отщепляющихся МГС.

В качестве основного рабочего электролита был выбран водный раствор Na_2SO_4 , поскольку из литературных данных известно, что сульфат-ионы являются наиболее

предпочтительными при электрохимическом расщеплении графита. При проведении электрохимического синтеза в растворе Na_2SO_4 было исследовано 4 режима высоковольтного расщепления. В интервале амплитуд импульсов от 100 до 200 В, прикладываемых к графитовым электродам примерно одинакового размера (рис. 2а), на

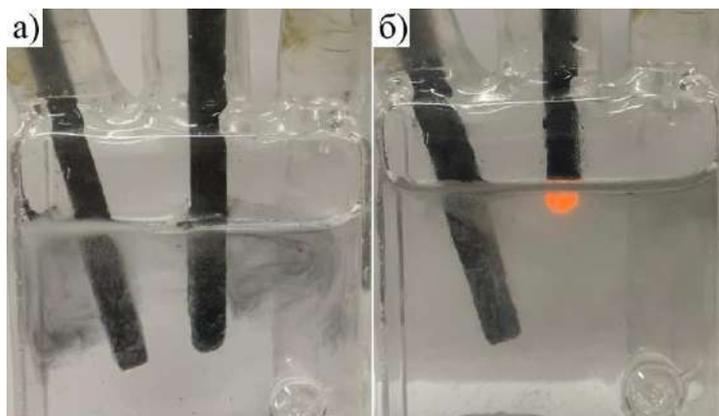


Рис. 2. Режимы расщепления графитовых электродов. Электролизный режим (а) и режим электролизной плазмы (б).

поверхности электродов происходило образование газообразных веществ в результате электролиза воды, что приводило к их разрушению и образованию ГС. Синтез в нетермостатируемой ячейке приводил к разогреву раствора с последующим, синхронным с временем подачи импульса, вскипанием слоя электролита, прилегающего к электродам (режим I), однако при использовании охлаждения ячейки вскипания раствора не происходило (режим II). При использовании импульсов напряжения от 150 до 300 В, а также электродов, существенно различающихся по размерам, на электроде с малой площадью контактируемой с электролитом поверхности в зависимости от полярности напряжения происходило образование анодной (режим III) или катодной (режим IV) электролизной плазмы. На рис. 2б приведена фотография ячейки в момент генерации анодной электролизной плазмы.

Было установлено, что морфология продуктов расщепления графита в существенной степени зависит от режима электрохимического синтеза. При использовании электролизных режимов I и II осадки ГС представляют собой чешуйчатые частицы с неровными краями, являющиеся по существу мелкодисперсными «обломками» исходного графита с достаточно широким распределением от 0.5 до 5 мкм по латеральным размерам. Другая ситуация наблюдается для образцов, полученных в режимах III и IV. В этом случае образцы МГС на СЭМ-изображениях выглядят как совокупность слипшихся тонких и гибких

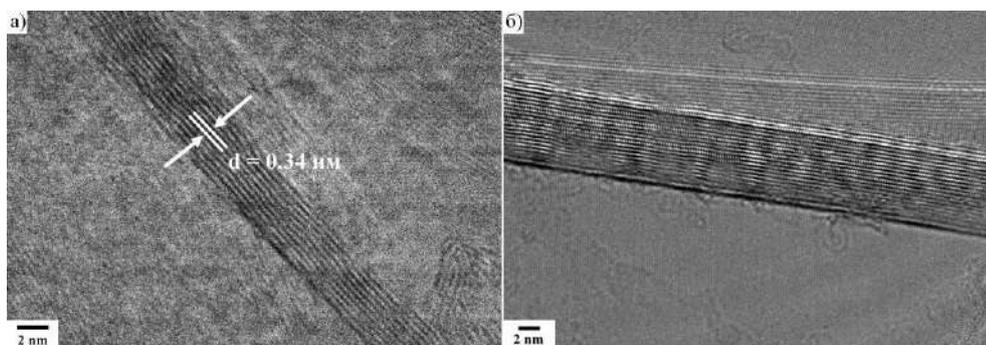


Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов, полученных в режиме электролизной плазмы (а) и в электролизном режиме (б).

графеноподобных структур (со средними латеральными размерами от 0.1 до 2 мкм), частично агломерированных из более мелких

составляющих. Из анализа ПЭМ-изображений было установлено, что МГС, полученные в режиме электролизной плазмы имеют толщину порядка 2–5 нм, т.е. 6–14 графеновых слоев (рис. 3а). В отличие от этого, частицы ГС, полученные в режимах I и II, оказываются значительно больше по толщине (рис. 3б).

Анализ результатов данных РФЭС выявил зависимость степени декорирования поверхности МГС КФГ от режима синтеза. Наиболее существенные различия наблюдаются в высокоэнергетической части спектров РФЭ, которые заключаются в различной интенсивности сигналов, характерных для гидроксильных и эпоксидных (C–OH/C–O–C), а также карбонильных (C=O) и карбоксильных групп (COOH) (табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав и результаты разложения C 1s РФЭ-спектров высокого разрешения (ат. %) образцов, полученных различными вариантами расщепления графита в растворе Na₂SO₄.

Режим расщепления	C	O	C–OH/C–O–C	COOH	C=O
I (Электролиз, кипение)	90.6	8.7	8.7	-	-
II (Электролиз, охлаждение)	90.2	9.1	6.6	0.8	0.9
III (Катодная плазма)	79.8	18.0	15.5	1.0	0.5
IV (Анодная плазма)	67.5	26.0	15.0	1.9	7.2

Результаты ИК-спектроскопии также качественно подтверждают вывод об увеличении количества КФГ при расщеплении графита с использованием катодной и анодной плазмы по сравнению с электролизным режимом синтеза.

Специфика расщепления графита при воздействии анодной и катодной плазмы.

При использовании существенно отличающихся по размерам электродов образование электролизной плазмы происходит при достижении высокой плотности тока (> 20 А/см²) на электроде меньшего размера. В зависимости от полярности импульсов напряжения происходит образование либо катодной ($U \geq 150$ В), либо анодной ($U \approx 300$ В) электролизной плазмы. В случае использования режима III, расщеплению подвергались оба электрода, о чем свидетельствует убыль их масс, а при использовании режима IV – убыль массы наблюдалась только для электрода меньшего сечения, в то время как масса электрода большего сечения не изменялась.

По данным РФЭС содержание O в поверхностном слое МГС составляет 23.8 и 18.8 ат. % для образцов, полученных в режиме анодной (образец №22) и катодной плазмы (образец №23), соответственно. Элементный состав и поверхностные концентрации КФГ суммированы в табл. 2. Приведенные в таблице данные указывают на заметно бóльшие концентрации карбонильных групп на поверхности МГС, полученных в режиме анодной плазмы, по сравнению с частицами, полученными в результате расщепления в режиме катодной плазмы.

Таблица 2. Элементный состав и поверхностное содержание КФГ (ат. %) образцов №22 и №23.

образец	C	O	S	C=O	C–O–C	H ₂ O _{адс.}
№22	72.1	23.8	4.1	7.1	15.0	1.7
№23	79.9	18.8	1.3	1.7	17.1	–

Механизм расщепления графитовых электродов

В настоящее время, несмотря на большое количество научных публикаций и широкое практическое использование электролизной плазмы [1, 2], для неё отсутствует строгая кинетическая формализация физико-химических процессов, протекающих вблизи границы раздела, вследствие их многообразия и малоизученности. При использовании в данной работе импульсной схемы подачи напряжения с высокой скоростью нарастания $\sim 3 \times 10^8$ В/с к таковым, в первую очередь, можно отнести взрывное выделение газообразных продуктов электродных реакций и инжекцию их активных интермедиатов к поверхности электрода, вскипание перегретой жидкости и образование парогазовой оболочки (ПГО), ионизацию газа в этой оболочке и создание вокруг электрода неравновесной низкотемпературной плазмы, а также вполне вероятное наличие значимых кавитационных, электрофлотационных и гидродинамических эффектов.

Несмотря на это, на основании полученных результатов и анализа литературных данных в работе предложена феноменологическая модель, в первом приближении описывающая одностадийное плазмoeлектрохимическое расщепления графита с образованием малослойных графеновых наноструктур, функционализированных различными КФГ. Необходимо отметить, что, как правило, имеющиеся в литературе экспериментальные результаты и модельные представления относятся, в отличие от нашего случая, только к стационарным или квазистационарным условиям наложения потенциала.

Воздействие анодной электролизной плазмы.

На рис. 4 приведены типичные осциллограммы зависимостей напряжения и тока от времени, ($U(t)$ – кривая 1 и $I(t)$ – кривая 2, соответственно), зарегистрированные в процессе

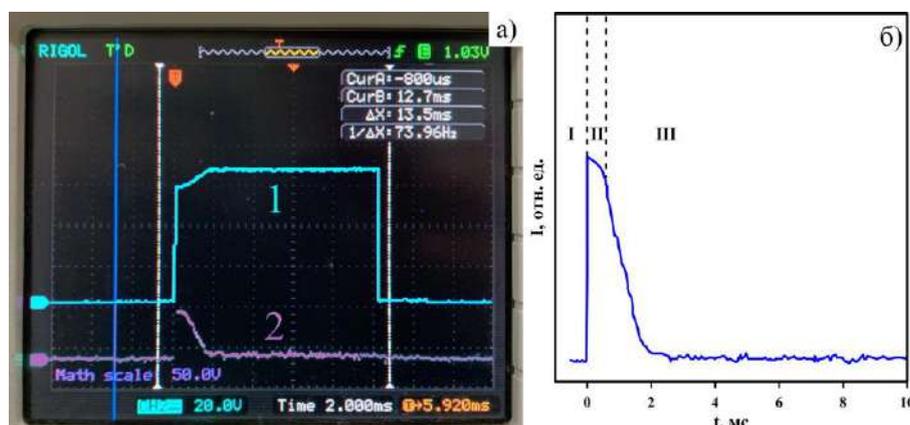


Рис. 4. Зависимости напряжения (1) и тока (2) от времени (а); зависимость тока от времени в увеличенном масштабе (б).

расщепления графитовых электродов под воздействием анодной плазмы. На диаграмме $I(t)$ можно четко выделить три участка: (I) практически линейный рост тока до максимального значения

за ~ 0.5 мкс синхронно с ростом потенциала, (II) квазистационарный участок, на котором $I(t)$ примерно постоянен длительностью $\sim 0.5\text{--}1.0$ мс и (III) участок падения тока до нуля с характерным временем спада ~ 1 мс. Важно отметить, что, хотя $U(t)$ имеет форму практически идеального прямоугольного импульса длительностью около 10 мс, для времен более 2 мс наблюдается практически нулевой ток через ячейку.

Можно предположить, что при анодном расщеплении на участке (I) происходит интенсивная генерация интермедиатов электролиза воды, наиболее активными из которых являются радикалы $\cdot\text{OH}$, образующиеся в приэлектродном пространстве анода в результате одноэлектронного окисления воды по следующей реакции:



Наличие $\cdot\text{OH}$ -радикалов и других активных частиц подтверждается результатами спектрального анализа наблюдаемого свечения анодной плазмы, которое представляет собой люминесценцию, вызванную релаксацией возбужденных частиц на поверхности электрода.

$\cdot\text{OH}$ -радикалы атакуют sp^2 -гибридизованные атомы углерода на поверхности и краевых участках базальных плоскостей графита, в результате чего, как правило, образуются вицинальные группы $-\text{OH}$. Такие функциональные группы могут далее рекомбинировать в эпоксидные группы, а также подвергаться химическому или электрохимическому окислению с последующим образованием карбонильных и карбоксильных групп, наличие которых подтверждается результатами ИК- и РФЭ-спектроскопии. Относительно высокое содержание кислорода, где преобладающими КФГ являются карбонильные группы, на поверхности МГС, полученных в режиме анодной плазмы, связано, во-первых, с высокой окислительной способностью различных интермедиатов (главным образом $\cdot\text{OH}$), а во-вторых, с присутствием молекул газообразного кислорода, выделяющихся в процессе электролиза воды.

Функционализация приводит к увеличению расстояния и ослаблению Ван-дер-Ваальсового притяжения между базальными плоскостями краевых участков графита, в результате чего облегчается проникновение сульфат-анионов SO_4^{2-} и молекул воды в межплоскостное пространство, что способствует расслаиванию графита на графеноподобные структуры. Также стоит отметить, что образование газообразных веществ в результате электролиза (главным образом кислорода), так же благоприятствует отщеплению графеновых структур от материкового графитового электрода.

На этапе II происходит образование сплошной, но неустойчивой ПГО и формируется однородное свечение на поверхности электрода в результате образования дуговых микрозарядов. Вследствие малой толщины этой оболочки, напряженности электрического поля достаточно для ионизации компонентов электролита и молекул кислорода, т.е. образования низкотемпературной неравновесной плазмы. Вклад в образование ПГО помимо

выделяющихся газообразных веществ, также вносят газообразные продукты, образующиеся в результате локального вскипания электролита в приэлектродной области. В прохождении электрического тока через ПГО участвуют два вида носителей заряда. Это анионы, эмитированные из электролита под действием электрического поля или собственно сам электролит, периодически контактирующий с анодом.

Ключевым процессом этапа III является интенсивное выделение тепла в ПГО, обусловленное её существенно большим электрическим сопротивлением по сравнению с сопротивлением графита и электролита. При достижении определенной температуры происходит взрывное вскипание раствора, приводящее к кардинальному расширению ПГО и сопровождающееся интенсивной акустической генерацией, максимум интенсивности которой приходится на время окончания импульса тока. При этом напряженности поля уже недостаточно для ионизации ПГО, что приводит к изоляции электрода от раствора электролита, следствием чего является падение тока до близких к нулю величин.

Катодная электролизная плазма.

Что касается расщепления графита в режиме катодной электролизной плазмы, то можно предположить, что физические аспекты его механизма в общем аналогичны таковым для анодной плазмы, на что указывает практическое совпадение $I(t)$ зависимостей для обоих случаев (рис. 5). В то же время необходимо отметить ряд важных факторов, различающих эти режимы.

Во-первых, на первой стадии расщепления графита основными продуктами, образующимися в приэлектродном пространстве катода в результате

восстановления воды (реакция 2), являются гидроксид ионы OH^- , и Н-атомы, присутствие которых подтверждается результатами спектрального анализа плазменного свечения. Следует отметить, что по реакционной способности радикал $\cdot\text{H}$ заметно уступает радикалу $\cdot\text{OH}$.



Второе важное отличие катодной плазмы от анодной состоит в том, что расщепление в режиме катодной электролизной плазмы сопровождается более интенсивной световой и акустической генерацией по сравнению с расщеплением в режиме анодной электролизной плазмы (рис. 6). Представляется вполне вероятным, что это обусловлено импульсным горением молекулярного водорода, образующегося при рекомбинации $\cdot\text{H}$ в ПГО.

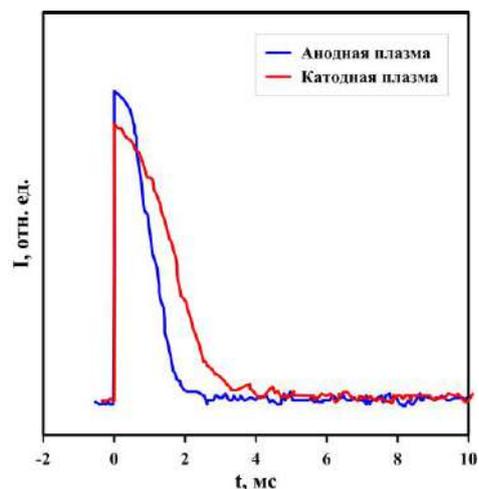


Рис. 5. Зависимость тока от времени при воздействии анодной и катодной плазмой.

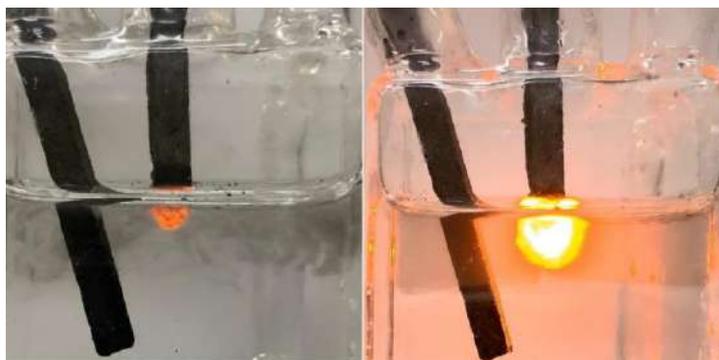


Рис. 6. Фото анодной (слева) и катодной (справа) плазмы

Третьим важным отличием является тот факт, что по результатам РФЭС-анализа содержание кислорода на поверхности графеновых структур оказывается заметно меньше (табл. 2), чем при расщеплении в режиме анодной плазмы. А преобладающими КФГ в этом случае являются эпоксидные группы.

Можно предположить, что после образования вицинальных групп на краях базальных плоскостей вследствие взаимодействия с OH^- [3] и их рекомбинации до эпоксидных групп, последующее окисление происходит лишь в малой степени. Это связано с отличительной особенностью режима катодной плазмы, при которой помимо расщепления собственно катода, отсутствуют и интермедиаты, обладающие окислительной способностью.

В рамках предложенной модели можно сделать следующие качественные выводы о природе процессов расщепления при импульсном плазмоэлектрохимическом воздействии.

1. Расщепление графита сопровождается модификацией его поверхности и соответственно поверхности отщепляемых наноструктур в результате химических и электрохимических реакций высокоактивных радикалов, ион-радикалов, возбужденных атомов и молекул, природа которых определяется составом электролита.

2. Высокая скорость нарастания импульсного напряжения приводит к двум специфическим эффектам: наличию гидроудара при взрывном вскипании электролита, способствующем отщеплению графеновых структур, и незначительной глубине проникновения электрического поля в графитовый электрод, обеспечивающей малую толщину синтезируемых частиц.

Таким образом, предложенный механизм расщепления графита при импульсном плазмоэлектрохимическом воздействии согласуется с временной зависимостью тока, а также с установленной экспериментально возможностью получения МГС, модифицированных заданным образом путём варьирования состава электролита и условий синтеза.

Исследование электрокаталитической активности МГС

В настоящей работе для изучения РВК использовали метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Отличительной особенностью данного метода является равнодоступность поверхности дискового электрода, при этом градиент концентрации реагента в приэлектродном слое определяется скоростью вращения электрода. При соблюдении гидродинамических условий плотность регистрируемого тока определяется только геометрической площадью поверхности электрода.

Для сравнения удельной каталитической активности различных материалов сопоставляются токи при постоянном потенциале, нормированные на массу или площадь поверхности. Однако сопоставление каталитической активности не всегда возможно из-за отсутствия в ряде работ сведений о количестве нанесенного катализатора (загрузке) и/или его истинной поверхности, а в нашем случае поверхности, доступной для раствора электролита, которые необходимы для расчета удельной активности. Для определения истинной поверхности материалов в большинстве случаев используют различные варианты метода низкотемпературной адсорбции инертного газа, предложенного Брунауэром, Эмметом и Теллером (метод БЭТ). Следует подчеркнуть, что для микропористых углеродных материалов, каковыми являются графеновые наноструктуры, метод БЭТ существенно завышает значения истинной площади поверхности и сравнивать удельные активности таких материалов некорректно [4]. Сравнение активностей, отнесенных к массе катализатора, хотя и является, возможно, менее информативным, чем сравнение активностей в расчете на истинную поверхность, является более адекватным применительно к катализаторам на основе наноструктурированных углеродных материалов. В данной работе все измерения каталитической активности проводили при одинаковой загрузке катализаторов (в том числе и для эталонного коммерческого катализатора E-ТЕК С1-40 (40% Pt/Vulcan XC-72), в дальнейшем обозначаемого как Pt/C), которая составляла 400 мкг/см².

В качестве критериев сравнения электрокаталитических свойств материалов в данной работе выступают: 1) значение разности потенциалов полувольты РВК $\Delta E_{1/2}$ для исследуемого катализатора и Pt/C (потенциалом полувольты $E_{1/2}$ восстановления кислорода называется то значение потенциала, при котором величина регистрируемого тока составляет половину от предельного диффузионного тока); 2) общее число переносимых при восстановлении кислорода электронов n , которое определяли в ходе анализа вольтамперных зависимостей с использованием уравнения Коутецкого-Левича (все значения n приведены в области низких перенапряжений).

На рис. 7 представлены j, E -зависимости, измеренные в насыщенном O₂ растворе 0.1М КОН при скорости развёртки потенциала $v = 10$ мВ/с и частоте вращения дискового электрода $\omega = 2000$ об/мин, построенные с вычетом емкостных фоновых токов для исходного СУ-электрода и СУ-электродов с нанесенными образцами №23 и №22. Для МГС $E_{1/2}$ смещается на ~50 мВ в положительную сторону по сравнению с исходным СУ. Несмотря на заметно меньшие количества карбонильных групп на поверхности образца №23 по сравнению с №22, для этих углеродных частиц наблюдается сопоставимый каталитический эффект по отношению к РВК, заключающийся в одинаковых величинах $E_{1/2}$. Регистрируемая в случае №22 величина тока РВК несколько выше по сравнению с величиной для №23, причём,

превышение тока наиболее заметно при $E < -700$ мВ¹. Такое различие в токах для №23 и №22 связано с различным содержанием карбонильных групп на поверхности углеродных частиц. Что касается n , то для №23 и №22 в области низких перенапряжений ($E > -500$ мВ) значения оказываются примерно одинаковыми и составляют $\sim 2.2-2.3$, что незначительно превышает величины, наблюдаемые для исходного СУ ($n \approx 2$) и свидетельствует о низкой каталитической активности полученных образцов.

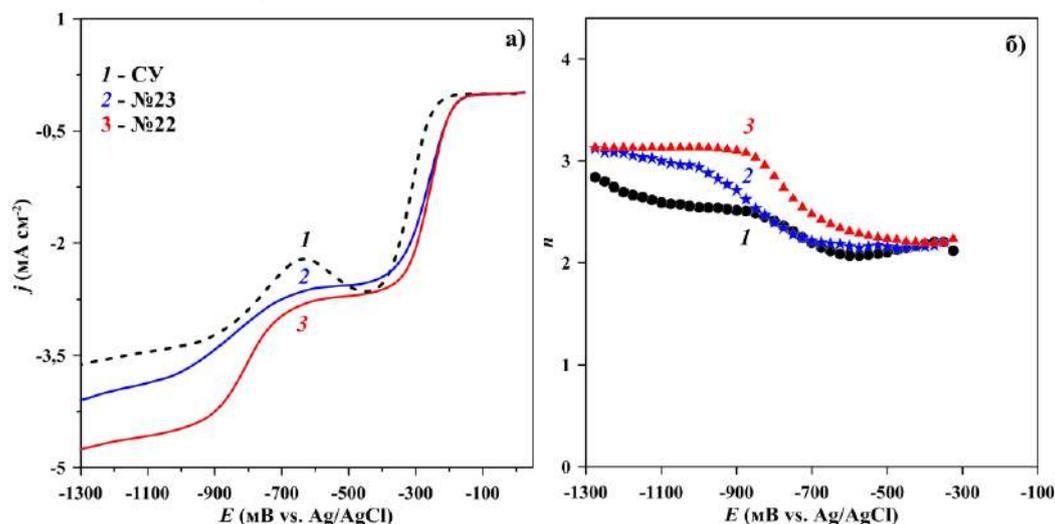


Рис. 7. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №23 и №22. (насыщенный O_2 0.1М КОН, $\omega = 2000$ об/мин, $v = 10$ мВ/с)

Электрохимический синтез нанокомпозитов МГС с оксидами переходных металлов

В согласии с литературными данными [5], высокую каталитическую активность в РВК проявляют наноконпозиты углеродных структур с оксидами кобальта. Однако в настоящее время в литературе отсутствует упоминание о существовании метода, позволяющего получать такие катализаторы в одностадийном процессе. По этим причинам в данной работе была проведена отработка методики одностадийного плазмоэлектрохимического синтеза наноконпозитов МГС с оксидами переходных металлов. В качестве модельного процесса было выбрано плазмоэлектрохимическое расщепление графита в 0.3–1.0 М растворе Na_2SO_4 с добавлением $CoSO_4$.

Процесс электрохимического расщепления графита проводили в режиме анодной, катодной и чередующейся анодно-катодной плазмы. В случае использования катодных импульсов высокого напряжения, расщеплению подвергались оба электрода, а при использовании анодных импульсов высокого напряжения – расщеплению подвергался только электрод меньшего сечения, при этом на электроде большего сечения даже наблюдался незначительный прирост массы, обусловленный осаждением металлического кобальта.

¹ Здесь и далее, если не оговорено специально, потенциалы приведены в шкале хлоридсеребряного электрода сравнения.

Следует отметить, что образцы, синтезированные в режиме анодной и катодной плазмы, содержали 0 и 3.2 ат. % Co, соответственно, по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Для повышения эффективности расщепления графитовых электродов и образования нанокompозитов МГС с оксидами кобальта дальнейшее расщепление проводилось в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов высокого напряжения. В таком случае осаждаемые на поверхности катода металлические частицы кобальта при переключении полярности импульса растворяются и попадают в объем электролита при перемешивании раствора. При этом часть ионов кобальта Co^{2+} , не успевающих восстановиться до металлического кобальта, при смене полярности потенциала окисляются до ионов Co^{3+} . Помимо этого, переключение полярности существенно повышает скорость расщепления графитовых электродов. Сульфат-анионы SO_4^{2-} при анодной поляризации проникают в межплоскостное пространство графита, а при катодной – восстанавливаются с образованием газообразного SO_2 , что несомненно облегчает процесс расщепления графитовых электродов и увеличивает производительность синтеза в ~ 2 раза относительно расщепления только в режиме анодной или катодной плазмы.

Из анализа данных РФА (рис. 8а), РФЭ-спектров Co 2p (рис. 8б), а также спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS) (рис. 8в) было установлено, что на поверхности МГС присутствует два типа оксидных частиц – CoO и Co_3O_4 с количественным преобладанием последнего, причем наиболее привлекательным с точки зрения повышения каталитической активности в РВК считается оксид Co_3O_4 [5]. Далее в названии нанокompозитов смесь оксидов переходных металлов мы будем обозначать как Me_xO_y .

В ходе проведения исследований было установлено, что наилучшими электрокаталитическими характеристиками обладают материалы, полученные в растворах на основе Na_2SO_4 с добавлением $CoSO_4$ (образец №48) или $MnSO_4$ (образец №60), для которых

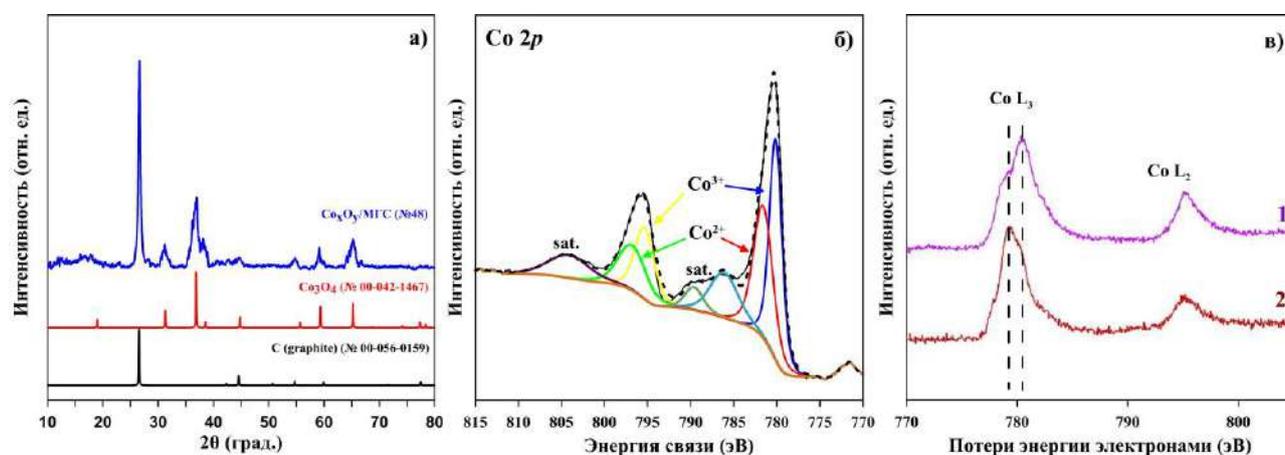


Рис. 8. Рентгенограмма нанокompозита №48 (а); Co 2p РФЭ-спектр высокого разрешения нанокompозита №48 (б); спектры EELS с различных областей образца №48 (в), соответствующие литературным данным для Co_3O_4 (1) и CoO (2).

$\Delta E_{1/2}$ составила ~ 110 мВ, а $n \approx 3.1-3.2$. На основании анализа результатов РФА (рис. 9а), РФЭС (рис. 9б) и EELS (рис. 9в) было установлено, что в образце №60 на поверхности МГС преобладает MnO, который обладает низкой активностью в РВК, а также присутствует Mn₃O₄, обладающий высокой каталитической активностью в РВК [6]. При этом было выявлено, что марганец в Mn₃O₄ находится в степенях окисления +2 и +3. Несмотря на меньшее содержание Mn₃O₄ в №60 по сравнению с Co₃O₄ в №48, термодинамические и кинетические параметры РВК ($\Delta E_{1/2}$ и n) образцов №48 и №60 практически совпадают. Это может быть объяснено более высокой удельной активностью Mn₃O₄ по сравнению с Co₃O₄, а также более высоким содержанием кислорода (по данным РФЭС), и, как следствие, КФГ на поверхности МГС.

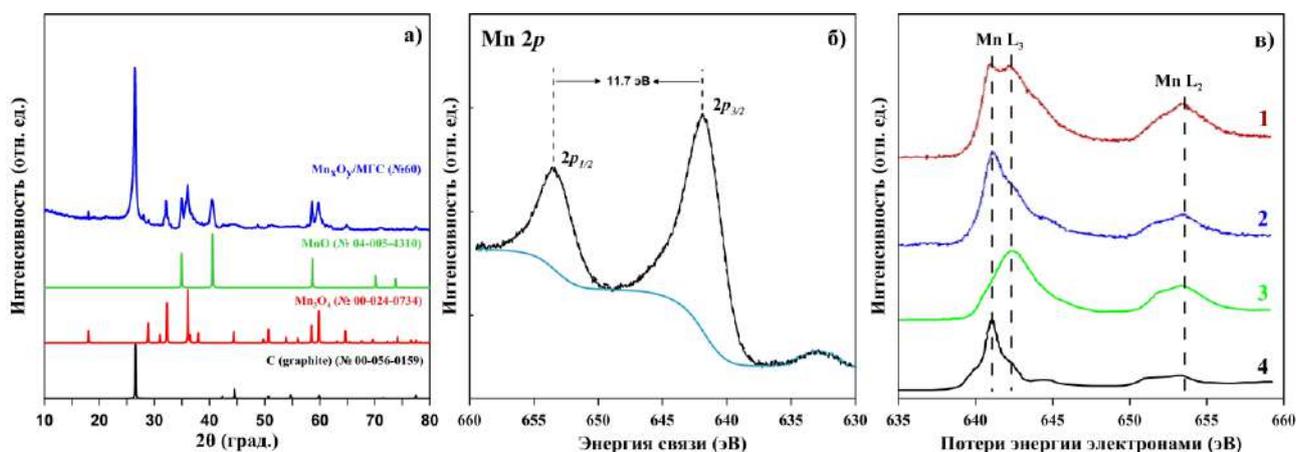


Рис. 9. Рентгенограмма нанокompозита №60 (а); Mn 2p РФЭС-спектр высокого разрешения нанокompозита №60 (б); спектры EELS с различных областей образца №60 (1 и 2) (в), соответствующие литературным данным для Mn₂O₃ (3) и MnO (4).

Допирование атомами азота нанокompозитов МГС

В согласии с литературными данными повышению активности разрабатываемых катализаторов может способствовать допирование атомами азота нанокompозитов МГС. С учётом полученных ранее результатов, была изучена возможность одностадийного плазмоэлектрохимического синтеза допированных азотом МГС с оксидами переходных металлов. Было обнаружено, что при проведении синтеза в растворе на основе NaNO₃ с добавлением CoSO₄ (образец №123) или MnSO₄ (образец №128) наблюдается успешное допирование азотом синтезированных нанокompозитов МГС. Результаты электрохимических измерений демонстрируют некоторое увеличение электрокаталитической активности синтезируемых образцов в сравнении с исследуемыми ранее. Так, $\Delta E_{1/2}$ составляет ~ 100 мВ, а $n \sim 3.5$ и 3.3 для образцов №123 и №128, соответственно. Было установлено, что это обуславливается допированием МГС атомами азота. По данным РФЭС (табл. 3) содержание азота в поверхностном слое углеродной составляющей нанокompозита составило около 1 ат. %. На рис. 10 приведены N 1s РФЭС-спектры для рассматриваемых нанокompозитов,

разложение которых показывает наличие только одного пика при 399.0 эВ, то есть азот в этих образцах присутствует в конфигурации только пиридиновых атомов N, которые по данным [7] являются активными центрами восстановления кислорода.

При дальнейших исследованиях было обнаружено, что увеличение содержания азота в МГС может быть достигнуто при использовании меламина в качестве еще одного источника азота помимо нитрата натрия. С этой целью электрохимический синтез осуществляли в растворах на основе NaNO_3 с добавлением меламина, а также CoSO_4 (образец №144) или MnSO_4 (образец №145). Было установлено, что в таком электролите сохраняется обнаруженная ранее тенденция, когда образец, полученный в растворе, содержащем ионы кобальта, оказывается активнее образца, синтезированного в электролите с ионами марганца. Однако если сравнивать соответствующие образцы, полученные в присутствии и в отсутствии в составе электролита меламина, следует отметить, что при использовании меламина в качестве добавки к электролиту наблюдается сдвиг $E_{1/2}$ в положительную сторону на 30–40 мВ. Очевидно, что при прочих равных условиях синтеза это обусловлено присутствием меламина в составе электролита.

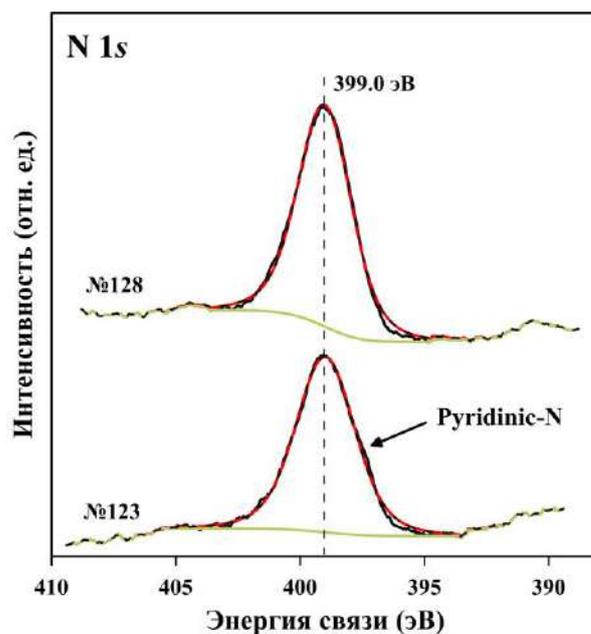


Рис. 10. N 1s РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов №123 и №128.

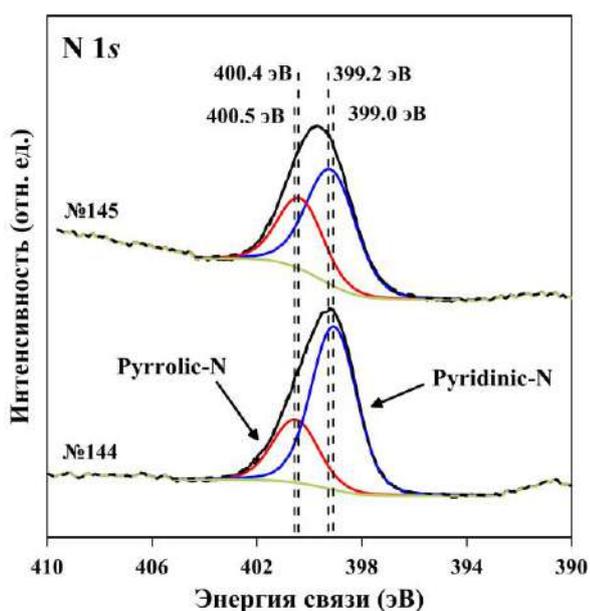


Рис. 11. N 1s РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов №144 и №145.

В результате анализа данных по составу и морфологии поверхности полученных нанокomпозитов было обнаружено, что их характеристики, за исключением содержания азота, оказываются аналогичными полученным ранее образцам в отсутствие в составе электролита меламина (№123 и №144, №128 и №145). Так, в образцах №144 и №145 поверхностная концентрация азота превышает в ~6 раз таковую для образцов №123 и №128, соответственно (табл. 3). В обозначениях композитов с повышенным содержанием азота (≥ 4 ат. % по данным РФЭС) будем использовать

символ N*. Для обоих образцов на N 1s РФЭ-спектрах (рис. 11) наблюдается 1 пик при 399.5 ± 0.2 эВ, декомпозиция которого показывает 2 пика при ~ 399.1 эВ и ~ 400.5 эВ, которые свидетельствуют о наличии пиридиновых и пиррольных атомов азота, соответственно. Таким образом в отличие от образцов №123 и №128, в образцах №144 и №145 кроме пиридиновых, присутствуют еще и пиррольные атомы азота. Однако мы полагаем, что главным фактором повышения электрокаталитической активности в данном случае является всё-таки степень допирования атомами азота, а не тип или соотношение конфигураций, так как на сегодняшний день в литературе имеется противоречивая информация о конкретном влиянии того или иного типа конфигурации азота на каталитическую активность в РВК.

Таблица 3. Условия синтеза, поверхностное содержание элементов (по данным РФЭС) и параметры РВК наиболее характерных образцов.

№	Электролит	Элементный состав, ат. %						$\Delta E_{1/2}$, мВ	n
		C	O	N	S	Co	Mn		
48	1 М Na ₂ SO ₄ + 0.01 М CoSO ₄	82.1	15.2	–	0.6	2.1	–	110	3.2
60	1 М Na ₂ SO ₄ + 0.01 М MnSO ₄	78.0	19.9	–	1.0	–	1.1	110	3.1
123	1 М NaNO ₃ + 0.01 М CoSO ₄	80.1	16.9	1.2	0.7	1.1	–	100	3.5
128	1 М NaNO ₃ + 0.01 М MnSO ₄	80.2	17.4	0.7	1.1	–	0.6	100	3.3
144	1 М NaNO ₃ + 0.01 М меламина + 0.01 М CoSO ₄	70.1	20.5	6.9	0.6	1.9	–	60	3.8
145	1 М NaNO ₃ + 0.01 М меламина + 0.01 М MnSO ₄	74.5	19.6	4.0	0.7	–	1.2	80	3.0
180	1 М NaNO ₃ + 0.01 М меламина + 0.005 М CoSO ₄ + 0.005 М MnSO ₄	57.1	32.1	6.9	0.4	1.8	1.7	15	4

Было выявлено, что последующее увеличение активности исследуемых катализаторов может быть достигнуто при совместном присутствии оксидов кобальта и марганца в нанокompозите МГС. В результате проведения серии экспериментов по электрохимическому расщеплению графита в электролитах различного состава и оценке каталитической

активности получаемого продукта по отношению к РВК было установлено, что оптимальным является состав раствора с равными концентрациями солей кобальта и марганца (образец №180, табл. 3).

Из рис. 12 видно, что максимальный электрокаталитический эффект наблюдается для нанокompозита №180, для которого $\Delta E_{1/2} \approx 15$ мВ, при этом значение предельного тока РВК для №180 практически совпадает с Pt/C, что соответствует $n \approx 4$. Из этого следует, что на синтезированном нанокompозите при $E < -200$ мВ происходит полное восстановление кислорода до OH^- только по $4e^-$ механизму. Кроме того, было показано, что результаты тестов стабильности и долговечности свидетельствуют о заметном превосходстве по этим параметрам катализаторов на основе синтезируемых нанокompозитов над Pt/C. Так, после 5.5 часов поляризации наблюдается уменьшение плотности тока РВК, которое для образца №180 составило $\sim 7\%$, в то время как для Pt/C-катализатора падение составило $\sim 35\%$ от первоначальной величины. По результатам ускоренного теста на долговечность после 1000 циклов сдвиг $E_{1/2}$ для образца №180 составил ~ 12 мВ.

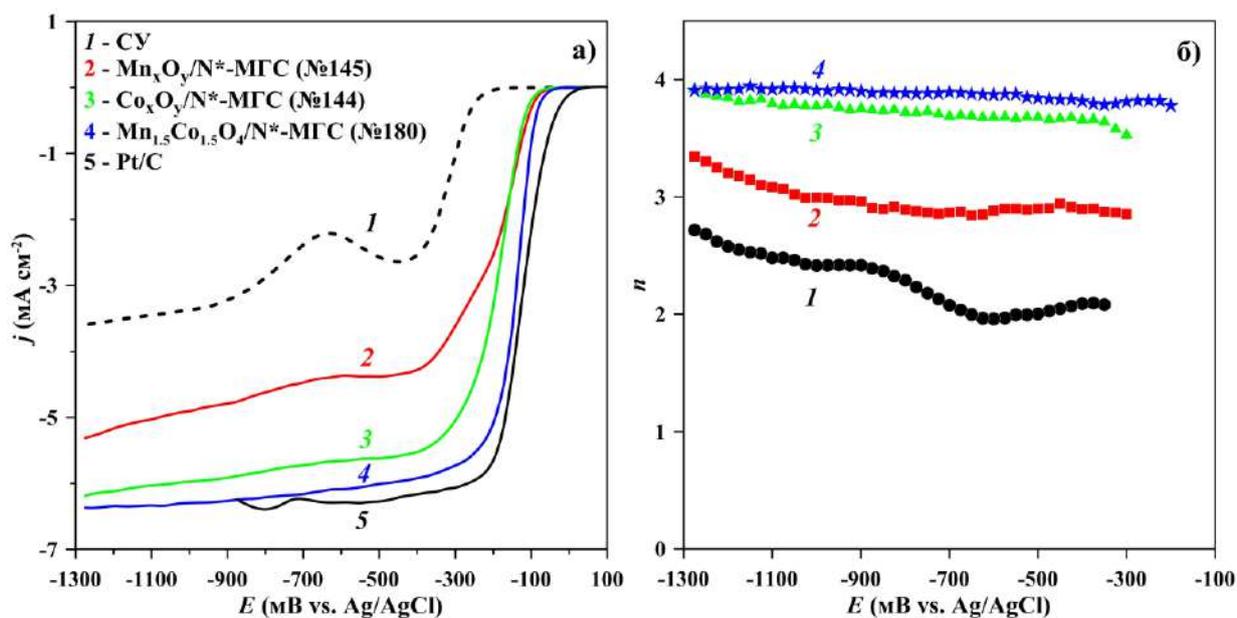


Рис. 12. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) для образцов №144, 145 и 180. (насыщенный O_2 0.1М KOH, $\omega = 2000$ об/мин, $v = 10$ мВ/с).

В результате анализа данных РФА, РФЭС и ПЭМ было обнаружено присутствие на поверхности образца №180 наночастиц смешанной кобальто-марганцевой шпинели состава $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, а также атомов азота, содержание которых по данным РФЭС составило ~ 7 ат. % (табл. 3) наряду с высоким поверхностным содержанием кислорода ~ 32 ат. %. Образование шпинели состава $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ подтверждается результатами РФА и ПЭМ (рис. 13). На рис. 13а приведено изображение высокого разрешения для образца №180, которое свидетельствует об однородном распределении нанокристаллических частиц сферической формы с размерами

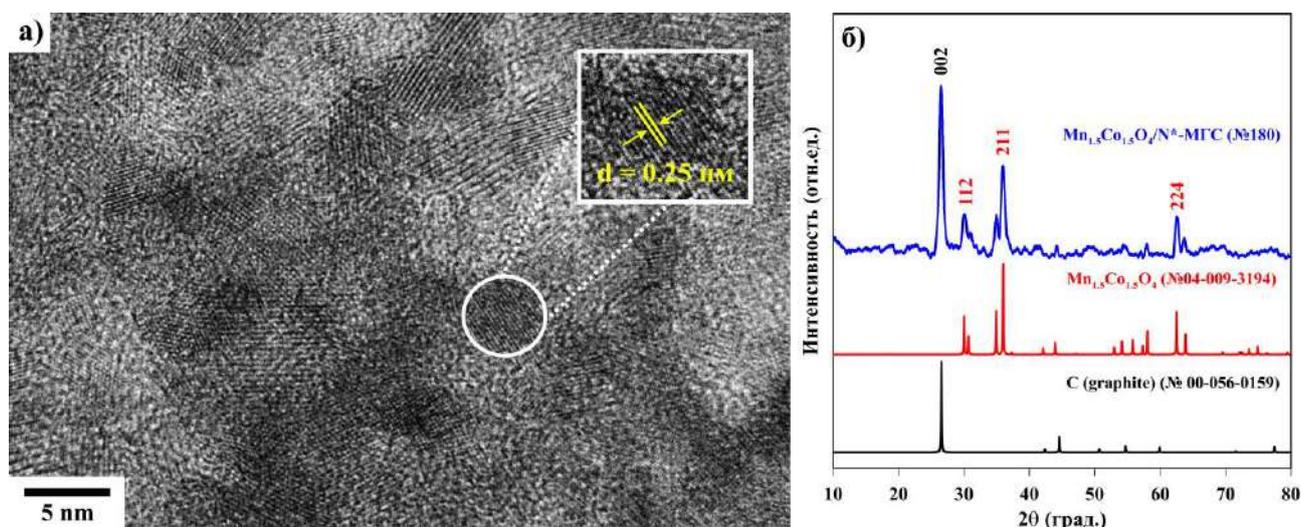


Рис. 13. ПЭМ-изображение высокого разрешения (а) и рентгенограмма (б) образца №180.

2–5 нм. На врезке рис. 13а хорошо видно, что шаг решетки составляет 0.25 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию кристаллографической плоскости (211) наночастиц шпинели $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$.

На основании полученных результатов можно предположить следующий механизм образования тетрагональной кобальто-марганцевой шпинели $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$. Образование оксидов Co_3O_4 (где в кобальтсодержащих нанокompозитах также в меньшей степени присутствуют CoO), по-видимому, протекает легче, чем оксидов Mn_3O_4 (где в большей степени в марганецсодержащих нанокompозитах присутствуют оксиды MnO), что доказывается различием в их содержании в нанокompозитах №48/№60, №123/128 или №144/145 (см. табл. 3). Поэтому на первой стадии образуются оксиды Co_3O_4 со структурой шпинели $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$, в которой ионы Co^{2+} занимают тетраэдрические А-позиции, а ионы Co^{3+} – октаэдрические В-позиции [8]. Далее, так как количество Mn^{2+} существенно больше, чем Mn^{3+} , ионы Mn^{2+} в большей степени замещают в тетраэдрических позициях ионы Co^{2+} , а ионы Mn^{3+} частично замещают в октаэдрических позициях ионы Co^{3+} . Образуется шпинель, структуру которой можно представить как $(\text{Mn},\text{Co})^{2+}_{1.5}(\text{Co},\text{Mn})^{3+}_{1.5}\text{O}_4$. Предложенный механизм хорошо согласуется с литературными данными [8, 9]. Поверхностное и объёмное содержание металлов существенно отличается, хотя в обоих случаях атомное соотношение элементов $\text{Co}:\text{Mn}$ близко к 1:1.

Результаты данной работы иллюстрируются картой продвижения от материалов, обладающих низкой электрокаталитической активностью в РВК, к материалам, аналогичным по активности широко применяемым в реальных ТЭ платиносодержащим катализаторам. На рис. 14а представлены основные электрокаталитические параметры РВК ($E_{1/2}$ и n), полученные для исследованных образцов на различных этапах выполнения работы, где

звездочками отмечены наиболее показательные результаты, для которых на рис. 14б приведены вольтамперные зависимости. Для сравнения получаемых результатов, в качестве начальной точки отсчета был выбран СУ-электрод, а промышленный Pt/C-катализатор – как объект, к которому следует стремиться. С полной уверенностью можно утверждать, что в результате выполнения работы был получен образец с аналогичной эталонному Pt/C-катализатору активностью. Предложенный чисто электрохимический подход его получения, а также выигрыш в параметрах временной стабильности несомненно являются преимуществами перед использованием Pt/C-катализаторов в катодах ТЭ. Необходимо подчеркнуть, что за время выполнения работы было синтезировано более 200 различных образцов, которые впоследствии исследовали на наличие и уровень электрокаталитической активности, а для ~50 из этих образцов была проведена характеристика с использованием широкого спектра методов физико-химического анализа.

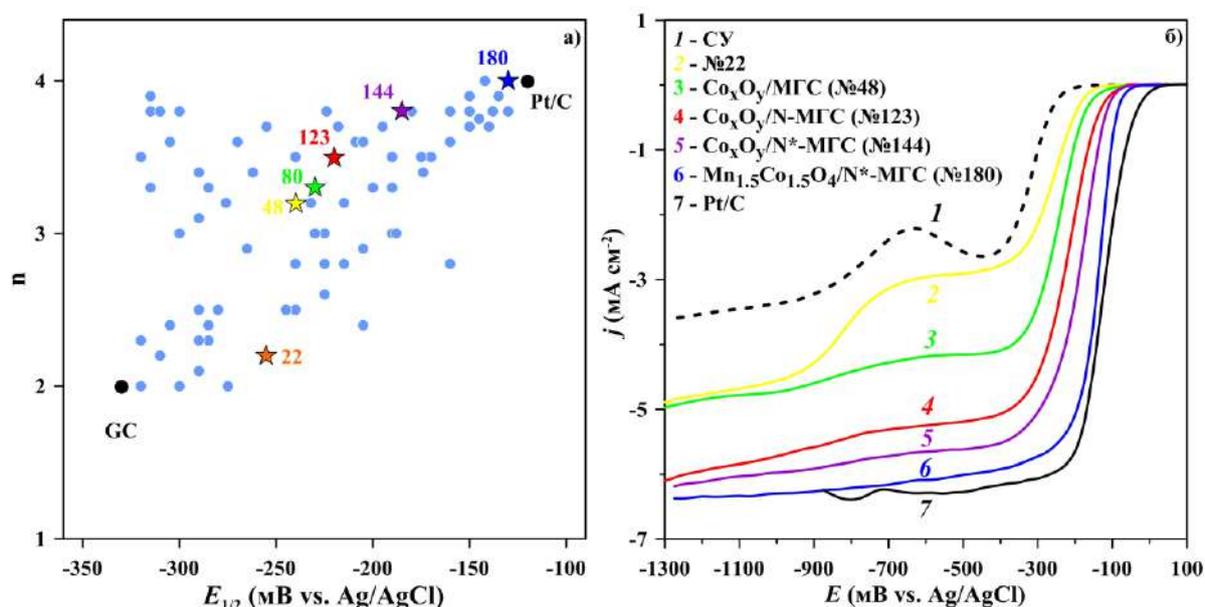


Рис. 14. Карта продвижения в ходе выполнения исследовательской работы (а); j, E -зависимости наиболее показательных образцов с точки зрения активности в РВК (б) (насыщенный O_2 0.1M KOH, $\omega = 2000$ об/мин, $v = 10$ мВ/с).

Основные результаты и выводы

1. Предложена феноменологическая модель одностадийного плазмоэлектрохимического расщепления графита с образованием малослойных графеновых структур, функционализированных различными кислородсодержащими группами. Показана корреляция состава и морфологии поверхности с используемыми параметрами синтеза.

2. Установлено, что воздействие чередующихся анодно-катодных импульсов высокого напряжения на графитовый электрод, сопровождаемое образованием электролизной плазмы, позволяет синтезировать допированные азотом МГС толщиной в 6–14 графеновых слоев, декорированные оксидами переходных металлов.

3. Показано, что максимальной электрокаталитической активностью обладают электроды на основе нанокompозитов, образующихся при амбиполярном плазмоэлектрохимическом расщеплении графита в растворах на основе NaNO_3 с добавлением меламина, а также солей кобальта и марганца в равных концентрациях.

4. Установлено, что основным фактором, обеспечивающим высокую каталитическую активность синтезированных нанокompозитов, является сочетание высокой степени допирования атомами азота МГС с декорированием их поверхности смешанной кобальто-марганцевой шпинелью.

5. Разработанный одностадийный, экологичный и малозатратный способ синтеза МГС путём плазмоэлектрохимического расщепления графита позволяет получать нанокompозиты, электродные материалы на основе которых практически не уступают по активности коммерческим платиносодержащим катализаторам РВК и превосходят их по долговременной стабильности.

Список цитируемой литературы

1. Krivenko A. G., Manzhos R. A., Kochergin V. K., Kotkin A. S., Pleskov Y. V., Krotova M. D., Ekimov E. A. Effect of plasma-assisted electrochemical treatment of the boron-doped synthetic diamond compact electrodes on the oxygen electroreduction kinetics // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 390. – P. 138843. (DOI:10.1016/j.electacta.2021.138843)
2. Belkin P. N., Kusmanov S. A., Parfenov E. V. Mechanism and technological opportunity of plasma electrolytic polishing of metals and alloys surfaces // *Applied Surface Science Advances*. – 2020. – V. 1. – P. 30. (DOI:10.1016/j.apsadv.2020.100016)
3. Parvez K., Wu Z. S., Li R. J., Liu X. J., Graf R., Feng X. L., Mullen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136, – № 16. – P. 6083-6091. (DOI:10.1021/ja5017156)
4. Zhu Y. W., Murali S., Stoller M. D., Ganesh K. J., Cai W. W., Ferreira P. J., Pirkle A., Wallace R. M., Cychosz K. A., Thommes M., Su D., Stach E. A., Ruoff R. S. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene // *Science*. – 2011. – V. 332, – № 6037. – P. 1537-1541. (DOI:10.1126/science.1200770)
5. Liang Y. Y., Li Y. G., Wang H. L., Zhou J. G., Wang J., Regier T., Dai H. J. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10, – № 10. – P. 780-786. (DOI:10.1038/nmat3087)
6. Bikkarolla S. K., Yu F. J., Zhou W. Z., Joseph P., Cumpson P., Papakonstantinou P. A three-dimensional Mn_3O_4 network supported on a nitrogenated graphene electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2, – № 35. – P. 14493-14501. (DOI:10.1039/c4ta02279c)

7. Lai L. F., Potts J. R., Zhan D., Wang L., Poh C. K., Tang C. H., Gong H., Shen Z. X., Jianyi L. Y., Ruoff R. S. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – V. 5, – № 7. – P. 7936-7942. (DOI:10.1039/c2ee21802j)
8. Jiang R. Z., Tran D. T., McClure J. P. Non-precious $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4-FeN_x/C$ nanocomposite as a synergistic catalyst for oxygen reduction in alkaline media // *Rsc Advances*. – 2016. – V. 6, – № 73. – P. 69167-69176. (DOI:10.1039/c6ra15040c)
9. Vila E., Rojas R. M., deVidales J. L. M., GarciaMartinez O. Structural and thermal properties of the tetragonal cobalt manganese spinels $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($1.4 < x < 2.0$) // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8, – № 5. – P. 1078-1083. (DOI:10.1021/cm950503h)

Основные публикации по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям:

1. **Valeriy K. Kochergin**, Roman A. Manzhos, Igor I. Khodos and Alexander G. Krivenko. One-step synthesis of nitrogen-doped few-layer graphene structures decorated with $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ nanoparticles for highly efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction. // *Mendeleev Communications*. – 2022. – V. 32. – №. 4. – P. 492–494. (DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.020). **импакт-фактор Web of Science – 1.837 (75%)**
2. Kotkin A. S., **Kochergin V. K.**, Kabachkov E. N., Shulga Y. M., Lobach A. S., Manzhos R. A., & Krivenko A. G. One-step plasma electrochemical synthesis and oxygen electrocatalysis of nanocomposite of few-layer graphene structures with cobalt oxides // *Materials Today Energy*. – 2020. – V. 17. – P. 100459. (DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100459). **импакт-фактор Web of Science – 9.257 (25%)**
3. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Fishgoit L.A. & **Kochergin V.K.** The Bipolar Mode of One-Step Plasma Electrochemical Synthesis of Few Layer Graphene Structures Decorated with Transition Metal Oxides // *ChemistrySelect*. – 2021. – V. 6. – P. 13642–13646. (DOI: 10.1002/slct.202103830). **импакт-фактор Web of Science – 2.307 (75%)**
4. Vasiliev V. P., Kotkin A. S., **Kochergin V. K.**, Manzhos R. A., & Krivenko A. G. Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 851. – P. 113440. (DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113440). **импакт-фактор Web of Science – 4.598 (25%)**
5. **Kochergin V.K.**, Komarova N.S., Kotkin A.S., Manzhos R.A., & Krivenko A.G. Bipolar Electrochemical Exfoliation of Graphite for Synthesizing Electrocatalysts of Oxygen Reduction. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2022. – V. 58. – №. 1. – P. 88–92. (DOI: 10.1134/S1023193522010074). **импакт-фактор Web of Science – 1.351 (30%)**

6. Vladimir P. Vasiliev, Roman A. Manzhos, **Valeriy K. Kochergin**, Alexander G. Krivenko, Eugene N. Kabachkov, Alexander V. Kulikov, Yury M. Shulga and Gennady L. Gutsev. A Facile Synthesis of Noble- Metal- Free Catalyst Based on Nitrogen Doped Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction. // *Materials*. – 2022. – V. 15. – №. 3. – P. 821. (DOI: 10.3390/ma15030821). **импакт-фактор Web of Science – 3.748 (10%)**
7. Konev D. V., Kotkin A. S., **Kochergin V. K.**, Manzhos R. A., & Krivenko A. G. Effect of graphene surface functionalization on the oxygen reduction reaction in alkaline media // *Mendeleev Communications*. – 2020. – V. 30. – №. 4. – P. 472-473. (DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.021). **импакт-фактор Web of Science – 1.837 (30%)**
8. Krivenko A. G., Manzhos R. A., Kotkin A. S., **Kochergin V. K.**, Piven N. P., & Manzhos A. P. Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses // *Instrumentation Science & Technology*. – 2019. – V. 47. – P. 535-544. (DOI: 10.1080/10739149.2019.1607750). **импакт-фактор Web of Science – 1.509 (20%)**
9. Krivenko A. G., Manzhos R. A., Kotkin A. S., & **Kochergin V. K.** One-stage plasma-assisted electrochemical synthesis of cobalt-containing catalysts for oxygen reduction // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – V. 56. – №. 5. – P. 418-421. (DOI: 10.1134/S1023193520050079). **импакт-фактор Web of Science – 1.351 (30%)**
10. **Kochergin V. K.**, Manzhos R. A., Kotkin A. S., & Krivenko A. G. Bipolar Method of Plasma Electrochemical Synthesis of Carbon Nanostructures Decorated with MnO_x // *High Energy Chemistry*. – 2020. – V. 54. – P. 227-232. (DOI: 10.1134/S0018143920030091). **импакт-фактор Web of Science – 0.842 (50%)**
11. Krivenko A. G., Manzhos R. A., **Kochergin V. K.**, Malkov G. V., Tarasov A. E., & Piven N. P. Plasma Electrochemical Synthesis of Few-Layer Graphene Structures for Modification of Epoxy Binder // *High Energy Chemistry*. – 2019. – V. 53. – №. 3. – P. 254-260. (DOI: 10.1134/S0018143919030111). **импакт-фактор Web of Science – 0.842 (10%)**

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям Кривенко Александру Георгиевичу и Фишгойт Ларисе Александровне, а также ведущему научному сотруднику Манжосу Роману Алексеевичу за всестороннюю поддержку, ценные обсуждения и рекомендации по подготовке настоящего исследования к публичной защите. Автор благодарит Коткина А.С. и Курмаза В.А. за предоставленные материалы и оборудование. Отдельную благодарность автор выражает профессорам Сафонову В.А. и Яценко А.В. за ценные замечания и советы по работе. Автор также особо благодарен всем родным и близким за веру в него и поддержку на протяжении всего этого долгого и нелёгкого пути.