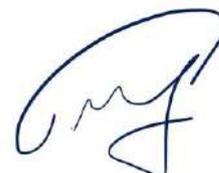


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Кочергин Валерий Константинович

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

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.6 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н., с.н.с. Фишгойт Лариса Александровна

д.ф.-м.н. Кривенко Александр Георгиевич

Москва – 2022

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
1. Введение	6
2. Обзор литературы	11
2.1. Способы получения графеновых структур	11
2.1.1. Механическое расщепление	13
2.1.2. Термическое расщепление	14
2.1.3. Ультразвуковое расщепление	15
2.1.4. Химическое расщепление	16
2.1.5. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)	17
2.1.6. Эпитаксиальный рост	17
2.1.7. Другие методы	18
2.2. Электрохимическое расщепление графита и его производных	19
2.2.1. Основные аспекты электрохимического расщепления	19
2.2.2. Исходные материалы для расщепления	26
2.2.3. Функционализация поверхности синтезируемых МГС	27
2.2.4. Влияние типа и концентрации электролита на характеристики МГС	28
2.2.5. Применение дополнительных к электрохимическому синтезу нетрадиционных подходов	29
2.2.6. Возможности «тонкой настройки» электрохимического воздействия	30
2.3. Плазмоэлектрохимический синтез графеновых структур	31
2.3.1. Основные аспекты плазмоэлектрохимического расщепления	31
2.3.2. Биполярная электрохимия	35
2.3.3. Высокочастотная электролизная плазма	38
2.4. Топливные элементы	40
2.4.1. Реакция восстановления кислорода	41
2.4.2. Изучение реакции восстановления кислорода методом вращающегося дискового электрода	42
2.5. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе модифицированных углеродных наноструктур	45
2.5.1. МГС, допированные атомами <i>p</i> -элементов	45
2.5.2. Нанокompозиты МГС с оксидами переходных металлов	52
2.6. Заключение	58
3. Экспериментальная часть	59
3.1. Расщепление графита при монополярной схеме подачи потенциала	59
3.2. Расщепление графита при биполярной схеме подачи потенциала	60

3.3. Физико-химические методы изучения материалов	62
3.4. Изучение реакции восстановления кислорода методом вращающегося дискового электрода	63
4. Результаты и их обсуждение	66
4.1. Синтез МГС в высоковольтном режиме.....	66
4.1.1. Специфика расщепления графита при воздействии электролизной плазмы	71
4.1.2. Механизм расщепления графитовых электродов в условиях электролизной плазмы	74
4.2. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами кобальта.....	81
4.3. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами других переходных металлов.....	90
4.4. Синтез нанокompозитов МГС с применением подхода биполярной электрохимии .	94
4.4.1. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами марганца	96
4.4.2. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами кобальта и марганца	99
4.5. Допирование атомами азота нанокompозитов МГС	107
4.6. Синтез нанокompозитов МГС, допированных атомами азота, с оксидами кобальта и марганца.....	116
5. Основные результаты и выводы	132
6. Список литературы.....	133

Список сокращений и условных обозначений

- ADT (accelerated durability test) – ускоренный тест долговечности
- CVD (chemical vapor deposition) – химическое осаждение из газовой фазы
- EDX-STEM (energy dispersive X-ray scanning transmission electron microscopy) – спектры характеристического рентгеновского излучения в сканирующем режиме
- EELS (electron energy loss spectroscopy) – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
- HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) – изображения темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии
- HR-TEM (high resolution scanning transmission electron microscopy) – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- БЭ – биполярный электрод
- ВДВ – силы Ван-дер-Ваальса
- ВДЭ – вращающийся дисковый электрод
- ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит
- ВЭП – высокочастотная электролизная плазма
- ГДС – газодиффузионный слой
- ГС – графеновые структуры
- ГЭ – графитовый электрод
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- КФГ – кислородсодержащие функциональные группы
- МГС – малослойные графеновые структуры
- МЭБ – мембранно-электродный блок
- ОГ – оксид графена
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ПГО – парогазовая оболочка
- ПОМТЭ – топливный элемент с протонообменной мембраной
- АОМТЭ – топливный элемент с анионообменной мембраной
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РВК – реакция восстановления кислорода
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СУ – стеклоуглерод

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЭ – топливный элемент

УЗ – ультразвук

УНТ – углеродные нанотрубки

ФЭ – фидерный электрод

НХСЭ – насыщенный хлоридсеребряный электрод

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

1. Введение

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 наночастиц, допированных атомами азота, с оксидами переходных металлов имеют огромный потенциал для использования в качестве высокоэффективных электрокатализаторов РВК. В представленной работе используется условное разделение графеноподобных наночастиц 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 вариативность 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 плазмоэлектрохимического расщепления графита в присутствии в составе электролита солей переходных металлов при монополярной и биполярной схемах подачи потенциала.

4. Разработать основы плазмоэлектрохимического синтеза нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозиты для использования в катодах ТЭ.

Научная новизна работы. Плазмоэлектрохимический подход к одностадийному синтезу как собственно МГС, так и нанокompозитов 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 нанокompозиты МГС с оксидами переходных металлов. Для импульсного воздействия впервые предложена феноменологическая модель одностадийного плазмоэлектрохимического расщепления графита с образованием МГС, функционализированных различными КФГ. Впервые в рамках одностадийного технологического процесса, а именно плазмоэлектрохимического расщепления графитовых электродов, осуществлён синтез нанокompозитов допированных атомами азота МГС с оксидами кобальта, марганца, а также смешанной кобальто-марганцевой шпинелью. Электродные материалы на основе таких нанокompозитов 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 плазмоэлектрохимическом воздействии на графитовый электрод.

3. Метод плазмоэлектрохимического 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 нанокompозитов 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 плазмоэлектрохимического синтеза всех приведенных в работе МГС и нанокompозитов 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.

2. Обзор литературы

2.1. Способы получения графеновых структур

Графен представляет собой двумерный однослойный лист sp^2 -гибридизованных атомов углерода, расположенных в форме шестиугольников. Наличие прочных ковалентных σ -связей С-С в плоскости графенового листа в сочетании с π -электронами вне его определяет уникальные физико-химические свойства графена, такие как большая теоретическая удельная поверхность ($\sim 2600 \text{ м}^2/\text{г}$) [1], высокая подвижность носителей заряда ($\sim 200000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [2], высокий модуль Юнга ($\sim 1.0 \text{ ТПа}$) [3] и тепловая проводимость ($\sim 5000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) [4], оптическая прозрачность ($\sim 97.7\%$) [5], механическая прочность, химическая стабильность и т. д.

Обычно считается, что присуждение Нобелевской премии по физике в 2010 году за эксперименты по изучению двумерной аллотропной модификации углерода послужило толчком для многих исследователей к изучению на тот момент малоизвестного графена. Однако это не совсем так, согласно данным Web of Science, после первых работ [6-8], опубликованных начиная с 2004 г. в весьма престижных научных журналах, эта проблематика вызвала заметный интерес научного сообщества, и с тех пор и до 2020-2021 годов количество публикаций и патентов, связанных с графеном и материалами на его основе, росло и только к настоящему времени вышло на близкий к постоянному уровень. Одновременно с ростом числа работ росло и количество областей возможного применения графена, а также наноматериалов на его основе.

В этом плане наиболее часто упоминаются транзисторы, суперконденсаторы, сенсоры, композитные материалы, электроника, фототерапия, фотовольтаика и т. д. Однако потенциальные возможности графена не могут быть эффективно реализованы, если не будут разработаны относительно простые, малозатратные и экологичные способы производства графеноподобных структур. Также стоит отметить, что для обеспечения стабильных параметров получаемых структур важно, чтобы синтез производился из хорошо охарактеризованных исходных материалов.

В этом контексте необходимо терминологическое разъяснение трактовки термина «графен» [9, 10]. Собственно, с графеном – 2D углеродом работает не очень большое количество в основном физических лабораторий. Это обусловлено тем, что монослойные 2D системы нестабильны в трёхмерном мире и их исследуют только при закреплении тем или иным способом одного слоя углерода на гладкой подложке. Подавляющее большинство исследователей, хотя и дают в введении своих публикаций ставшие уже

ритуальными ссылки на работы нобелевских лауреатов, не имеют дело с графеном, как объектом исследований. По ряду причин в начале 2000 годов термин графен получил весьма расширенное трактование и практически всегда под ним явно или неявно понимают малослойные графеновые структуры (близкие по смыслу английские термины: «Few-layers Graphene», «Graphene Flakes», «Graphene Nanosheets», «Graphite Flakes» и «Graphene Nanoplatelets» с частотами упоминания в интернете $\sim 10^7$, 2.3×10^6 , 5.8×10^5 , 4.9×10^5 и 1.2×10^5 , соответственно) – относительно плоские наноформы углерода неправильной формы с латеральными размерами 0.05–5.0 мкм и толщиной 1.0–5.0 нм. Ниже мы будем следовать первоначальной трактовке термина «графен» и использовать его там, где имеем дело с однослойным 2D-углеродом, а в других случаях будем употреблять выражение «малослойные графеновые структуры» (МГС). Необходимо отметить, что такое расширенное толкование термина графен является и маркетинговым ходом, широко используемым в среде производителей углеродных материалов, таких как XG Sciences, Angstrom Materials и Graphene Supermarket (США), Graphene и Graphenea Vox (Испания), Applied Graphene Materials (Великобритания), Русграфен (РФ) и многих других. Среди многочисленных видов продукции, выпускаемых этими фирмами, к собственно графену можно отнести только плёнки толщиной менее 1 нм, нанесённые CVD-методом (chemical vapor deposition) на самые разнообразные подложки. Остальное – это так называемый «графеновый порошок», «графеновая фольга», «графеновое масло» и т.д.

Впервые синтез монослойного графита был опробован еще в 1975 году, когда Б. Ланг и др. [11] продемонстрировали образование моно- и многослойного графита путем термического разложения углерода на подложку из монокристалла Pt. Однако из-за отсутствия согласованности между свойствами таких листов, сформированных на различных кристаллических плоскостях Pt, отсутствия необходимых методов исследования таких структур, а также невозможности определить перспективные области применения, этот процесс не был тщательно изучен и не получил широкого распространения. После длительного перерыва в 1999 г. вновь стали появляться разрозненные попытки производства графена [12, 13] и только в 2004 г. Новоселов и др. впервые продемонстрировали воспроизводимый синтез графена [6]. После этого были разработаны и по сей день разрабатываются различные методы производства графена, малослойных и многослойных графеновых структур. Способы производства графеноподобных структур можно разделить на два основных класса [14, 15]: 1) способы, основанные на расщеплении исходного вещества, которые имеют в англоязычной литературе название «top-down». Чаще всего расщеплению подвергаются различные

модификации графита, такие как синтетический или природный графит, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), графитовая фольга и др. 2) способы, основанные на формировании ковалентно-связанных 2D-углеродных плоскостей, имеющие в англоязычной литературе название «bottom-up». К первому классу относят механическое, ультразвуковое и химическое расщепление, а также химический синтез, под которым часто подразумевается восстановление оксида графена (ОГ). Ко второму классу относят в первую очередь парофазное осаждение, а также эпитаксиальный рост, пиролиз и другие.

2.1.1. Механическое расщепление

Механическое расщепление – это первый признанный метод синтеза графена, метод, при котором на поверхности материалов слоистой структуры создается продольное или поперечное напряжение. Графит это слоистый материал, состоящий из множества слоев графена, которые связаны между собой относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса (ВДВ). Поэтому, если прикладывать к нему продольное или поперечное напряжение, разрывая тем самым слабые ВДВ силы, можно получить отдельные листы или стопки графеноподобных структур. В качестве исходного материала в этом способе используются ВОПГ, монокристаллический графит или природный графит [16-18]. Расщепление может быть выполнено с использованием различных средств, таких как «Scotch-tape» метод [6], ультразвуковая обработка [19], электрохимический синтез [20], метод переводной печати [21] и многие другие. Гейм А.К. и Новосёлов К.С. впервые выделили и охарактеризовали графен, используя так называемый «Scotch tape» метод [22], который на сегодняшний день является чуть ли не самым простым способом получения графена. Этот метод включает использование куска липкой ленты для удаления чешуек графита с пластины из ВОПГ, которые затем осаждаются на пластине из SiO_2 (рис. 1). После этого чешуйки отслаиваются с помощью дополнительной клейкой ленты и наносятся на дополнительные подложки из SiO_2 , пока не образуется слой графита толщиной в один атом, а именно – графен [22]. Полученные чешуйки графена существенно различаются по латеральным размерам, которые варьируются от нанометров до нескольких десятков микрометров.

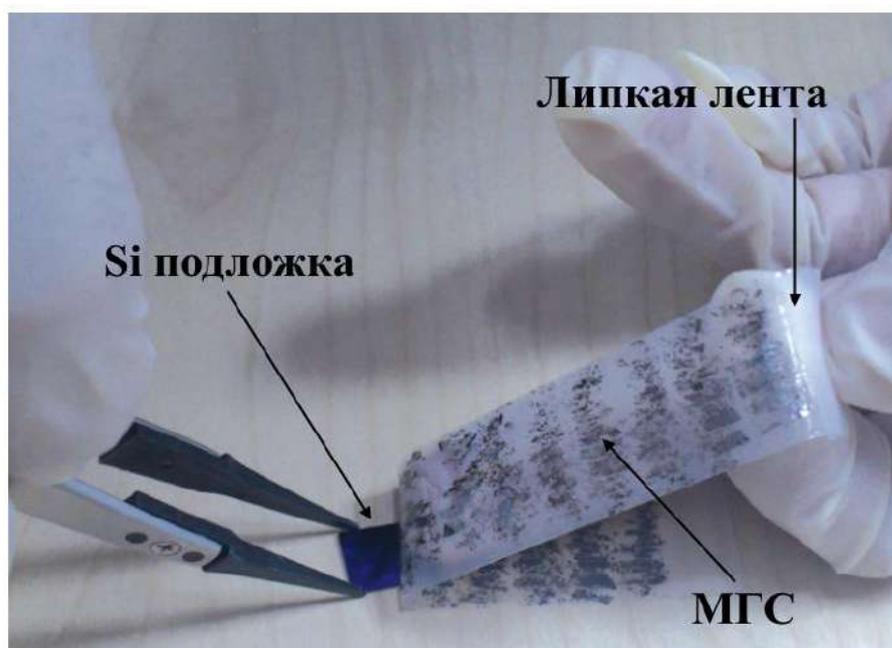


Рис. 1. Метод «Scotch tape» [23]. Copyright 2012 Macmillan Publishers Limited.

Позже этот метод был использован для производства плоских кристаллов других материалов, включая нитрид бора и дисульфид молибдена [7]. Этот процесс производства МГС сразу привлек внимание научного сообщества из-за его надежности и простоты [24]. Однако крупномасштабное производство МГС таким способом не представляется возможным.

2.1.2. Термическое расщепление

Термическое расщепление также позволяет получать МГС. Процесс проводят при высоких (более 1000°C) и низких (около 100°C) температурах, при различных скоростях нагрева, в среде различных газов (водород, аргон и др.) и в вакууме, при использовании графита или его производных, получая тем самым графеновые структуры различных форм и размеров. По сравнению с методами механического расщепления, термическое расщепление имеет много преимуществ. Во-первых, термическое расщепление обычно происходит быстрее. Например, при использовании высокотемпературных процессов отслаивание может происходить за секунды [25]. Более того, в большинстве случаев использования методов термического расщепления, графен образуется в газовой среде, избегая использования жидкостей. Для некоторых приложений, таких как электроды в литиевых батареях, требуется сухой графен. Когда в качестве исходного материала используется окись графита, термическое расщепление обычно приводит к одновременному отслаиванию и восстановлению. В процессе нагрева функциональные группы, прикрепленные к графитовым слоям, разлагаются и выделяют газы, которые создают давление между соседними графитовыми слоями. Отслаивание происходит, когда

это давление превышает межплоскостное притяжение ВДВ сил [25]. Поэтому желательно, чтобы исходные материалы имели межплоскостные функциональные группы. По этой причине в качестве исходных материалов для термического расщепления используется именно оксид графита или соединения интеркалированного графита вместо чистого графита.

2.1.3. Ультразвуковое расщепление

Достаточно широко в мировой литературе представлены методы, основанные на расщеплении графита путём воздействия ультразвуком (УЗ) в жидкой фазе, что в принципе делает возможным крупномасштабное производство МГС. По-видимому, первое успешное расщепление графита посредством ультразвуковой обработки было достигнуто в органическом растворителе N-метилпирролидоне [26]. Полученные листы представляли собой химически немодифицированные графеновые структуры, большая часть которых содержала меньше 6 слоев. Однако концентрация полученной суспензии МГС (0.01 мг/мл) и, как следствие, выход были крайне низкими, около 1 масс. %. Авторы предположили, что выход может быть увеличен за счет повторной обработки ультразвуком, использования других органических растворителей (напр. диметилформамид, бензиламин и др.), значительного увеличения времени обработки ультразвуком. Также было предложено расслоение графита посредством ультразвуковой обработки в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ). Впервые об этом сообщили Lotya и др. [27], которые использовали в качестве ПАВ – додецилбензолсульфонат. Однако концентрация получаемой суспензии МГС также была мала. Впоследствии было предложено много вариантов ПАВ. Наилучшие результаты показали, что полученные структуры имели поперечные размеры в сотни нанометров и толщину менее 5 слоев. Полученная концентрация (~ 1.5 мг/мл) оказалась выше, в сравнении с экспериментами, проведенными с использованием органических растворителей [28]. Дальнейшие исследования в данном направлении привели к преимущественному использованию ионных жидкостей при расщеплении графита посредством ультразвуковой обработки. Концентрации полученных суспензий оказались на порядок выше в сравнении с описанными ранее растворителями. Однако этот способ получения графеновых структур имеет и свои недостатки, в первую очередь обусловленные кавитационными эффектами, которые возникают при ультразвуковой обработке. Несмотря на то, что кавитация в этом случае является основной движущей силой расслоения графита или его производных, она характеризуется крайне высокой мощностью локального воздействия: при схлопывании кавитационных пузырьков может

достигаться температура до нескольких тысяч К, экстремальное давление до нескольких тысяч атмосфер, и быстрый нагрев и остывание среды со скоростью до 10^9 К/с [29]. Поэтому МГС, синтезированные при УЗ расщеплении графита, имеют большое количество дефектов, количество и тип которых зависит от многих факторов (время УЗ обработки, используемый растворитель и т.п.). В работах [30, 31] показано, что графеновые структуры, полученные при ультразвуковой обработке графита и его производных, содержат много кислорода, находящегося как в виде ОГ, так и в составе различных кислородсодержащих функциональных групп. При этом нельзя исключать и успешную разработку в ближайшем будущем эффективной технологии ультразвукового синтеза МГС, свободного от указанных выше недостатков [32].

2.1.4. Химическое расщепление

Химические методы – одни из наиболее распространенных методов синтеза МГС на сегодняшний день. Химическое расщепление – это многоэтапный процесс. На первой стадии получают интеркалированные соединения графита [33]. Таким образом увеличивается расстояние между графеновыми слоями и уменьшается межплоскостные силы ВДВ. Затем с помощью быстрого нагрева или обработки ультразвуком получают, как правило, оксид графена (ОГ), который на следующем этапе восстанавливают с целью получения МГС. Для первой стадии, как правило, используют длительную процедуру кипячения в растворе сильных окислителей. Получивший широкую известность метод Хаммерса [34] подразумевает окисление порошка графита сильными окислителями, такими как KMnO_4 и NaNO_3 в H_2SO_4 или H_3PO_4 [34, 35]. Полученную суспензию промывают горячей водой и перекисью водорода с целью удаления остаточных исходных веществ, а для удаления влаги высушивают над P_2O_5 . В результате эксперимента получают порошок ОГ. Стоит отметить, что использование фосфорной кислоты на первой стадии повышает итоговый выход ОГ, а также уменьшает выбросы вредных газообразных веществ. На следующем этапе, полученный ОГ восстанавливают с целью получения МГС. В частности, один из вариантов такого восстановления предложен в [36]. Для получения тонких листов МГС в качестве восстановителя ОГ использовали моногидрат гидразина. Также сообщалось об использовании фенилгидразина, гидроксилamina, гидрохинона [37] и даже микроволнового излучения [38] для восстановления ОГ. Следует подчеркнуть, что процесс восстановления ОГ часто протекает не до конца, что зачастую приводит к недостаточно высоким электрическим характеристикам МГС.

2.1.5. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Химическое осаждение из паровой фазы относительно новый метод, позволяющий получать высококачественные структуры МГС с небольшим количеством дефектов [39, 40]. CVD подразумевает нагрев веществ до газообразного состояния и последующую химическую реакцию, в результате которой образуется стабильный твердый осадок на поверхности подложки. Осаждение МГС в процессе CVD обычно выполняется на подложки из переходных металлов, наиболее распространенными из которых являются никелевые и медные подложки. Первое сообщение об МГС, синтезированных методом CVD, датируется 2006 г [41]. В этой работе для синтеза МГС на никелевой фольге использовался природный, экологически чистый и недорогой реагент – камфора. На первом этапе камфору выпаривали при 180°C, затем подвергали пиролизу при температуре от 700 до 850°C, используя аргон в качестве газа-носителя. При естественном охлаждении до комнатной температуры на никелевой подложке образовывались графеноподобные структуры, состоящие из примерно 35 слоев. Это исследование открыло новый технологический путь для синтеза МГС, хотя некоторые проблемы, такие как контроль количества слоев, минимизация складок и т.п. еще не были решены. Позже, в работе [42] были получены листы МГС толщиной 1–2 нм на никелевой подложке, а в [43] сообщают об образовании трех-четырёхслойных МГС, где в качестве реагента использовалась газовая смесь метана, водорода и аргона. В работе [44] подложка из SiO₂/Si с предварительно напылённым Ni отжигалась при высоких температурах. Далее осаждали углерод на эту подложку и обнаружили, что на поверхности образуются МГС с латеральными характеристиками, ограниченными размерами зерен Ni. Также известен метод плазмохимического осаждения из паровой фазы, который проводится при низком давлении с использованием высокочастотной плазмы. В литературе имеются данные по производству графеновых структур этим методом на различных подложках, таких как: SiO₂, Si, Al₂O₃, на различных переходных металлах и др. [45]. Однако эти методы по своей природе не пригодны для крупнотоннажного производства и достаточно дороги, хотя усовершенствования в технологии плазменного нанесения позволяют проводить масштабируемый синтез МГС практически на любых подложках.

2.1.6. Эпитаксиальный рост

Еще один способ создания графеновых структур – их эпитаксиальный рост на поверхности монокристаллического карбида кремния (SiC). Этот метод основан на термическом разложении подложки SiC. В основе метода лежит десорбция атомов кремния с отожженной поверхности SiC. Так как давление пара углерода много меньше

давления пара кремния, атомы кремния при высоких температурах десорбируются, оставляя на поверхности только атомы углерода, которые при рекомбинации образуют графеновые слои. В зависимости от подложки различают два вида эпитаксиального роста: гомо- и гетероэпитаксиальный рост. Когда пленка, нанесенная на подложку, состоит из одного и того же материала, она называется гомоэпитаксиальным слоем, а если пленка и подложка представляют собой разные материалы, это называется гетероэпитаксиальным слоем. Из молярных плотностей рассчитано, что необходимо приблизительно три бислоя карбида кремния, чтобы высвободить достаточно атомов углерода для образования одного слоя графена [46]. Рост графеновых структур может происходить на различных плоскостях SiC. Основное отличие заключается в достижимой толщине образца. В случае кремниевой грани наблюдается медленный рост, который прекращается через относительно короткое время при высоких температурах, в результате чего образуются очень тонкие образцы, вплоть до 1 слоя графена. Напротив, в случае углеродной грани рост не прекращается, приводя к относительно толстым образцам (примерно от 5 до 100 слоев) [47]. Недостатком этого метода является отсутствие возможности переноса графеновых структур на какие-либо другие подложки, а также то, что получаемые структуры часто имеют неравномерную толщину и, как следствие, могут проявлять различные электронные свойства.

2.1.7. Другие методы

Среди других методов синтеза графеновых структур стоит упомянуть и так называемую распаковку углеродных нанотрубок (УНТ). Для этого используется метод химического или плазменного травления. Параметры получаемых графеновых структур во многом определяются начальными параметрами УНТ (диаметр и количество слоёв) [48]. Использование микроволнового излучения для расщепления графита рассматривается еще одним способом производства МГС. В работе [49] сообщается о получении графеновых структур толщиной 1–3 слоёв при действии СВЧ излучением на суспензию графита в ионной жидкости. Более скромные данные по толщинам, получаемым этим методом МГС, приведены в недавних работах [50, 51].

Резюмируя описанные подходы к получению графеновых структур, можно прийти к двум бесспорным выводам: 1) исследования в данном направлении многочисленны, что обуславливается потенциально большой областью применения таких структур; 2) на сегодняшний день нет оптимального подхода к производству МГС, свободного от типичных недостатков, таких как: высокая стоимость, неэкологичность и, зачастую, многостадийность. Однако не вызывает сомнения, что указанные соображения

стимулируют поиск новых подходов к решению данной проблемы, одним из которых может стать электрохимический синтез графеновых структур.

2.2. Электрохимическое расщепление графита и его производных

2.2.1. Основные аспекты электрохимического расщепления

Количество публикаций по электрохимическому синтезу графеновых структур уверенно растет и уже насчитывает около 500 работ по данным Web of Science. Электрохимический подход можно отнести к варианту химического расщепления, как например метод Хаммерса или его модификации, используемые для получения ОГ [34, 52]. Однако в отличие от этих методов, в которых как правило используются агрессивные окислители, электрохимические методы могут быть успешно использованы в самых разнообразных жидких средах, в том числе и экологически приемлемых растворителях. Наличие контролируемого потенциала на границе электрод-электролит является отличительной чертой практической электрохимии от всех упомянутых ранее методик получения графеновых структур. Таким образом, это означает введение нового параметра в систему в дополнение к уже имеющимся стандартным химическим координатам: температуре, составу и времени. Стоит отметить, что изменение потенциала на 1 В, как правило, соответствует изменению свободной энергии электродной реакции на ~ 0.5 эВ, приводящего к изменению скорости реакции почти на 5 порядков, что эквивалентно изменению температуры примерно на 6000 К. Электрохимический подход потенциально имеет ряд преимуществ перед традиционными химическими методами и перспективен для массового производства графеновых структур [53]. По сравнению с другими известными методами, такими как механическое расщепление или CVD, электрохимический подход может обеспечить более низкую стоимость при массовом производстве МГС [54]. Кроме того, в электрохимическом производстве можно избежать использования агрессивных химических веществ за счет использования электрохимической активации, которая может упростить стадию очистки продукта. Электрохимический подход является привлекательным для исследователей и с точки зрения разнообразия условий и режимов синтеза углеродных наноструктур: использование широкого спектра всевозможных электролитов, электродов различной геометрической формы и морфологии, широкого диапазона температур, а также многочисленные варианты наложения потенциала, включающие как использование моно- или биполярных схем его подключения, так и использование постоянного или переменного наложения потенциала. Все это нередко позволяет эффективно

синтезировать МГС с заданными характеристиками в рамках одностадийного только электрохимического процесса.

Одними из первых работ, посвященных электрохимическому расщеплению графитового электрода (ГЭ) были малоцитируемые (40 цитирований в сумме) публикации [55, 56], которые вышли задолго до работ нобелевских лауреатов [6, 7]. В работе [55] в качестве рабочего электрода использовали промышленный и природный графит, графитовую фольгу и ВОПГ. Электрохимическое расщепление проводили при анодном потенциале в растворе трифторуксусной кислоты. По мнению авторов, подход электрохимического расщепления графита может быть полезным при получении дисперсий для создания композитных полимерных материалов. Примечательно, что сделанное предположение о применении графеновых структур стало фактически мантрой, обязательно повторяемой при обосновании необходимости проведения исследований наночастиц углерода в последующих публикациях. В работе [56] для анализа топологии МГС было предложено использовать электронную спектроскопию, что впоследствии стало почти обязательным условием характеристики МГС для публикаций в этой области. Первой публикацией уже «графеновой эры» стала высокоцитируемая работа 2008 г [57]. Группа китайских авторов проводила расщепление графитовых стержней при постоянном напряжении 15 В в водном растворе 1-октил-3-гексафторфосфат метилимидазолия с последующей обработкой УЗ в диметилформамиде. В результате синтеза были получены МГС толщиной менее 4 слоёв. Стоит отметить, что также, как и в [55], целью синтеза МГС было использование их в композитных полимерных материалах. Интересно, что в работах [57, 58] был предложен ранее используемый авторами при исследовании углеродных нанотрубок спектр физико-химических методов анализа для характеристики получаемых графеновых наноструктур, ставший практически стандартным для последующих работ по рассматриваемой тематике. Среди методов анализа следует выделить сканирующую электронную (СЭМ), просвечивающую электронную (ПЭМ) и атомно-силовую (АСМ) микроскопию; инфракрасную (ИК), рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭС), UV-vis-NIR и КР-спектроскопию; рентгеноструктурный (РСА), рентгенофазовый (РФА), термогравиметрический (ТГА) и элементный анализ. Гораздо реже для характеристики синтезированных МГС применяют методы ЯМР и ЭПР-спектроскопии.

Еще одно экспериментальное решение, получившее впоследствии широкое распространение, было предложено в работе [58], где в качестве противоиэлектрода использовали платиновую проволоку. Однако такой подход вызывает некоторые вопросы, так как Смирновой Н.В. и др. было установлено, что при подаче достаточно высокого

напряжения на металлический электрод происходит диспергирование металла с образованием металлических наноструктур и их последующее осаждение на модифицируемый электрод со всеми вытекающими из этого последствиями в плане электрокаталитической активности [59].

Стандартная электрохимическая установка, которая используется для расщепления графита, как правило содержит следующие элементы: графитовый рабочий электрод, противоэлектрод, электрод сравнения, электролит и источник питания. Обычно в качестве рабочего электрода используются графитовые стержни или ВОПГ, а также различные производные графита, такие как: графитовые порошки, графитовая фольга или даже графитовые хлопья [20, 60, 61], которые зачастую приклеиваются к проводящим углеродным лентам, или могут быть запрессованы в графитовые пластины для формирования рабочего электрода [20, 62, 63]. В качестве противоэлектродов часто используют платиновую проволоку, сетку или пластину, а также графитовые стержни. Экспериментальная установка обычно устроена так, как показано на рис. 2. Рабочий электрод и противоэлектрод погружены в электролит с соблюдением определенного расстояния между ними. В зависимости от желаемого механизма расщепления, на рабочий электрод подается положительное или отрицательное напряжение (стационарное или импульсное) амплитудой от 2 до 500 В. Импульсное воздействие разделяют на низковольтное – напряжение до 15 В, и высоковольтное – напряжение более 15 В. Предполагается, что при низковольтном воздействии на границе раздела электрод/электролит протекают преимущественно электродные реакции, а при высоковольтном помимо этого еще и различные энергоёмкие физические процессы.

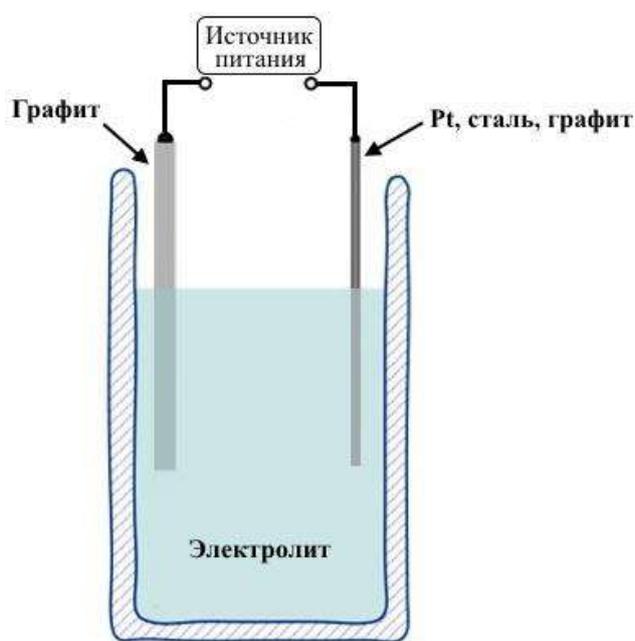


Рис. 2. Схема типичной установки для электрохимического расщепления графита.

И хотя так описывается наиболее привычный вид электрохимической установки, в литературе появляется все больше и больше модифицированных электрохимических подходов. Так, например, в [61] использовали в качестве электродов два стержня карандаша, к которым прикладывали переменное напряжение от +7 В до -7 В для их расщепления. Полученные графеновые структуры были неоднородны по толщине и размеру, хотя скорость расщепления была выше, чем при использовании одного графитового электрода. В работе [64] продемонстрировали необычно высокую скорость производства МГС, которая составляла 0.5–2 г/ч. Авторы использовали установку, в которой графитовый электрод с очень медленной скоростью подавался в ячейку, в результате чего отслаивался только графит, контактирующий с электролитом. Отщепленные МГС всплывали к поверхности электролита и удалялись из ячейки.

Предлагаемые механизмы электрохимического расщепления в основном определяются полярностью навязываемого внешним источником стационарного потенциала (рис. 3).

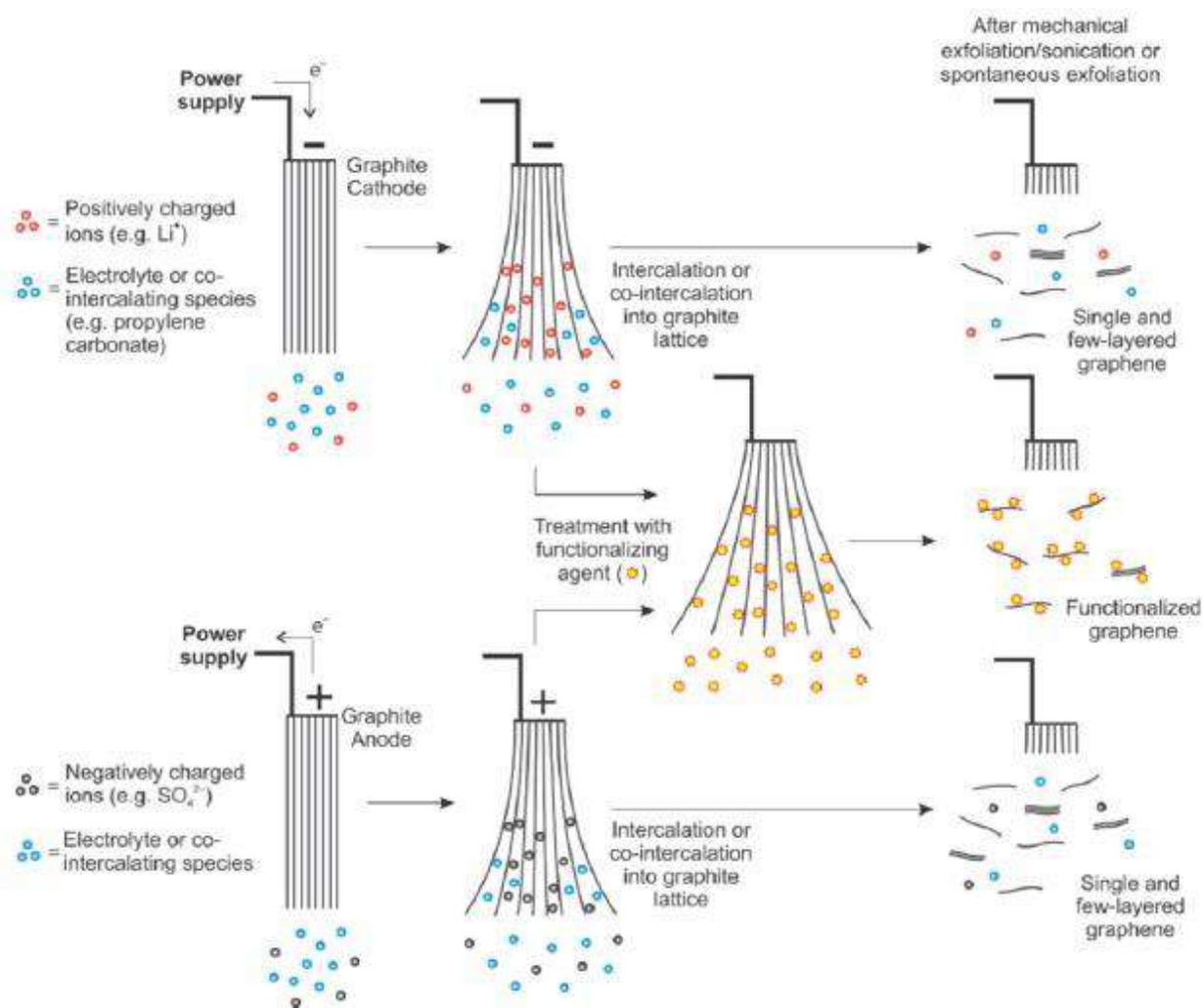


Рис. 3. Схематичное представление катодного и анодного механизмов расщепления графитового электрода, приведенная в [65]. Copyright 2015 Elsevier.

При *анодном расщеплении* на графитовом рабочем электроде создается положительный заряд. Это способствует проникновению в графит анионов и соинтеркалирующих частиц из раствора электролита, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния в графите и способствует его последующему расслоению. Аналогичным образом при *катодном расщеплении* электрод притягивает положительно заряженные ионы и соинтеркалирующие молекулы, проникающие в межплоскостные пространства графита, вызывая его расширение и расслоение. В некоторых случаях электрохимически расширенный графит требует дальнейшей механической обработки, например, ультразвуковой [66], для его расщепления на МГС. Однако точный механизм электрохимического расщепления графита зависит не только от полярности потенциала, но и от других экспериментальных условий, которые будут обсуждаться далее.

Из-за более высокой эффективности анодное расщепление графита является наиболее распространенным среди других методов электрохимического расщепления. По-видимому, одной из первых публикаций, посвященных такому процессу, является работа [67]. Электрохимическое расщепление графита проводили в растворе серной кислоты при последовательном наложении +2.5 В в течение 1 мин с последующим переходом к переменному напряжению +10 В и -10 В. Используемое первоначальное низкое напряжение способствует смачиванию поверхности электрода и внедрению анионов в графит, а последующее увеличение напряжения до +10 В – активации и окислению графита, который далее быстро распадается на МГС. Смена полярности потенциала на -10 В используется для восстановления функциональных групп. Авторы отмечают, что полученные МГС имеют латеральные размеры до 30 мкм и более половины содержат 2 графеновых слоя. Вследствие окисления, на полученных МГС наблюдается некоторая концентрация дефектов, уровень которой, однако, меньше, чем в восстановленном оксиде графена, полученным традиционными химическими методами. Также в качестве электролитов помимо серной кислоты исследовали хлороводородную, бромоводородную и азотную кислоты и было обнаружено, что наиболее эффективное расщепление графита наблюдается в присутствии сульфат-анионов. В этой же работе исследовали влияние рН электролита и различные величины напряжения на характеристики синтезируемых МГС. Было обнаружено, что при увеличении рН электролита, увеличивается процентное содержание двухслойных графеновых структур, но также увеличивается и количество дефектов. При напряжениях менее 10 В скорость расщепления была низкой, в то время как напряжения более 10 В приводили к увеличению скорости расщепления, хотя

отслаивались более крупные частицы графита. В высокоцитируемой работе [20] сообщается об исследовании влияния различных неорганических солей, используемых в качестве электролитов, включая сульфаты аммония, калия, натрия, хлорид аммония, нитрат натрия и др. на анодное расщепление графита. Авторы утверждают, что сульфат-анионы (SO_4^{2-}) способствуют наиболее эффективному расщеплению. Оптимальным условием оказалось использование напряжения в +10 В в 0.1 М водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В этих условиях более 80% МГС имеют толщину от 1 до 3 слоёв, поперечный размер около 5 мкм, малое количество дефектов и низкое содержание кислорода ~5 ат. % при производительности ~16.3 г МГС за 30 минут. Казалось бы, что данная работа, как и [68] открывает дорогу «зелёному» промышленному производству графеноподобных структур, однако на сегодняшний день в мировой литературе нет данных о практическом применении этого метода синтеза МГС. Для описания механизма анодного расщепления многие авторы упоминают схему, приведенную в работе [20]. В результате электролиза воды в приэлектродном пространстве рабочего графитового электрода образуются гидроксид-ионы OH^- , которые атакуют sp^2 -гибридизованные атомы углерода на краях графитовых слоев, в результате чего образуются вицинальные группы $-\text{OH}$. Далее эти группы могут рекомбинировать в эпоксидные группы, или за счет дополнительного окисления в карбонильные. Это приводит к деполяризации и расширению графитовых слоев по краям, тем самым создавая возможность для проникновения в пространство между базальными плоскостями более крупных сульфат-ионов (SO_4^{2-}), а также для большого количества молекул воды. Помимо окисления графита, могут также происходить и другие реакции, включая выделение газов, таких как CO , O_2 . Эти газы также способствуют отщеплению МГС от материкового графитового электрода [20].

Катодное расщепление графита исследовалось несколькими научными группами [60, 64, 66]. Одним из преимуществ этого подхода является возможность избежать анодного окисления графита, что как следствие приводит к наличию незначительного количества дефектов на поверхности МГС. Механизм катодного расщепления описан в [60, 66]. Электрохимическое расщепление графита проводили в присутствии катионов лития в органическом растворителе пропиленкарбонате. Проникновение ионов Li^+ , а также молекул пропиленкарбоната в межплоскостное пространство графита способствовало расщеплению последнего. За счет использования высоких напряжений органический растворитель разлагается с образованием газа пропена, который приводит к расширению графита, ослабляя ВДВ притяжение между слоями [60]. В работе [64] в качестве добавки к электролиту использовали соль триэтиламмония, Et_3NH^+ ионы которой сначала проникают в межплоскостное пространство графита, а дальше претерпевают

разложение с образованием газа триэтиламина, способствуя в конечном итоге эффективному расщеплению графита с образованием МГС.

В действительности, механизм электрохимического расщепления является более сложным, чем просто разрыхление поверхностного слоя. Многие авторы полагают, что на первой стадии ключевую роль выполняют активные интермедиаты, такие как радикалы или ион-радикалы, образующиеся при анодном электролизе воды. Эти частицы атакуют наиболее активные (краевые) участки графита, ослабляя тем самым ВДВ притяжение между базальными плоскостями и облегчая проникновение ионов в межплоскостное пространство, что в конечном счете приводит к расслаиванию графита на графеноподобные структуры [69]. Общеизвестным фактом является то, что в нейтральных растворах при анодном расщеплении графитового электрода, наиболее активными и основными интермедиатами одноэлектронного окисления воды являются $\cdot\text{OH}$ -радикалы. Гидроксильные радикалы взаимодействуют с краевыми участками базальных плоскостей с образованием, как правило, вицинальных гидроксильных функциональных групп. Затем происходит электрохимическое окисление этих фрагментов до различных КФГ (по большей части это карбонильные или карбоксильные фрагменты), присутствие которых на поверхности или на краевых участках подтверждается методами ИК- и РФЭ-спектроскопии. Стоит отметить, что функционализация поверхности материкового ГЭ приводит к снижению гидрофобности образующихся наноструктур, что препятствует их агрегации в растворе электролита.

При анодном расщеплении графита в щелочной среде, в отличие от нейтральных растворов, основными интермедиатами являются кислородные ион-радикалы $\cdot\text{O}^-$ [70]. Однако по реакционной способности кислородный ион-радикал $\cdot\text{O}^-$ заметно уступает радикалу $\cdot\text{OH}$ [71]. Таким образом, варьирование среды раствора, а также последовательное наложение анодного или катодного потенциала при расщеплении позволяет в широком интервале изменять качество, количество и соотношение различных функциональных групп на поверхности образующихся МГС.

В литературе имеются работы, где к электролиту во время расщепления графитового электрода добавлялись этиленгликоль [72] или (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил, выступающие в роли акцепторов $\cdot\text{OH}$ -радикалов [72, 73]. Это приводило к дезактивации активных промежуточных частиц и, как следствие, к уменьшению количества различных кислородсодержащих функциональных групп и степени дефектности получаемых МГС.

2.2.2. Исходные материалы для расщепления

В качестве исходного материала для электрохимического расщепления чаще всего используется природный, синтетический и мелкодисперсный графит, немного реже ВОПГ [62, 74-78], а также графитовая фольга [66, 79, 80] и даже карандашные стержни [81-83].

В работе [84] был проведен анализ зависимости характеристик МГС от расщепляемого материала. В этой работе в качестве материалов рабочего электрода исследовали природный графит, ВОПГ и графитовую фольгу. Расщепление проводили в анодном режиме при напряжении +10 В в растворе 0.1 М K_2SO_4 . Было продемонстрировано, что количество кислорода на поверхности МГС при малом времени синтеза во всех случаях примерно одинаково и не превышало 5–6 ат. %. Авторы отмечают, что столь малое количество кислорода более характерно для катодного расщепления. Однако при увеличении времени синтеза, процентное содержание кислорода на поверхности графеноподобных структур возрастает, при этом увеличивается и расхождение в степени окисления МГС, получаемых из ВОПГ (15 ат. %) и графитовой фольги (10 ат. %).

Различия в свойствах МГС, получаемых из ВОПГ и графитовых стержней, были установлены и в [76] при использовании в качестве электролита растворов солей тетраалкиламмония с различными анионами в N-метилпирролидоне. В случае графитовых стержней синтез МГС происходил в электрохимической ячейке, в результате чего образовывались МГС толщиной 2–3 графеновых слоя. А в случае ВОПГ потребовалась последующая дополнительная обработка. Электрохимическое воздействие привело только к расширению электрода, а расщепление до графеноподобных частиц было достигнуто лишь после его длительной УЗ обработки. Авторы отмечают, что это может быть связано с различиями анизотропии расщепляемых материалов. В графитовом стержне кристаллиты ориентированы случайным образом, а ВОПГ сильно анизотропен с высокооднородной кристаллографической ориентацией. Поэтому, относительная легкость расщепления графитового электрода обусловлена низкой кристаллографической ориентацией, из-за чего отсутствует дополнительная энергия связи.

В работе [79] в качестве электродов использовали графитовую фольгу. Электрохимический синтез проводили при подаче на электроды импульсов переменного напряжения ± 10 В. В результате были получены МГС с поперечными размерами от 1 до 5 мкм, толщиной до 3 слоёв и производительностью 19 г/час. Авторами работы было отмечено, что при использовании анодного потенциала, на границе электрод/электролит образуются различные интермедиаы, которые атакуют краевые участки базальных плоскостей. Как уже было отмечено ранее, это является ключевым фактором для

последующей интеркаляции анионов и других частиц, а также для функционализации поверхности графита КФГ. Ввиду того, что межплоскостное расстояние в графите составляет около 0.34 нм, проникновение сульфат-анионов вызывает увеличение расстояния между базальными плоскостями, т.к. диаметр сульфат-аниона ~0.46 нм. Последующее переключение напряжения на катодный режим вызывает неизбежное восстановление интеркалированных в графит частиц, в том числе и сульфат-анионов, которые восстанавливаются с образованием сернистого газа, что облегчает расслаивание графита. По мнению авторов, восстановление КФГ способствует улучшению качества синтезированных структур. В работе [85] электрохимическому расщеплению подвергали прессованный расширенный натуральный графит. Синтез проводили в концентрированном растворе H_2SO_4 путем подачи ступенчатого напряжения 1–2 В, в результате чего были получены графеноподобные структуры толщиной не более 7 слоёв. Электрохимическое расщепление природного графита в растворе серной кислоты изучали и в работе [86] с целью сравнения характеристик МГС, полученных различными способами. Было показано, что синтезированные графеноподобные структуры не уступают по характеристикам полученным методом Хаммерса, однако электрохимический подход является более простым, эффективным и потенциально более дешевым.

2.2.3. Функционализация поверхности синтезируемых МГС

Что касается степени функционализации поверхности электрохимически синтезированных МГС различными кислородсодержащими группами, то данные, приводимые различными авторами, достаточно разнообразны. Если в работах [62, 75, 76, 87-92] методом РФЭС зарегистрировано относительно невысокое содержание кислорода на поверхности графеноподобных структур (менее 10 ат. %), то в [20, 61, 68, 80, 81, 93-95] количество кислорода, находящегося на поверхности в составе функциональных групп, существенно больше и составляет от 10 до ~40 ат. %, при этом способы проведения синтеза заметно различались.

Минимальное количество кислорода на поверхности МГС ≤ 3.8 ат. % было зарегистрировано в [72, 90-92]. Для расщепления ГЭ при потенциале +10 В в [92] использовали высокую температуру (около 100°C) электролита $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии и без перекиси водорода. В результате были получены практически бездефектные графеновые наноструктуры с содержанием кислорода менее 1 ат. %. По мнению авторов, такой результат является следствием более низкой нуклеофильности образующихся при окислении воды анионов OH^- по сравнению с пероксид-ионами O_2^{2-} , которые

генерируются при реакции анионов OH^- с перекисью водорода. По мнению авторов, высокая температура синтеза также является важным фактором такого результата.

Максимальное количество кислорода на поверхности синтезированных МГС декларировано в [93-95], где в качестве электролитов использовали концентрированные растворы хлорной кислоты. Так, в [94] проводили катодную предобработку ГЭ в растворах HClO_4 различной концентрации от 0.5 до 2.0 М при потенциале -3 В с последующим переключением на $+8$ В. По данным РФЭ-спектроскопии содержание кислорода на поверхности синтезированных МГС толщиной от 3 до 6 слоёв составило около 38 ат. %, а по данным ИК-спектроскопии соотношение относительных концентраций КФГ на поверхности МГС располагается в следующем порядке: $\text{C}=\text{O} > \text{C}-\text{O} > \text{C}-\text{O}-\text{C} > \text{COOH}$. Эти же авторы в [93] использовали схожую методику наложения потенциала, получив в водном растворе 1 М H_2SO_4 графеноподобные структуры с латеральными размерами от 10 до 25 мкм и толщиной около 4 нм.

2.2.4. Влияние типа и концентрации электролита на характеристики МГС

Тип и зачастую концентрация электролита являются также немаловажной частью изменяемых параметров при синтезе графеноподобных структур. В [96] была изучена роль состава электролита для получения графеноподобных структур с заданными характеристиками. Расщепление гибкого графитового листа при потенциале $+10$ В проводили в фосфатно-сульфатном электролите с различным соотношением концентраций солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Это позволило авторам получить МГС, обладающие высокой температурной стабильностью на воздухе с очень небольшой потерей массы при нагреве до 750 °С. По мнению авторов, такое поведение обусловлено наличием связанных с фосфором функциональных групп на поверхности и краях МГС. Авторы [97] при расщеплении ВОПГ использовали ионную жидкость N-бутилметилпирролидиний бис(трифторметилсульфонил)имид. Синтез осуществляли при катодных потенциалах $15-30$ В относительно платиновой фольги, в результате чего образовывались высококачественные малодефектные графеноподобные структуры толщиной 2–5 слоев. Описывая механизм катодного расщепления, авторы предположили, что ключевым моментом является проникновение иона N-бутилметилпирролидиния в межплоскостное пространство ВОПГ под действием сильно отрицательного заряда, что приводит к отшелушиванию МГС от ГЭ. Некоторые научные группы с целью минимизации агрегации получаемых МГС использовали разнообразные поверхностно-активные вещества. Так, например, в [98] расщепление графитовых стержней проводили в водном 0.03 М растворе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при анодных потенциалах $3-7$ В, в результате чего

образовывались МГС толщиной от 4.5 до 6.2 нм. Авторы отмечают, что при более анодных потенциалах возрастает скорость расщепления. Работа [62] посвящена анодному расщеплению графита в водном растворе серной кислоты, где авторы исследовали влияние концентрации электролита. Было показано, что расщепление графита в 1 М и 5 М H_2SO_4 протекает менее эффективно, чем в 0.1 М H_2SO_4 , предположительно из-за того, что в более концентрированных растворах генерировались более крупные частицы МГС. Однако если концентрация серной кислоты была слишком низкой, эффективность расщепления снижалась, предположительно из-за уменьшения количества анионов.

2.2.5. Применение дополнительных к электрохимическому синтезу нетрадиционных подходов

Распространенным способом увеличения производительности синтеза и повышения качества получаемых МГС является использование дополнительных к электрохимическому расщеплению разнообразных нетрадиционных подходов. Так, например, в [99] проводили расщепление ВОПГ в растворе 0.1 М H_2SO_4 при анодных потенциалах от +1 до +10 В и в ходе эксперимента производилась прокачка электролита вдоль поверхности электрода шприцевым насосом. По мнению авторов, они впервые продемонстрировали перспективность сочетания электрохимического подхода и гидродинамического воздействия, что позволило получить малодефектные МГС толщиной в несколько слоёв. В [100] было исследовано влияние на характеристики МГС пространственной ориентации цилиндрической двухэлектродной ячейки с расщепляемым графитовым стержнем и платиновой проволокой, используемой в качестве противоиэлектрода. Было продемонстрировано, что для вертикально расположенной ячейки производительность синтеза и степень функционализации графеноподобных структур намного выше, чем при ее горизонтальном расположении. Порошкообразный графит, находящийся внутри проницаемого для электролита контейнера, оборудованного подвижной верхней крышкой, служащей своеобразным пуансоном для создания постоянного давления на содержимое, использовали в [101] в качестве рабочего электрода. Расщепление проводили при анодном потенциале +10 В в водном растворе 0.1 М $(NH_4)_2SO_4$, в результате чего получали МГС толщиной от 2 до 7 нм, латеральными размерами более 30 мкм и с относительно высоким содержанием кислорода (около 17 ат. %). В [102] проводили расщепление при анодном потенциале +3 В относительно никелевого противоиэлектрода в водном растворе 10 М NaOH. В этой работе авторы предложили использовать в качестве рабочего электрода графитовую фольгу, изолированную от электролита слоем парафина, за исключением торцевой части сечением

1×0.05 см, и обнаружили удивительный экспериментальный факт – расстояние между электродами заметно влияет на степень функционализации и сплошность синтезированных МГС со средней толщиной ~3 графеновых слоя. При изменении расстояния от 1 до 7 см содержание кислорода в составе КФГ увеличивается практически на 10 ат. % при начальном значении в 19.3 ат. %, хотя дефектность базальных плоскостей при этом уменьшается. По мнению авторов, такая закономерность обусловлена конкуренцией за доступ к поверхности МГС среди активных интермедиатов, образующихся при окислении воды, таких как $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{O}^-$. Авторы утверждают, что при увеличении расстояния между электродами возрастает количество радикальных промежуточных частиц, которые атакуют в основном края МГС с образованием КФГ, а при уменьшении расстояния – повышается плотность тока и возрастает количество озона, который генерирует дырочные дефекты базальных плоскостей. Ультразвуковую обработку наряду с анодным расщеплением предлагали использовать в [74] во время расщепления ВОПГ в водном растворе Na_2SO_4 и додецилсульфата натрия. Без обработки УЗ образовывались в основном четырехслойные МГС, в то время как при использовании УЗ – двухслойные МГС более высокого качества. Это может быть связано с тем, что обработка УЗ способствует более быстрому расслоению графита, тем самым уменьшая время, в течение которого графит может интеркалироваться или окисляться. Это приводит к уменьшению количества КФГ и дефектов на поверхности МГС.

2.2.6. Возможности «тонкой настройки» электрохимического воздействия

Возможности «тонкой настройки» электрохимического воздействия на расщепляемый электрод были продемонстрированы в [103-106]. При расщеплении ВОПГ и стержней из синтетического графита в водном растворе 0.1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было изучено влияние амплитуды и временной зависимости потенциала на характеристики получаемых графеноподобных структур в работе [103]. Было показано, что наиболее эффективное расщепление электродов происходит при использовании несимметричных знакопеременных импульсов +10/-0.5 В с наложением на их анодные участки синусоидальной модуляции амплитудой ~ 3 В. Причем для синтеза малослойных и слабо функционализированных графеновых структур особую значимость такого подхода играет катодный процесс при -0.5 В. По мнению авторов, при этом напряжении происходит восстановление и деинтеркаляция анионов, проникших в межплоскостное пространство при анодном потенциале, что в итоге приводит к уменьшению количества КФГ на поверхности МГС и способствует более эффективному расщеплению ввиду образования газообразных продуктов. Кроме этого, анализ данных ПЭМ и СЭМ показал существенное

различие между размерами МГС при использовании линейной и синусоидальной модуляции анодного потенциала: в первом случае площадь наноструктур составляла ~ 100 мкм² при толщине 87% частиц менее 5 слоев, а во втором – ~ 230 мкм² при толщине 96% менее 5 слоев. Стоит отметить и низкое содержание кислорода ≤ 5 ат. % (данные РФЭС), находящегося в составе КФГ преимущественно на краях графеноподобных структур.

Достаточно сложные временные зависимости наложения потенциала на ВОПГ электрод в растворе 1 М H₂SO₄ изучали в работах [105, 106], выполненных одним авторским коллективом. В [106] на первом этапе использовался ступенчатый режим подъёма потенциала от 1.6 до 2.6 В, а на втором – производилось расщепление электрода при постоянной плотности тока 83.0 мА/см². Авторы утверждают, что были синтезированы преимущественно трёхслойные МГС. В отличие от этой работы, в [105] на каждом этапе использовали постоянную плотность тока: на первом этапе – ~ 4 мА/см² в течение 1000 с, на втором – ~ 46 мА/см² в течение 30 мин. В результате были получены преимущественно двухслойные МГС. В соответствии с общепризнанной схемой, см. напр. [20], на первой стадии происходит проникновение сульфат-анионов SO₄²⁻ в межплоскостное пространство базальных плоскостей, а на второй – отслаивание МГС. По такой логике толщина синтезируемых МГС определяется в основном задаваемыми параметрами синтеза МГС (в данном случае значением плотности тока и временем воздействия). В [104] на поверхности ВОПГ при его частичном расщеплении наблюдалось образование вертикально ориентированных графеноподобных структур. Авторы этой работы предварительно обрабатывали электрод в сульфатном электролите током 2 мА/см² в течение ~ 9 мин, а затем увеличивали ток и время воздействия до 45 мА/см² и 20 минут, соответственно. В результате синтеза на поверхности ВОПГ образуются графеноподобные частицы с близкой к ортогональной ориентации по отношению к материковому электроду.

Суммируя вышеизложенные факты, можно утверждать, что подход электрохимического воздействия на ГЭ имеет широкие потенциальные возможности регулирования толщины, латеральных размеров и степени функционализации поверхности получаемых МГС.

2.3. Плазмоэлектрохимический синтез графеновых структур

2.3.1. Основные аспекты плазмоэлектрохимического расщепления

Согласно современным представлениям, плазма – это четвёртое агрегатное состояние вещества, представляющее собой полностью или частично ионизированный газ,

в котором плотности отрицательных и положительных зарядов практически одинаковы. Находящиеся в плазме ионы, электроны, атомы, свободные радикалы и возбужденные частицы, образующиеся в результате ионизации газов, существуют в высокоэнергетических состояниях [107]. Для того, чтобы довести частицу до такого состояния, необходимо приложить достаточную энергию, которая как правило обеспечивается различными видами электромагнитного воздействия от постоянного тока до микроволнового излучения [108]. По температуре и энергии плазму разделяют на высокотемпературную и низкотемпературную. Высокотемпературная плазма обычно используется в ядерных приложениях, а низкотемпературная плазма широко используется для создания и модификации материалов [107]. Температура плазмы характеризуется как температурой в объеме газа, так и температурой электронов. В равновесной плазме эти температуры близки. В этом случае для разогрева ионизированного газа до электронной температуры часто требуются большие затраты энергии, что затрудняет практическое использование такой плазмы [109]. Напротив, в неравновесной (холодной) плазме температура электронов может достигать 1000 – 100000 К (0.1–10 эВ), а температура газа может поддерживаться на уровне комнатной [107]. Технология создания холодной плазмы является простой и широко используется при модификации и синтезе органических и неорганических материалов [108].

Взаимодействие плазмы и жидкости представляет собой очень сложную междисциплинарную область исследований, которая включает как физику плазмы, так и гидродинамику, теплоперенос, фотохимию, химию радикалов и стабильных веществ. Как упоминалось выше, при подаче на электрод напряжения более 15 В может возникнуть электрический разряд, порождающий образование плазменного состояния вещества на и вблизи границы раздела фаз. Принято считать, что в электрохимических приложениях исследователи имеют дело с неравновесной плазмой, которая характеризуется существенным превышением средней энергии электронов над энергией тяжелых частиц, причём плазму можно рассматривать как металлический рабочий электрод, характеризующийся вакуумной работой выхода. Важно отметить, что энергия электронов в такой плазме находится в диапазоне от 0.1 до 10 эВ, а максимальная энергия электронов, участвующих в электродных процессах, не превышает 0.05 эВ. Поэтому возможны значительные различия между классическими электрохимическими и плазмохимическими реакциями. Есть также исследования, которые показали, что вода может способствовать неравновесному состоянию плазмы. Предполагается, что вода действует как теплоотвод, способствуя рассеиванию тепла, что предотвращает резкое повышение температуры ионизированного газа и, таким образом, сохраняет

неравновесное состояние плазмы [110]. Кроме того, в водной среде может образовываться множество активных интермедиатов, включая $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{H}$, которые необходимы для синтеза наноматериалов. Что касается экспериментальных работ по исследованию плазмы, создаваемой импульсным, высокочастотным или постоянноточковым электрическим разрядом на границе раствор/газовая среда (микроплазменный разряд), либо в объёме электролита вблизи границы с электродом (так называемая электролизная плазма), см. напр. [111, 112], в мировой литературе имеется многочисленные публикации по рассмотрению различных аспектов её возможного использования в промышленных технологиях: водоподготовке и очистке промышленных стоков [113], для повышения прочностных и антикоррозионных характеристик поверхности изделий из металлов и сплавов [114, 115], синтезе наночастиц различной природы [116, 117].

Плазмоэлектрохимический подход является относительно новой технологией производства углеродных наноструктур. Одними из первых современных публикаций, посвященных использованию различных вариантов электролизной плазмы для расщепления графита и синтеза МГС, были работы [118, 119], опубликованные в 2013 и 2014 г, соответственно. Авторы [118] использовали в качестве рабочих электродов переработанный и высокочистый графит. Расщепление осуществляли путем подачи напряжения -60 В на электроды, находящиеся в ячейке с электролитом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$ при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$, которая была помещена в ультразвуковую ванну. В такой конфигурации, на острие катодного электрода, находящегося на расстоянии 1 мм от поверхности электролита, образовывался микроплазменный разряд, и, тем самым, происходило расщепление электрода. Авторы отмечают существенное различие в степени функционализации поверхности КФГ синтезируемых МГС для переработанного и высокочистого графита – 38 и 12 ат. \% , соответственно. По мнению авторов, это объясняется менее плотной упаковкой графеновых слоёв в первом случае. Эта же группа авторов в [119] применила аналогичный экспериментальный подход при расщеплении высокочистого графита в условиях постоянноточкового электрического разряда. В результате синтеза были получены графеноподобные структуры толщиной около 10 слоев и латеральными размерами $\sim 5\text{ мкм}$.

Схожий подход применяли в работах [120, 121]. В [120] к вращающемуся электроду и сетке из нержавеющей стали, которые были помещены в суспензию измельчённого природного графита в деионизированной воде, либо в её смеси с изопропиловым спиртом, было приложено импульсное напряжение 1.5 кВ , состоящее из пяти последовательных импульсов длительностью и временем между импульсами 1 мкс с частотой повторения пакетов импульсов 5 кГц . В результате были получены

графеноподобные структуры толщиной ~ 3 нм. По мнению авторов, точечный подбор параметров предлагаемого метода (амплитуда, длительность, скважность импульсного напряжения, а также состав раствора) позволит получать высококачественные двумерные углеродные структуры. В [121] расщеплению подвергались два заостренных графитовых стержня. Используемые напряжения 1–2 кВ частотой 10–60 кГц и длительностью 1–4 мкс способствовали возникновению электролизной плазмы при расщеплении. Было отмечено, что при меньших напряжениях в исследуемом диапазоне были синтезированы графеновые структуры, а при большей – луковичные углеродные структуры диаметром 3–15 нм. Было предположено, что при генерации высокотемпературной плазмы происходит испарение графита с образованием луковичных структур в газовой фазе. Близкие по характеристикам луковичные углеродные структуры (диаметр 3–12 нм) и МГС были получены авторами [122] при катодном расщеплении графитового электрода под воздействием электролизной плазмы, генерируемой постоянным напряжением -60 В в растворах 2М H_2SO_4 и 4М $NaOH$, соответственно, см. Рис. 4.

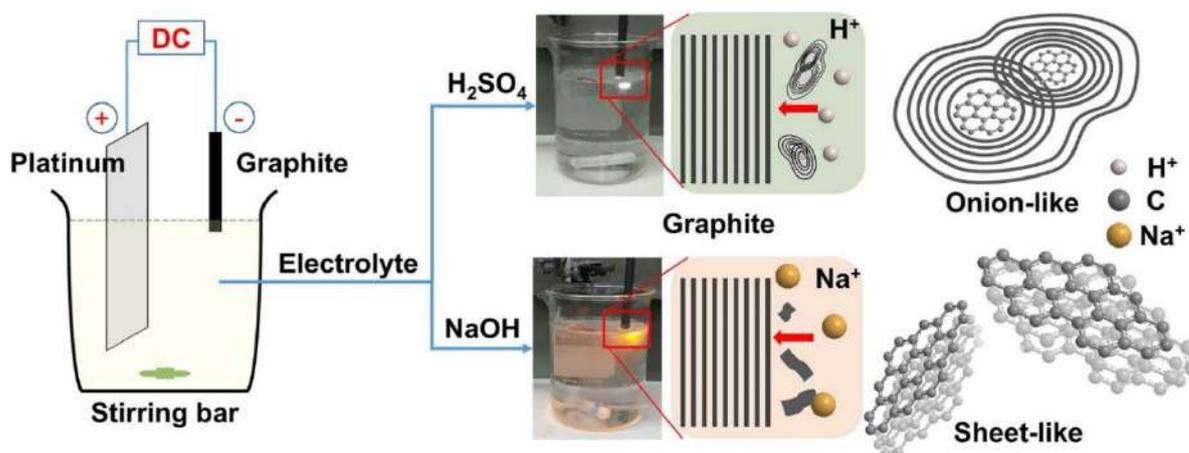


Рис. 4. Схема плазмоэлектрохимического расщепления графита, предложенная в [122]. Copyright 2019 Springer Nature.

В отличие от [121] авторы работы [122] обнаружили корреляцию между продуктами синтеза и размерами ионов, которые атакуют поверхность углерода при плазмоэлектрохимическом воздействии. Более крупные катионы натрия приводили только к расщеплению электрода, в то время как ионы H^+ осуществляли более полное разрушение базальных плоскостей, в результате чего отщеплялись наноразмерные графеноподобные частицы, содержащие на краях ненасыщенные связи, которые впоследствии рекомбинировали в газовой фазе, и с целью минимизации поверхностной энергии образовывали сферические луковичные структуры.

2.3.2. Биполярная электрохимия

В литературе имеются публикации, где для синтеза МГС применяли так называемый биполярный (БП) способ подачи потенциала к электродам электрохимической ячейки. При таком подходе, проводящий расщепляемый объект (графит или его производные) находится в объёме электролита, но не имеет прямого электрического контакта с источником напряжения и подвергается только воздействию электрического поля (рис. 5). В простейшем случае разность межфазного потенциала между раствором и проводником (расщепляемым объектом) в его середине близка к нулю и максимальна по абсолютной величине на его концах. Таким образом, это приводит к тому, что происходит одновременное, но разнесенное в пространстве протекание на нем катодных и анодных электродных реакций. По-видимому, наличие градиента электрического поля в объёме электролита и как следствие градиента потенциала на поверхности помещённого в него проводника является отличительной чертой биполярной электрохимии от традиционной «контактной» электрохимии и дающей ей определённые преимущества перед последней [123].

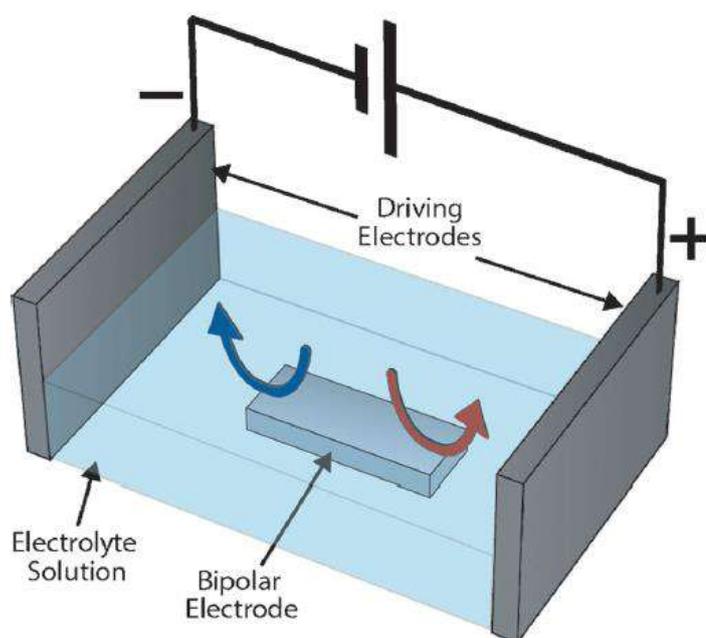


Рис. 5. Схематичное представление БП ячейки [123]. Copyright 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Ключевым моментом для понимания специфики биполярной электрохимии является то, что полюса биполярного электрода (БЭ) ориентированы с противоположной полярностью фидерным электродам (ФЭ), на которые подается напряжение от внешнего источника питания. Это было продемонстрировано Манцем и его сотрудниками, которые поместили платиновую проволоку в электрохимическую ячейку, наполненную раствором

универсального индикатора рН [124]. Как показано на рис. 6а, первоначальное наложение потенциала 30 В к ФЭ вызывает снижение рН раствора на положительном ФЭ (анод, красный) в результате окисления воды и сопутствующего образования H^+ , из-за чего появляется оранжевая окраска раствора. Аналогичным образом, восстановление воды на отрицательном ФЭ (катод, синий) приводит к образованию OH^- и увеличению рН, в результате чего универсальный индикатор изменяет цвет на фиолетовый. Далее в ячейку между ФЭ поместили платиновую U-образную проволоку, выступающую в роли БЭ (рис. 6б). Изменение цвета индикатора показывает, что на концах БЭ происходит электролиз воды, даже если он не находится в омическом контакте с источником напряжения. Кроме того, относительные положения цветов показывают, что напряжение на полюсах БЭ противоположно полярности ФЭ (рис. 6)

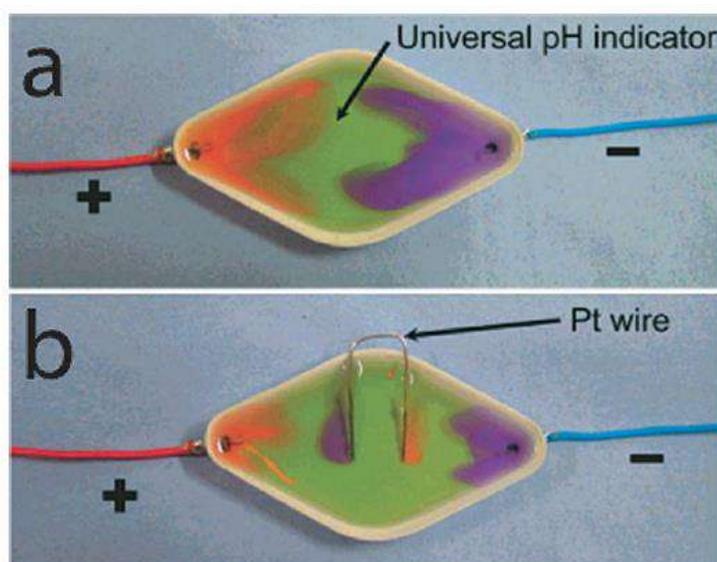


Рис. 6. Наглядная иллюстрация специфики биполярной электрохимии [123].
Copyright 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Различают два типа экспериментальных установок с биполярным наложением потенциала: открытые и закрытые. В открытых схемах БЭ находится в одной ячейке между двумя ФЭ в растворе электролита, поэтому ток может протекать как через электролит, так и через БЭ. В закрытых схемах БЭ находится в различных ячейках, тем самым растворы, контактирующие с анодом и катодом БЭ, физически отделены друг от друга, и единственный путь прохождения тока между двумя ячейками проходит через БЭ.

И хотя БП электрохимия существует уже много лет, начиная с 1960-х годов [125, 126], углубленное изучение физических и химических процессов в таких системах, а также попытки их разнообразного практического применения начались сравнительно недавно [127, 128]. По данным Web of Science в последние годы наблюдается постоянный рост количества публикаций по данной тематике, в том числе насчитывается около 10

обзоров за последние 5 лет, см. напр. [123, 129]. Стоит отметить, что направленность исследований биполярной электрохимии крайне разнообразна: электролюминесцентное детектирование, контролируемая модификация нанообъектов, локальное микроструктурирование поверхности металлов, градиентная электрополимеризация, контролируемое перемещение нанообъектов, сенсинг биологических объектов, синтез и дизайн металлических микро- и наночастиц, производство микроконтактов и многое другое. Однако количество работ, посвященных синтезу МГС методом БП электрохимии, крайне мало.

Авторы [130] осуществили одностадийный синтез МГС методом БП электрохимии. В качестве БЭ использовали графитовый порошок, помещенный в сетчатый контейнер, а в качестве ФЭ – платиновые пластины. Синтез проводили в растворе серной кислоты путем подачи постоянного напряжения до 250 В на ФЭ. Было отмечено, что образование МГС происходит только в анодной зоне БЭ, а оптимальными условиями расщепления являются напряжение 60 В и концентрация кислоты 0.02 М. В результате синтеза были получены МГС толщиной 10–15 слоев. Открытая схема БП электрохимической установки в сочетании с механическим расщеплением была реализована в [131] для синтеза малодефектных МГС. Авторы работы использовали БП подход с целью интеркаляции ионов органического электролита в межплоскостное пространство графита, что заметно повысило эффективность его дальнейшего расщепления путем механического диспергирования. Латеральные размеры полученных графеноподобных структур составили ~0.5 мкм, а толщина – 5–7 графеновых слоев. В [132] одновременно проводили синтез МГС и их осаждение на анодный и катодный металлический электрод. Для этого в качестве ФЭ использовали электроды из нержавеющей стали, а в качестве среды – деионизированную воду (см. рис. 7). Авторы отмечают, что синтезированные графеноподобные структуры на отрицательном электроде имеют меньше структурных дефектов и находятся в более восстановленном состоянии по сравнению с МГС на положительном электроде по результатам анализа ИК- и КР-спектроскопии. По данным ПЭМ- и АСМ-изображений поверхности, на положительном электроде сформированные МГС имеют однородную плоскую структуру с глубокими трещинами, а на отрицательном электроде – пористые вертикально ориентированные структуры с размером пор около 100 нм.

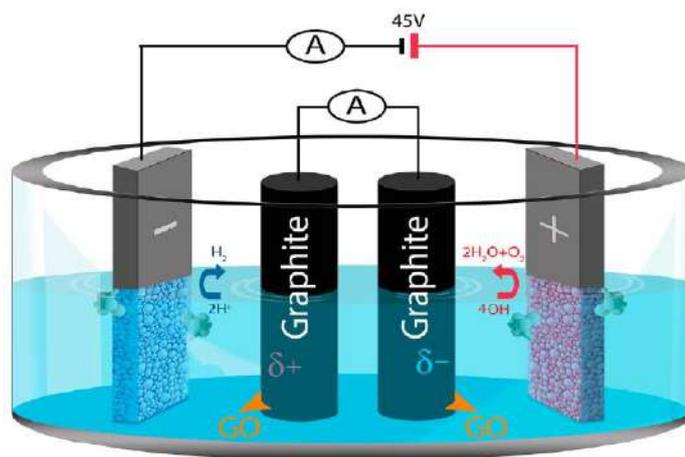


Рис. 7. Схема биполярного расщепления графитовых электродов [132]. Copyright 2019 American Chemical Society.

2.3.3. Высокочастотная электролизная плазма

Высокочастотная электролизная плазма (ВЭП), которая в англоязычной литературе имеет аббревиатуру SPP – solution plasma process, также используется для синтеза МГС. Такая плазма может возникать в различных комбинациях растворителей и растворенных веществ, как в водных, так и в неводных растворах [133]. Образование плазмы такого типа – это неравновесный процесс, который происходит под воздействием напряжения, тока и частоты с характерными параметрами в диапазоне 1 кВ, 1×10 А и 10^3 – 10^4 кГц, соответственно. Типичная установка состоит из реактора, пары электродов и биполярного источника питания, как показано на рис. 8а. Во время работы происходят два типа основных реакций: (1) химические реакции на границе раздела плазма-газ-жидкость (рис. 8б) [117] и (2) физические реакции, вызванные испарением и распылением электрода (рис. 8с). [134]

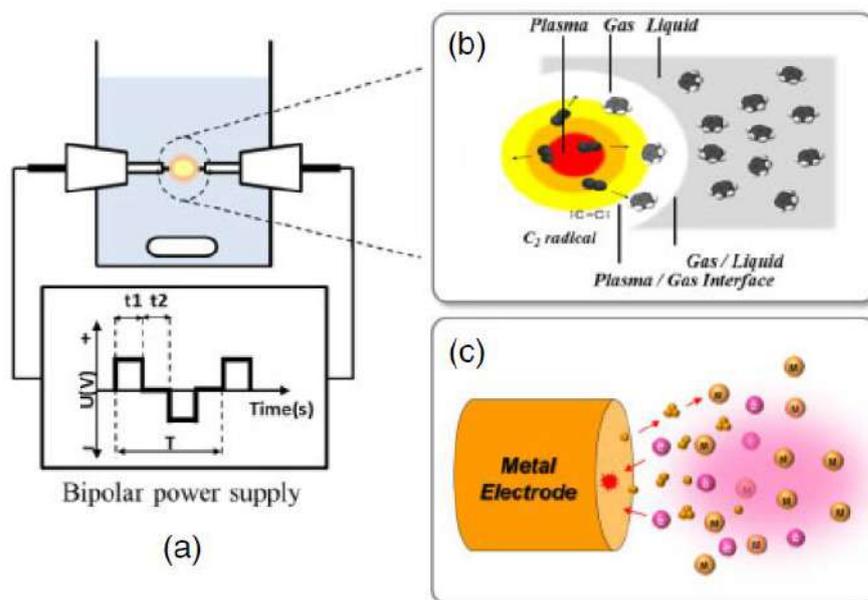


Рис. 8. Схема установки ВЭП (а); химические реакции, протекающие при ВЭП (b); распыление электрода при ВЭП (с) [135]. Copyright 2018 The Japan Society of Applied Physics.

Во время синтеза углеродных наночастиц плазменный разряд осуществляется в растворе углеродсодержащего прекурсора (например, бензола, фталоцианина и др.), который распадается на ряд активных частиц (включая C_2 , CH , H , N_2 и CN) во время генерации плазмы с их последующим взаимодействием и рекомбинацией, что в итоге приводит к неконтролируемой агрегации атомов углерода с образованием так называемых мезопористых углеродных наночастиц. За последнее десятилетие ВЭП широко использовался для синтеза углеродных наноматериалов (см. обзоры [135, 136]), допированных различными *p*-элементами, включая в большей степени мезопористые углеродные наночастицы [137], и в меньшей – углеродные нанотрубки [138] и наноленты [121]. Сложность контроля агрегации наночастиц приводит к тому, что работ, посвященных синтезу именно графеновых структур этим методом, оказывается крайне мало.

Например, в работе [139] исследовали влияние частоты импульсов высокого напряжения на характеристики синтезированных МГС. Биполярные импульсы высокого напряжения 2 кВ подавали на вольфрамовые электроды с частотой следования 25–200 кГц и длительностью импульса 1 мкс. В качестве источника углерода и азота использовали органический раствор *N*-метил-2-пирролидона. Таким образом были получены допированные азотом МГС толщиной в 3–5 слоёв. Авторы отмечают высокое удельное сопротивление (на несколько порядков выше, чем у других углеродных материалов), а также превосходную каталитическую активность в РВК. Такой же подход использовали авторы работы [140] для синтеза МГС. Одностадийный синтез осуществляли в растворе фталоцианина железа, в результате чего были получены графеновые наноструктуры толщиной до 13 слоев, где $Fe-N_4$ выступали в роли активных центров восстановления кислорода. Было показано, что синтезированные материалы обладают высокой каталитической активностью в РВК в щелочной среде, на которых восстановление кислорода протекает преимущественно по четырехэлектронному пути.

В целом, плазмозлектрохимическое расщепление графита представляет собой эффективный, недорогой и одностадийный способ синтеза допированных и функционализированных МГС. Данный метод имеет реальные перспективы крупномасштабного использования для получения углеродных наноматериалов. Однако сложный и неизученный механизм расщепления графитовых электродов при воздействии электролизной плазмой требует дальнейших исследований в этом направлении.

2.4. Топливные элементы

Топливный элемент (ТЭ) – это электрохимическое устройство, которое преобразует химическую энергию в электрическую путем окисления топлива, такого как водород, природный газ или метанол, с помощью кислорода, воздуха или перекиси водорода [141]. Среди большого разнообразия ТЭ, наиболее распространенными устройствами преобразования энергии для мобильных и стационарных приложений являются ТЭ с ионообменной мембраной, которые обеспечивают высокую удельную мощность и обладают преимуществами малого веса и объема по сравнению с другими типами ТЭ [142]. ТЭ с ионообменной мембраной работают при относительно низких температурах, около 80°C. Работа при низких температурах позволяет им быстро запускаться (требуется меньше времени на прогрев) и способствует меньшему износу компонентов системы, что приводит к увеличению срока службы. Различают ТЭ с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) и ТЭ с анионообменной мембраной (АОМТЭ). Устройство и принцип работы таких элементов подробно описаны в [141, 142].

Высокая стоимость основных материалов и элементов ограничивают использование ТЭ, так как себестоимость электричества, вырабатываемого ТЭ, по сравнению с "традиционными" методами очень высока. В настоящее время основным направлением исследований по данной тематике является создание эффективных и недорогих мембран, катализаторов и электродов. Как в реакции анодного окисления водорода, так и в реакции катодного восстановления кислорода в качестве катализаторов используются мелкодисперсные металлы платиновой группы, нанесенные на поверхность углеродных носителей различной морфологии [143, 144]. Главным достоинством таких катализаторов является высокая каталитическая активность. Однако несмотря на все преимущества, такие катализаторы имеют и свои недостатки. Главный недостаток – их высокая стоимость, которая может составлять до 70% от общей цены устройства. Также стоит отметить ограниченность ресурсов. Считается, что запасов платины хватит на 15–20 лет при широкомасштабном производстве ТЭ. Ввиду высокой адсорбционной способности платиносодержащих катализаторов, еще одним недостатком является деградация характеристик таких катализаторов при использовании топлива недостаточной чистоты. Следует отметить, что для анода достаточно относительно низкой загрузки Pt из-за быстрой кинетики реакции окисления водорода. Однако кинетика РВК примерно на пять порядков медленнее, чем у реакции окисления водорода, что ограничивает возможности повышения нагрузочных характеристик ТЭ, использующих в качестве окислителя кислород воздуха [145]. Поэтому для катода требуется гораздо более высокое

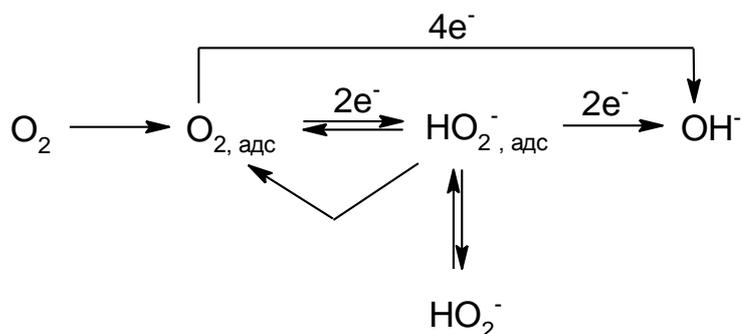
содержание Pt, а также более активные и долговечные электрокатализаторы РВК [146]. Таким образом необходимы катодные катализаторы с более низкой стоимостью, более высокой активностью и стабильностью, чем у катализаторов на основе Pt.

2.4.1. Реакция восстановления кислорода

РВК является сложным многостадийным процессом, который в щелочной среде может приводить к образованию двух стабильных продуктов – гидропероксид-иона и/или гидроксид-иона:



На основании экспериментальных данных, полученных на различных электродных материалах, наиболее общая схема параллельно-последовательных реакций может быть представлена следующим образом [147]:



Стадии, включенные в эту схему, не являются элементарными. Каждая из них предполагает последовательные химические и/или электрохимические стадии [148].

Наиболее эффективными для использования в катодах топливных элементов считаются катализаторы, на которых РВК селективно протекает по 4e^- пути. Принято считать, что 4e^- процесс может происходить по двум путям – так называемым «прямому» и «стадийному». «Стадийный» путь предполагает обязательное образование HO_2^- при 2e^- восстановлении O_2 (реакция 1), за которым следует дальнейшее восстановление HO_2^- до OH^- [149].



«Прямой» путь по своей природе может быть как диссоциативным, так и ассоциативным [150, 151], в зависимости от того, диссоциирует ли молекула O_2 перед присоединением первого электрона, что определяется величиной энергетического барьера диссоциации кислорода, а это в свою очередь зависит от природы поверхности

катализатора. В щелочной среде эти процессы могут включать следующие элементарные стадии [150, 151]:

Ассоциативный		Диссоциативный	
$O_2 \rightarrow O_2_{(адс)}$	(4а)	$O_2 \rightarrow 2O_{(адс)}$	(4б)
$O_2_{(адс)} + H_2O + e^- \rightarrow OOH_{(адс)} + OH^-$	(5)		
$OOH_{(адс)} + e^- \rightarrow O_{(адс)} + OH^-$	(6а)		
$O_{(адс)} + H_2O + e^- \rightarrow OH_{(адс)} + OH^-$	(7)	$O_{(адс)} + H_2O + e^- \rightarrow OH_{(адс)} + OH^-$	(7)
$OH_{(адс)} + e^- \rightarrow OH^-$	(8)	$OH_{(адс)} + e^- \rightarrow OH^-$	(8)

Полагают [151], что скоростьопределяющей стадией является стадия адсорбции (4), а для поверхностей, на которых почти не происходит адсорбция O_2 , скоростьопределяющей стадией предполагается образование супероксид-иона O_2^- [149]:



При малых перенапряжениях РВК доминирует диссоциативный механизм, а при больших – ассоциативный [152]. В случае «стадийного» пути вместо стадии (6а) протекает реакция:



Образующийся анион HO_2^- может как восстанавливаться далее до воды, так и распадаться на O_2 и OH^- :



2.4.2. Изучение реакции восстановления кислорода методом вращающегося дискового электрода

В большинстве случаев при изучении РВК используют 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 чаще всего используют метод низкотемпературной адсорбции инертного газа, предложенный в 1938 году Брунауэром, Эмметом и Теллером (метод БЭТ) [153]. 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. Сравнение активностей, отнесенных к массе катализатора, хотя и является менее информативным, чем сравнение активностей в расчете на истинную поверхность, является более подходящим в случае катализаторов, содержащих высокодисперсные углеродные материалы.

Одним из критериев сравнения электрокаталитических свойств материалов в ряде работ выступает значение потенциала полуволны ($E_{1/2}$) и/или общего числа переносимых при восстановлении кислорода электронов (n). Потенциалом полуволны ($E_{1/2}$) восстановления кислорода называется то значение потенциала, при котором величина регистрируемого тока составляет половину от предельного диффузионного тока.

Известно, что немодифицированные углеродные структуры обладают низкой электрокаталитической активностью в РВК в щелочной среде [154]. На рис. 9, для примера, приведены j, E -зависимости на отполированном стеклоуглеродном (СУ) дисковом электроде, полученные в работе [155]. Потенциал полуволны первой волны восстановления кислорода составляет около -350 мВ относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (НХСЭ)¹; эта волна соответствует $2e^-$ процессу восстановления молекулярного кислорода до гидропероксид-ионов (реакция 1). Особенностью РВК на СУ является отсутствие чётко выраженной предельной площадки в области первой волны. Кривые такой же формы для РВК на СУ в 0.1 М КОН приведены в работах [156, 157]. Считают, что на отполированной поверхности СУ имеются два типа активных центров, что обуславливает наличие двух волн РВК в этой области потенциалов. Первая волна отвечает $2e^-$ восстановлению кислорода до гидропероксид-ионов (реакция 1), а при смещении в катодную область потенциалов наблюдается сначала падение тока, связанное с переключением активных центров, а затем снова рост тока, обуславливающийся параллельным протеканием процессов восстановления кислорода до гидропероксид-ионов (реакция 1) и до гидроксид-ионов (реакция 2) [149, 158].

В противоположность этому, платиносодержащие катализаторы обладают высокой электрокаталитической активностью. Восстановление кислорода на таких катализаторах характеризуется одной волной на вольтамперных кривых, потенциал полуволны которой

¹ Здесь и далее, если не оговорено специально, потенциалы приведены в шкале НХСЭ.

составляет около -100 мВ, и которая соответствует полному $4e^-$ восстановлению молекулярного кислорода до гидроксид-ионов (реакция 2). Соответствующие j, E -зависимости для Pt/C-катализатора, полученные в работе [159] и пересчитанные в шкалу ХСЭ электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(RHE)} - 0.198V - 0.059 \cdot pH$, приведены на рис. 9.

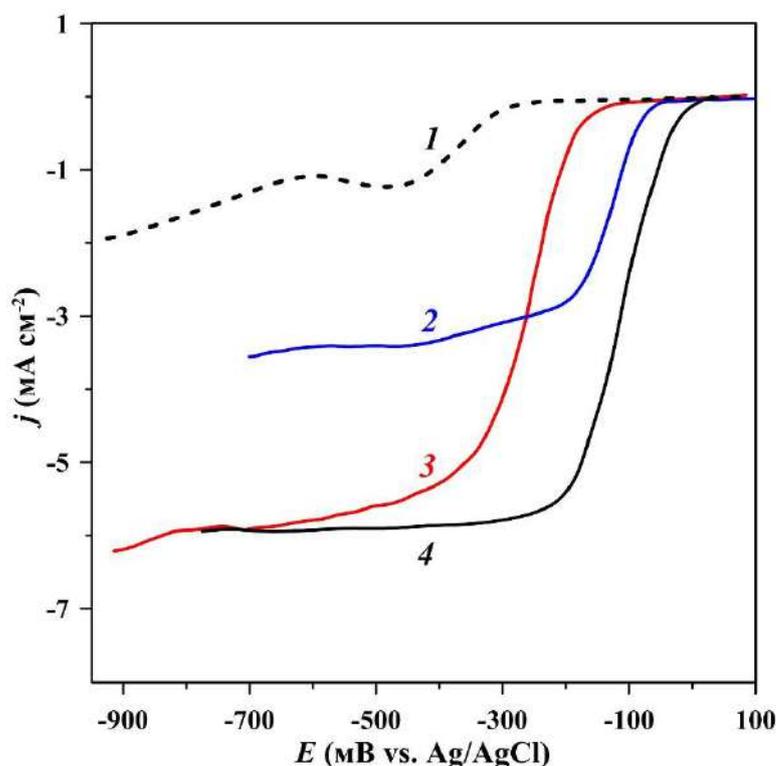


Рис. 9. Реакция восстановления кислорода в насыщенном O_2 растворе 0.1 М KOH, скорость развёртки потенциала $\nu = 10$ мВ/с, скорость вращения дискового электрода $\omega = 1600$ об/мин. (1) – CU[155], (2) – $CoFe_2O_4/NGr$ [160], (3) – Mn_3O_4/pGC [161], (4) – Pt/C [159].

Мы будем рассматривать 2 этих случая, т.е. восстановление на CU и Pt/C, как предельные. Исследования электрокаталитической активности бесплатиновых катализаторов широко представлены в мировой литературе, см. напр. [160, 161]. Можно сказать, что активность катализаторов выше по сравнению с CU, однако заметно ниже активности Pt/C. На рис. 9 приведена j, E -зависимость (кривая №2), измеренная для катализатора $CoFe_2O_4/NGr$ (наночастицы $CoFe_2O_4$, нанесенные на допированные азотом графеновые структуры) в работе [160]. И хотя разность потенциалов полувольты РВК для рассматриваемого катализатора и Pt/C, в дальнейшем обозначаемая как $\Delta E_{1/2}$, составляет ~ 20 мВ, наблюдаемый предельный диффузионный ток согласно уравнению Левича соответствует $2e^-$ восстановлению кислорода. В работе [161] авторы синтезировали катализатор Mn_3O_4/pGC (наночастицы Mn_3O_4 , нанесенные на подложку из CU), для которого на рис. 9 приведена j, E -зависимость (кривая №3). Авторы утверждают, что число

электронов, участвующих в электродной реакции, близко к 4, однако это наблюдается при $E < -500$ мВ. В этом случае $\Delta E_{1/2}$ составляет около 150 мВ, что неприемлемо для использования в катодах ТЭ. Представляется очевидным, что необходимым условием, определяющим потенциальную пригодность платинового катализатора для использования в ТЭ является перенос четырех электронов в РВК при минимальном перенапряжении.

2.5. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе модифицированных углеродных наноструктур

Одним из основных направлений по поиску замены платиносодержащим катализаторам является использование модифицированных sp^2 -наночастиц углерода, не содержащих благородных металлов, см. напр. обзор [162]. При этом, согласно современным представлениям, катализаторы только на основе различных sp^2 -аллотропных модификаций углерода не обладают достаточной каталитической активностью в РВК из-за инертности к адсорбции/активации молекул кислорода и интермедиатов РВК. По этой причине к настоящему времени предложено несколько стратегий модификации sp^2 -углерода для улучшения его электрохимических характеристик РВК: 1) химическое допирование, то есть включение p -элементов в матрицу sp^2 -углерода; 2) синтез нанокомпозитов на основе углеродных наноструктур, декорированных оксидами переходных металлов.

2.5.1. МГС, допированные атомами p -элементов

На сегодняшний день более десяти неметаллов были успешно внедрены в sp^2 -матрицу углерода. Различия в электроотрицательности, размерах атомов и типах связывания приводит к тому, что допирование может эффективно изменять электронную плотность и гидрофобность/гидрофильность поверхности углеродных наноструктур, а также настраивать адсорбционную и абсорбционную способность ключевых промежуточных продуктов РВК. К настоящему времени в качестве допирующих агентов наиболее часто используются атомы азота. Это обусловлено следующими обстоятельствами: 1) азот и углерод имеют практически одинаковый атомный радиус, что при допировании атомами азота не приводит к существенному искажению графеновой структуры; 2) азот имеет на один электрон больше, чем углерод, что несомненно важно для восстановительных реакций, таких как РВК; 3) существенное различие в электроотрицательности между азотом и углеродом приводит к локальному изменению распределения плотности заряда в материале. На основании квантово-механических

расчётов было установлено, что замещающий атом азота обладает отрицательным зарядом, который компенсируется соседними атомами углерода [163]. Образующиеся при этом полярные центры являются активными центрами восстановления кислорода, так как изменяют поверхностные свойства допированных МГС, в частности, улучшают адсорбционную способность ключевых интермедиатов РВК. Фактически, азот является самым распространенным, наиболее изученным и высокоэффективным допантом sp^2 -углерода, а по сравнению с другими допирующими p -элементами, такими как S[164], P[165], B[166], углеродные наноструктуры, содержащие азот, обладают лучшими характеристиками РВК. Более того, в случае одновременного допирования несколькими p -элементами (со-допирование), азот зачастую является необходимым допантом для улучшения каталитической активности.

Ключевым аспектом введения азота в углерод является контроль конфигурации азота, который может присутствовать в различных формах (рис. 10): графитовый (четвертичный), пиррольный, пиридиновый, окисленный и sp -гибридизованный [167].

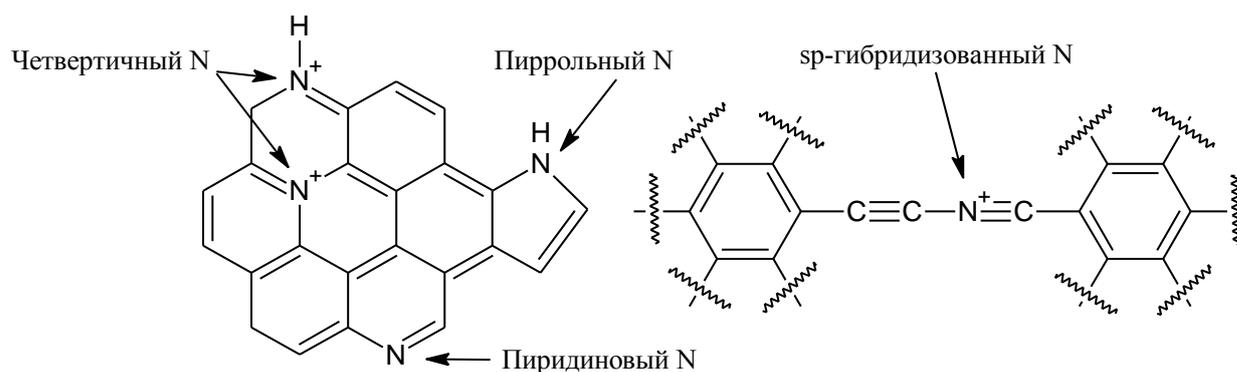


Рис. 10. Типы встраивания атомов азота в графеновую структуру.

Так как в результате допирования углерода, азот обычно присутствует в нескольких конфигурациях, отдельный вклад каждого типа конфигурации азота в каталитическую активность оценить достаточно трудно. Так, в работе [168] показано, что пиридиновые атомы азота способствуют смещению потенциала полуволны РВК в положительную сторону, а графитовые – увеличению тока РВК. Однако в [169] показано, что в некоторых случаях наиболее весомый вклад в итоговую активность катализатора вносят пиррольные атомы азота, а в работе [170] путем сопоставления каталитических характеристик РВК с химическим составом выявлен порядок каталитической активности различных конфигураций азота: пиридиновый > пиррольный > графитовый > окисленный. В литературе имеется немало обзоров, посвященных данной проблеме, см. напр. [168, 171]. И даже есть публикации, посвященные созданию модельных катализаторов с преобладанием одного типа конфигурации азота для изучения его влияния на

электрохимические характеристики, см. напр. [172, 173]. Однако и это не дает точного ответа на вопрос о конкретном влиянии того или иного типа конфигурации азота на каталитическую активность в РВК и поэтому остается дискуссионной темой на сегодняшний день. Еще одним немаловажным моментом является область допирования графеновых наноструктур. Известно, что на краевых участках МГС оборванные связи намного более реакционноспособны, чем ковалентные связи в базальных плоскостях, ввиду чего может возникать синергетический эффект между такими активными центрами и допированными атомами азота, ведущий к высокой каталитической активности таких материалов [174, 175]. Таким образом, краевое допирование более эффективно, чем базальное, однако на сегодняшний день трудно представить технологию точечного строго контролируемого краевого допирования, которое скорее зависит и от исходных реагентов, и от метода получения допированных МГС, и поэтому это также остается областью для дальнейших исследований.

В таблице 1 приведены детальные характеристики катализаторов на основе допированных *p*-элементами графеновых структур, обозначаемые как X/Gr, где X – *p*-элемент. Сопоставление каталитической активности разных материалов не всегда возможно из-за отсутствия в ряде работ сведений о количестве нанесенного катализатора. В таблице 1 приведены данные для катализаторов, загрузка которых на СУ диск составляла 300 ± 200 мкг/см².

В большинстве случаев допирование является отдельной стадией. Практически во всех случаях на первой стадии осуществляют синтез ОГ по методу Хаммерса. На второй стадии полученный ОГ подвергают термической обработке в среде азотсодержащего компонента, либо восстанавливают азотсодержащими (напр. гидразин, аммиак, меламин и др.) веществами, либо проводят азотно-плазменное воздействие в газовой фазе. Однако несмотря на кажущуюся простоту, такие методы требуют жестких и строго контролируемых условий, среди которых можно выделить высокую температуру, использование взрывоопасных и токсичных веществ. С этой точки зрения привлекательным способом для получения допированных МГС является метод электрохимического расщепления графита и его производных, так как он позволяет совмещать в одной стадии и электрохимический синтез МГС, и их допирование, при этом не требует вышеперечисленных жестких условий. Однако работ, посвященных данному направлению, и оценке электрокаталитической активности катализаторов в РВК, в настоящее время оказывается мало (Табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные данные для катализаторов на основе допированных *p*-элементами графеновых структур, приведенные в литературе. Электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода измеряли в насыщенном O₂ растворе 0.1 М КОН. Данные таблицы отсортированы по типу допирующих атомов и разности величин потенциала полувольты восстановления кислорода с коммерческим Pt/C-катализатором (по возрастанию). Обозначения в таблице: $E_{1/2}$ – потенциал полувольты восстановления кислорода при скорости вращения дискового электрода 1600 об/мин.; n – общее число переносимых при восстановлении кислорода электронов в интервале потенциалов (–0.4 ; –0.1 В), ? – соответствующие сведения отсутствуют в цитируемой работе, * – переведено из шкалы обратимого водородного электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(RHE)} - 0.198V - 0.059 \cdot pH$, ** – переведено из шкалы насыщенного каломельного электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(SCE)} + 0.044V$, *** – переведено из шкалы ртутьоксидного электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(Hg/HgO)} - 0.099V$, **** – переведено из шкалы хлоридсеребряного (3М КСl) электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(Ag/AgCl(3M KCl))} + 0.012V$.

№	Название	Метод получения (исходные реагенты)	Загрузка катализатора (мкг/см ²)	$E_{1/2}$ (В отн. Ag/AgCl)	n	Ссылка
1	N/Gr	Пиролиз (сахароза, мочеви́на)	283	–0.15	3.8	[176]
2	N/Gr	Пиролиз (азотсодержащая смола)	200	–0.17	3.9	[177]
3	N/Gr	Отжиг (ОГ, дофамин)	100	–0.19**	3.9	[178]
4	N/Gr	CVD (ОГ, пиррол)	200	–0.22	3.8	[179]
5	N/Gr	Гидротермальный синтез (ОГ, NH ₃ ·H ₂ O)	100	–0.22*	2.7	[159]
6	N/Gr	Электрохимическое расщепление (графит, Na ₂ SO ₄ , меламин, CH ₂ O)	200	–0.24*	3.8	[180]
7	N/Gr	Пиролиз (ОГ, пиррол)	141	–0.25	3.8–3.9	[181]
8	N/Gr	Пиролиз (ОГ, анилин)	141	–0.25	3.8–3.9	[182]
9	N/Gr	Пиролиз (ОГ, Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂)	140	–0.26	3.8–3.9	[183]
10	N/Gr	Отжиг (ОГ, NH ₃ , анилин, пиррол)	500	–0.26	2.8	[168]
11	N/Gr	Электрохимическое расщепление (графит, NH ₄ NO ₃)	240	–0.27****	3.4–3.7	[184]
12	N/Gr	Пиролиз (глюкоза, мочеви́на, меламин)	200	–0.30	3.7	[185]
13	N/Gr	Электрохимическое расщепление (графит, (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₃ ·H ₂ O)	100	–0.30	3.6–3.9	[186]
14	N/Gr	Отжиг (ОГ, пиррол)	?	–0.37	3.7	[187]
15	N/Gr	Электрохимическое расщепление (графит, C ₂ H ₅ NH ₃ NO ₃)	200	–0.40	3.7–3.9	[188]
16	N/Gr	Электрохимическое расщепление (графит, меламин)	128	–0.42*	3.9	[189]
17	N/Gr	Пиролиз (диэтаноламин, N ₂)	500	?	2.6	[190]
18	B,N/Gr	Гидротермальный синтез + Пиролиз (ОГ, мочеви́на, хитозан, H ₃ BO ₃)	212	–0.17**	3.9	[191]
19	B,N/Gr	Гидротермальный синтез (ОГ, BH ₃ ·NH ₃)	400	–0.17*	3.4	[175]
20	B,N/Gr	Отжиг (ОГ, NH ₃ , анилин, пиррол, H ₃ BO ₃)	500	–0.19	3.4	[168]
21	B,N/Gr	CVD + Электрохимическое допирование (C ₂ H ₅ OH, (C ₄ H ₉) ₄ NClO ₄ ,	150	–0.20	3.8	[192]

		CH ₃ CN, NaBF ₄)				
22	B,N/Gr	Гидротермальный синтез + Отжиг (графит, H ₃ BO ₃ , NH ₃)	82	-0.21	3.9	[193]
23	B,N/Gr	Отжиг (ОГ, NH ₃ , H ₃ BO ₃)	283	-0.25	3.8	[194]
24	B,N/Gr	CVD (меламин, H ₃ BO ₃)	?	-0.27**	3.4–3.8	[195]
25	S,N/Gr	CVD (пиримидин, тиофен)	306	-0.20	3.7	[196]
26	S,N/Gr	Пиролиз (ОГ, 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиол)	425	-0.23**	3.6	[197]
27	S,N/Gr	Электрохимическое расщепление (графит, (NH ₄) ₂ SO ₄ , меламин)	128	-0.25*	~4	[189]
28	S,N/Gr	Пиролиз (ОГ, меламин, бензил дисульфид)	200	-0.27	3.3	[198]
29	S,N/Gr	Кипячение (ОГ, тиомочевина)	100	-0.30***	3.0	[199]
30	B/Gr	Отжиг (ОГ, B ₂ O ₃)	141	-0.35	3.5	[200]
31	B/Gr	Отжиг (ОГ, H ₃ BO ₃)	283	-0.35	3.1	[194]
32	S/Gr	CVD (тиофен)	306	-0.25	3.4	[196]
33	S/Gr	Сольвотермальный синтез (ОГ, тиофен)	?	-0.43***	2	[201]

Одной из первых работ, где использовали электрохимический подход для допирования МГС атомами азота, была [188]. Ионную жидкость нитрат этиламмония с добавкой 10 об. % воды использовали в качестве электролита при электрохимическом расщеплении ВОПГ или графита. Отличительной чертой этого электролита является то, что он содержит азот как в виде анионов, так и в виде катионов. Синтез проводили при постоянном +2.2 В, либо циклически изменяющемся от +1.5 до +3.5 В напряжении относительно Pt противозэлектрода. В результате при использовании постоянного напряжения были получены МГС толщиной 3–4 слоя, латеральными размерами 1–2 мкм и содержанием азота 2.4 ат. %. Авторы отмечают, что циклический режим подачи потенциала был предпочтителен для наименьшей концентрации воды. В этом случае образовывались МГС толщиной 3–5 слоя и содержанием азота 3 ат. %. Электродные материалы на основе синтезированных МГС проявляли хорошую стабильность при многократном циклировании потенциала. Хотя авторы и отмечают превосходную каталитическую активность в РВК и потенциальное применение таких материалов в ТЭ, с этим согласиться трудно, так как $E_{1/2}$ составляет около -0.4 В.

В работе [202] для допирования МГС азотом проводили катодное плазмозлектрохимическое расщепление графита в растворе NaOH с добавлением водного раствора аммиака путем подачи напряжения 100 В. Графитовый стержень использовался в качестве катода, а платиновая пластина – в качестве анода. В данной публикации был предложен механизм допирования. Высоту рабочего электрода варьировали таким образом, чтобы он лишь касался поверхности электролита. При такой конфигурации и при достижении напряжения 60 В на рабочем электроде происходила генерация электролизной плазмы, в результате чего образовывались радикальные частицы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$, которые впоследствии способствовали функционализации и расщеплению графита. Кроме того, образование плазменного разряда могло привести к получению различных радикалов (например, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{NH}_3$, $\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{NH}$) вблизи поверхности графитового катода, так как расщепление проводили в присутствии водного раствора аммиака. Таким образом, когда эти высокоактивные частицы и функционализированные МГС распылялись наружу из области плазмы в относительно низкотемпературную зону, они взаимодействовали друг с другом с образованием допированных азотом МГС. Допированные азотом МГС синтезировали также в [203] путем расщепления ВОПГ или графитовых стержней с применением анодного напряжения 10 В в 3М глицинате аммония. Такой состав электролита не случаен и по мнению авторов, расщепление сопровождается интеркаляцией анионов глицина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ в графитовые слои и

электрополимеризацией крупных продуктов электроокисления $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2^-$, с последующим допированием азотом МГС.

В работах [180, 184, 186, 189, 204] было также продемонстрировано допирование азотом МГС и заявлено, что данные материалы обладают высокой электрокаталитической активностью в РВК. В этих работах в качестве электролитов использовались растворы солей аммония (чаще всего сульфат аммония) с добавлением азотсодержащих веществ. Расщепляемым материалом служили: графитовые бумага, фольга и стержни, на которые подавались различные значения напряжения в интервале 2.2 – 15 В. Во всех работах число переносимых электронов в РВК на электродных материалах, изготовленных на основе полученных МГС, было близко к 4. Следует отметить, что практически одинаковая электрокаталитическая активность МГС наблюдалась при сильно отличающихся концентрациях допанта: 1.3 ат. % в [184] и 7.9 ат. % в [180], что вызывает некоторые вопросы. Однако их появляется еще больше при анализе данных работы [189]. Эта работа посвящена одновременному электрохимическому расщеплению и содопированию графита. Под содопированием понимается введение 2 и более *p*-элементов в sp^2 -матрицу углерода. В [189] были синтезированы образцы МГС, одновременно допированные серой и азотом, и для сравнения допированные только азотом или только серой. Синтез проводили в растворе смеси меламина и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. С одной стороны, меламин и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ способствовали эффективному расщеплению графита, а с другой – также являлись источниками азота и серы. Авторы отмечают, что синтезированные образцы демонстрируют длительную долговечность и отличную устойчивость к метанолу, которые сравнимы или превосходят таковые для коммерческого Pt/C-катализатора, а также высокую каталитическую активность в РВК, которая проявляется в доминирующем четырехэлектронном переносе электронов ($n = 3.89 - 3.98$). Не говоря о том, что заявленная точность этих данных намного превышает разумные пределы, эти величины находятся в прямом противоречии с результатами вольтамперметрических измерений, полученных на ВДЭ. Эти данные указывают на существенное (в несколько раз) различие предельных диффузионных токов восстановления кислорода на указанных электрокатализаторах.

Также важно отметить, что по мнению авторов многих экспериментальных и расчетных работ, помимо различных допантов, весомый вклад в высокую электрокаталитическую активность катализаторов вносят структурные дефекты МГС, а также различные по своей природе КФГ, находящиеся на их поверхности и являющиеся активными центрами катализа РВК [180, 189, 204-210]. Так, в [211, 212] методом функционала электронной плотности были произведены расчеты, которые подтверждают

сравнимую с платиной высокую электрокаталитическую активность линейных и краевых дефектов графеновых плоскостей по отношению к полному восстановлению кислорода. А в работе [213] сообщается и о вовсе преобладающей роли КФГ над допированными атомами азота в увеличении электрокаталитической активности в РВК, среди которых, по мнению авторов, наиболее активными являются карбонильные (хинонные) группы.

Таким образом, несмотря на большое количество публикаций по этой проблематике, в настоящее время отсутствует общепринятое понимание роли допирующих атомов и кислородсодержащих групп в возникновении каталитического эффекта на модифицированных наноформах углерода. Поэтому можно констатировать, что вопрос об эффективности допирования углеродных наноструктур с целью повышения их электрокаталитических свойств остаётся открытым.

2.5.2. Наноконпозиты МГС с оксидами переходных металлов

Что касается других подходов к созданию перспективных катализаторов РВК, то здесь стоит отметить синтез наноконпозитов на основе углеродных наноструктур, декорированных частицами оксидов металлов. В настоящее время наноструктурированные оксиды переходных металлов, наиболее исследуемыми из которых являются оксиды кобальта, марганца, железа и никеля, рассматриваются как ключевой компонент композитных электродных материалов для различных электрохимических приложений из-за их чрезвычайно высокой каталитической активности по отношению к ряду практически значимых реакций, химической и электрохимической стабильности и, не в последнюю очередь, низкой стоимости, см. напр. [214, 215].

Синтез таких электрокатализаторов, как правило, включает несколько технологически несвязанных последовательных стадий: получение углеродных наноструктур (чаще всего графеновых), синтез оксидов металлов, и нанесение этих частиц на поверхность углеродного носителя, см. напр. [159, 216]. Как было отмечено ранее, немодифицированные углеродные материалы, как правило, селективны в образовании гидропероксид-ионов при РВК. Можно предположить, что наноконпозиты графеновых структур с оксидами переходных металлов в числе прочего действуют как единая каталитическая система, в которой роль оксида заключается в катализе «довосстановления» до гидроксид-ионов гидропероксид-ионов, образующихся на углеродной поверхности [217].

Одной из первых работ, посвященных электрохимическому синтезу таких наноконпозитов, является [218]. Расщеплению подвергали ВОПГ электрод путем подачи

повторяющихся пакетов ступенчато нарастающего напряжения (0 В в течение 5 с, 0.7 В в течение 10 с и 10 В в течение 5 с) в течение 5 мин в растворах различных электролитов. Так, для получения нанокompозитов МГС – Fe₂O₃ и МГС – V₂O₅ использовали 0.8 М Na₂SO₄ с добавкой 0.2 М FeSO₄ и VOSO₄, соответственно. Таким образом были получены МГС, декорированные равномерно распределёнными поликристаллическими наночастицами. В первом случае это частицы Fe₂O₃ с размерами 30–40 нм, во втором – наноленты V₂O₅ длиной 1–2 мкм и шириной ~20 нм. МГС, декорированным наночастицами Fe₂O₃, посвящена работа [219]. Электрохимическое расщепление осуществляли в растворе 0.1 М FeSO₄ + 0.9 М Na₂SO₄ при подаче ступенчатого напряжения: 0 В в течение 10 с, 10 В в течение 10 с. В результате синтеза были получены трехслойные МГС, декорированные Fe₂O₃, размер которых находился в диапазоне 20–50 нм, а их массовое содержание составило 29 масс. % по результатам ТГА. И хотя электрокаталитическая активность в РВК в щелочной среде синтезированного нанокompозита не исследовалась в данной работе, авторы утверждают, что катализаторы, содержащие оксиды железа, могут легко адсорбировать O₂ на своей поверхности, образуя связь между Fe и O и тем самым ослабляя связь внутри молекулы O₂, что приводит к более низкой энергии активации O₂ и, как следствие, к высокой активности такого катализатора в РВК [219].

Электрохимический синтез МГС, декорированных оксидами марганца, в частности MnO₂, описан в [220], где использовали прессованные хлопья графита в качестве анода и 3D пену Ni в качестве катода, электролит – KMnO₄ + Na₂SO₄. Электрохимический синтез проводили путем приложения анодного напряжения 10 В в течение 30 мин, в результате чего происходило одновременное расщепление графитового электрода и восстановление анионов MnO₄⁻ до MnO₂, которые совместно осаждались на 3D Ni противэлектроре (рис. 11). Авторы отмечают, что частицы MnO₂ состоят из плотных нанолитов с толщиной около 10 нм. В работе [221] авторы обнаружили интересную особенность совместного использования различных солей переходных металлов в качестве электролитов. Так, некоторые ионы переходных металлов (Co²⁺ или Fe³⁺) предотвращают поверхностное окисление графена, в то время как другие (Ru³⁺ или Mn²⁺) декорируют поверхность соответствующими оксидами. В растворе сульфата натрия, содержащем добавки Mn(NO₃)₂ и RuCl₃, авторы наблюдали образование МГС, декорированных гибридной структурой Mn₃O₄-RuO₂.

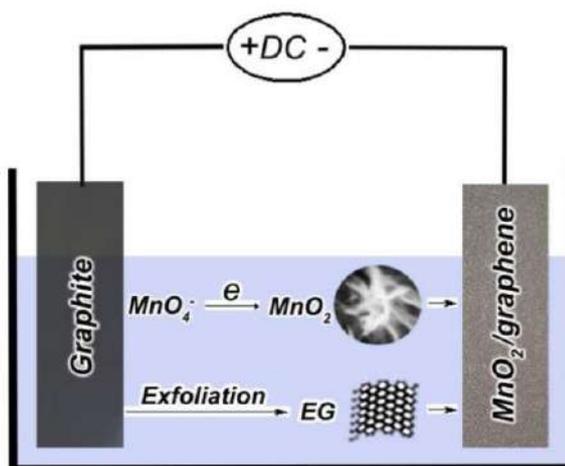


Рис. 11. Схема электрохимического расщепления графита, предложенная в [220].
Copyright 2020 ESG.

В то же время к настоящему моменту надёжно установлено, что одним из наиболее перспективных направлений разработки электрокатализаторов РВК для ТЭ и химических источников тока, сравнимых по своей эффективности с Pt и её сплавами, является создание композитных электродных материалов на основе углеродных наноструктур, декорированных оксидами переходных металлов со структурой шпинели [222]. Из-за разнообразного состава, валентных состояний и электронных конфигураций, сложные оксиды со структурой шпинели обладают рядом уникальных магнитных, оптических, электрических, каталитических и др. характеристик, которые открывают широкий спектр областей их применения: информационные технологии (хранение данных), биотехнологии (магнитное зондирование), электронная промышленность, лазерные устройства, области накопления энергии, такие как суперконденсаторы и металл-ионные аккумуляторы, в качестве катализаторов различных реакций и многие другие [223].

Типичные шпинели имеют общую формулу AB_2X_4 (где $A = Co, Mn, Cu, Li, Ni$ и т. д.; $B = Mn, Fe, Co, Al, Cr$ и т. д.; $X = O, S, Se$ и т. д.). В шпинелях катионы A и B распределяются в различных соотношениях в тетраэдрических и октаэдрических пустотах. В зависимости от распределения катионов шпинели разделяют на три типа: нормальные, обращенные и сложные. Чтобы различать эти шпинели, используют формулу $A_{1-\lambda}B_\lambda(A_\lambda B_{2-\lambda})X_4$. Ионы перед скобками расположены в тетраэдрических пустотах, а ионы в скобках – в октаэдрических. При $\lambda = 0$ шпинель считается нормальной, при $\lambda = 1$ – обращенной, при $0 < \lambda < 1$ – сложной. В нормальной шпинели металл A занимает центры тетраэдрически координированных позиций, металл B – центры октаэдрически координированных позиций, а анион (например, O^{2-}) находится в вершинах многогранника. Тетраэдрические пустоты меньше, чем октаэдрические, поэтому катионы с меньшим радиусом предпочитают занимать позиции A , тогда как более крупные

катионы предпочитают занимать позиции В. Обращенные шпинели можно описать как $B(AB)X_4$. То есть в обращенной шпинели половина катионов В занимает центры тетраэдрических позиций, тогда как катионы А и оставшаяся половина катионов В занимают октаэдрические позиции. Сложные шпинели определяются как промежуточные соединения между нормальной и обращенной шпинелями. На распределение катионов в шпинелях влияют такие факторы, как радиус катиона и кулоновские взаимодействия между катионами, а также учитывается теория кристаллического поля энергии предпочтения октаэдрического положения катионов [223]. Так, например, согласно этой теории, ионы Mn^{3+} предпочитают занимать октаэдрические пустоты, в то время как ионы Mn^{2+} имеют тенденцию занимать тетраэдрические пустоты. В результате Mn_3O_4 определяется как нормальная шпинель с формулой $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$. Напротив, обращенная шпинель Fe_3O_4 может быть выражена как $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, поскольку ионы Fe^{2+} предпочитают занимать октаэдрические пустоты. В формуле AB_2X_4 анион X обычно принимает степень окисления -2 . Для поддержания валентного равновесия катион А может находиться в степени окисления $+2$ или $+4$, а соответствующий катион В может находиться в степени окисления $+3$ или $+2$. Это можно показать, как: $A^{2+}B^{3+}_2X_4^{2-}$ и $A^{4+}B^{2+}_2X_4^{2-}$.

Co_3O_4 , Mn_3O_4 , а также смешанные шпинели на основе оксидов Со и Мп являются наиболее распространенными из сложных оксидов с точки зрения применения в качестве катализаторов РВК, поскольку оксиды кобальта и марганца обладают высокой каталитической активностью, низкой стоимостью, нетоксичностью, стабильностью и большими природными запасами [224-226]. Следует отметить, что по сравнению с простыми шпинелями в смешанных шпинелях может возникать синергетический эффект между различными катионами с точки зрения повышения каталитической активности в РВК. Распределение катионов по различным координационным позициям, а также соотношение ионов A^{n+} и B^{m+} сильно зависит от условий синтеза и определяет морфологию поверхности электрода и каталитическую активность в РВК [223]. Помимо этого, на активность электродов на основе таких систем влияет и наличие дефектов в структуре шпинели, а также фазовый состав шпинелей. Существуют различные фазы одного и того же состава шпинели (например, кубическая и тетрагональная). Различные фазы приводят к тому, что разные активные плоскости решетки доступны для молекул O_2 . Каталитическая активность – это прежде всего поверхностное явление. Материалы с одинаковым химическим составом, но с разными открытыми гранями демонстрируют совершенно разные характеристики из-за разного расположения атомов и электронной структуры. Эффективное взаимодействие различных плоскостей может повышать

каталитическую активность. Наноструктурированные шпинельные катализаторы хотя и обладают высокой каталитической активностью в РВК, морфология катализаторов после длительных процессов циклирования претерпевает существенные изменения, в связи с чем наступает и относительно быстрая деградация каталитических характеристик таких материалов. Во избежание этого и из-за низкой электронной проводимости, шпинели наносят на проводящие материалы, такие как графен, МГС, УНТ, проводящие полимеры и др. Подходящие субстраты повышают электронную проводимость, а также увеличивают количество активных центров. Между тем образование связей металл-С повышает стабильность катализатора [227].

В таблице 2 суммированы данные по композитным катализаторам РВК на основе графеновых структур с оксидами переходных металлов. И хотя загрузка катализаторов в литературе в некоторых случаях отличается на порядок и более, а где-то и вовсе не указывается, в таблице 2 приведены данные для катализаторов, загрузка которых на СУ диск составляет около 400 мкг/см².

Как видно из таблицы 2, подобные нанокомпозиты обладают высокой электрокаталитической активностью в РВК. Существует множество различных способов их получения, однако практически все включают несколько кардинально различающихся технологических стадий. Как правило, на первом этапе получают наночастицы сложных оксидов, синтез которых обычно включает измельчение смеси нитратов, ацетатов или карбонатов с последующим высокотемпературным прокаливанием в течение продолжительных периодов времени, хотя на сегодняшний день известно много других вариантов путей их получения, см. напр. [223]. На втором этапе полученные наночастицы шпинели объединяют с проводящим материалом и наиболее распространенными способами для этого являются термическая обработка в среде подходящего органического или неорганического растворителя, где применяются так называемые сольвотермальные и гидротермальные методы синтеза. Если в случае углеродного субстрата используют графен, то его предварительно получают путем восстановления ОГ, который в свою очередь получают по методу Хаммерса. Все это говорит о том, что на сегодняшний день нет простого одностадийного синтеза таких нанокомпозитов. Рациональный подход к синтезу нанокомпозитов с контролированием их структуры, состава, морфологии, дефектов, фазового состояния и др. остается нерешенной задачей. В связи с этим, использование электрохимического подхода для этой цели может стать прорывом в области получения высокоэффективных, стабильных, и не в последнюю очередь, обладающих низкой стоимостью электродных материалов ТЭ.

Таблица 2. Экспериментальные данные для композитных катализаторов на основе графеновых структур с оксидами переходных металлов, приведенные в литературе. Электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода измеряли в насыщенном O₂ растворе 0.1 М КОН. Данные таблицы отсортированы по типу оксидных частиц и разности величин потенциала полуволны восстановления кислорода с коммерческим Pt/C-катализатором (по возрастанию). Обозначения в таблице: $E_{1/2}$ – потенциал полуволны восстановления кислорода при скорости вращения дискового электрода 1600 об/мин.; n – общее число переносимых при восстановлении кислорода электронов в интервале потенциалов (–0.4 ; –0.1 В), ? – соответствующие сведения отсутствуют в цитируемой работе, * – переведено из шкалы обратимого водородного электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(RHE)} - 0.198В - 0.059 \cdot pH$, ** – переведено из шкалы насыщенного каломельного электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(SCE)} + 0.044В$, *** – переведено из шкалы ртутьоксидного электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(Hg/HgO)} - 0.099В$, **** – переведено из шкалы хлоридсеребряного (3М КCl) электрода по формуле $E_{(Ag/AgCl)} = E_{(Ag/AgCl(3M KCl))} + 0.012В$.

№	Название	Метод получения (исходные реагенты)	Загрузка катализатора (мкг/см ²)	$E_{1/2}$ (В отн. Ag/AgCl)	n	Ссылка
1	FeCo ₂ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, NH ₃ ·H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ , FeCl ₃)	600	–0.10*	3.9	[228]
2	NiCo ₂ O ₄ /Gr	CVD + Отжиг (Графеновая пена, Ni(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂)	400	–0.11*	~4	[229]
3	MnCo ₂ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, NH ₄ OH, Co(OAc) ₂ , Mn(OAc) ₂)	100	–0.12*	~4	[222]
4	CoFe ₂ O ₄ /NGr	Сольвотермальный синтез (ОГ, мочевины, Co(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃)	283	–0.15****	3.6–3.8	[160]
5	CoMn ₂ O ₄ /NPGGr	Гидротермальный синтез (ОГ, мочевины, KH ₂ PO ₂ , MnO ₂ , CoCl ₂)	280	–0.16*	3.6–3.7	[230]
6	CuCo ₂ O ₄ /NGr	Сольвотермальный синтез (ОГ, NH ₃ ·H ₂ O, Co(OAc) ₂ , Cu(OAc) ₂)	300	–0.19*	3.8	[231]
7	CoFe ₂ O ₄ /NSGr	Гидротермальный синтез (ОГ, CH ₃ CSNH ₂ , Co(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃)	600	–0.24****	3.8–3.9	[232]
8	NiCo ₂ O ₄ /Gr	Кипячение + Отжиг (ОГ, этиленгликоль, Ni(OAc) ₂ , Co(OAc) ₂)	400	–0.27	3.8	[233]
9	NiCo ₂ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, NH ₄ OH, Co(OAc) ₂ , Ni(OAc) ₂)	180	–0.33**	~4	[234]
10	Co ₃ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, меламинавая смола, CoCl ₂)	353	–0.11**	3.8	[235]
11	Co ₃ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, NH ₄ OH, Co(OAc) ₂)	100	–0.14*	~4	[159]
12	Co ₃ O ₄ /Gr	СВЧ-плазменное расщепление (ОГ, Co(NO ₃) ₂)	180	–0.15*	~4	[236]
13	Co ₃ O ₄ /Gr	Гидротермальный синтез (ОГ, Co(OAc) ₂)	100	–0.18*	3.9	[159]
14	Co ₃ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, NH ₃ ·H ₂ O, Co(NO ₃) ₂)	150	–0.21*	3.8	[237]
15	Co ₃ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез (ОГ, меламин, Co(OAc) ₂)	400	–0.21***	3.7	[238]
16	Co ₃ O ₄ /NGr	Сольвотермальный синтез (ОГ, NH ₃ ·H ₂ O, Co(OAc) ₂)	300	–0.22**	3.9	[231]
17	Co ₃ O ₄ /Gr	Гидротермальный синтез (ОГ, CoCl ₂)	700	–0.28***	3.8	[239]
18	Co ₃ O ₄ –Mn ₃ O ₄ /GO	Гидротермальный синтез (ОГ, Co(OAc) ₂ , KMnO ₄)	400	–0.18**	3.9	[240]
19	Mn ₃ O ₄ /NGr	Гидротермальный синтез + Электрохимическое осаждение (ОГ, NH ₄ OH, N ₂ H ₄ , Mn(OAc) ₂)	450	–0.20	3.7	[155]
20	Mn ₃ O ₄ /NGr	Кипячение (ОГ, KMnO ₄ , N ₂ H ₄)	100	–0.26**	3.8	[241]
21	Mn ₃ O ₄ /NGr	Сольвотермальный синтез (ОГ, NH ₄ OH, Mn(OAc) ₂)	200	–0.25****	3.8	[242]
22	Mn ₃ O ₄ /NGr	Сольвотермальный синтез (ОГ, NH ₄ OH, Mn(OAc) ₂)	100	–0.27****	3.8	[243]

2.6. Заключение

Тематика, связанная с разработкой материалов для химических источников тока, в частности, топливных элементов, является одной из самых обсуждаемых и разрабатываемых в настоящее время.

Поиск и создание новых и усовершенствование имеющихся катализаторов катодной реакции восстановления кислорода является одним из основных трендов исследований по данной проблематике. Оксидные катализаторы восстановления кислорода на основе *3d*-металлов обладают высокой активностью, но низкой электропроводностью, что требует применения проводящих добавок. В качестве добавок наиболее целесообразно применять углеродные материалы. Наилучшим сочетанием каталитической активности и электрохимической стабильности характеризуются композиты на основе графеновых структур. Поэтому наиболее перспективным направлением для решения существующей проблемы является создание электродных материалов на основе графеновых наноструктур с оксидами переходных металлов.

С типом и составом катализаторов на сегодняшний день дела обстоят куда лучше (известны катализаторы, обладающие аналогичной активностью с коммерчески доступным катализатором), чем с методами их получения. В настоящее время предложено очень много способов создания таких материалов, однако ни один из них не удовлетворяет всем необходимым для их внедрения параметрам, таким как высокая каталитическая активность катализатора, низкая стоимость и простота изготовления, экологическая приемлемость и практически значимый эксплуатационный ресурс. На основании литературных данных, накопленного опыта и имеющихся к настоящему времени результатов мы полагаем, что разрабатываемый метод плазмоэлектрохимического расщепления графита удовлетворяет перечисленным условиям за счет широких возможностей регулирования характеристик получаемых нанокompозитов, что вселяет надежду на то, что этот подход позволит в перспективе решить проблему крупномасштабного производства требуемых электродных материалов.

По мнению автора, исследования фундаментального характера в этом направлении являются необходимым условием для успешной разработки принципиально новых одностадийных способов получения эффективных платиновых катализаторов для катодов ТЭ на основе углеродных наноструктур. Задачей настоящей работы является исследование плазмоэлектрохимического расщепления графита с целью получения высокоэффективных катализаторов РВК, сравнимых по кинетическим характеристикам с коммерчески доступными платиносодержащими катализаторами, однако превосходящие последние по параметрам стабильности и долговечности.

3. Экспериментальная часть

3.1. Расщепление графита при монополярной схеме подачи потенциала

Эксперименты по расщеплению графита импульсами высокого напряжения проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке в водных растворах различных электролитов. В качестве электродов использовали стержни промышленного графита ГР-280 как одинаковых, так и различных размеров. При использовании электродов с существенно различающейся площадью поверхности, контактирующей с раствором, образование электролизной плазмы происходит при достижении высокой плотности тока ($> 20 \text{ A/cm}^2$) на электроде меньшего размера. В зависимости от полярности импульсов напряжения происходило образование либо катодной ($U = 150 \text{ В}$ или 180 В), либо анодной ($U = 300 \text{ В}$) электролизной плазмы. При подаче амбиполярного напряжения на графитовые электроды возникала чередующаяся анодно-катодная плазма с частотой повторения 4 Гц.

Для осуществления расщепления графита была разработана оригинальная установка в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН, блок-схема которой приведена на рис. 12.

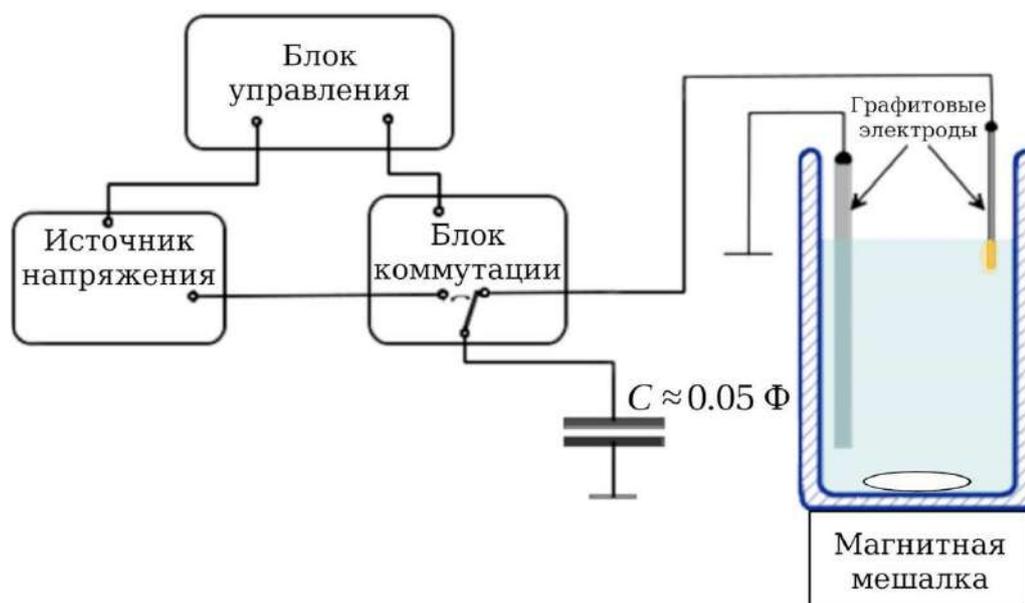


Рис. 12. Блок-схема установки.

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 $\sim 10 \text{ мс}$ и малым временем нарастания $\sim 0.5 \text{ мкс}$. Для реализации указанной скорости нарастания E на электродах, погружённых в раствор

электролита, с характерной величиной низкочастотной электрохимической ёмкости $C_E \sim 0.3\text{--}0.5$ мкФ требуются токи заряжения на уровне 50–100 А. Наиболее простым схемным решением, обеспечивающим такие характеристики, является разряд конденсатора ёмкостью $C \gg C_E$ на графитовые электроды. Батарея низкоиндуктивных конденсаторов общей ёмкостью $C \sim 0.05$ Ф заряжается от источника постоянного напряжения до заданной величины U в пределах ± 300 В. Коммутация напряжения между конденсаторами и электрохимической ячейкой осуществляется электронными ключами, выполненными на IGBT транзисторах IRGPS46160D и управляемыми компьютером посредством драйвера IR2112. Амплитуда импульсов, длительность и скважность регулируется в широкой области значений с помощью специально разработанного программного обеспечения.

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 неравноступности 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 графитовых электродов и ток распределяется крайне неравномерно по толщине электрода. 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 отщеплению МГС.

3.2. Расщепление графита при биполярной схеме подачи потенциала

Плазмоэлектрохимический синтез МГС и нанокмозитов МГС с оксидами переходных металлов при биполярной схеме подачи потенциала проводили на установке, схема которой приведена на рис. 13. Эта установка включала две отдельные термостатируемые ячейки, в которых находятся водные растворы электролитов, фидерные электроды (ФЭ), биполярные электроды (БЭ), а также источник высокого напряжения, подключенный к компьютеру. Биполярный электрод представлял собой два графитовых стержня, изготовленные из промышленного графита ГР-280, длиной 8 см и сечением 2x2 мм, соединенные между собой медной шиной и находящиеся в двух отдельных ячейках. В качестве фидерных электродов, которые были подключены к источнику питания, использовали графитовые пластины, изготовленные из промышленного графита ГР-280, длиной 10 см и сечением 7x7 мм, находящиеся также в отдельных ячейках. Рабочая

установка позволяет подавать на фидерные электроды заданную последовательность анодных и катодных импульсов высокого напряжения различной полярности длительностью 10 мс и скоростью нарастания 0.5 мкс. Изменение полярности напряжения проводилось с целью расщепления электродов и в анодном, и в катодном режиме. Частота повторения импульсов составляла 4 Гц. Существенное различие в площади поверхности фидерного и биполярного электродов приводит к тому, что на биполярном электроде значение плотности тока превышает 20 А/см^2 и, тем самым, синтез нанокomпозитов МГС осуществляется в режиме электролизной плазмы. При такой конфигурации происходила деструкция и фидерных, и биполярных электродов. Как и в случае монополярной схемы подачи потенциала наблюдалось взрывное испарение раствора, сопровождавшееся интенсивной световой и звуковой генерацией. Для предотвращения вскипания раствора, синтез проводили при охлаждении ячейки и перемешивании раствора. Более детальное описание основных физико-химических процессов, происходящих в результате образования электролизной плазмы, приведены в [115].

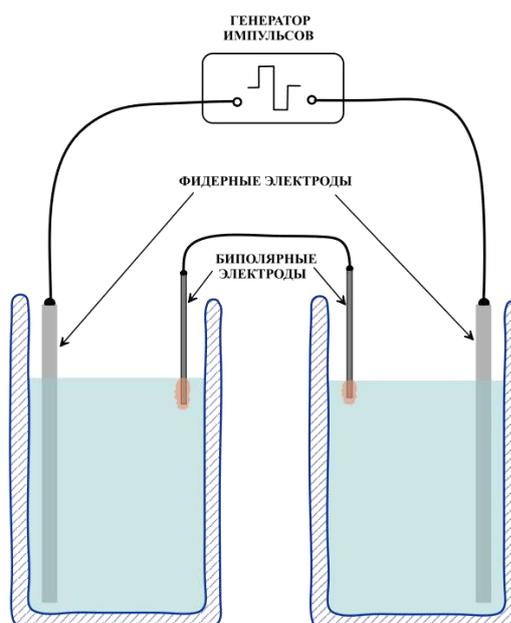


Рис. 13. Схема установки при биполярном способе подачи потенциала.

При всех использованных режимах электрохимического расщепления графита время электролиза варьировали от 2 до 18 часов, при этом непрозрачная суспензия МГС чёрного цвета образовывалась уже через несколько минут после начала синтеза. По окончании процесса для очистки суспензии от следов электролита применяли многократное центрифугирование и декантирование её осветлённой части с последующим разбавлением оставшегося осадка дважды перегнанной водой. На заключительном этапе полученную водную дисперсию подвергали ультразвуковому воздействию в течение 10–

20 минут, после чего получали устойчивую суспензию МГС или нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов с концентрацией ~ 2.0–15 мг/мл.

3.3. Физико-химические методы изучения материалов

Анализ состава и морфологии получаемых образцов проводили с помощью элементного анализа, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и КР-спектроскопии, лазерной интерферометрии, рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Под образцами понимается суспензия анализируемого материала, нанесенная на подложку для исследования тем или иным методом физико-химического анализа, или в случае метода ВДЭ нанесенная на СУ диск.

Образцы для исследования методом СЭМ и РФЭС готовили путем покапельного нанесения суспензии, предварительно обработанной в ультразвуковой ванне, на кремниевую подложку. Затем высушивали при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия).

РФЭ-спектры получали с помощью Specs PHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с использованием $Mg\ K\alpha$ излучения (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало $4 \cdot 10^{-8}$ Па. Исследованная площадь составляла 300–700 μm^2 , а информационная глубина – 1–2 нм. Разложение спектров проводили с использованием литературных данных для соответствующих оксидов и углеродных материалов. Анализ спектров высокого разрешения C 1s проводился в соответствии с [36, 244]. Линии спектров с энергиями 284.6 ± 0.2 эВ относят к sp^2 -гибридизации углерода, 285.7 ± 0.2 эВ – к sp^3 -гибридизации углерода или углероду с водородным окончанием (C–C/C–H); с энергиями 286.6 эВ – к гидроксильным или эпоксидным (C–OH/C–O–C) группам, с энергиями 287.7 эВ – к карбонильным группам (C=O), с энергиями 288.8 ± 0.2 эВ и 290.7 ± 0.3 эВ – к карбоксильным или карбонильным (O=C–OH/C=O) и сложноэфирным группам (O=C–O–C), соответственно.

Образцы для исследования методом ПЭМ готовили путем диспергирования порошка в небольшом количестве ацетона с последующим нанесением полученной суспензии на медную сетку, покрытую дырчатым углеродным слоем Formvar. Электронномикроскопические изображения высокого разрешения (HR-ТЕМ – High resolution scanning transmission electron microscopy), изображения темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM – High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy), спектры характеристического

рентгеновского излучения в сканирующем режиме (EDX-STEM – energy dispersive X-ray scanning transmission electron microscopy) и спектры характеристических потерь энергии электронами (EELS – electron energy loss spectroscopy) были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа Titan Themis Z, оснащенного корректором сферических aberrаций DCOR+ и системой из 4-х широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X. Ускоряющее напряжение источника составляло 200 кВ.

Спектры КР возбуждали Ar^+ -лазером ($\lambda = 514.5$ нм) и регистрировали с помощью спектрометра на базе тройного монохроматора T64000 (Horiba Jobin Yvon) с использованием объектива с $100\times$ линзой. Мощность лазерного излучения на образце была ~ 0.2 мВт, чтобы исключить влияние локального нагрева.

Спектры излучения при генерации анодной и катодной плазмы регистрировались с помощью спектрометра AvaSpec-ULS-2048XL-UA50-USB2.

РФА рентгенограммы были получены с использованием дифрактометра Aeris (Malvern PANalytical B.V.) с $\text{Cu K}\alpha$ излучением ($\lambda = 1.5406$ Å).

Термогравиметрический анализ проводили с помощью Perkin Elmer Pyris 1 (TA Instrument). Образец нагревали в насыщенной воздухом атмосфере от 25 до 800 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин.

3.4. Изучение реакции восстановления кислорода методом вращающегося дискового электрода

Электрокаталитическую активность исследуемых образцов в РВК оценивали методом ВДЭ. 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. Рабочим электродом служил диск диаметром 3 мм из Cu , запрессованный в тефлон, вспомогательным электродом была платиновая проволока, в качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод, относительно которого приведены все величины потенциалов (E). 7 мкл суспензии каталитического материала с добавлением незначительного количества (0.01 масс. %) полимера Nafion, выступающего в качестве связующего, наносили на поверхность рабочего электрода, предварительно отполированного на 1 мкм порошке Al_2O_3 , а затем высушивали при комнатной температуре в течение ~ 2 часов. Корректные сравнительные измерения каталитической активности проводили при одинаковой загрузке катализатора – m_c , которая определялась как масса нанесённого композита, отнесённая к площади

электрода. Для всех суспензий в качестве рабочей была выбрана концентрация композита 4 мг/мл. Таким образом величина m_c во всех измерениях была одинакова и составила 400 мкг/см². Измерения проводили в насыщенном O₂ 0.1 М растворе КОН со скоростью развёртки потенциала $v = 10$ мВ/с и частотах вращения электрода $\omega = 900\text{--}6400$ об/мин. Во всех случаях анализировались кривые, получаемые вычитанием из экспериментальных кривых фоновых, получаемых в том же, но продутом аргоном растворе и при аналогичных условиях измерения. Для оценки получаемых электрохимических характеристик в качестве реперных электродов были выбраны исходный СУ-электрод, а также СУ с нанесенным эталонным коммерческим E-ТЕК С1-40 (40% Pt/Vulcan XC-72) катализатором при его загрузке в 400 мкг/см², в дальнейшем обозначаемый как Pt/C.

Значения $\Delta E_{1/2}$ определяли как разность потенциалов полувольты РВК для исследуемого катализатора и коммерческого катализатора Pt/C, для которого $E_{1/2}$ составляет ~ -100 мВ. Общее число электронов n , участвующих в электродной реакции, определяли в ходе анализа вольтамперных зависимостей с использованием уравнения Коутецкого-Левича [245], которые включали в себя следующие массивы данных: а) катодные и анодные ветви ЦВА, полученные в насыщенном O₂ растворе 0.1 М КОН (данные по кинетике и механизму электровосстановления кислорода) и б) катодные и анодные ветви ЦВА, полученные в продутом Ar растворе 0.1 М КОН (фоновые кривые, характеризующие емкостные токи). Для определения общего числа электронов, участвующих в РВК, выполнялась следующая последовательность действий по обработке информации, получаемой из экспериментальных данных:

- 1) выделение катодной ветви ЦВА для массивов данных а и б;
- 2) усреднение и сглаживание выделенных участков кривых. При сглаживании массив данных приводился к равномерной сетке по потенциалу для того, чтобы стало возможным выполнение следующего шага;
- 3) вычитание емкостных фоновых токов: вычитание кривых б из а;
- 4) определение величин плотности тока при заданных значениях потенциала в интервале от -200 до -1300 мВ;
- 5) построение зависимостей обратной величины плотности тока $1/j$ от обратной величины квадратного корня из частоты вращения электрода $1/\omega^{1/2}$ – построение зависимостей в координатах Коутецкого-Левича и дальнейшая обработка данных по уравнению Коутецкого-Левича (12):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad (12)$$

$$j_k = nFkc^0, \quad (13)$$

$$j_d = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}c^0, \quad (14)$$

где j_k и j_d – плотности кинетического и предельного диффузионного тока, соответственно, $[j] = \text{мА/см}^2$; k – константа скорости РВК, $[k] = \text{см/с}$; ω – угловая скорость вращения электрода, $[\omega] = \text{рад/с}$; F – число Фарадея, $F = 96485 \text{ Кл/моль}$; D – коэффициент диффузии кислорода в растворе 0.1 М КОН, $D = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; ν – кинематическая вязкость раствора 0.1 М КОН, $\nu = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$; c^0 – объёмная концентрация растворённого кислорода, $c^0 = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в растворе 0.1 М КОН [246, 247].

С учетом (14) уравнение (12) можно представить следующим образом:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}c^0}, \quad (15)$$

или

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

$$\text{где } B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}c^0$$

б) по тангенсу угла наклона зависимости $1/j$ от $1/\omega^{1/2}$ при различных потенциалах E определяли значение коэффициента B и из него рассчитывали число электронов n .

7) построение зависимостей числа электронов n от потенциала.

В работе все численные значения n приведены в области малых перенапряжений. Следует отметить, что для определения числа электронов, участвующих в РВК, ранее в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН был разработан оригинальный компьютерный алгоритм для автоматизации обработки данных ВДЭ-измерений по уравнению Коутецкого-Левича. Автоматизация весьма трудоёмкого процесса ручной обработки массива данных, предоставляемых методом ВДЭ, позволила существенно увеличить достоверность и скорость получения конечных результатов.

Для построения j_k, E -зависимостей в координатах Тафеля, кинетический ток рассчитывали по следующей формуле:

$$j_k = \frac{j_d j}{j_d - j}, \quad (17)$$

4. Результаты и их обсуждение

На основании литературных данных и имеющихся к началу работы результатов был выбран следующий план действий. На первом этапе было изучено расщепление графитовых электродов в растворе Na_2SO_4 под воздействием импульсов высокого напряжения в различных режимах, в присутствии и в отсутствие электролизной плазмы. При этом были получены результаты, которые позволили определить достоинства и недостатки плазмоэлектрохимического режима синтеза. Далее были проведены сравнительные исследования анодного и катодного режимов расщепления, а также была предложена феноменологическая модель, описывающая одностадийное плазмоэлектрохимическое расщепление графита с образованием малослойных графеновых структур, функционализированных различными КФГ. При этом были получены результаты, которые позволили выявить наиболее оптимальный режим для дальнейших экспериментов. Далее были проведены исследования по созданию нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов. Изучались различные режимы расщепления графитовых электродов в электролитах с добавлением солей переходных металлов. На основании результатов электрохимических измерений были получены наиболее оптимальный состав электролита и условия синтеза нанокompозитов МГС. На заключительном этапе были проведены исследования по созданию нанокompозитов МГС, допированных атомами азота, с оксидами переходных металлов. При этом было установлено, что электродные материалы на основе синтезированных нанокompозитов проявляют активность, сравнимую с коммерчески доступным платиносодержащим катализатором, однако превосходящие последний по параметрам временной стабильности.

4.1. Синтез МГС в высоковольтном режиме

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 напряжений от 100 до 200 В с использованием графитовых электродов примерно одинакового размера (рис. 14а) на 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, однако при использовании охлаждения ячейки – вскипания раствора не происходило. 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 или катодной электролизной плазмы. На рис. 14б приведена фотография ячейки в момент генерации анодной электролизной плазмы.

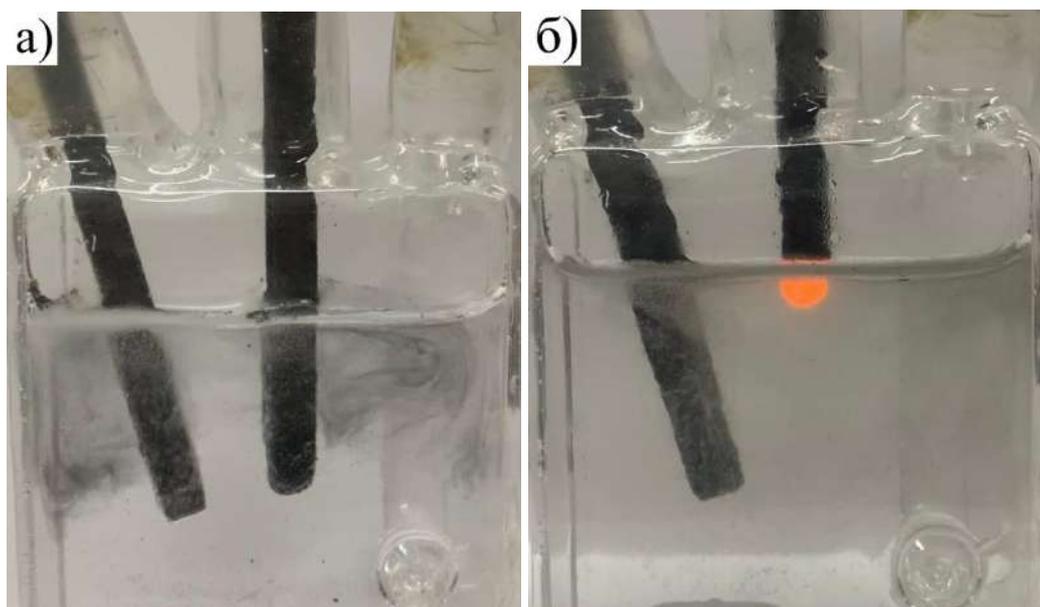


Рис. 14. Режимы расщепления графитовых электродов. Электролизный режим (а) и режим электролизной плазмы (б).

Таким образом можно выделить 4 режима высоковольтного расщепления: 1) электролизный режим импульсного вскипания, 2) электролизный режим в отсутствие вскипания (при охлаждении ячейки), 3) режим анодной электролизной плазмы, 4) режим катодной электролизной плазмы. Условия синтеза и элементный состав полученных образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК серии образцов. Режим «кипение» – электролизный режим импульсного вскипания, «охлаждение» – электролизный режим в отсутствие вскипания (при охлаждении ячейки), «анодная плазма» – режим анодной электролизной плазмы, «катодная плазма» – режим катодной электролизной плазмы.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %				$\Delta E_{1/2}$, мВ	<i>n</i>
			С	О	Н	S		
11	1 М Na ₂ SO ₄	кипение	90.5	2.8	6.3	0.4	170	2.2

12	1 M Na ₂ SO ₄	охлаждение	89.1	3.1	7.7	0.1	180	2.3
22	1 M Na ₂ SO ₄	анодная плазма	66.4	18.4	14.7	0.5	135	2.3
23	0.3 M Na ₂ SO ₄	катодная плазма	73.4	12.2	14.3	0.1	145	2.2

Было установлено, что морфология продуктов расщепления графита в существенной степени зависит от режима электрохимического синтеза. При использовании электролизного режима расщепления, 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 (рис. 15а). Другая ситуация наблюдается на рис. 15б, где показаны изображения частиц, полученных в режиме электролизной плазмы. Образец выглядит как совокупность слипшихся, тонких и гибких графеноподобных структур (со средними латеральными размерами от 0.1 до 2 мкм), частично агломерированных из более мелких составляющих при высушивании. Из анализа ПЭМ-изображений было установлено, что ГС, полученные в режиме электролизной плазмы, имеют толщину порядка 2–5 нм (рис. 16б). В отличие от этого, частицы ГС, полученные в электролизном режиме, оказываются значительно больше по толщине (рис. 16а). Принимая во внимание межплоскостное расстояние графита в 0.34 нм, синтезированные в режиме электролизной плазмы структуры, имеют толщину от 6 до 15 графеновых слоев, часть из которых могут быть собраны в пакеты, или, другими словами, агрегированы из более мелких частиц ГС. На основании установившихся представлений о номенклатуре графена [248], мы можем утверждать об образовании именно малослойных графеновых структур, в дальнейшем обозначаемых как МГС.

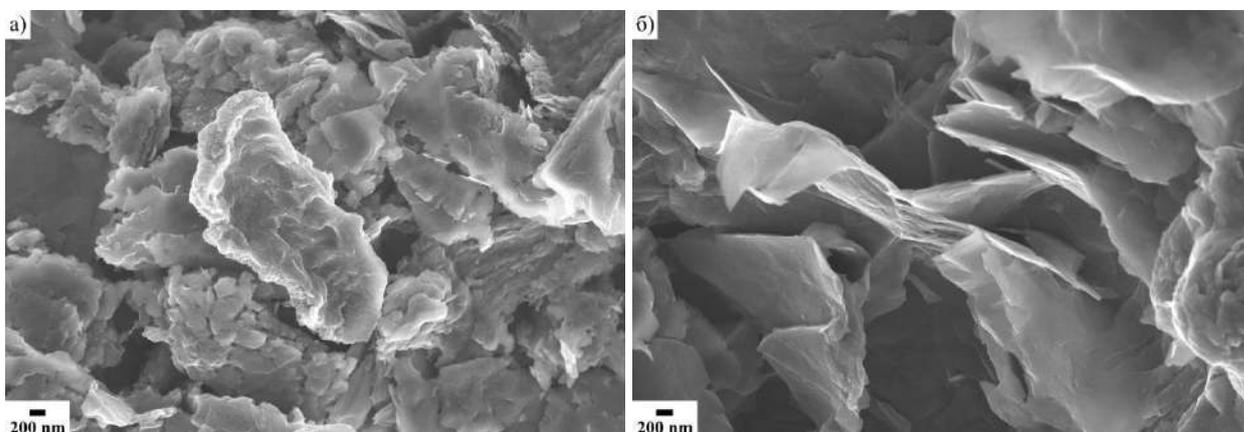


Рис. 15. СЭМ-изображения образцов №11 (а) и №22 (б).

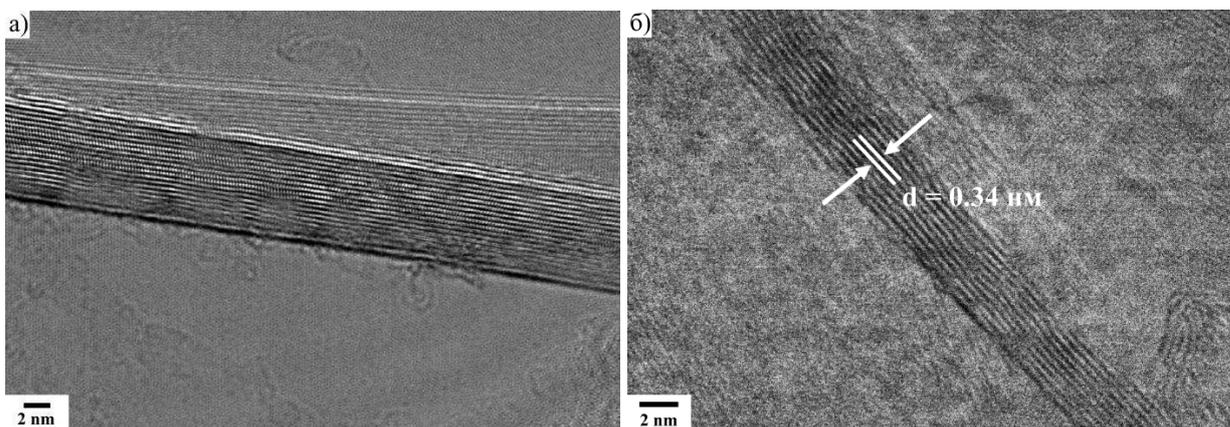
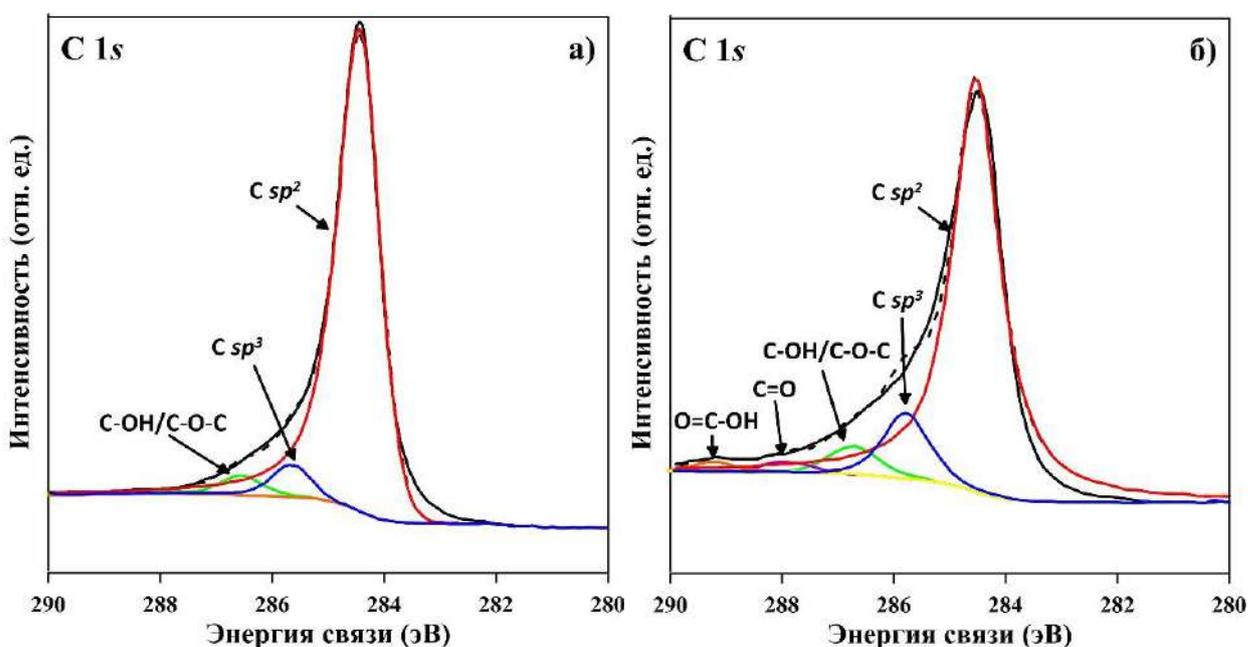


Рис. 16. ПЭМ-изображения образцов №11 (а) и №22 (б).

Результаты декомпозиции $C\ 1s$ РФЭ-спектров высокого разрешения суспензий ГС и МГС также указывают на существенную зависимость степени функционализации поверхности КФГ от режима синтеза. Основными линиями, присутствующими в РФЭ-спектрах всех образцов, являются линии, относящиеся к атомам углерода в состоянии sp^2 - и sp^3 -гибридизации [249]. Что касается КФГ, то на рис. 17 видны существенные различия в высокоэнергетической части спектров в зависимости от использованного варианта синтеза. Это отличие заключается в различной интенсивности пиков, соответствующих гидроксильным и эпоксидным группам ($C-OH/C-O-C$), карбонильным фрагментам ($C=O$) и карбоксильным группам ($COOH$) [244]. Концентрации идентифицированных КФГ наряду с общим содержанием C и O в поверхностном слое образцов для всех использованных вариантов электрохимического расщепления, полученные из анализа данных РФЭС, приведены в табл. 4.



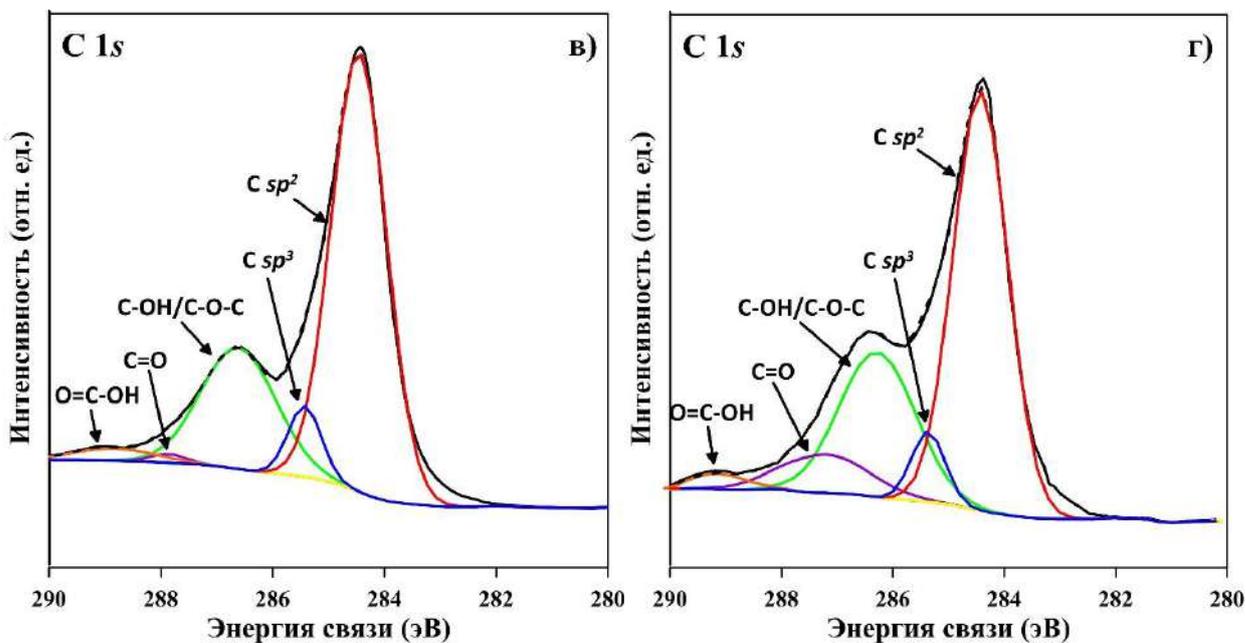


Рис. 17. C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения образцов №11 (а), №12 (б), №23 (в), №22 (г).

Таблица 4. Элементный состав и результаты разложения C 1s РФЭ-спектров высокого разрешения (ат. %) образцов, полученных различными вариантами расщепления графита.

Образец	C	O	C-OH/C-O-C	COOH	C=O
№11	90.6	8.7	8.7	–	–
№12	90.2	9.1	6.6	0.8	0.9
№22	67.5	26.0	15.0	1.9	7.2
№23	79.8	18.0	15.5	1.0	0.5

ИК-спектры порошков исходного графита и МГС, приведенные на рис. 18, также качественно подтверждают вывод об увеличении количества кислородсодержащих групп при расщеплении графита с использованием катодной и анодной плазмы по сравнению с электролизным режимом синтеза. Для спектров 4 и 5 интенсивные полосы поглощения наблюдаются при $\sim 3430 \text{ см}^{-1}$, что можно отнести к колебаниям связей O–H в гидроксильных и карбоксильных группах, при 1720 см^{-1} , что соответствует колебаниям связи C=O, а также при 1200 см^{-1} , что соответствует колебаниям связи C–O в эпоксидных группах [250]. Кроме этого, образцы МГС содержат –CH и –CH₂-фрагменты, поскольку имеются полосы поглощения колебания связей C–H при 2930 и 2852 см^{-1} , соответственно [93, 251]. Для графита и образцов, полученных в электролизном режиме, характерны фактически те же полосы поглощения, однако они выражены существенно слабее.

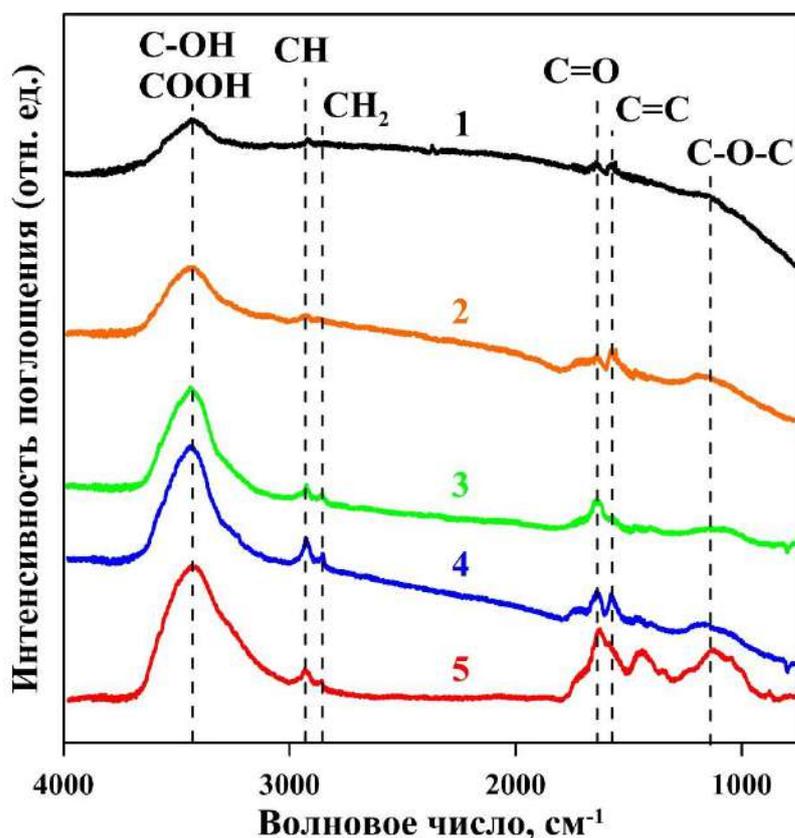


Рис. 18. ИК-спектры исходного графита (1) и образцов №11 (2), №12 (3), №23 (4), №22 (5).

4.1.1. Специфика расщепления графита при воздействии электролизной плазмы

При использовании существенно отличающихся по размерам электродов образование электролизной плазмы происходит при достижении высокой плотности тока ($> 20 \text{ A/cm}^2$) на электроде меньшего размера. В зависимости от полярности импульсов напряжения добивались образования либо катодной ($U = 150 \text{ В}$), либо анодной ($U = 300 \text{ В}$) электролизной плазмы. Различие в концентрации электролитов обусловлено тем, что для катодных импульсов электропроводность электролита с концентрацией 0.3 М достаточна для создания необходимой плотности тока на электроде. Для анодных импульсов световая генерация наблюдается при несколько большей плотности тока, для достижения которой при одинаковых амплитудах напряжения и геометрии ячейки использовался $1.0 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. Также необходимо отметить, что в случае использования катодных импульсов высокого напряжения, расщеплению подвергались оба электрода, о чем свидетельствует убыль их масс, а при использовании анодных импульсов высокого напряжения – убыль массы наблюдалась только для электрода меньшего сечения, в то время как масса электрода большего сечения не изменялась за время синтеза. Для доказательства того факта, что синтезируемые ГС являются именно малослойными, был проведен их анализ с привлечением атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве примера на рис. 19

изображён профиль высот вдоль частиц образца №23. Из рисунка видно, что толщина отдельных чешуек МГС варьируется в диапазоне 2–5 нм, что подтверждает ранее приведенные результаты ПЭМ. Аналогичные данные были получены и для образца №22. Также было проведено исследование распределения частиц МГС по размерам, результаты которого приведены на рис. 20. Так, для частиц образца №22 средний латеральный размер составляет 0.2 мкм, а для частиц образца №23 наблюдается бимодальное распределение по размерам частиц со средними значениями 0.10 и 0.17 мкм. Результаты такого анализа можно объяснить отмеченным выше фактом, что при проведении синтеза в режиме анодной плазмы расщеплению подвергается только один электрод, в то время как для проведения синтеза в режиме катодной плазмы характерно разрушение двух электродов, что приводит к образованию двух типов частиц с различными средними значениями латеральных размеров и примерно одинаковой толщиной.

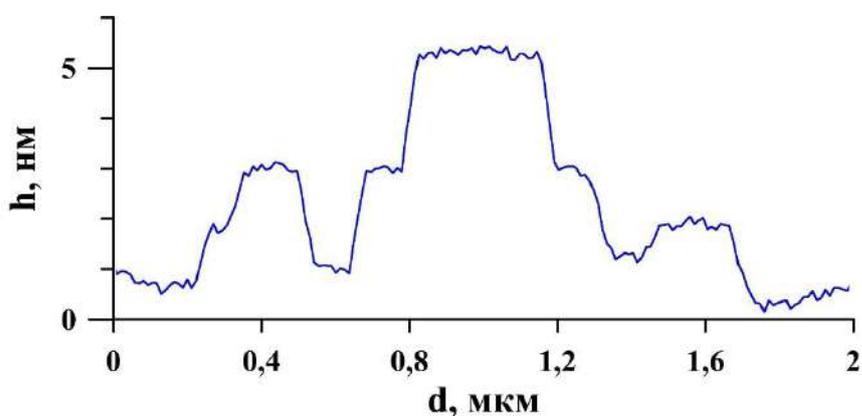


Рис. 19. АСМ-профиль высот отдельных частиц образца №23.

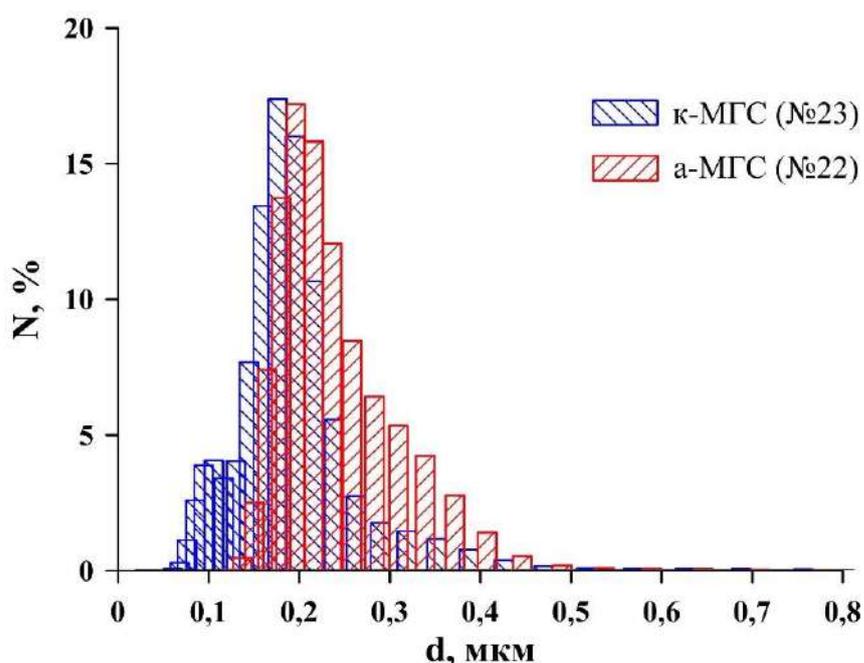


Рис. 20. Распределение по размерам частиц образцов №23 и №22.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии содержание О и S в поверхностном слое МГС составляет 18.8 и 1.3 ат. % для №23 и 23.8 и 4.1 ат. % для №22. О 1s РФЭ-спектры высокого разрешения приведены на рис. 21. Проведённое в соответствии с [244] разложение на составляющие представленных спектров свидетельствует о том, что на поверхности МГС находятся карбонильные (531.4 эВ) и эпоксидные (532.3 эВ) функциональные группы. Сера, преимущественно, входит в состав сульфогрупп. Элементный состав и поверхностные концентрации кислородсодержащих групп суммированы в табл. 5. 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.

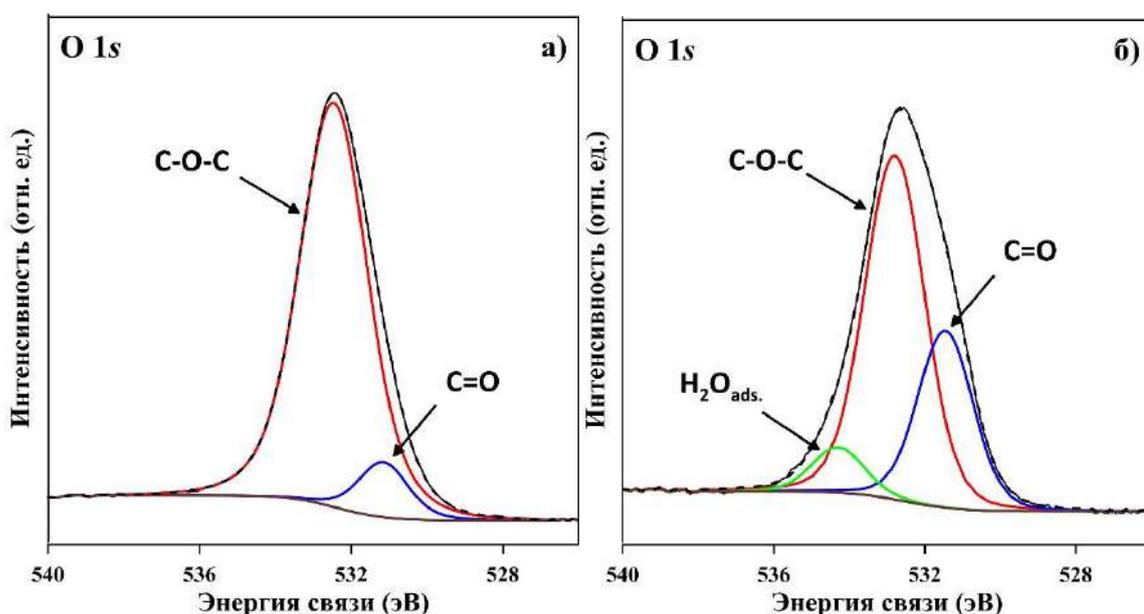


Рис. 21. О 1s РФЭ-спектры высокого разрешения образцов №23 (а) и №22 (б).

Таблица 5. Элементный состав и поверхностное содержание КФГ (ат. %) образцов №23 и №22.

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

На рис. 22 представлены j, E -кривые для исходного СУ-электрода и СУ-электродов, покрытых образцами №23 и №22. Как видно из рисунка, для МГС потенциал полуволны РВК 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 потенциалов полуволны РВК. Регистрируемая в случае №22 величина тока РВК несколько выше по сравнению с величиной для №23, причём, превышение тока наиболее заметно при $E < -700$ мВ. Такое различие в токах для №23 и №22 также следует объяснять различным содержанием карбонильных групп на поверхности углеродных частиц. Что касается общего числа электронов, участвующих в восстановлении кислорода, то для №23 и №22 при $E > -700$ мВ значения n оказываются примерно одинаковыми и составляют $\sim 2.2-2.3$, что незначительно превышает величины, наблюдаемые для исходного СУ и свидетельствует о низкой каталитической активности полученных образцов.

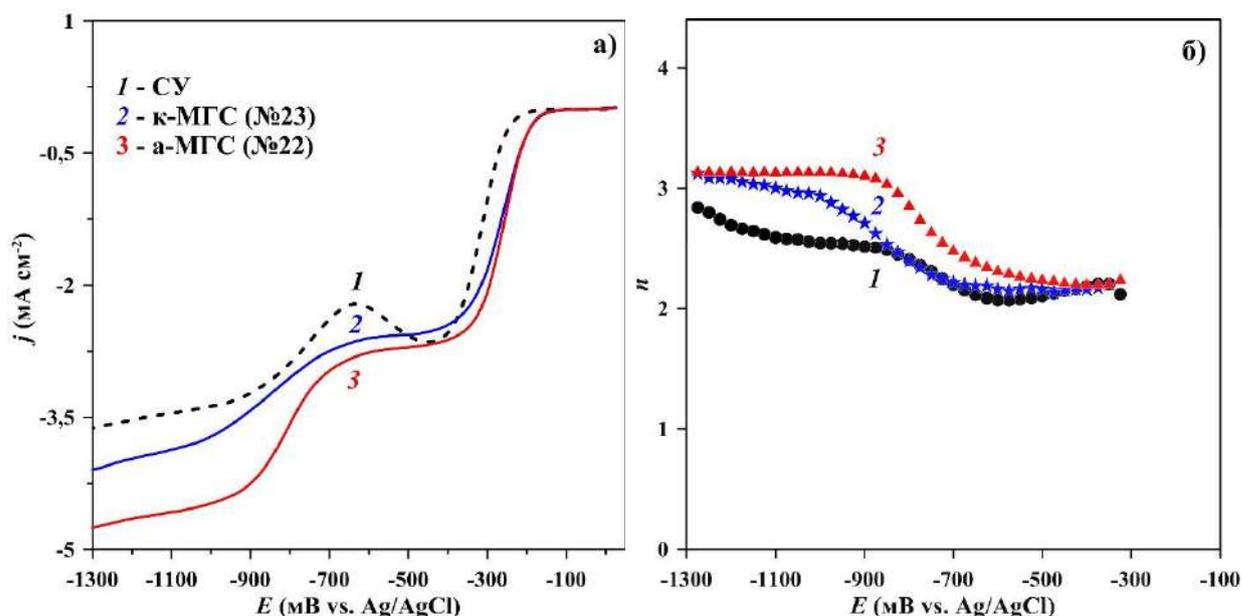


Рис. 22. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №23 и №22.

4.1.2. Механизм расщепления графитовых электродов в условиях электролизной плазмы

В настоящее время, несмотря на большое количество научных публикаций и широкое практическое использование электролизной плазмы (см. например обзоры [252-254]), 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 инъекцию их активных интермедиатов в поверхность 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 может быть предложена феноменологическая модель, в первом приближении описывающая одностадийное плазмоэлектрохимическое расщепление графита с образованием малослойных графеновых наноструктур, функционализированных различными кислородсодержащими группами. 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.

Анодная электролизная плазма.

На рис. 23а приведены типичные осциллограммы зависимостей напряжения и тока от времени, ($U(t)$ – кривая 1 и $I(t)$ – кривая 2, соответственно), зарегистрированные в процессе расщепления графитовых электродов под воздействием анодной плазмы. На диаграмме $I(t)$ (рис. 23б) 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 ~ 0.5 – 1.0 мс и (III) участок падения тока до нуля с характерным временем спада ~ 1 мс. Важно отметить, что при этом $U(t)$ имеет форму практически идеального прямоугольного импульса длительностью около 10 мс, т.е. практически нулевой ток через ячейку наблюдается при разности потенциалов электрода ~ 300 В для времён более 2 мс.

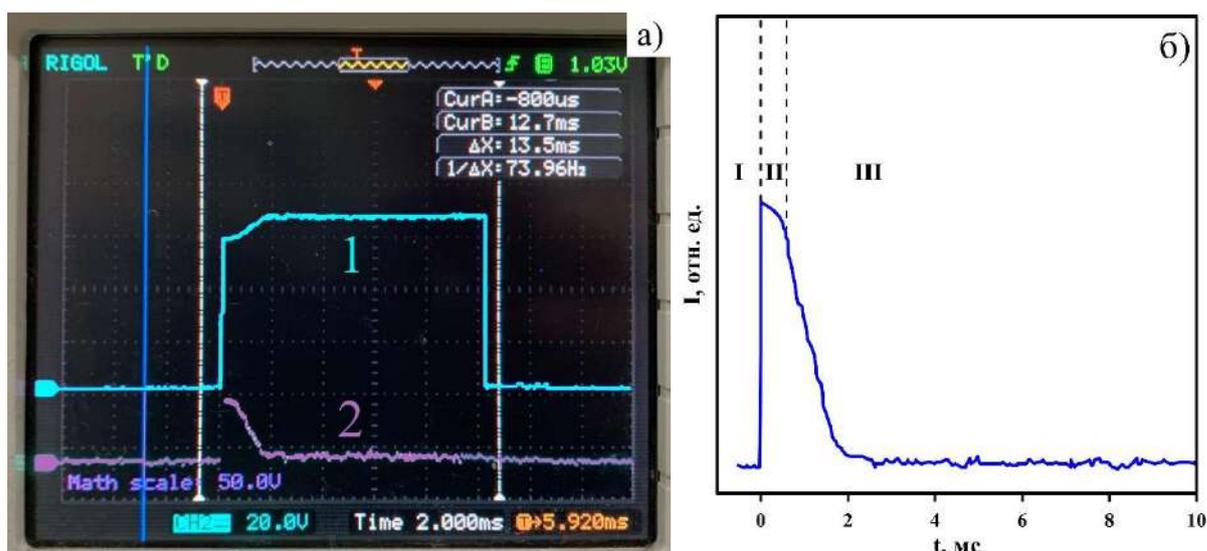


Рис. 23. Зависимости напряжения (1) и тока (2) от времени (а); зависимость тока от времени в увеличенном масштабе (б).

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 (рис. 24). Спектр излучения состоит из суперпозиции континуума и спектральных линий, которые относятся к промежуточным соединениям, где наиболее интенсивные пики наблюдаются для радикалов $\cdot\text{OH}$, а также для однократно и двукратно ионизированных атомов натрия и углерода, соответственно. Наблюдаемое свечение представляет собой люминесценцию, вызванную релаксацией возбужденных частиц на поверхности электрода.

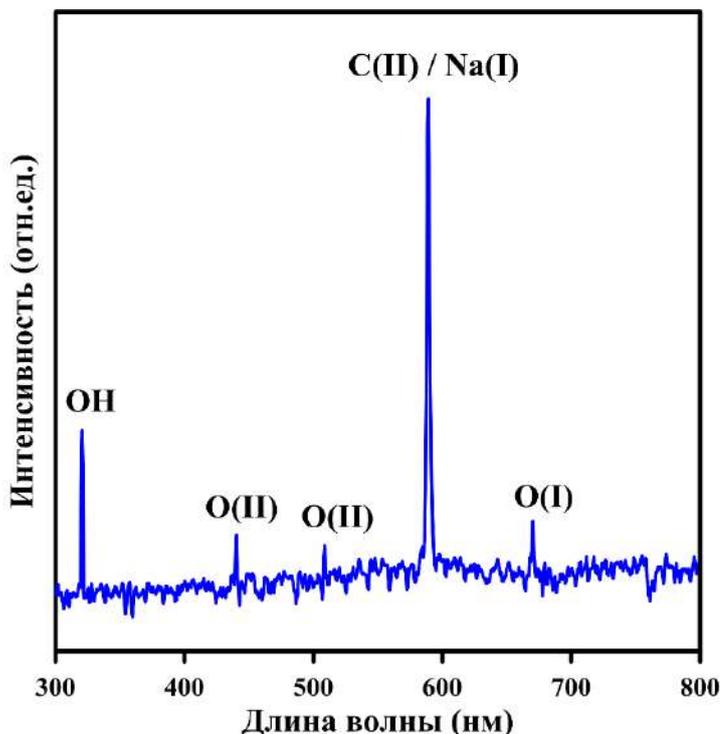
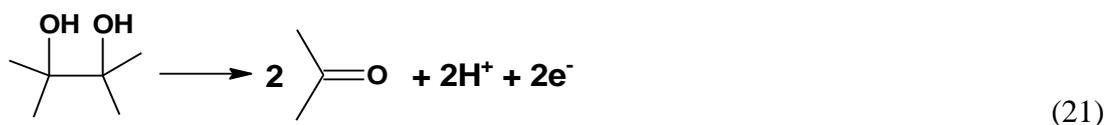


Рис. 24. Спектр излучения при генерации анодной плазмы. O(I) и O(II) – однократно и двукратно ионизированные атомы кислорода, Na(I) и C(II) – однократно и двукратно ионизированные атомы натрия и углерода, соответственно.

$\cdot\text{OH}$ -радикалы атакуют sp^2 -гибридизованные атомы углерода на поверхности и краевых участках базальных плоскостей графита, в результате чего, как правило, образуются вицинальные группы $-\text{OH}$ (реакция №19). Такие функциональные группы могут далее рекомбинировать в эпоксидные группы (реакция №20), а также подвергаться химическому или электрохимическому окислению с последующим образованием карбонильных (реакция №21) и карбоксильных (реакция №22) групп.





Наличие различных КФГ на поверхности или на краевых участках образующихся графеновых структур подтверждается методами ИК- и РФЭ-спектроскопии (рис. 17, 18, табл. 4). Следует заметить, что в режиме расщепления графита под воздействием анодной электролизной плазмы на поверхности синтезированных наночастиц наблюдается относительно высокое содержание кислорода по данным РФЭС, где преобладающими КФГ являются карбонильные группы. Это связано, во-первых, с высокой окислительной способностью различных интермедиатов (главным образом радикалов $\cdot\text{OH}$), 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 микроразрядов. Вследствие малой толщины этой оболочки, напряженности электрического поля достаточно для ионизации компонентов электролита и молекул кислорода, т.е. образования низкотемпературной неравновесной плазмы. В работе [115] было показано, что 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 см. рис. 25. Представляется очевидным, что звуковая генерация порождается гидроударом в растворе электролита близким по своему воздействию на электрод к УЗ излучению. 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.

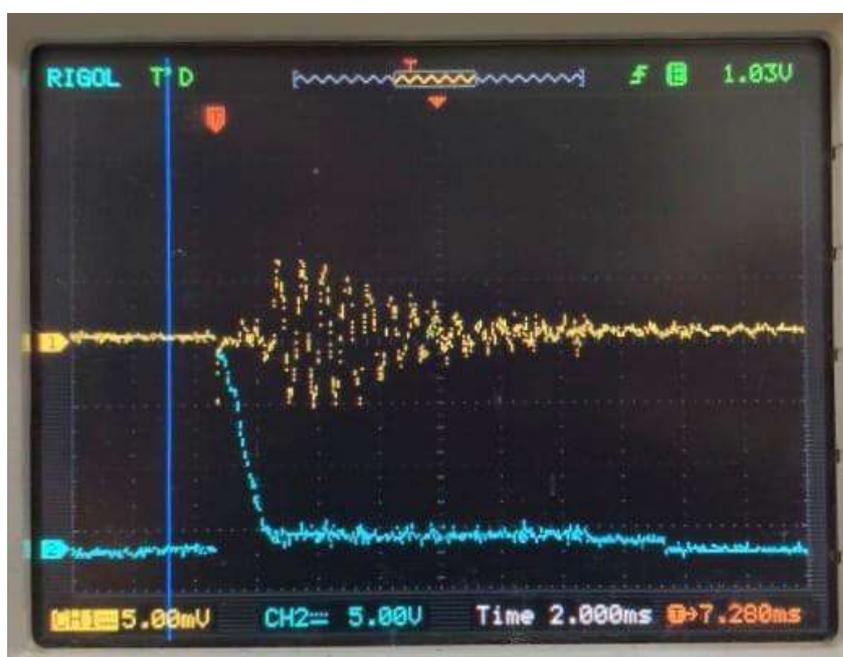


Рис. 25. Зависимость тока и интенсивности акустической генерации от времени при воздействии анодной плазмой.

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. 26).

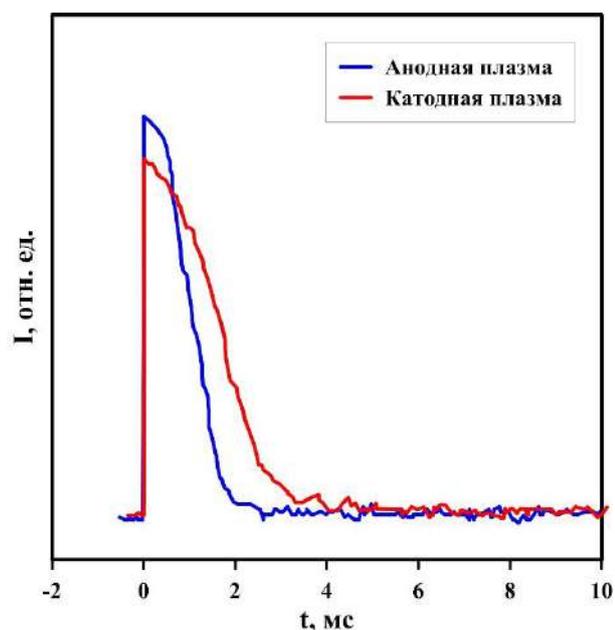


Рис. 26. Зависимость тока от времени при воздействии анодной и катодной плазмой.

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 23), являются гидроксид-ионы OH^- и Н-атомы:



В спектре свечения катодной плазмы (рис. 27) в видимой области спектра наблюдаются линии атомов водорода, а также однократно и двукратно ионизированных атомов углерода и кислорода, а также однократно ионизированных атомов натрия. Следует отметить, что по реакционной способности радикал $\cdot\text{H}$ заметно уступает радикалу $\cdot\text{OH}$ [71], который является основным интермедиатом при расщеплении графита в режиме анодной плазмы.

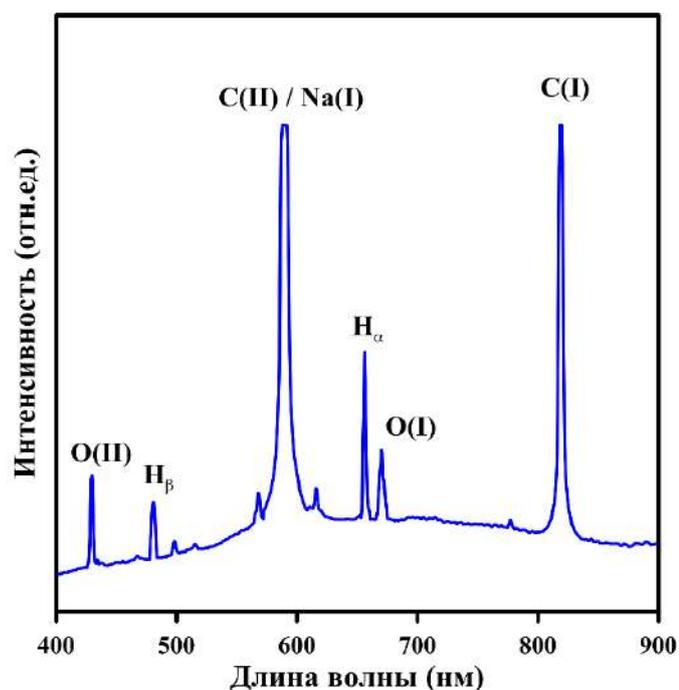


Рис. 27. Спектр излучения при генерации катодной плазмы.

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. Сравнение интенсивностей свечения плазмы приведены на рис. 28. Представляется вполне вероятным, что это обусловлено импульсным горением молекулярного водорода, образующегося при рекомбинации $\cdot\text{H}$ в ПГО.

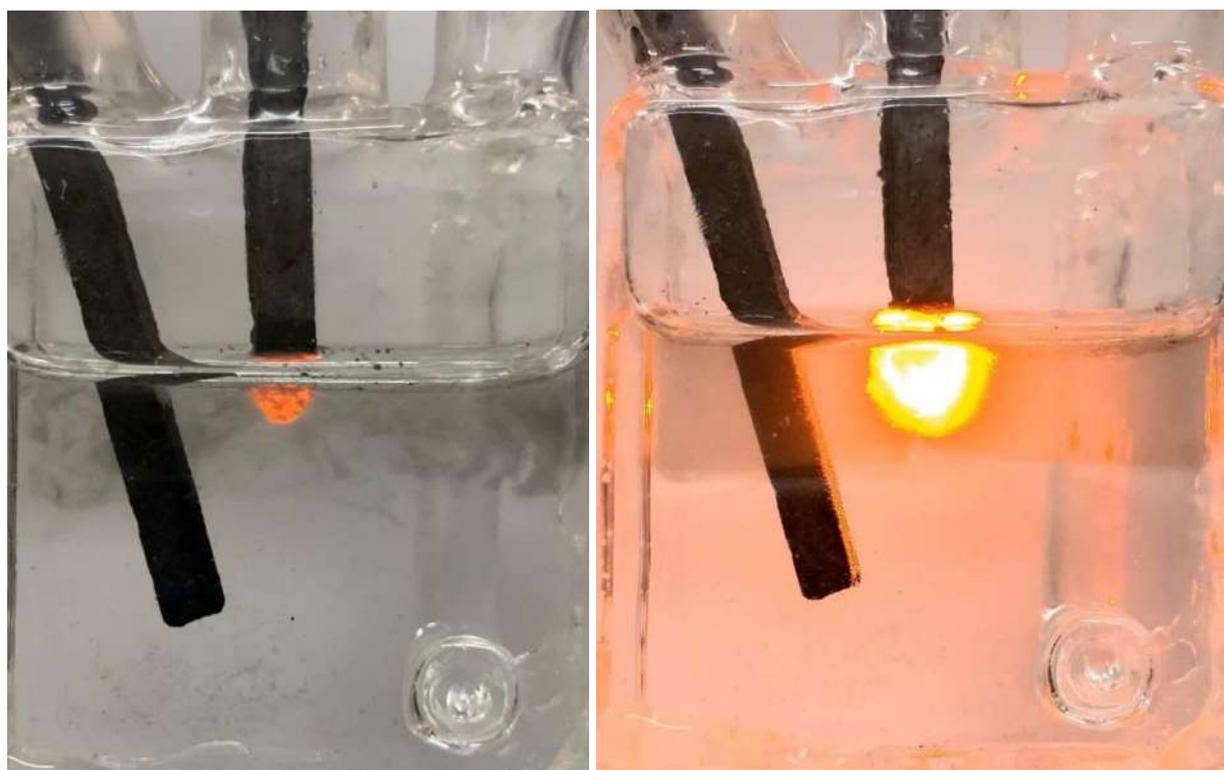


Рис. 28. Фото анодной (слева) и катодной (справа) плазмы.

Третьим важным отличием является тот факт, что по результатам РФЭС содержание кислорода на поверхности графеновых структур оказывается несколько меньше (рис. 21, табл. 5), 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^- [20] и их рекомбинации до эпоксидных групп (реакция №20), последующее окисление (реакции №21 и №22) 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 графита 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 малослойных графеновых наноструктур, модифицированных заданным образом путём варьирования состава электролита и условий синтеза.

4.2. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами кобальта

С целью улучшения кинетических характеристик катализаторов на основе МГС в качестве направления исследований был выбран одностадийный синтез нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов. Оптимизация состава электролита и условий расщепления графита являлись ключевыми факторами для решения поставленной задачи.

Наноконпозиты МГС с оксидами переходных металлов синтезировали с использованием описанной ранее установки.

Исходя из литературных данных [159, 255, 256], высокую каталитическую активность в РВК проявляют наноконпозиты углеродных структур с оксидами кобальта. Однако все известные способы получения подобных материалов включают несколько технологически несвязанных последовательных стадий: получение углеродных наноструктур (чаще всего графеновых), синтез оксидов металлов, и нанесение этих оксидов на поверхность углеродного носителя. Упоминание о существовании одностадийного метода получения таких катализаторов в настоящее время в литературе обнаружить не удалось. По этим причинам отработку модельной методики одностадийного плазмoeлектрохимического синтеза наноконпозитов МГС с оксидами переходных металлов проводили на примере наноконпозита с оксидами кобальта. Na_2SO_4 с добавлением CoSO_4 использовали в качестве рабочего электролита. Концентрацию CoSO_4 подбирали в результате серии экспериментов по электрохимическому расщеплению и тестированию получаемого продукта на наличие каталитической активности в РВК. Оптимальной была выбрана концентрация CoSO_4 на два порядка ниже в сравнении с концентрацией Na_2SO_4 .

Процесс электрохимического расщепления графита проводили в режиме анодной, катодной и чередующейся анодно-катодной плазмы. Также, как и в растворе без добавления CoSO_4 , расщепление графитовых электродов в режиме анодной электролизной плазмы протекало менее интенсивно по сравнению с расщеплением в режиме катодной электролизной плазмы. Важно отметить, что в случае использования катодных импульсов высокого напряжения, расщеплению подвергались оба электрода, а при использования анодных импульсов высокого напряжения – расщеплению подвергался только электрод меньшего сечения, при этом на электроде большего сечения даже наблюдался незначительный прирост массы. В серии отдельных экспериментов было установлено, что данный эффект обусловлен восстановлением ионов кобальта на катоде в процессе электролиза. По окончании электрохимического синтеза электрод большего сечения, выступающий в роли катода, тщательно промывали дистиллированной водой, а затем помещали в 0.5 М раствор H_2SO_4 . На поверхности электрода наблюдалось выделение газа, по всей видимости – водорода, который образовывался в результате реакции металлического кобальта с серной кислотой, к тому же по истечению непродолжительного времени раствор окрашивался в розовый цвет, характерный для раствора сульфата кобальта. Повторная просушка и взвешивание показывали уменьшение массы электрода. Таким образом, при использовании режима анодной плазмы ионы

кобальта осаждались только на электроде большего сечения (катоде), поэтому образующиеся МГС не были декорированы оксидами кобальта.

По этой причине дальнейшее расщепление проводилось в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов высокого напряжения, параметры которого описаны в экспериментальной части. В таком случае, осаждаемые на поверхности катода металлические частицы кобальта при переключении полярности импульса растворяются и попадают в объем электролита при перемешивании раствора. Следует также подчеркнуть, что часть ионов кобальта Co^{2+} , не успевающих восстановиться до металлического кобальта, при смене полярности импульса может окисляться до ионов Co^{3+} . Помимо этого, переключение полярности важно и с точки зрения повышения скорости 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. Во всех случаях образование непрозрачной взвеси МГС черного цвета происходило от 5 до 25 минут, при этом наибольшая скорость расщепления наблюдалась в режиме чередующейся анодно-катодной электролизной плазмы.

На рис. 29 приведены j,E -кривые для синтезированных образцов. Результаты обработки полученных данных приведены в табл. 6.

Таблица 6. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК образцов №46-48.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %			*Me, ат. %	$\Delta E_{1/2}$, мВ	n
			C	H	S			
46	0.3 M Na_2SO_4 + 0.01M $CoSO_4$	катодная плазма	63.5	1.2	1.5	Co, 2.4	95	2.6
47	1 M Na_2SO_4 + 0.01M $CoSO_4$	анодная плазма	58.5	1.2	1.6	0	160	2.4
48	1 M Na_2SO_4 + 0.01M $CoSO_4$	анодно-катодная плазма	39.2	1.1	1.4	Co, 10.5	110	3.2

Примечание: Здесь и далее, * – содержание переходного металла в объёме образца по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

На основании полученных результатов, приведенных в табл. 6, можно утверждать, что только катализаторы на основе синтезированных наноконпозитов МГС с оксидами кобальта (образцы №46 и 48) обладают заметной электрокаталитической активностью в РВК, которая выражается в существенном уменьшении $\Delta E_{1/2}$ и увеличении плотности тока РВК. Так, число электронов, участвующих в РВК, для образца №48 в широком интервале потенциалов оказывается около 3.2. Это говорит о том, что на таком катализаторе восстановление кислорода протекает преимущественно по $4e^-$ механизму. Важно отметить, что образец №47 значительно уступает по электрокаталитическим характеристикам образцам №46 и №48. Для №48 и №46 $\Delta E_{1/2}$ составляет 110 и 95 мВ, соответственно, в то время как для №47 – 160 мВ. Такая низкая активность образца №47 обусловлена отсутствием оксидов кобальта в составе катализатора.

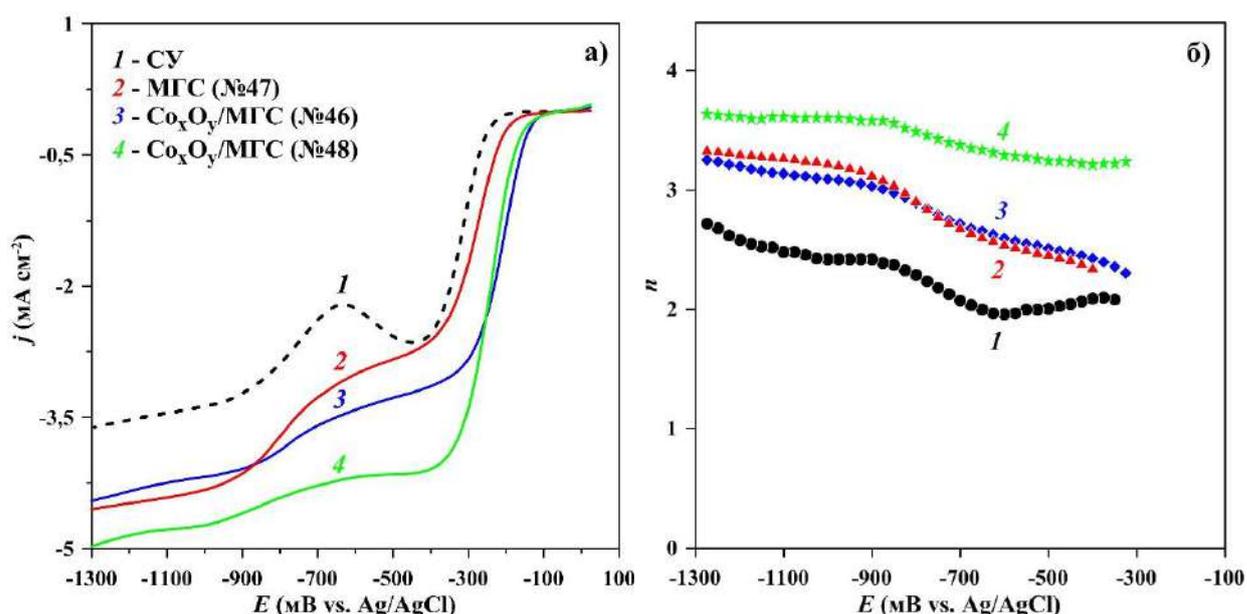


Рис. 29. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №46–48.

Различие в активности между образцами №46 и №48 может быть связано как с концентрацией и типом оксидных частиц на поверхности МГС, так и степенью и типом функционализации поверхности МГС различными КФГ. В табл. 7 приведены результаты РФЭС-анализа для образцов №46 и №48, из которых видно, что в случае образца №48, полученного в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов высокого напряжения, концентрация кобальта превышает в 3 раза таковую для образца №46, полученного в режиме катодных импульсов высокого напряжения. Кроме этого концентрация кислорода также отличается в ~ 2 раза, что говорит о большей функционализации поверхности КФГ в случае образца №48.

Таблица 7. Концентрация элементов на поверхности наноконпозитов №46 и №48 (по данным РФЭС).

образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %
46	89.4	8.8	1.1	0.7
48	82.1	15.2	0.6	2.1

Более детальное различие оксидных частиц на поверхности МГС, полученных в различных режимах, было установлено благодаря анализу РФЭ-спектров высокого разрешения Co 2p и спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS), приведенных на рис. 30 и 31, соответственно.

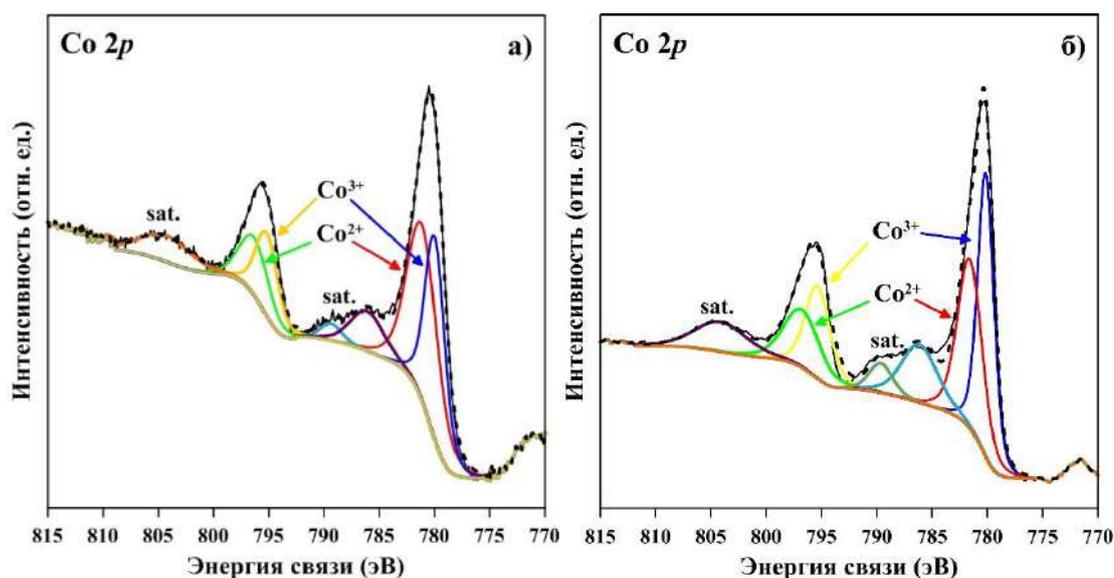


Рис. 30. Co 2p РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов №46 (а) и №48 (б).

Спектры Co 2p показывают 2 основных пика с энергией связи при ~ 780.4 эВ и ~ 795.7 эВ, относящиеся к $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, соответственно, с энергией спин-орбитального расщепления ~ 15.3 эВ, а также сателлитные пики при 786.3, 789.5 и 804.4 эВ. Эти данные подтверждают образование наночастиц оксидов кобальта [257], однако не дают точного ответа о составе этих частиц. Так, энергия спин-орбитального расщепления для CoO составляет 15.9 эВ, а для Co_3O_4 (который можно представить, как $Co^{+2}Co^{+3}_2O_4$) – 15.0 эВ. В то же время положение пика $2p_{3/2}$ для CoO и Co_3O_4 и вовсе совпадает, и составляет ~ 780.5 эВ. Различают оксиды кобальта также по положению сателлитных пиков. Так, пики при ~ 786.4 и 804.5 относят к образованию CoO, а при 789.6 и 804.5 эВ – к образованию Co_3O_4 [257]. Как видно из рис. 30, по полученным спектрам Co 2p нельзя сделать однозначного вывода о составе оксидных частиц, однако мы можем утверждать, что кобальт присутствует в двух степенях окисления +2 и +3. В соответствии с общепринятыми представлениями, см. напр. [258], первая составляющая в разложенном

спектре Co 2p_{3/2} (779.7 эВ) обусловлена основными фотоэлектронными откликами ионов Co³⁺, а вторая (781.2 эВ) – ионами Co²⁺. Наблюдается различное соотношение ионов Co²⁺/Co³⁺ в этих образцах. Как видно из рис. 30, в случае образца №46 преобладают ионы Co²⁺, а в случае №48 – ионы Co³⁺. Предположительно, это обусловлено тем фактом, что при смене полярности импульса (в случае образца №48) часть ионов Co²⁺ окисляется до ионов Co³⁺. Спектры EELS (рис. 31) показывают, что в образцах помимо Co₃O₄ также содержится двухвалентный кобальт, для которого положение, соотношение интенсивностей L₂/L₃ и структура края L_{2,3} сходны со спектрами CoO [259]. Если в случае образца №48 логично образование и CoO, и Co₃O₄, то в случае образца №46 образование Co³⁺ не типично. Однако это можно объяснить тем фактом, что в процессе катодного режима синтеза расщеплению подвергаются оба электрода (и катод, и анод), поэтому в приэлектродном пространстве анода, по-видимому, и образуются наночастицы Co₃O₄, суммарное количество которых заметно меньше, чем CoO в итоговом нанокompозите №46. При этом по полученным данным можно сделать вывод, что в нанокompозите №48 количественно преобладает Co₃O₄, а не CoO. Исходя из анализа спектров Co 2p, а также спектров EELS можно заключить, что в обоих случаях на поверхности МГС в различных соотношениях присутствует два типа оксидных частиц – CoO и Co₃O₄, где наиболее привлекательным с точки зрения повышения каталитической активности в РВК считается оксид Co₃O₄ [159]. Таким образом это объясняет несколько более высокую каталитическую активность образца №48. В названии нанокompозитов смесь оксидов переходных металлов мы будем обозначать как Me_xO_y.

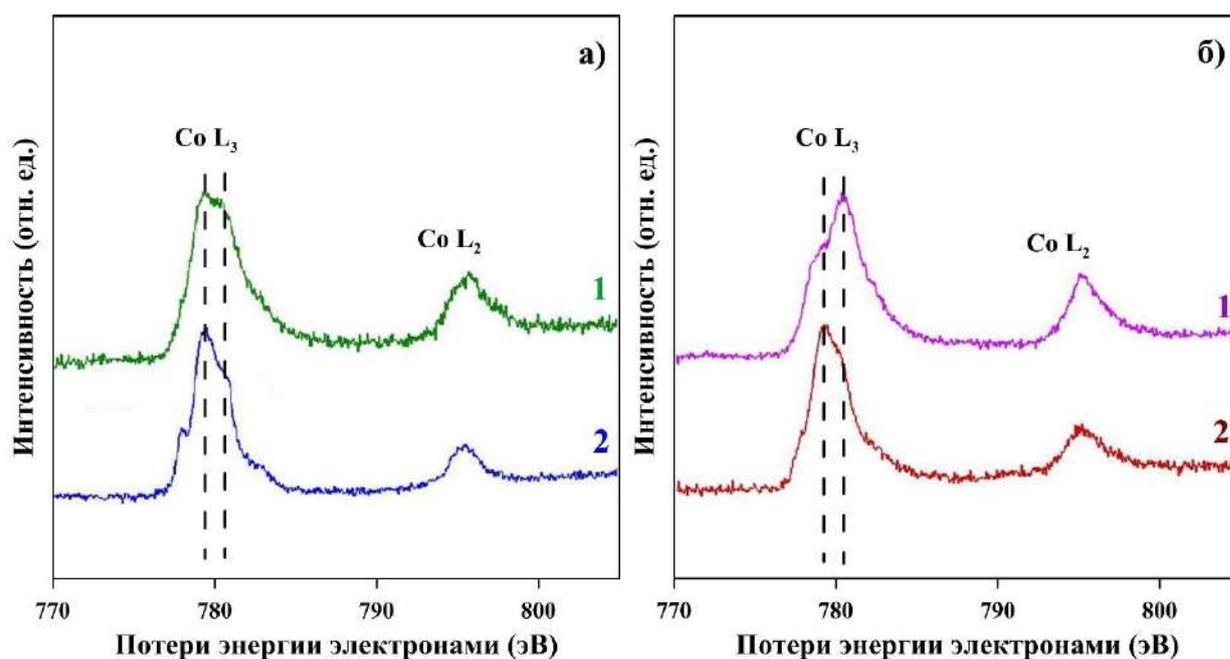


Рис. 31. Спектры EELS с различных областей образцов №46 (а) и №48 (б), соответствующие литературным данным для Co₃O₄ (1) [260] и CoO (2) [259].

Для образца №48 было проведено более детальное исследование состава и морфологии поверхности. На рис. 32 приведено СЭМ-изображение, из которого видно, что образец представляет собой тонкие и гибкие графеноподобные структуры с характерными латеральными размерами от 0.2 до 1 мкм, частично агломерированные. Поверхность МГС равномерно покрыта оксидными частицами с размерами от 20 до 100 нм.

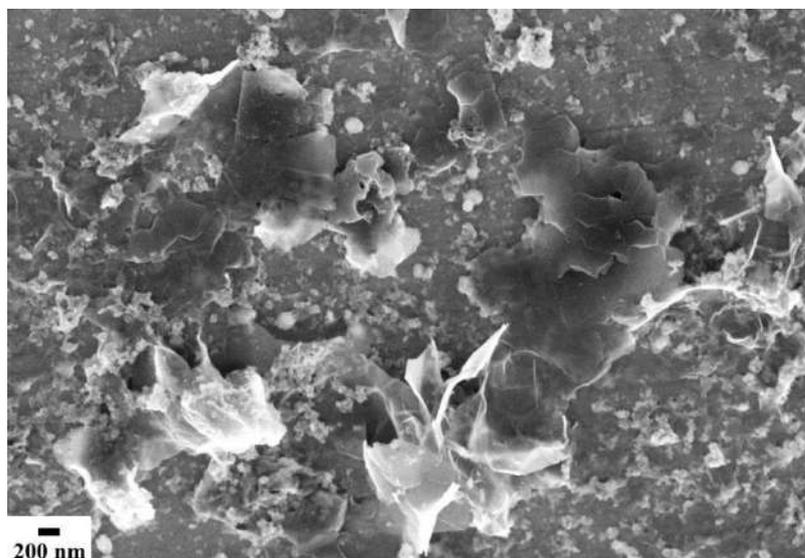


Рис. 32. СЭМ-изображения нанокompозита №48.

Спектры КР образца №48 и для сравнения графита приведены на рис. 33, в которых присутствуют пики, обозначенные как D, G, D', 2D, D+D' и 2D' [261]. Полосы с максимумами при $\omega \sim 1580$ и $\omega \sim 2704$ cm^{-1} разрешены правилами отбора КР и относятся к G и 2D модам графена. G (графитовая) мода связана с тангенциальным движением атомов углерода и является наиболее выраженной в графите. Пик D (~ 1350 cm^{-1}) вызван так называемыми дыхательными модами sp^2 -атомов углерода и активирован наличием дефектов, таких как границы, функциональные группы или структурные разупорядочения [262]. Полоса 2D с частотой $\omega \approx 2704$ cm^{-1} соответствует обертому линии D.

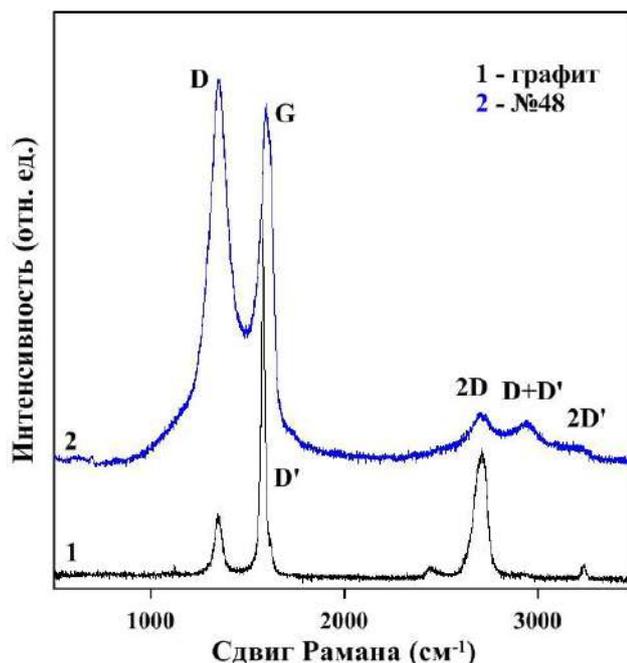


Рис. 33. КР-спектры, нормализованные к максимуму интенсивности G пика, графита (1) и нанокompозита №48 (2).

В табл. 8 приведены положения (Pos) и ширина пика на половине его высоты FWHM (full width at half-maximum), из которой видно, что Pos (D) и Pos (2D) в КР-спектре образца №48 практически такие же, как у графита, а Pos (G) смещается на 16 см^{-1} к большим значениям. Это указывает на образование окисленных частиц МГС. Такой сдвиг Pos (G) в Раман-спектре характерен для продуктов химического и электрохимического окисления графита, например, для ОГ [263]. Также наблюдается сильное увеличение FWHM D, G и 2D полос и рост интенсивности полосы D относительно графита. Эти данные показывают, что в процессе синтеза образуются МГС с дефектной поверхностью, которая обусловлена появлением sp^3 -дефектов в базисной графитовой плоскости и краевыми эффектами, связанными с измельчением графеновых листов в процессе синтеза.

Таблица 8. Положения (Pos) и ширина пика на половине его высоты (FWHM) исследованных образцов.

Образец	D пик		G пик		2D пик	
	Pos, см^{-1}	FWHM, см^{-1}	Pos, см^{-1}	FWHM, см^{-1}	Pos, см^{-1}	FWHM, см^{-1}
графит	1349	46	1580	21	2704	76
№48	1353	138	1596	76	2704	191

На рис. 34 приведена рентгенограмма образца №48. Пик при значении 2θ 26.3° относится к дифракционному сигналу кристалла графита и соответствует плоскости (002),

согласно карте PDF №00-056-0159. Исходя из закона Брэгга-Вульфа $n\lambda = 2d \sin\Theta$ (где n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние, Θ – угол скольжения (брэгговский угол)), расчетное межплоскостное расстояние близко к величине 0.34 нм, характерной для графеновых структур. Об образовании Co_3O_4 свидетельствуют четко определяемые пики при значениях углов 2θ : 31.3 °, 36.7 °, 59.5 ° и 65.1 °, соответствующих (220), (311), (511) и (440) плоскостям, соответственно, согласно карте PDF №00-042-1467.

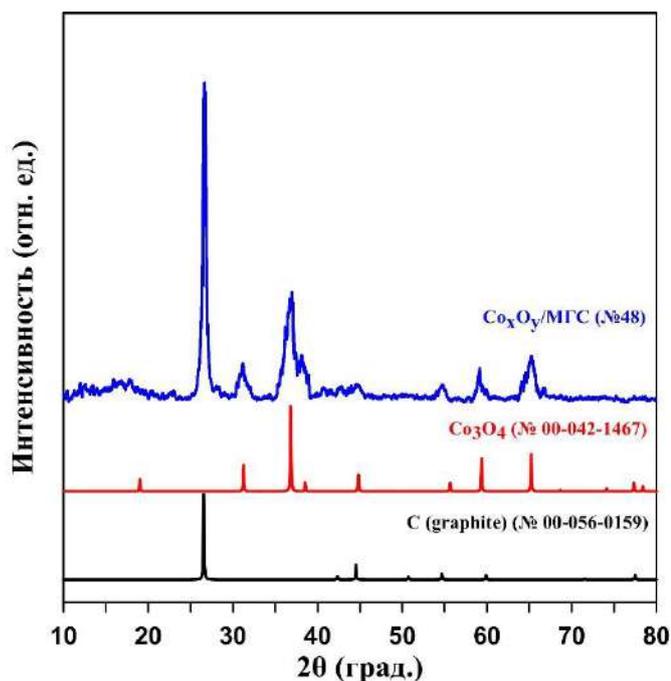


Рис. 34. Рентгенограмма нанокompозита №48.

C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения приведены на рис. 35, которые можно разложить на 5 составляющих пиков. На основе литературных данных [244] следует заключить, что в роли КФГ на поверхности МГС выступают гидроксильные/эпоксидные (C–OH/C–O–C, 286.6 эВ), карбонильные (C=O, 287.7 эВ) и карбоксильные (COOH, 288.8 эВ) группы.

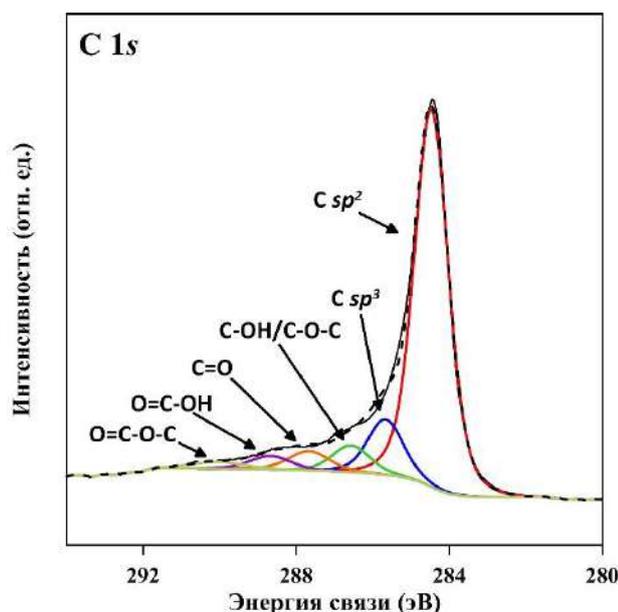


Рис. 35. C 1s РФЭ-спектр высокого разрешения нанокompозита №48.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что синтез нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов следует проводить в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов высокого напряжения, так как в сравнении с другими режимами этот режим позволяет получать материалы, обладающие более высокой активностью в РВК, а также имеет более высокую производительность синтеза.

4.3. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами других переходных металлов

Дальнейшие эксперименты по электрохимическому синтезу нанокompозитов МГС проводили в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов высокого напряжения в растворе 1M Na₂SO₄ с добавлением 0.01M сульфатов переходных металлов, таких как: марганец, никель и железо. На рис. 36а приведены *j*,*E*-кривые для образцов №48, №52 (полученным в присутствии NiSO₄), №55 (полученным в присутствии FeSO₄), №60 (полученным в присутствии MnSO₄), из которого видно, что уменьшение $\Delta E_{1/2}$ наблюдается для всех рассматриваемых нанокompозитов, и в то же время наибольший каталитический эффект проявляется для нанокompозитов №48 и №60. Из рис. 36 видно, что только нанокompозит МГС, полученный в растворе с добавлением сульфата марганца, демонстрирует близкую к нанокompозиту МГС с оксидами кобальта активность в РВК, для которых количество переносимых в РВК электронов оказывается около ~3.1. Результаты исследований по синтезу нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов суммированы в табл. 9.

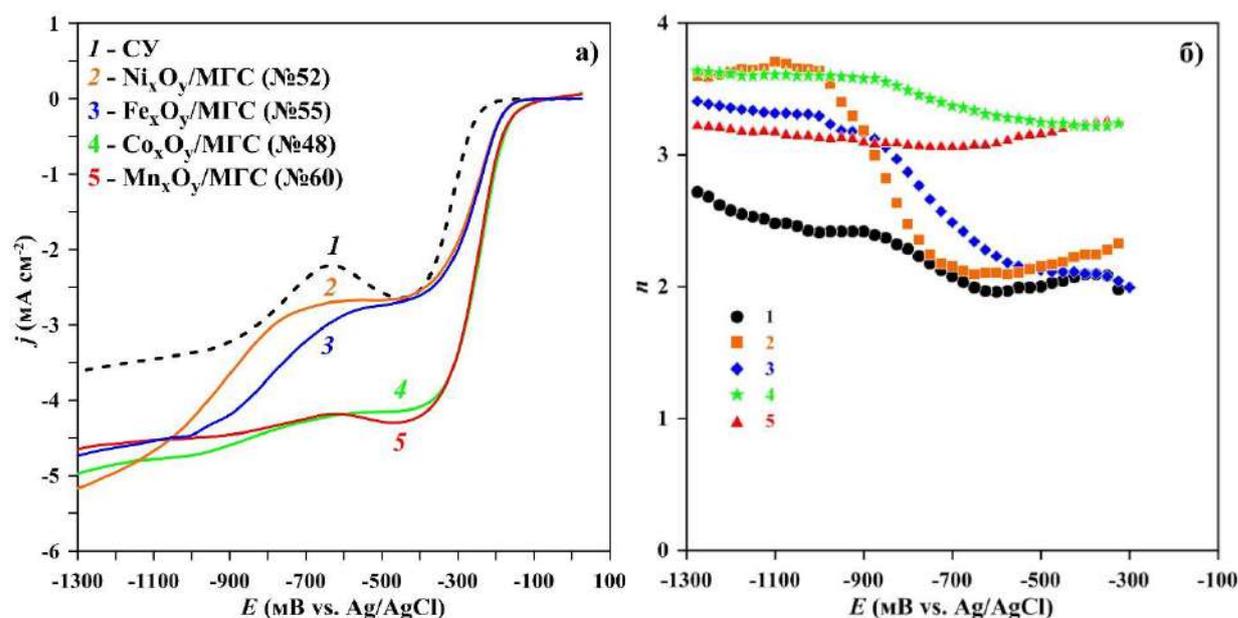


Рис. 36. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №48, 52, 55, 60.

Таблица 9. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК образцов №48,

52, 55 и 60.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %			Me, ат. %	$\Delta E_{1/2}$, мВ	n
			С	Н	S			
48	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	39.2	1.1	1.4	Co, 10.5	110	3.2
52	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M NiSO ₄	анодно-катодная плазма	34.1	1.6	0.7	Ni, 13.1	135	2.2
55	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M FeSO ₄	анодно-катодная плазма	41.4	0.7	1.4	Fe, 10.5	130	~2
60	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M MnSO ₄	анодно-катодная плазма	68.3	1.0	1.2	Mn, 8.3	110	3.1

Был проведен анализ состава и морфологии поверхности образца №60, обладающего близкой к №48 каталитической активностью. Из СЭМ-изображения видно, что также, как и №48, образец №60 представляют собой частично агломерированные, тонкие графеноподобные структуры с характерными латеральными размерами от 0.1 до 1 мкм. Однако в отличие от №48, в случае нанокompозита №60 трудно различить отдельные

оксидные наночастицы, которые имеют игольчатую форму и скорее представляют собой сплошной рыхлый осадок.

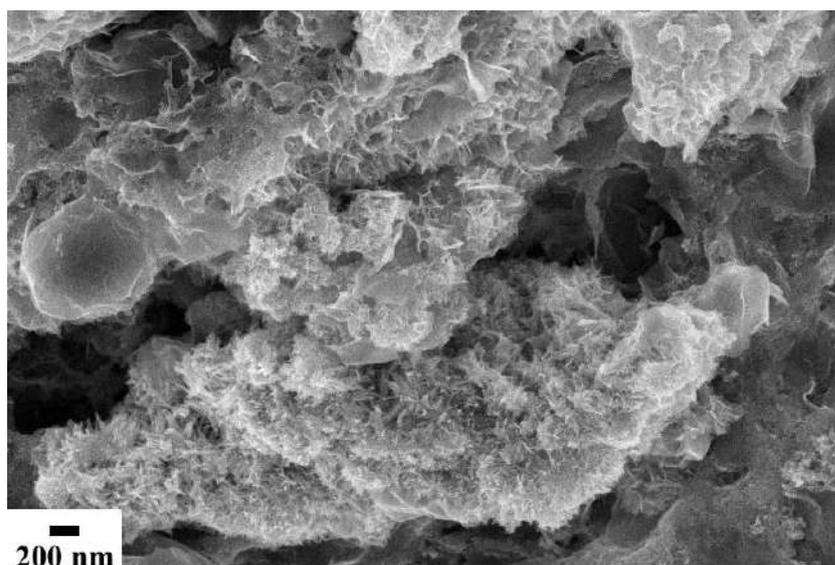


Рис. 37. СЭМ-изображение нанокompозита №60.

Об образовании MnO и Mn_3O_4 на поверхности МГС свидетельствуют результаты РФА анализа. На рентгенограмме (рис. 38) наблюдаются четко определяемые пики при значениях углов 2θ : 32.4° , 36.1° и 59.6° , отвечающих (103), (211) и (224) плоскостям Mn_3O_4 , соответственно, (PDF-карта №00-024-0734), а также 34.9° , 40.5° и 58.6° , отвечающих (111), (200) и (220) плоскостям MnO , соответственно, (PDF-карта №04-005-4310).

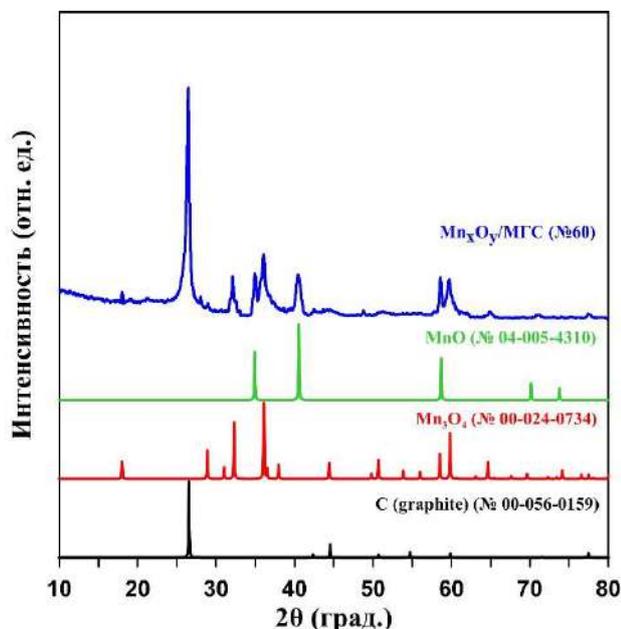


Рис. 38. Рентгенограмма нанокompозита №60.

В работе была предпринята попытка установления степени окисления наночастиц Mn на поверхности МГС из анализа РФЭ-спектра. На рис. 39а приведен спектр высокого разрешения Mn 2p, на котором присутствуют два основных пика при 641.8 и 653.5 эВ,

которые можно отнести к энергиям связи $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, соответственно, с энергетическим разделением 11.7 эВ, которое характерно для оксидов марганца [264] и подтверждает результаты РФА анализа. Однако интерпретация РФЭ-спектров оксидов и оксигидроксидов марганца с точки зрения фактической степени окисления является сложной задачей из-за малого влияния степени окисления марганца на сдвиг энергии связи основного пика $2p_{3/2}$. Тем не менее положение пика $2p_{3/2}$ (641.8 эВ) характерно для образования Mn_3O_4 [265-268], что также согласуется с результатами РФА. Mn_3O_4 может быть представлен как $MnO-Mn_2O_3$ (т.е. Mn^{+2}/Mn^{+3}) или как $2MnO-MnO_2$ (т.е. Mn^{+2}/Mn^{+4}). В отличие от соединений Mn^{+2} , четкое различие между соединениями Mn^{+3} и Mn^{+4} с помощью РФЭС провести трудно, тем более, когда два или более типов оксидных частиц присутствуют одновременно в образце [269]. Разложение пика $2p_{3/2}$ с помощью смешанной функции Гаусса-Лоренца также не дает точного ответа об образовании Mn^{+3} или Mn^{+4} . Таким образом, результаты РФЭС-анализа частично подтверждают данные РФА, однако не позволяют определить степень окисления марганца на поверхности МГС. По этой причине был проведен анализ спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS). На рис. 39б приведены EELS спектры, которые показывают, что валентное состояние Mn в образце №60 соответствует таковому и для Mn_3O_4 (кривая 1), и для MnO (кривая 2) [270]. На рис. 39б также приведены спектры стандартов Mn_2O_3 (кривая 3) и MnO (кривая 4), полученных в работе [270]. Для частиц Mn_3O_4 линия Mn-L₃ четко состоит из двух основных пиков, примерно соответствующих вкладу Mn^{+2} и Mn^{+3} . Положение, интенсивность и соотношение пиков Mn-L₃ и Mn-L₂ свидетельствуют о образовании Mn_3O_4 именно в виде $MnO-Mn_2O_3$ (т.е. Mn^{+2}/Mn^{+3}). Из спектров EELS также видно, что помимо оксида Mn_3O_4 в образце №60 присутствует MnO. Таким образом на основании результатов РФА, РФЭС и EELS можно заключить, что в образце №60 на поверхности МГС находится 2 типа оксидных частиц: MnO – которые являются малоактивными по отношению к РВК, а также Mn_3O_4 – в свою очередь обладающие высокой каталитической активностью в РВК [155].

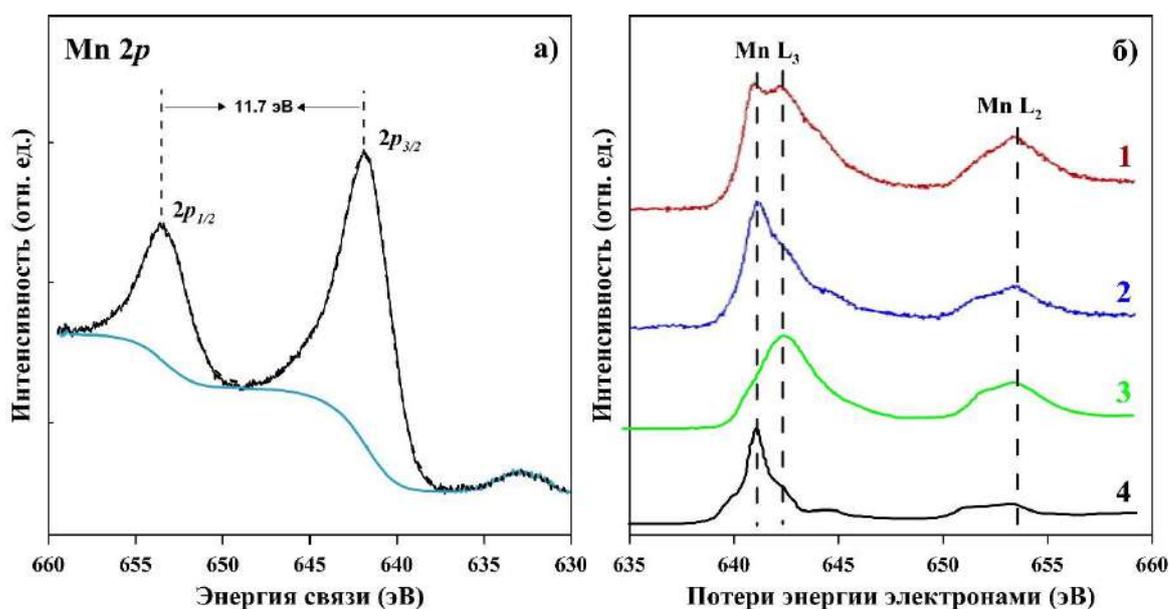


Рис. 39. Mn 2p РФЭ-спектр высокого разрешения нанокompозита №60 (а); спектры EELS с различных областей образца №60 (б), соответствующие литературным данным для Mn_3O_4 (1) и MnO (2), спектры стандартов Mn_2O_3 (3) и MnO (4) [270].

В табл. 10 приведен элементный состав образцов №48 и 60 по данным РФЭС-анализа, из которого видно, что содержание марганца на поверхности образца №60 оказывается в ~2 раза ниже, чем содержание кобальта в №48. При этом близкая каталитическая активность этих образцов может быть обусловлена большим содержанием КФГ на поверхности МГС в случае образца №60, в роли которых выступают гидроксильные/эпоксидные, карбонильные и карбоксильные группы с преобладанием карбонильных фрагментов, которые также могут являться активными центрами $4e^-$ восстановления кислорода.

Таблица 10. Концентрация элементов на поверхности нанокompозитов №48 и №60 (по данным РФЭС).

образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	Mn, ат. %
48	82.1	15.2	0.6	2.1	–
60	78.0	19.9	1.0	–	1.1

4.4. Синтез нанокompозитов МГС с применением подхода биполярной электрохимии

В качестве еще одного подхода к созданию МГС и нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов был рассмотрен вариант их электрохимического синтеза при биполярном способе подачи потенциала. В работе была реализована так называемая

«закрытая» схема, в которой биполярный электрод (БЭ) находится в полностью разделенном катодном и анодном пространстве двух электрохимических ячеек, а импульсы напряжения подаются на фидерные электроды (ФЭ), имеющие по сравнению с ним существенно большую площадь поверхности. Предполагается, что варьирование состава электролита в каждой из ячеек, а также режима расщепления позволит получать МГС и наноккомпозиты МГС с заданным составом, последующее смешение которых открывает возможности к созданию композитных материалов с требуемыми каталитическими свойствами.

В начале исследований, для оптимизации рабочих параметров напряжения, электрохимический синтез МГС осуществляли в одинаковых по составу электролитах, которые находились в левой и правой ячейках, где в качестве электролита был выбран 1М Na_2SO_4 и в результате синтеза были получены образцы №68 (левая ячейка) и №69 (правая ячейка). В процессе исследований было установлено, что оптимальными рабочими параметрами являются величины амплитуд импульсов напряжения +300 В для анодной электролизной плазмы, и -250 В – для катодной. Таким образом, были получены МГС, для которых латеральные размеры, а также природа и количество КФГ были сопоставимы с образцами, полученными в таких же растворах электролита в монополярном режиме синтеза. Однако по данным ПЭМ-изображений, толщина МГС, полученных в биполярном режиме оказывается заметно меньше (1–2 нм) в сравнении с МГС, полученными в монополярном режиме (рис. 40).

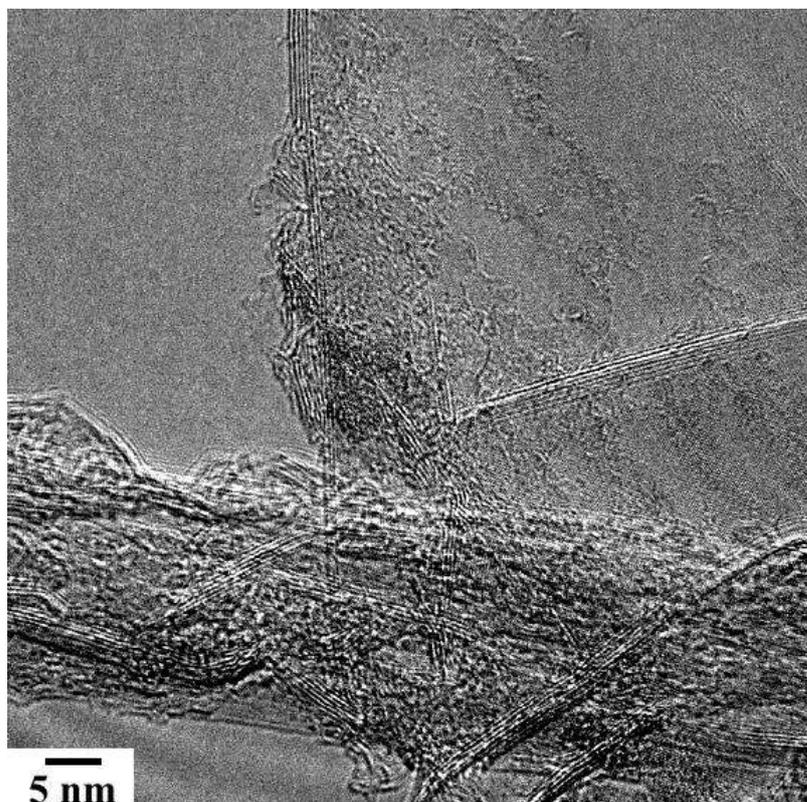
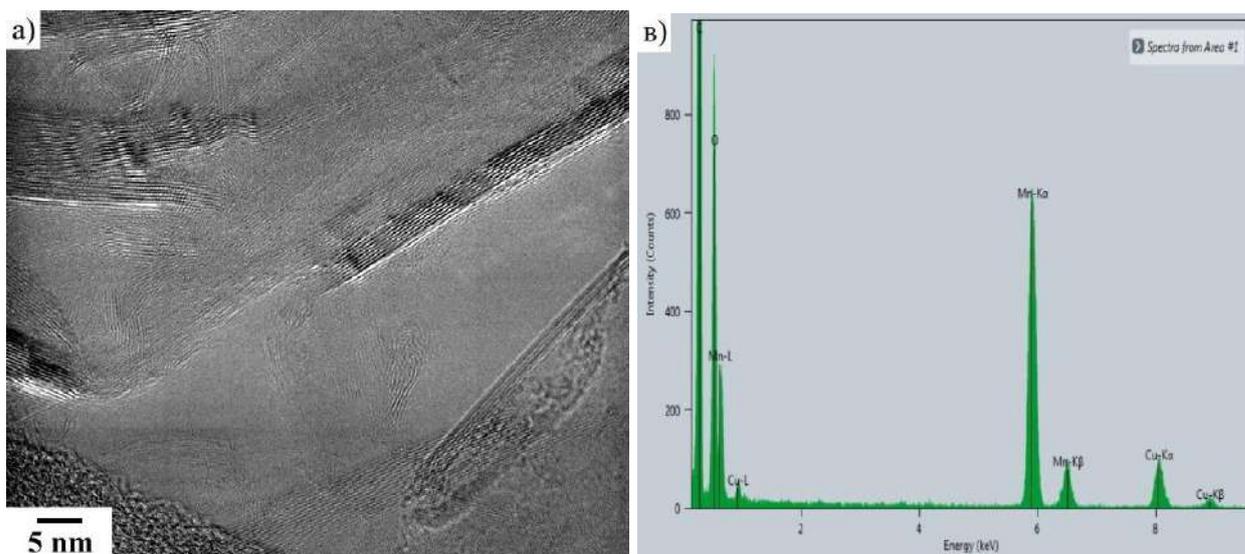


Рис. 40. ПЭМ-изображение высокого разрешения образца №68.

4.4.1. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами марганца

В дальнейшем синтез нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов осуществлялся с использованием различных по составу электролитов в левой и правой ячейках. Так, в левой ячейке использовали 1 М Na_2SO_4 , а в правой – 1 М Na_2SO_4 + 0.01 М MnSO_4 . Электрохимический синтез проводили при установленных ранее параметрах. В результате в левой ячейке получали МГС, функционализированные различными КФГ на поверхности (образец №70), а в правой – нанокompозиты МГС, декорированные оксидами марганца и функционализированные различными КФГ (образец №71).

Электронномикроскопические изображения образца №71 показывают присутствие протяженных графеновых слоев, которые могут быть собраны в пакеты толщиной от 3–4 до 20 слоев, а также могут подвергаться значительной деформации (Рис. 41а). Изображения HAADF-STEM подтверждают присутствие Mn-содержащих фаз, структура наночастиц которых сходна с таковой для Mn_3O_4 (рис. 41б). Об этом же говорят и спектры EDX и карта элементного состава (рис. 41в).



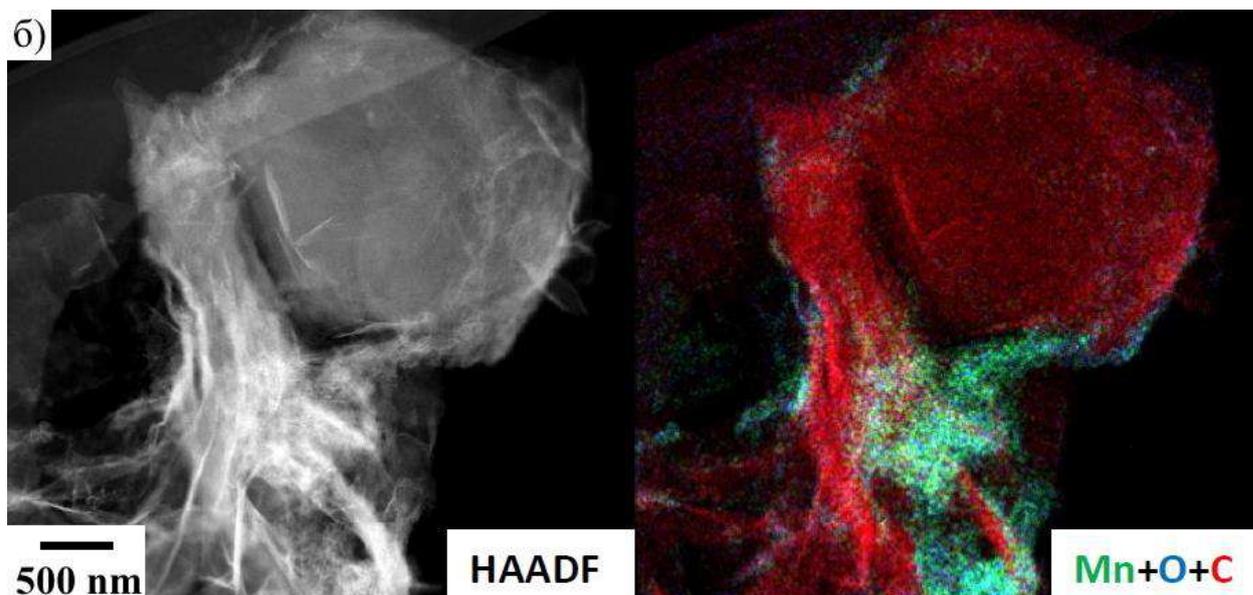


Рис. 41. ПЭМ-изображение высокого разрешения (а); HAADF-STEM изображение и смешанная EDX-карта пространственного распределения Mn, С и О (б); соответствующий EDX-спектр (в) нанокompозита №71.

Для оценки качественного и количественного поверхностного состава был проведен анализ РФЭ-спектров нанокompозита №71. На рис. 42а приведен С 1s РФЭ-спектр высокого разрешения, декомпозиция которого показывает 5 составляющих пиков, которые свидетельствуют о наличии гидрокси- и эпокси-групп, а также карбонильных и карбоксильных групп [36]. Поверхностное содержание КФГ составляют 8.5, 4.0 и 3.0 ат. %, соответственно. Mn 2p РФЭ-спектр высокого разрешения приведен на рис. 42б, на котором наблюдаются два пика при 641.9 и 653.5 эВ, с энергетическим разделением 11.6 эВ, которые можно отнести к энергиям связи $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, соответственно. Положение, интенсивность и величина спин-орбитального расщепления этих пиков свидетельствуют об образовании Mn_3O_4 на поверхности МГС [266, 268]. Спектр Mn 2p выглядит аналогичным полученному ранее для образца №60, поэтому можно предположить, что помимо Mn_3O_4 на поверхности МГС присутствуют также наночастицы MnO.

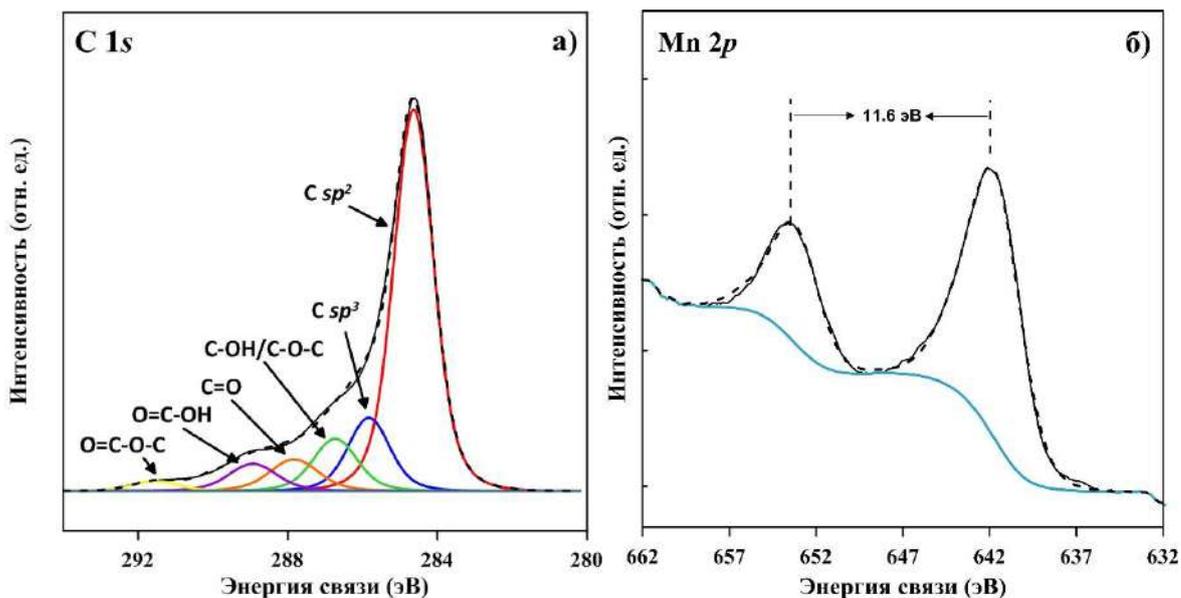


Рис. 42. C 1s (а) и Mn 2p (б) РФЭ-спектры высокого разрешения нанокompозита №71.

Из приведенных на рис. 43а вольтамперных зависимостей видно, что электрокаталитическая активность образцов №70 и №71 заметно повышается относительно исходного СУ-электрода, и выражается в идентичном для двух образцов уменьшении $\Delta E_{1/2}$ до ~110 мВ и в различном, более существенном для нанокompозита №71, увеличении тока РВК. На рис. 43б представлены соответствующие зависимости числа электронов, участвующих в электродной реакции, от потенциала. Для нанокompозита №71 число электронов уже при $E \approx -300$ мВ достигает ~3.2–3.4, что также подтверждает его приемлемую каталитическую активность. Следует подчеркнуть, что для образца №70 значения n , близкие к числу переносимых электронов для образца №71, достигаются только при $E < -1000$ мВ.

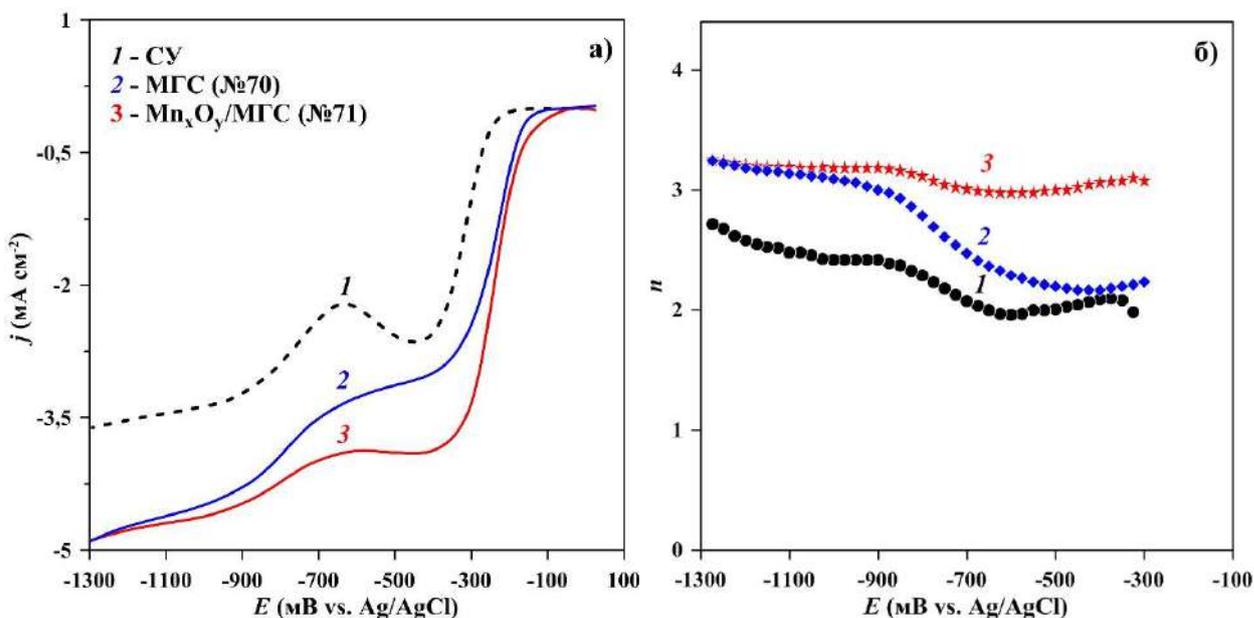


Рис. 43. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №70, 71.

Что касается механизма РВК на катализаторах, приготовленных на основе синтезированных МГС №70 и нанокompозите МГС №71, исходя из полученных данных можно предложить следующее объяснение. В отличие от СУ-электрода, который характеризуется только $2e^-$ восстановлением молекулярного кислорода до пероксид-ионов в щелочной среде (реакция 1), на катализаторе, приготовленном на основе МГС, первая катодная волна соответствует переносу ~ 2.5 электронов, что объясняется малым вкладом $4e^-$ переноса электронов с образованием гидроксид-ионов OH^- (реакция 2), который несомненно связан с функционализацией поверхности графеновых структур различными КФГ [271]. А при дальнейшем смещении в катодную область потенциалов, начиная с $E \approx -700$ мВ наблюдается вторая волна, которая выходит на уровень переноса 3.3 электронов при $E < -1000$ мВ. Такая зависимость обусловлена увеличением доли $4e^-$ переноса электронов в РВК.

Другая картина наблюдается для нанокompозита МГС №71. В этом случае первая катодная волна отвечает смешанному $2e^-$ и $4e^-$ механизму восстановления кислорода с преобладанием последнего. Можно предположить, что $4e^-$ механизм реализуется благодаря адсорбции молекул кислорода и интермедиатов РВК на поверхности оксидных частиц Mn_3O_4 . В то же время на основании литературных данных [272] можно утверждать, что продукты частичного $2e^-$ переноса электронов, а именно – пероксид-ионы, диспропорционируют на поверхности оксидных частиц (реакция 11, раздел 2.4.1.) и, возможно, частично восстанавливаются до гидроксид-ионов (реакция 3, раздел 2.4.1.).

Полученные результаты близки к имеющимся в литературе данным по многочисленным электрокаталитическим системам с использованием оксидов марганца, находящихся на поверхности различных графеновых структур [273]. И хотя точный механизм работы активных центров электрокатализа РВК однозначно установить сложно, не вызывает сомнений, что повышенная электрокаталитическая активность рассматриваемых катализаторов связана с присутствием наночастиц оксида марганца Mn_3O_4 .

4.4.2. Синтез нанокompозитов МГС с оксидами кобальта и марганца

На третьем этапе работы с использованием биполярного подхода исследовали синтез нанокompозитов МГС с различными оксидами переходных металлов, полученных в левой и правой ячейках и их последующее объединение с целью улучшения кинетических характеристик РВК.

Электрохимический синтез проводили на той же установке и при тех же параметрах, что и на предыдущей стадии, за исключением состава используемых электролитов. В ходе данного эксперимента использовали электролиты на основе 1М Na_2SO_4 с добавлением CoSO_4 ($C=0.01\text{M}$) в левой ячейке, и MnSO_4 ($C=0.01\text{M}$) – в правой. На рис. 44 приведена фотография установки в момент образования плазмы в одной из ячеек. По окончании эксперимента полученные суспензии нанокompозитов МГС отделяли от следов электролита и промывали дистиллированной водой в процессе нескольких этапов центрифугирования. Путем объединения суспензий с последующей ультразвуковой обработкой получали смешанные нанокompозиты МГС с оксидами кобальта и марганца. Таким образом в результате электрохимического синтеза были получены: нанокompозит МГС с оксидами кобальта – образец №78, нанокompозит МГС с оксидами марганца – образец №79, физическая смесь нанокompозитов №78 и №79 – образец №80. Производительность электрохимического синтеза составила ~ 20 мг/ч.

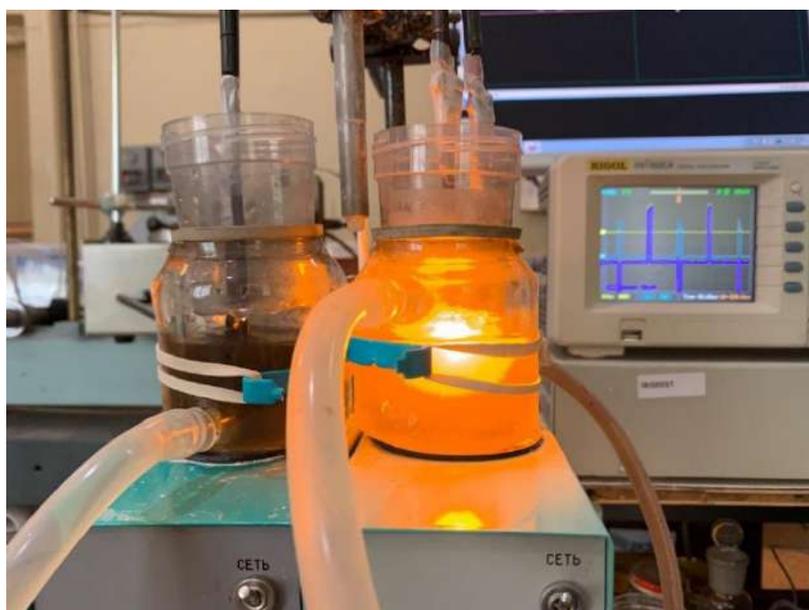


Рис. 44. Фотография установки в момент генерации электролизной плазмы в правой ячейке.

На рис. 45 приведены СЭМ-изображения исследуемых нанокompозитов №78 и №79. Образцы нанокompозитов представляют собой совокупность тонких и гибких графеноподобных структур с характерными латеральными размерами 0.1–1 мкм, частично агломерированных из более мелких составляющих при высыхании. Однако распределение наночастиц оксидов заметно различается. В случае нанокompозита №78 на поверхности графеноподобных структур наблюдаются отдельные частицы оксидов кобальта с размерами, не превышающими 5 нм. Эти частицы, а также их агломераты равномерно распределены на поверхности. В отличие от этого, у нанокompозита №79 поверхность

МГС покрыта сплошным рыхлым осадком, в котором трудно различить отдельные частицы. Согласно анализу ПЭМ-изображений, морфология поверхности двух исследуемых образцов практически идентична и представляет собой графеновые слои, преимущественно собранные в пакеты, толщиной от 5 до 10 слоев.

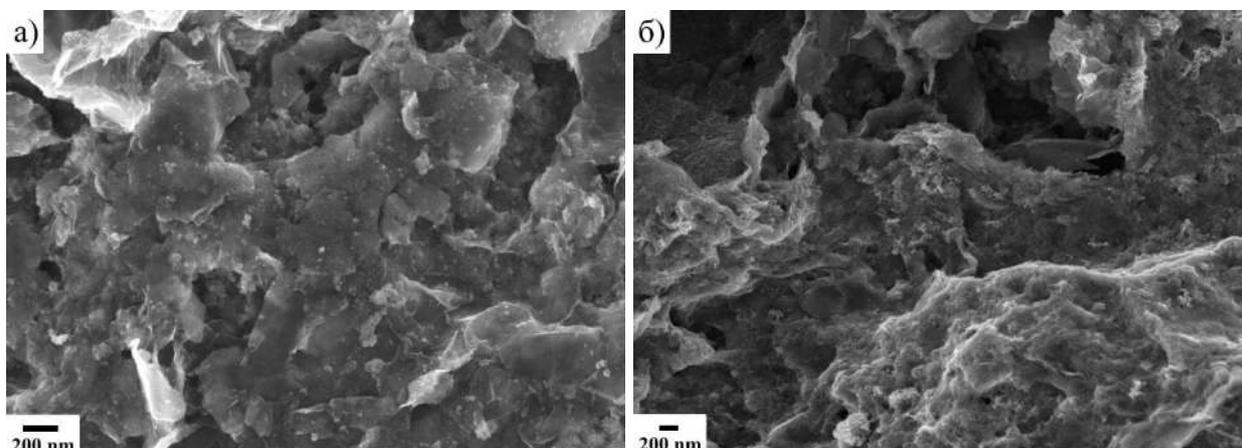


Рис. 45. СЭМ-изображения нанокompозитов №78 (а) и №79 (б)

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии объёмное содержание кобальта и марганца в синтезированных нанокompозитах составляет около 3.7 и 3.3 ат. %, соответственно. То есть, оба нанокompозита содержат практически одинаковые количества металлов и, следовательно, соответствующих оксидов. Термогравиметрический анализ смешанного композита с весовым соотношением отдельных компонентов 1:1 (№80) – показал, что суммарное содержание оксидов Со и Мп в образце составляет 25 масс. % (Рис. 46).

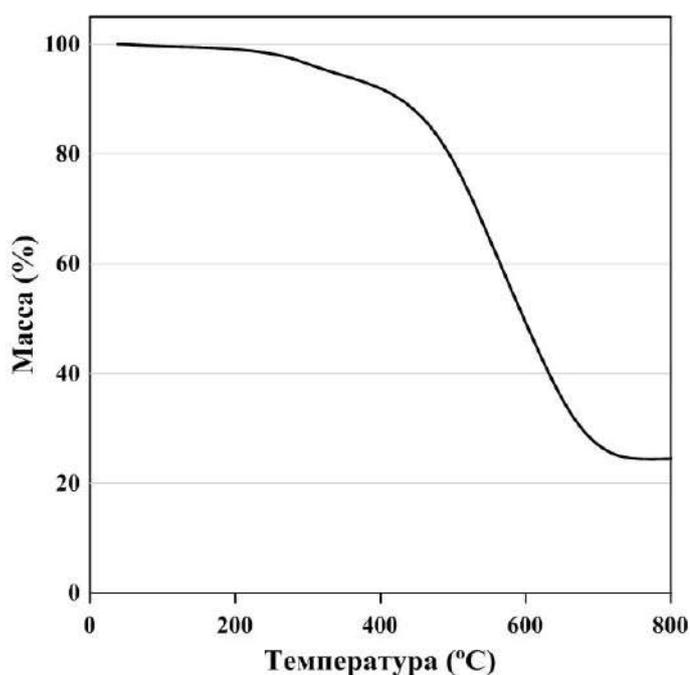


Рис. 46. ТГА-зависимость нанокompозита №80.

На рис. 47 приведена рентгенограмма образца №80. Пик при значении 2θ 26.3 ° относится к дифракционному сигналу кристалла графита и соответствует плоскости (002), согласно карте PDF №00-056-0159. Образование Co_3O_4 подтверждается наличием четко определяемых пиков при значениях углов 2θ : 31.3 °, 36.7 °, 44.4 ° и 65.1 °, отвечающих (220), (311), (400) и (440) плоскостям Co_3O_4 , соответственно, согласно карте PDF №00-042-1467. Марганец в полученном образце присутствует в виде фаз Mn_3O_4 и MnO , что подтверждается присутствием нескольких пиков при значениях углов 2θ : 36.7 °, 38.0 °, 44.4 ° и 59.6 °, отвечающих (211), (004), (220) и (224) плоскостям Mn_3O_4 , соответственно, приписываемых PDF-карте №00-024-0734, а также 34.9 °, 40.5 ° и 58.6 °, отвечающих (111), (200) и (220) плоскостям MnO , соответственно, (PDF-карта №04-005-4310).

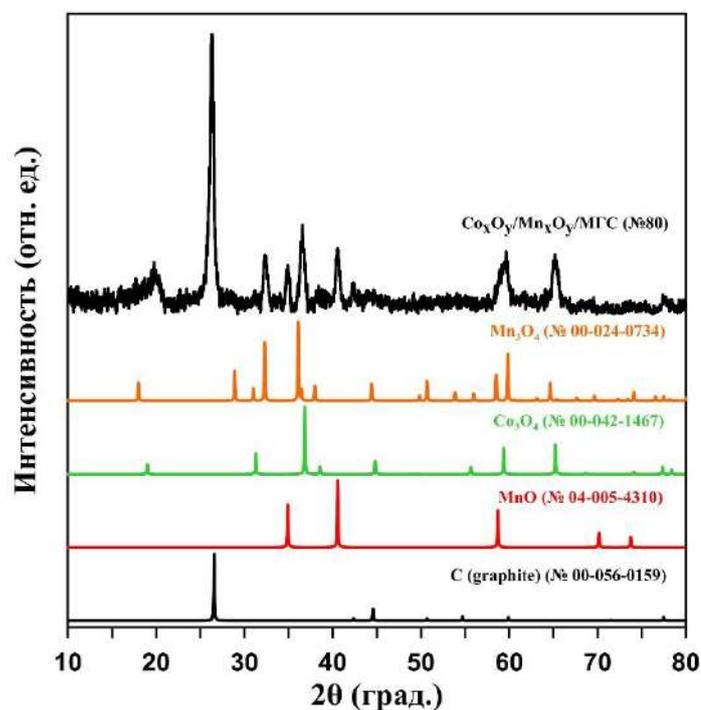


Рис. 47. Рентгенограмма нанокompозита №80.

На рис. 48а,б приведены типичные C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения образцов №78 и №79 с поверхностным содержанием кислорода 15.7 и 21.3 ат. %, соответственно, определённым из обзорных спектров РФЭ, и их разложение на отдельные пики. Нужно отметить, что для обоих нанокompозитов структура спектров подобна и содержит совпадающие по энергиям компоненты, которые отличаются только амплитудой пиков. Исходя из литературных данных, основная линия спектра C 1s, отвечающая sp^2 -гибридизации углерода, для обоих образцов находится в районе 284.6 эВ [244]. Остальные линии спектра относятся к sp^3 -гибридизации углерода или углероду с водородным окончанием (285.7 эВ), к гидроксильным или эпоксидным группам (286.6 эВ), к карбонильным группам (287.7 эВ), к карбоксильным (288.8 эВ) и сложноэфирным группам (290.7 эВ), соответственно [36].

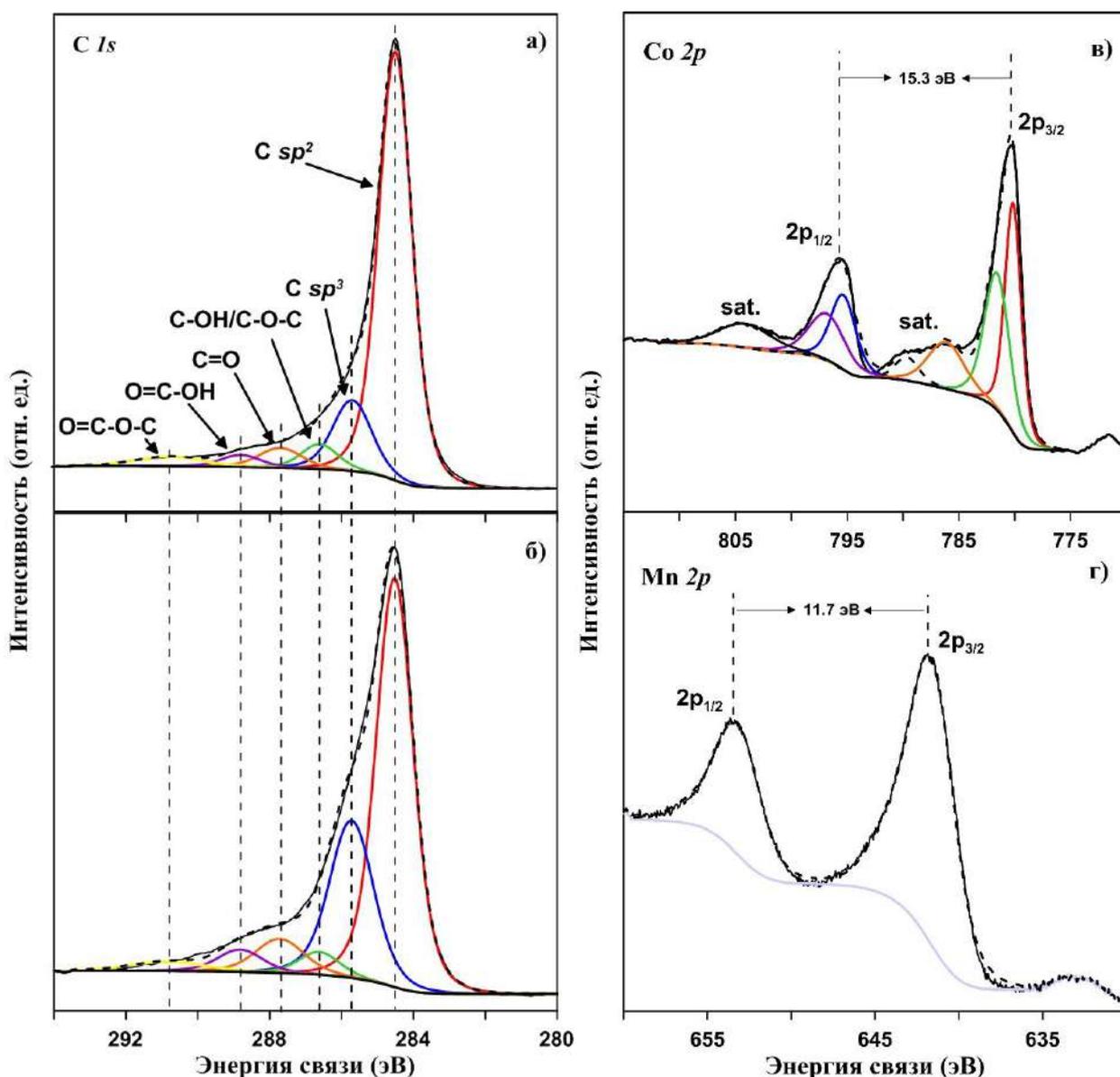


Рис. 48. РФЭ-спектры высокого разрешения C 1s, Co 2p и Mn 2p нанокomпозитов №78 (а,в) и №79 (б,г).

Поверхностное содержание КФГ в ат. % для нанокomпозитов №78 и №79 приведено в табл. 11. Следует подчеркнуть, что на поверхности МГС находится примерно одинаковое количество карбонильных фрагментов функциональных групп, наиболее вероятным типом которых являются хинонные группы, предположительно являющиеся активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода [213].

Таблица 11. Поверхностная концентрация КФГ для образцов №78 и №79 (по данным РФЭС).

Образец	C–OH/C–O–C, ат. % (286.6 эВ)	C=O, ат. % (287.7 эВ)	O=C–OH/C=O, ат. % (288.8 эВ)	O=C–O–C, ат. % (290.7 эВ)
№78	4.4	3.6	2.1	1.7

№79	3.5	5.2	3.4	1.4
-----	-----	-----	-----	-----

Спектры высокого разрешения Co 2p и Mn 2p образцов №78 и №79, соответственно, приведены на рис. 48в,г. Декомпозиция Co 2p спектра на составляющие пики, а также анализ литературных данных [257, 274], свидетельствует об образовании фаз оксидов кобальта Co₃O₄ и CoO на поверхности МГС, где кобальт присутствует в степенях окисления +2 и +3. В случае Mn 2p наблюдаются два основных пика при 641.8 и 653.5 эВ с энергетическим разделением 11.7 эВ, что на основании полученных ранее данных для образцов №60 и №71 свидетельствует об образовании Mn₃O₄ и MnO на поверхности МГС [266, 268].

Были проведены измерения сравнительной каталитической активности в РВК смесевых катализаторов на основе композитов №78 и №79 при следующих весовых соотношениях: 1:1, 1:2, 2:1. В ходе серии экспериментов было установлено, что наилучшую электрокаталитическую активность проявил электрод с нанесённым смесевым композитом с соотношением образцов №78 и №79 1:1, который и был выбран в качестве исследуемого объекта для дальнейших измерений. Как видно из рис. 49а, $E_{1/2}$ для нанокompозитов МГС с оксидами марганца и кобальта снижается по сравнению с исходным СУ-электродом, при этом ток реакции увеличивается и при катодных потенциалах стремится к значению, характерному для Pt/C. Высокая электрокаталитическая активность исследуемых катализаторов главным образом обуславливается присутствием наночастиц Co₃O₄ и Mn₃O₄, а также различными КФГ на поверхности МГС. Следует заметить, что при эквивалентном смешивании нанокompозитов №78 и №79 наблюдается заметный синергетический эффект, заключающийся в увеличении тока восстановления кислорода, наблюдаемого для №80, по сравнению с нанокompозитами по отдельности. На рис. 49б приведена зависимость числа электронов n , участвующих в РВК, от потенциала, откуда следует, что в случае всех нанокompозитов при $E < -700$ мВ в большей степени протекает четырехэлектронное восстановление молекул кислорода до гидроксид-ионов, обусловленное присутствием Co₃O₄ и Mn₃O₄. В то же время, более низкие значения величины тока РВК по сравнению с Pt/C в области низких перенапряжений можно объяснить недостаточной концентрацией активных центров адсорбции O₂ и интермедиатов его восстановления, возможно, из-за присутствия MnO и CoO в составе нанокompозитов, которые электрокаталитической активностью не обладают.

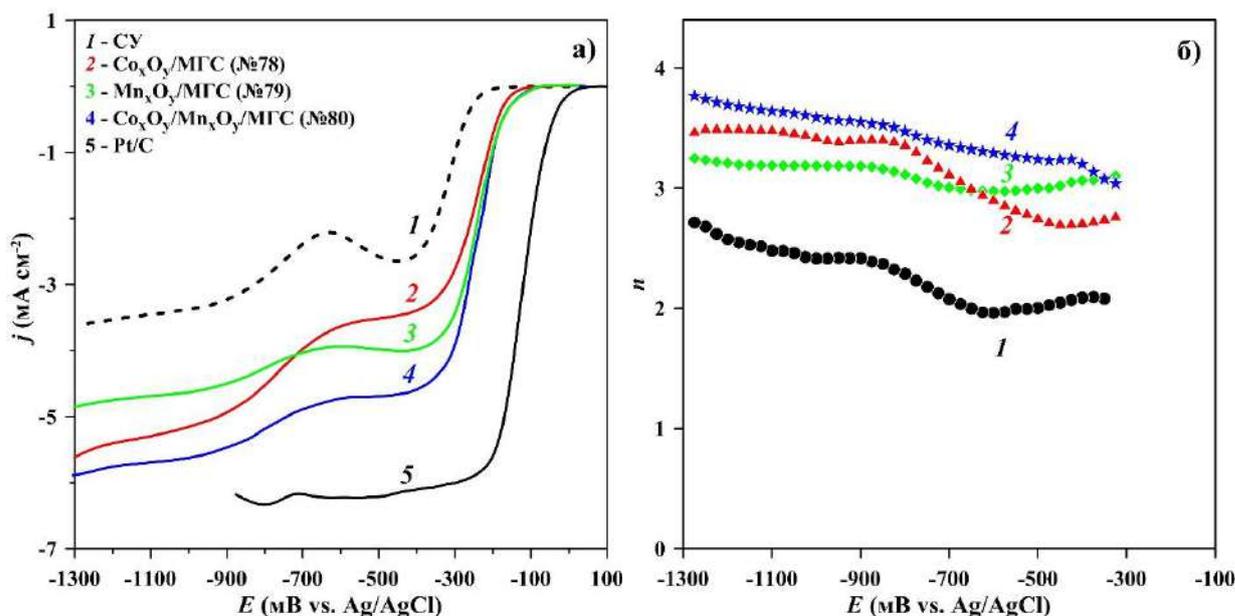


Рис. 49. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №78–80.

Дополнительную информацию о возможном механизме РВК можно также получить из анализа зависимостей Тафеля для изученных образцов. В щелочных электролитах катализаторы на основе Pt в области низких перенапряжений демонстрируют наклоны Тафеля около 60 мВ/дек, а в области высоких перенапряжений превышают 200 мВ/дек [275]. На рис. 50 представлены зависимости Тафеля для рассматриваемых катализаторов и коммерческого Pt/C-катализатора в области низких перенапряжений при $\omega = 2000$ об/мин. Наклоны Тафелевских кривых для катализаторов №78 и №79, составили 67 и 57 мВ/дек, соответственно, что близко к наклону 60 мВ/дек, характерному для Pt/C, а в случае №80 значение наклона и вовсе совпадает. Схожие значения наклонов для синтезированных катализаторов и коммерческого Pt/C указывают на близость механизмов катализа для всех исследованных систем. Таким образом, совокупность полученных данных позволяет предположить, что механизм РВК на №80 в щелочных растворах заключается в электронном переносе на адсорбированный на активных центрах катализатора O_{2ads} с последующим образованием интермедиата NO_{2ads}⁻, скорость восстановления которого до конечного продукта OH⁻ существенно превосходит скорость его десорбции с поверхности катализатора.

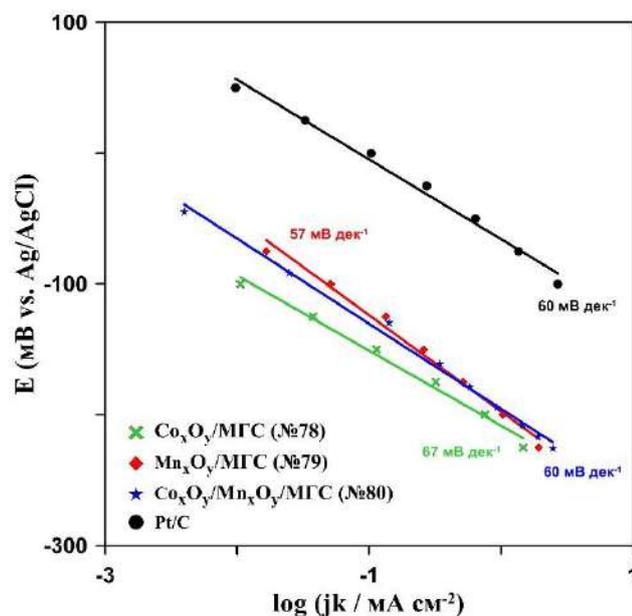


Рис. 50. j, E -зависимости образцов №78–80 в координатах Тафеля.

Хорошо известно, что существенным эксплуатационным недостатком катализаторов на основе Pt и металлов платиновой группы является деградация характеристик, что в итоге приводит к относительно быстрой потере их активности. Поэтому была исследована стабильность нанокompозита №80 по протоколу ускоренного испытания на долговечность (ADT – accelerated durability test). ADT тест был проведен при скорости развёртки потенциала $v = 100$ мВ/с в диапазоне потенциалов от 100 до -1300 мВ в насыщенном O_2 0.1М КОН. На рис. 51а показаны вольтамперные зависимости, зарегистрированные при $\omega = 2000$ об/мин до и после 1000 циклов ADT. После ADT теста наблюдается незначительное уменьшение предельной плотности тока ($< 3\%$), в то время как значение потенциала полуволны практически не изменяется. Это указывает на достаточно хорошую стабильность синтезированного катализатора. Долговечность катализатора исследовали и в хроноамперометрическом режиме, результаты которого приведены на рис. 51б. Измерения проводили при потенциале -0.3 В в течение 20000 с при $\omega = 2000$ об/мин в насыщенном O_2 0.1М КОН для №80 и Pt/C-катализаторов. Для синтезированного катализатора наблюдается уменьшение плотности тока на 5%, в то время как на Pt/C-катализаторе падение составило 35% от первоначального значения.

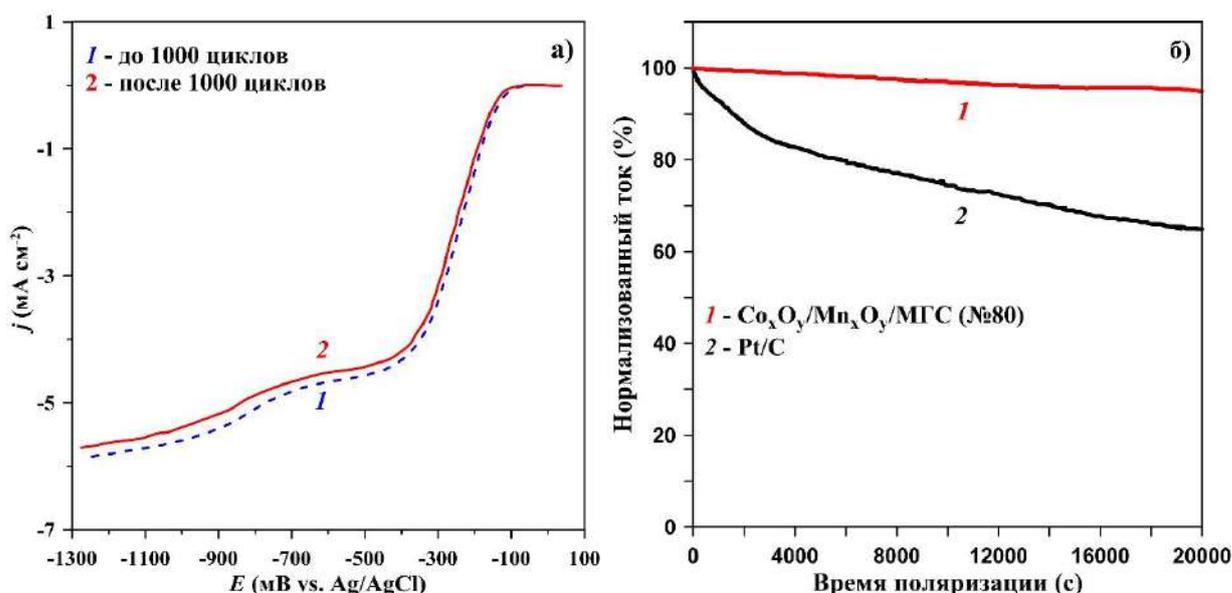


Рис. 51. j,E -зависимости, регистрируемые до и после 1000 циклов АДТ (а); хроноамперограммы, измеренные при $E = -0.3$ В в течение 20000 с для образца №80 и Pt/C (б).

В заключение работы, посвященной синтезу МГС при биполярном подключении потенциала, следует отметить, что физико-химические характеристики как МГС, так и нанокompозитов МГС практически не отличаются для биполярного и монополярного вариантов плазмоэлектрохимического расщепления графитовых электродов. Существенное различие наблюдается только в производительности синтеза, которая для биполярного режима превышала таковую для монополярного в ~ 2 раза, что обусловлено использованием двух ячеек и особенностью биполярного режима. При этом кинетические параметры РВК нанокompозитов МГС, полученных в биполярном режиме, были идентичными для соответствующих нанокompозитов, полученных в монополярном режиме. В связи с этим дальнейшие эксперименты по плазмоэлектрохимическому расщеплению графита осуществляли в монополярном режиме.

4.5. Допирование атомами азота нанокompозитов МГС

На основании литературных данных [159] можно полагать, что допирование атомами азота нанокompозитов МГС может способствовать дальнейшему повышению активности разрабатываемых катализаторов. Была изучена возможность одностадийного плазмоэлектрохимического синтеза допированных азотом МГС с поверхностью, декорированной оксидами переходных металлов. С этой целью синтез проводился в ранее используемом электролите на основе 1 М Na₂SO₄ + 0.01 М сульфат переходного металла с добавлением таких веществ, как: N₂H₄H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, CH₃CN, которые выступали в качестве источников азота.

Таблица 12. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК образцов №101, 104, 106, 109, 115.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %				Me, ат. %	$\Delta E_{1/2}$, мВ	<i>n</i>
			C	N	H	S			
101	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M CoSO ₄ + 20 об. % CH ₃ CN	анодно-катодная плазма	85.2	1.0	1.4	0	0	115	2.3
104	0.2 M N ₂ H ₄ H ₂ SO ₄ + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	73.6	2.7	1.8	0.4	0	145	2.4
106	0.3 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	81.6	1.3	1.0	1.3	0	135	2.2
109	1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	85.1	1.0	0.7	0.9	0	120	2.5
115	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M CoSO ₄ + 5 об. % CH ₃ CN	анодно-катодная плазма	81.6	1.2	0.8	1.5	0	115	2.3

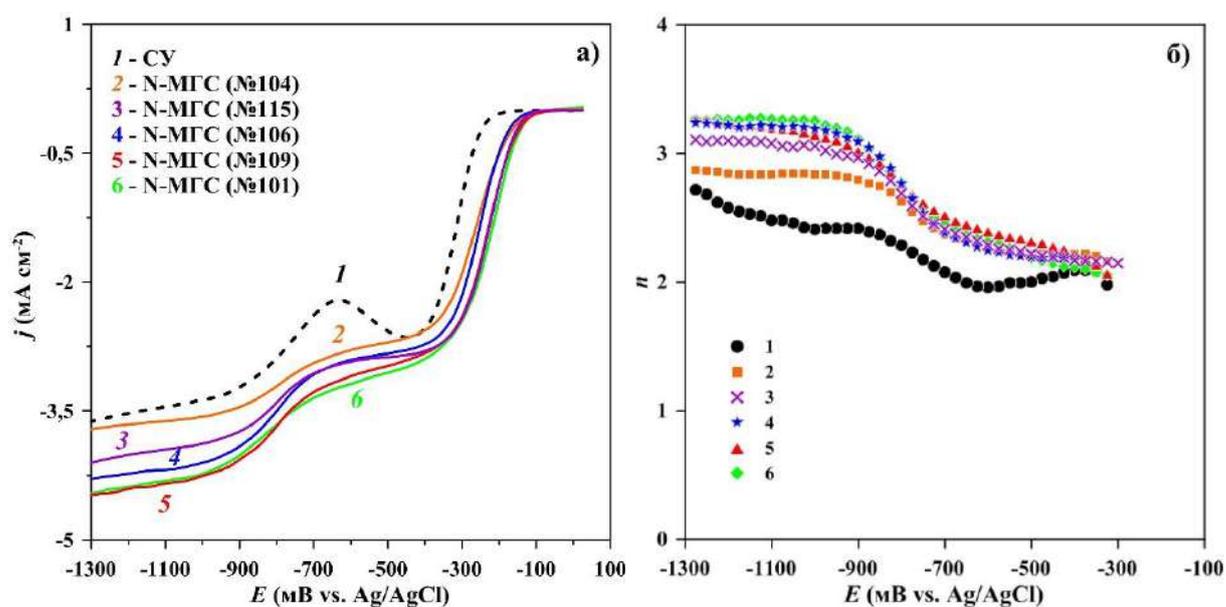


Рис. 52. *j*,*E*- (а) и соответствующие *n*,*E*-зависимости (б) образцов № 101, 104, 106, 109, 115.

Результаты электрохимических измерений (см. рис. 52, табл. 12) показывают, что синтезированные в данных растворах материалы имеют низкую электрокаталитическую

активность. И хотя значение $\Delta E_{1/2}$ составляет 115–145 мВ, число электронов, участвующих в РВК, лишь незначительно превышает 2. По-видимому, такой характер электрокатализа для этих образцов может быть обусловлен отсутствием оксидов кобальта. И хотя точный механизм образования оксидов переходных металлов на поверхности МГС определить сложно, можно полагать, что он имеет следующий характер: в приэлектродном пространстве катода происходит образование нерастворимых гидроксидов переходных металлов в результате взаимодействия Me^{n+} с ионами OH^- , которые на катоде образуются в процессе электролиза воды. Затем образовавшиеся гидроксиды переходных металлов подвергаются разложению в ПГО графитового электрода с образованием оксидов. Поэтому, если синтез проводить в растворах, содержащих катионы аммония или гидразина, или добавки ацетонитрила (который при гидролизе превращается в те же катионы аммония), образования гидроксидов переходных металлов не происходит ввиду образования растворимых комплексных соединений этих металлов. На основании этого был сделан вывод, что для осуществления допирования МГС и одновременного образования оксидов переходных металлов, в качестве источников азота необходимо использовать азотсодержащие анионы, такие, как например нитрат-ионы NO_3^- или азотсодержащие органические вещества, как например меламина.

Таким образом, исходя из приведенных выше соображений, последующий электрохимический синтез проводили в растворе на основе 1М $NaNO_3$ с добавлением 0.01М $CoSO_4$ или 0.01М $MnSO_4$. Успешное допирование азотом синтезированных нанокomпозитов МГС доказывается элементным анализом, который показывает, что объемное содержание азота составляет около 1.2 ат. %. В то же время, результаты электрохимических измерений демонстрируют значительное увеличение электрокаталитической активности синтезируемых образцов в сравнении со всеми исследуемыми ранее образцами. Так, $\Delta E_{1/2}$ составляет ~100 мВ, а число электронов, участвующих в электродной реакции, составляет 3.5 и 3.3 для образцов №123 (полученным в присутствии $CoSO_4$) и 128 (полученным в присутствии $MnSO_4$), соответственно, в широком интервале потенциалов (рис. 53б). На рис. 53а приведены j, E -кривые, измеренные для образцов №123 и №128.

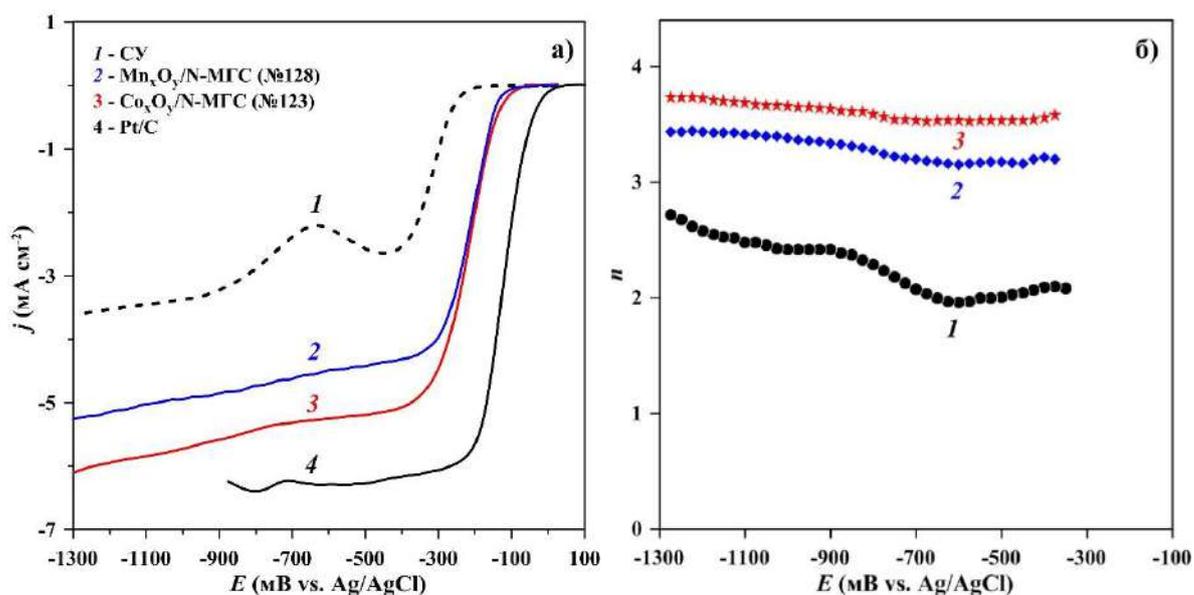


Рис. 53. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) образцов №123 и №128.

Условия синтеза, результаты элементного анализа и параметры РВК для образцов №123 и №128 суммированы в табл. 13.

Таблица 13. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК образцов №123 и №128.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %				Me, ат. %	$\Delta E_{1/2}$, мВ	n
			C	N	H	S			
123	1 M NaNO ₃ + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	44.7	1.2	0.7	0.1	Co, 10.6	100	3.5
128	1 M NaNO ₃ + 0.01M MnSO ₄	анодно-катодная плазма	57.1	1.1	0.9	0.6	Mn, 8.6	100	3.3

На рис. 54 приведены СЭМ-изображения образцов №123 и №128. В обоих случаях наблюдается схожая морфология МГС, которую можно охарактеризовать, как совокупность тонких листов графеноподобных структур с характерными латеральными размерами от 0.5 до 1.5 мкм. Однако распределение наночастиц оксидов на поверхности МГС имеет несколько различный характер. Так, в случае образца №123 – частицы оксида кобальта распределяются более равномерно, чем частицы оксида марганца в случае образца №128, поверхность которого выглядит как покрытая сплошным рыхлым осадком.

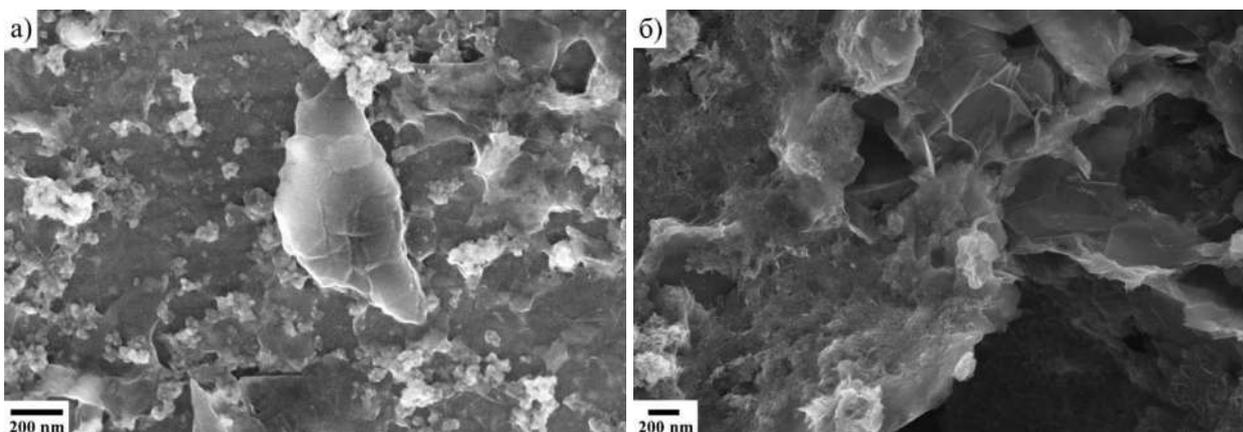


Рис. 54. СЭМ-изображения нанокомпозитов №123 (а) и №128 (б).

На рис. 55 приведены обзорные РФЭ-спектры исследуемых образцов, а в табл. 14 приведен их элементный состав по данным РФЭС-анализа.

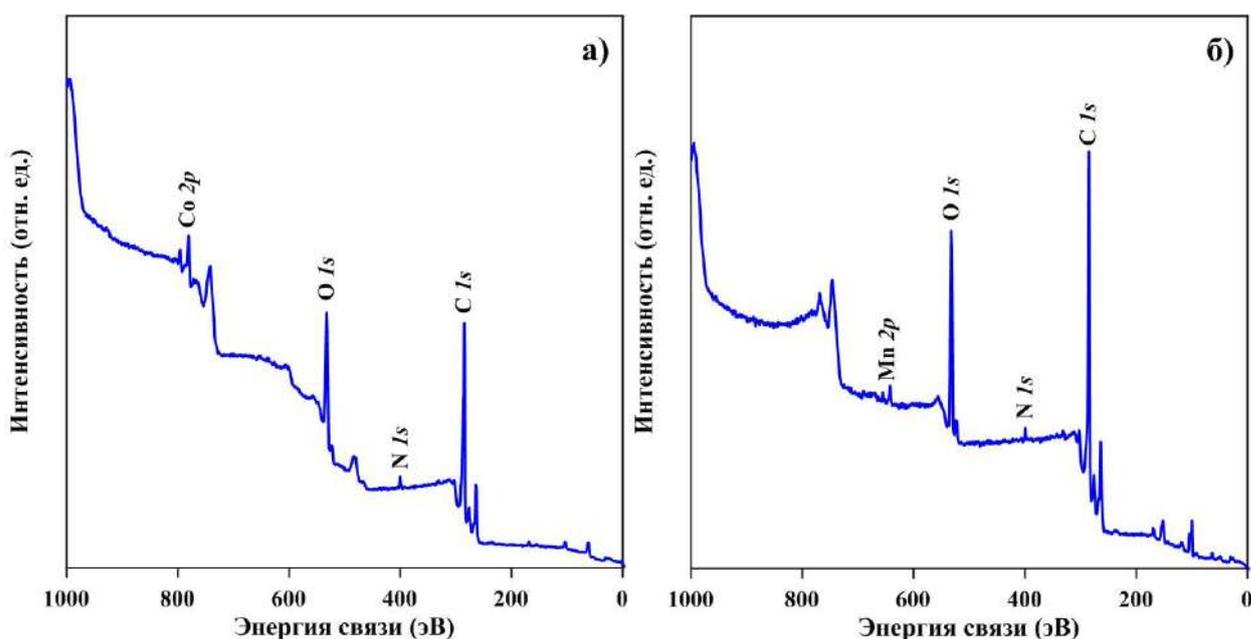


Рис. 55. Обзорные РФЭ-спектры нанокомпозитов №123 (а) и №128 (б).

Таблица 14. Концентрация элементов на поверхности нанокомпозитов №123 и №128 (по данным РФЭС).

Образец	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	Mn, ат. %
123	80.1	16.9	1.2	0.7	1.1	–
128	80.2	17.4	0.7	1.1	–	0.6

C 1s РФЭ-спектры образцов №123 и №128 приведены на рис. 56 которые можно разложить на 5 составляющих пиков, где в роли КФГ на поверхности МГС выступают гидроксильные/эпоксидные (C–OH/C–O–C, 286.6 эВ), карбонильные (C=O, 287.7 эВ) и карбоксильные (COOH, 288.8 эВ) группы [36, 244].

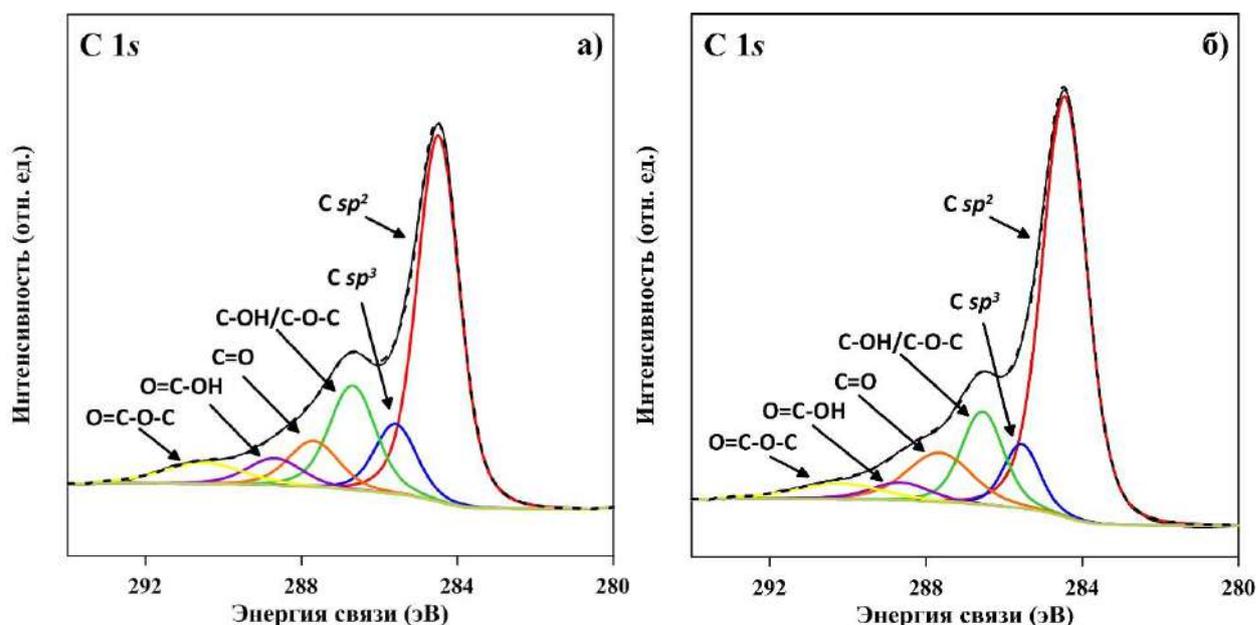


Рис. 56. C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов №123 (а) и №128 (б).

На рис. 57 представлены N 1s РФЭ-спектры высокого разрешения образцов №123 и №128. Разложение этих спектров показывает наличие только одного пика при 399.0 эВ, то есть азот в этих образцах присутствует в конфигурации только пиридиновых атомов N.

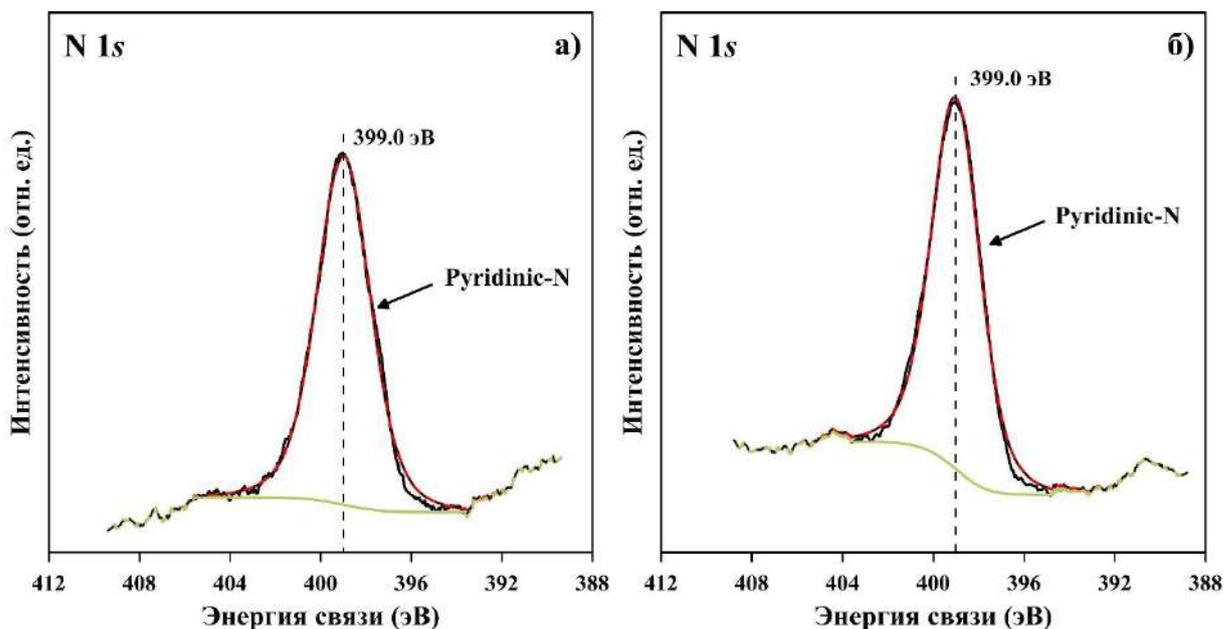


Рис. 57. N 1s РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов №123 (а) и №128 (б).

На рис. 58 представлены Co 2p и Mn 2p РФЭ-спектры высокого разрешения образцов №123 и №128, соответственно. Важно подчеркнуть, что соответствующие полученные спектры имеют аналогичный вид представленным ранее для образцов №48 и №60. Это позволяет констатировать образование оксидов Co_3O_4 и CoO на поверхности МГС в случае образца №123, а также Mn_3O_4 и MnO в случае образца №128.

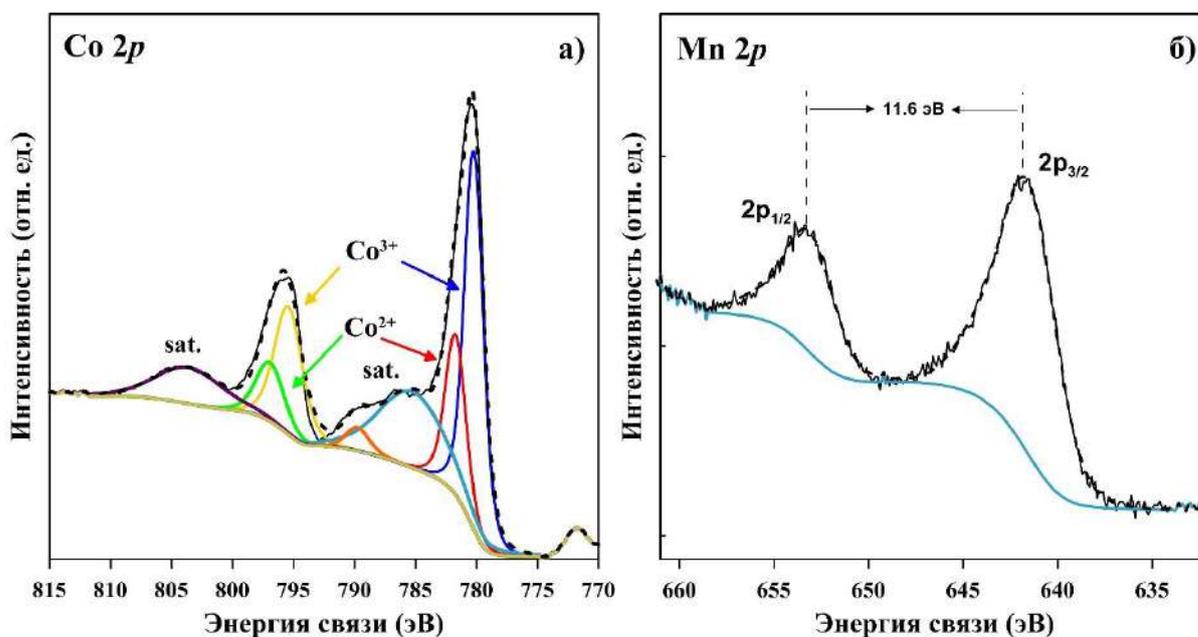


Рис. 58. Co 2p (а) и Mn 2p (б) РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов

№123 и №128, соответственно.

Помимо нитрат-анионов было рассмотрено использование меламина в качестве еще одного источника азота. С учётом полученных ранее данных по использованию NaNO_3 в качестве электролита, электрохимический синтез осуществляли в растворах на основе 1M NaNO_3 с добавлением 0.01M меламина, а также 0.01M CoSO_4 или 0.01M MnSO_4 . Тем самым были получены образцы №144 (в электролите, содержащем ионы кобальта) и № 145 (в электролите, содержащем ионы марганца). На рис. 59 приведены результаты электрохимических измерений для образцов №144 и №145, которые показывают, что после добавления меламина к электролиту сохраняется полученная ранее тенденция каталитической активности, где образец, полученный в растворе, содержащем ионы кобальта, оказывается активнее образца, полученном в электролите с ионами марганца. Однако если сравнивать образцы №144 с №123 и №145 с №128, 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, это связано с присутствием меламина в составе электролита.

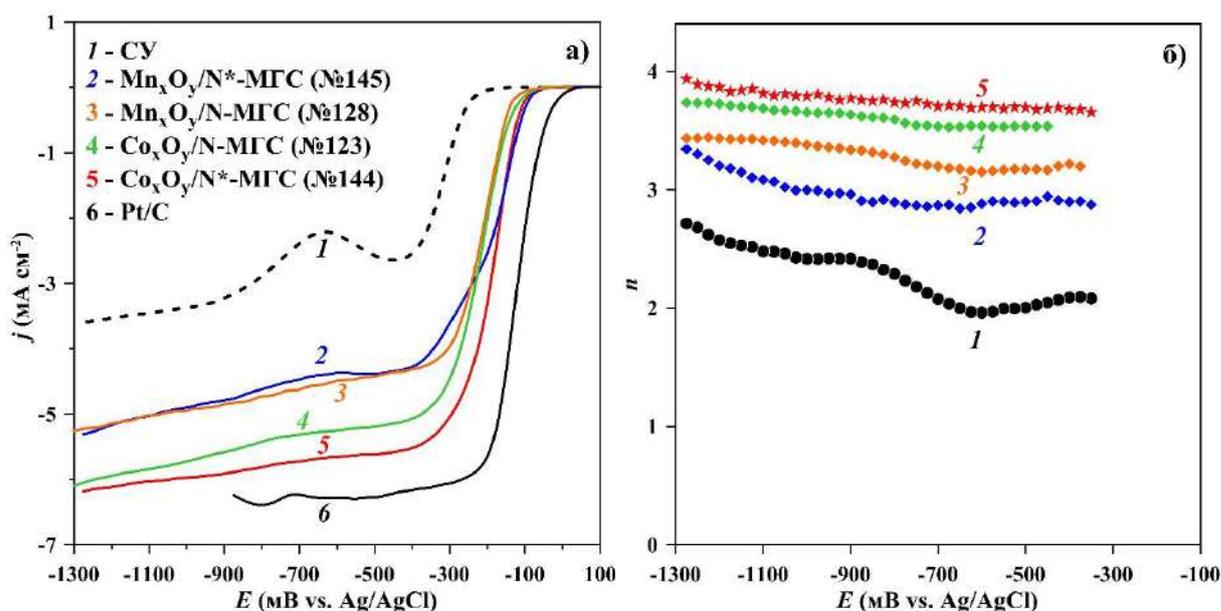


Рис. 59. j,E - (а) и соответствующие n,E -зависимости (б) образцов №123, 128, 144, 145.

Условия синтеза, результаты элементного анализа и параметры РВК суммированы в табл. 15.

Таблица 15. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК образцов № 123, 128, 144 и 145.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %				Me, ат. %	$\Delta E_{1/2}$, мВ	n
			С	N	H	S			
123	1 M NaNO ₃ + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	44.7	1.2	0.7	0.1	Co, 10.6	100	3.5
128	1 M NaNO ₃ + 0.01M MnSO ₄	анодно-катодная плазма	57.1	1.1	0.9	0.6	Mn, 8.6	100	3.3
144	1 M NaNO ₃ + 0.01M меламина + 0.01M CoSO ₄	анодно-катодная плазма	41.6	5.2	2.3	0.2	Co, 10.2	60	3.8
145	1 M NaNO ₃ + 0.01M меламина + 0.01M MnSO ₄	анодно-катодная плазма	53.2	3.9	1.9	0.6	Mn, 8.3	80	3.0

Проводя анализ состава и морфологии поверхности полученных нанокмозитов было обнаружено, что результаты в основном оказываются аналогичными полученным ранее образцам в отсутствие в составе электролита меламина (№123 и №144, №128 и

№145). Однако существенное различие наблюдается только в содержании азота. Так, в образцах №144 и №145 поверхностная концентрация азота превышает в ~6 раз таковую для образцов №123 и №128, соответственно (см. табл. 14 и 16). В обозначениях композитов с повышенным содержанием азота (≥ 4 ат. % по данным РФЭС) будем использовать символ N*. Для обоих образцов на N 1s РФЭС-спектрах высокого разрешения наблюдается 1 широкий 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, и как видно из рис. 60, соотношение этих конфигураций в образцах №144 и №145 различно. 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 разнится информация о конкретном влиянии того или иного типа конфигурации азота на каталитическую активность в РВК.

Таблица 16. Концентрация элементов на поверхности нанокompозитов №144 и №145 (по данным РФЭС).

Образец	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	Mn, ат. %
144	70.1	20.5	6.9	0.6	1.9	–
145	74.5	19.6	4.0	0.7	–	1.2

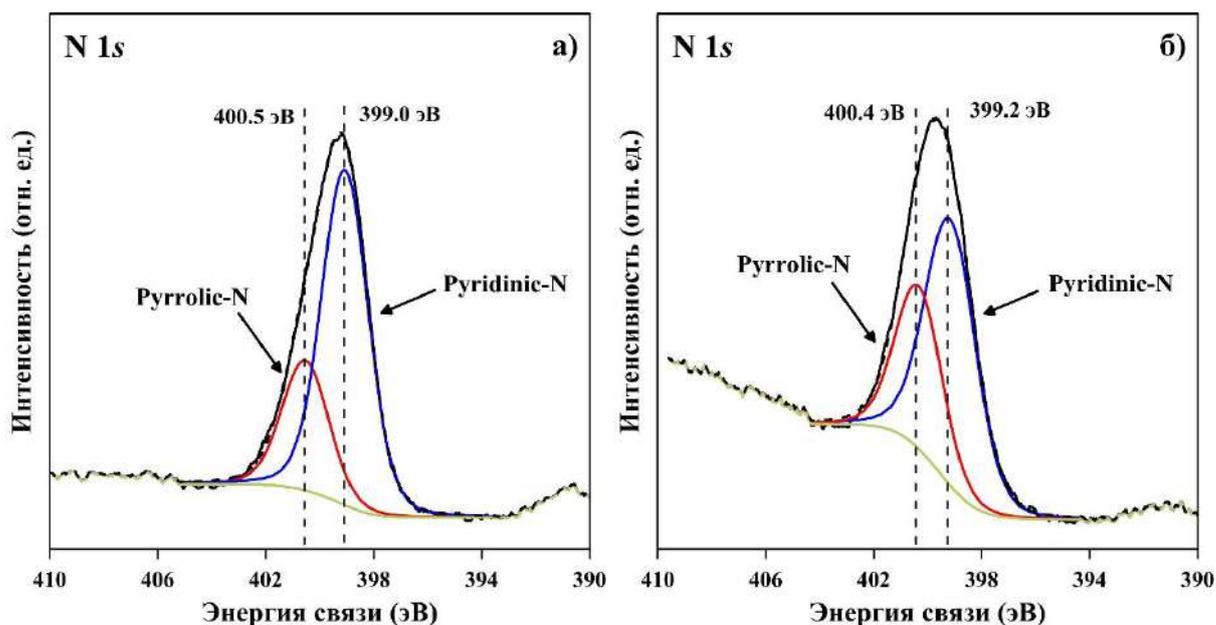


Рис. 60. N 1s РФЭ-спектры высокого разрешения нанокomпозитов №144 (а) и №145 (б).

Для дальнейшего увеличения активности исследуемых катализаторов РВК на основе нанокomпозитов МГС с оксидами переходных металлов было выбрано направление оптимизации условий синтеза таких наноматериалов, которое заключалось в подборе оптимального состава электролита.

4.6. Синтез нанокomпозитов МГС, допированных атомами азота, с оксидами кобальта и марганца

На основании литературных [276-278], а также полученных ранее данных (образец №80) было установлено, что дальнейшее увеличение активности исследуемых катализаторов может быть достигнуто при совместном присутствии оксидов кобальта и марганца в нанокomпозите МГС. В связи с этим была поставлена задача синтеза такого нанокomпозита путем расщепления графита в растворе на основе NaNO_3 с добавлением меламина, а также CoSO_4 и MnSO_4 . В результате проведения серии экспериментов по электрохимическому расщеплению графита в таких 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, а именно 1 М NaNO_3 + 0.01 М меламина + 0.005 М CoSO_4 + 0.005 М MnSO_4 . Кроме того, для сравнения были проведены аналогичные эксперименты в растворах 1 М NaNO_3 + 0.005 М CoSO_4 + 0.005 М MnSO_4 , 1 М NaNO_3 + 0.01М меламина, 1 М NaNO_3 . В результате было получено 2 серии экспериментальных данных для композитов, синтезированных в электролитах в присутствии меламина и без него.

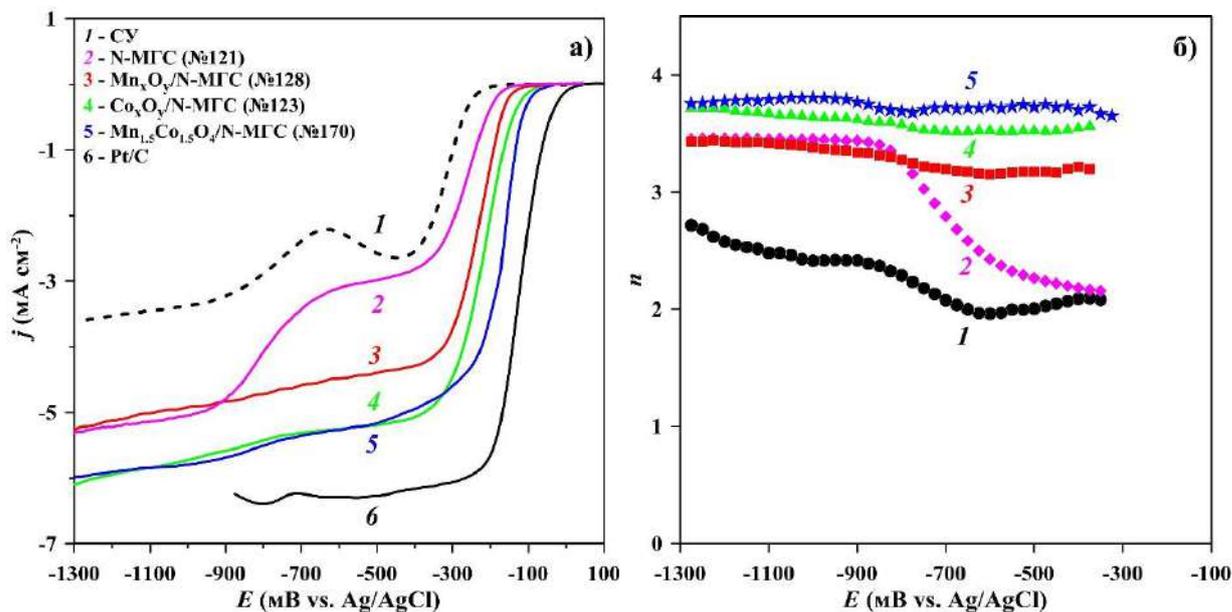
Условия синтеза, результаты элементного анализа и параметры РВК суммированы в табл. 17.

Таблица 17. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК образцов №170 и №180.

№	Электролит	Режим	Элементный состав, ат. %				Me, ат. %	$\Delta E_{1/2}$, мВ	n
			C	N	H	S			
170	1 М NaNO_3 + 0.005 М CoSO_4 + 0.005 М MnSO_4	анодно-катодная плазма	46.7	1.1	0.7	0.7	Co, 6.5 Mn, 5.7	50	3.9
180	1 М NaNO_3 +	анодно-	41.4	6.1	1.3	0.5	Co,	15	4

	0.01M меламин + 0.005 M CoSO ₄ + 0.005 M MnSO ₄	катодная плазма					7.0 Mn, 6.8		
--	---	--------------------	--	--	--	--	-------------------	--	--

Результаты ВДЭ-измерений для исследуемых серий 1 и 2 представлены на рис. 61. В обоих случаях наблюдается одинаковая тенденция при переходе от (а) – электролитов, не содержащих оксидов переходных металлов, к (б) – электролитам, содержащим соли кобальта и марганца по отдельности, а затем и к (с) – электролиту, содержащему и CoSO₄, и MnSO₄. В такой последовательности происходит заметное повышение электрокаталитической активности исследуемых наноконпозитов, которая выражается как в плане снижения $\Delta E_{1/2}$, так и в увеличении общего числа электронов, участвующих в электродной реакции. Увеличение активности при переходе (а) → (б) связано с образованием оксидов переходных металлов на поверхности МГС, а при переходе (б) → (с) – с образованием кобальто-марганцевых шпинелей (см. далее). Однако необходимо подчеркнуть, что активность соответствующих катализаторов, приготовленных на основе МГС, полученных в присутствии меламина (серия 2), оказывается несколько выше в сравнении с результатами серии 1, что несомненно связано с большей степенью допирования азотом структуры МГС.



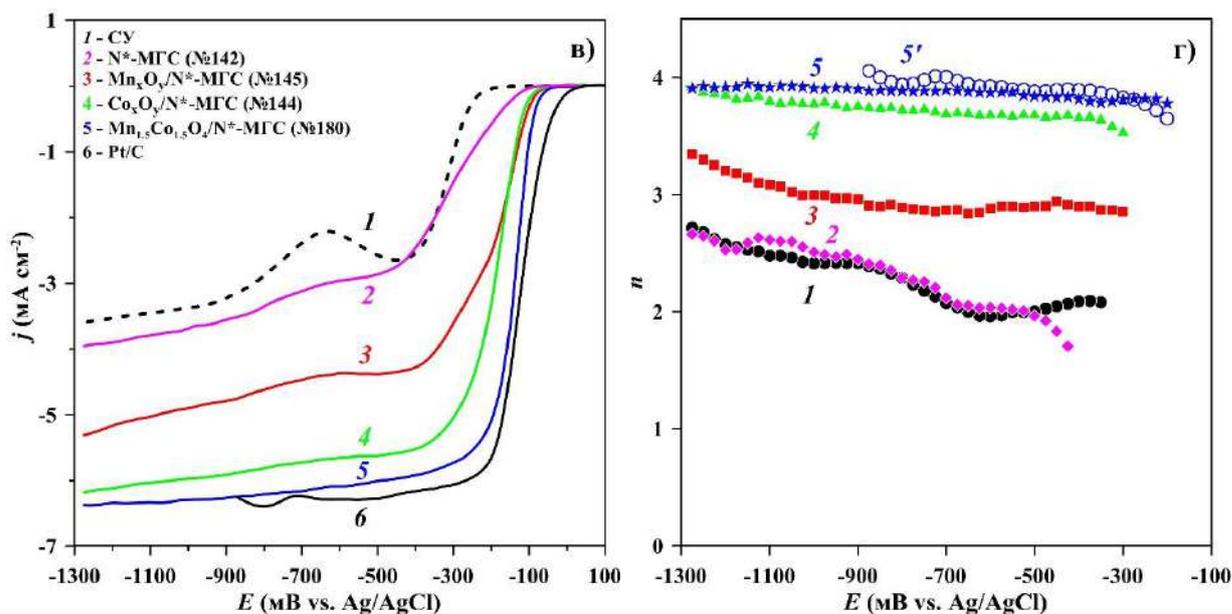


Рис. 61. j, E - (а) и соответствующие n, E -зависимости (б) для серии образцов, полученных в растворах, не содержащих меламина; j, E - (в) и соответствующие n, E -зависимости (г) для серии образцов, полученных в растворах, содержащих меламина. На рис. (г) n, E -зависимость 5' рассчитана как отношение величины тока РВК на №180 к току на Pt/C в предположении о $4e^-$ восстановлении кислорода на Pt/C. Зависимость 5' является безмодельной и по этой причине её совпадение с рассчитанной кривой 5 является убедительным доказательством адекватности кривой 5.

Из рис. 61 видно, что катализатор $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4/N^*$ -МГС проявляет наилучшую каталитическую активность по сравнению с другими композитами как по величине $\Delta E_{1/2}$, так и по значению предельного тока РВК. Полувольтная разность потенциалов РВК между образцами №180 и Pt/C ≈ 15 мВ, при этом значение предельного тока РВК для №180 практически совпадает с коммерческим катализатором. Согласно современным представлениям, в нашем случае активными центрами каталитического восстановления кислорода могут быть карбонильные (хинонные) функциональные группы [213] и атомы азота [168], находящиеся на поверхности углеродной подложки наряду со смешанными шпинелями на основе оксидов марганца и кобальта. Хотя количественно определить вклад каждого из этих компонентов в каталитическую активность композита представляется затруднительным, приведенные на рис. 61 в данные позволяют сделать качественную оценку. Из рисунка видно, что синтезированные нанокompозиты, содержащие по отдельности оксиды Co_3O_4 и Mn_3O_4 (Mn_xO_y/N^* -МГС и Co_xO_y/N^* -МГС, соответственно) проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4/N^*$ -МГС. Важно отметить, что условия синтеза всех нанокompозитов не отличались, за исключением состава электролитов в которых отсутствовали добавки

0.01M CoSO₄ и MnSO₄ при получении Mn_xO_y/N*-МГС и Co_xO_y/N*-МГС, соответственно. Из этого следует вывод о близости физико-химических характеристик углеродных подложек для всех трёх композитов, что позволяет предположить, что именно одновременное присутствие кобальта и марганца в смешанной шпинели Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ вносит основной вклад в повышение каталитической активности Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄/N*-МГС по сравнению с двумя другими материалами.

На рис. 62а приведены рентгенограммы нанокompозитов №170 и №180, а также литературные данные смешанной кобальто-марганцевой шпинели Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ и С (графит) согласно PDF картам №04-009-3194 и №00-056-0159. Для обоих образцов рентгенограммы имеют схожий вид. Максимальный по интенсивности пик при 2θ ~26.3 ° относится к дифракционному сигналу кристалла графита, соответствующий плоскости (002), согласно карте PDF №00-056-0159. Присутствие в составе композитов тетрагональной шпинели Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ с пространственной группой симметрии I41/amd подтверждается наличием на рентгенограмме четко определяемых пиков при углах 2θ: 30.1°, 30.9°, 34.9°, 36.0°, 62.5°, и 63.7° соответствующих (112), (200), (103), (211), (224), и (400) плоскостям, согласно карте PDF №04-009-3194. Термогравиметрический анализ показал, что суммарное содержание шпинелей на основе марганца и кобальта в исследуемых образцах составляет около 50 масс. % (рис. 62б).

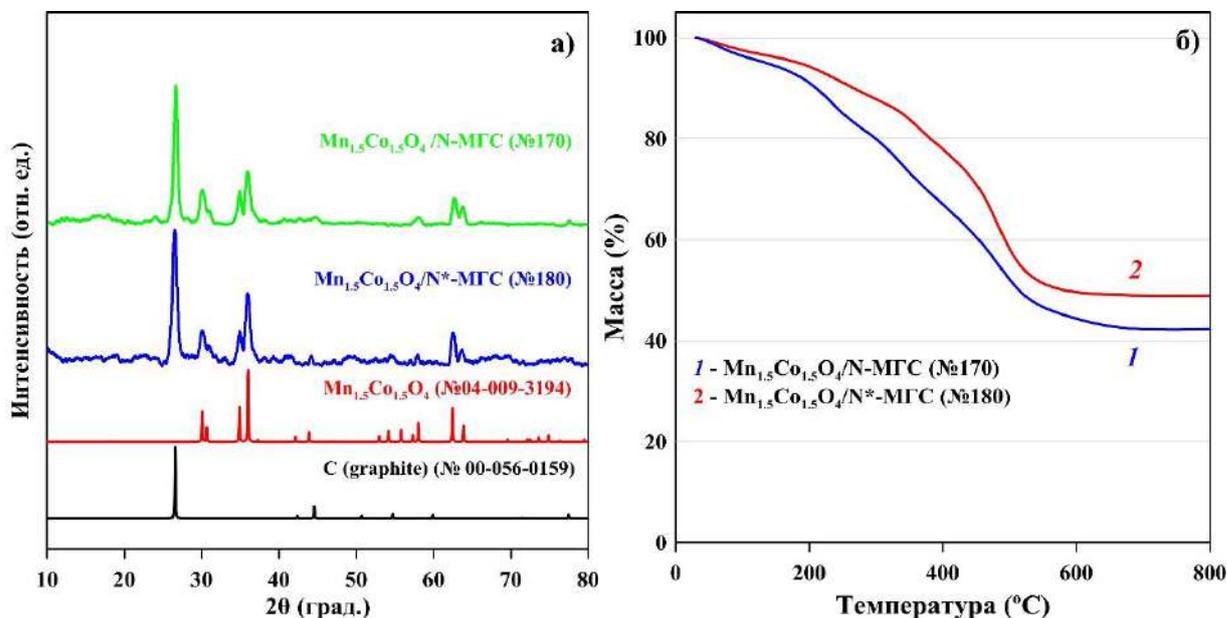


Рис. 62. Рентгенограммы (а) и ТГА-зависимости (б) нанокompозитов №170 и №180.

Повышение активности такой шпинели объясняется синергетическим эффектом различных атомов металла в биметаллическом кристалле. Так как Co₃O₄ и Mn₃O₄ в нанокompозитах №144 и №145, соответственно, присутствуют в виде наночастиц со структурой шпинели, следовательно, при образовании в нанокompозите №180 смешанной

шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ изменяются параметры их исходных структур, что, по-видимому, приводит к уменьшению размера кристаллитов, что подтверждается результатами ПЭМ (рис. 72). Меньшие размеры частиц катализатора соответствуют большей суммарной площади поверхности, более активным каталитическим центрам и более высокой каталитической активности в РВК. Кроме этого, приведенные на рис. 61 результаты позволяют заключить, что допирование МГС атомами азота приводит к повышению каталитической активности композита, по сравнению с использованием недопированных углеродных структур. Можно предположить, что этот эффект обусловлен локальным перераспределением электронной плотности на графеновой поверхности, служащей подложкой для нанесения оксидов металлов, что приводит к улучшению электрокаталитических характеристик $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4/N^*$ -МГС электродного материала. Также необходимо отметить, что при перекрывании диффузионных радиусов различных активных центров всегда будут работать только наиболее активные центры (в нашем случае это наночастицы $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$), при этом активность остальных центров будет подавлена, см. напр. [279]. Поэтому наиболее реалистичным представляется предположение об усилении каталитической активности шпинели при её нахождении на допированной поверхности МГС.

Общее количество электронов, участвующих в РВК на №180, близко к 4 в широком интервале E , от -200 до -1300 мВ (рис. 61г), как и для Pt/C. Помимо этого на рисунке приведена кривая 5', рассчитанная как отношение величины тока РВК на №180 к току на Pt/C с учётом 4-электронного восстановления кислорода на последнем. Практическое совпадение $n(E)$ -кривых 5 и 5' для №180 подтверждает корректность использования уравнения Коутецкого-Левича в нашем случае. Кроме этого, на высокую каталитическую активность №180 указывает небольшой тафелевский наклон поляризационных кривых, который составил ~ 40 мВ/дек в области низких перенапряжений [222] (рис. 63). Таким образом, исходя из полученного массива данных для №180, мы можем утверждать, что на синтезированном нанокompозите при $E < -200$ мВ происходит полное восстановление кислорода до OH^- только по $4e^-$ механизму.

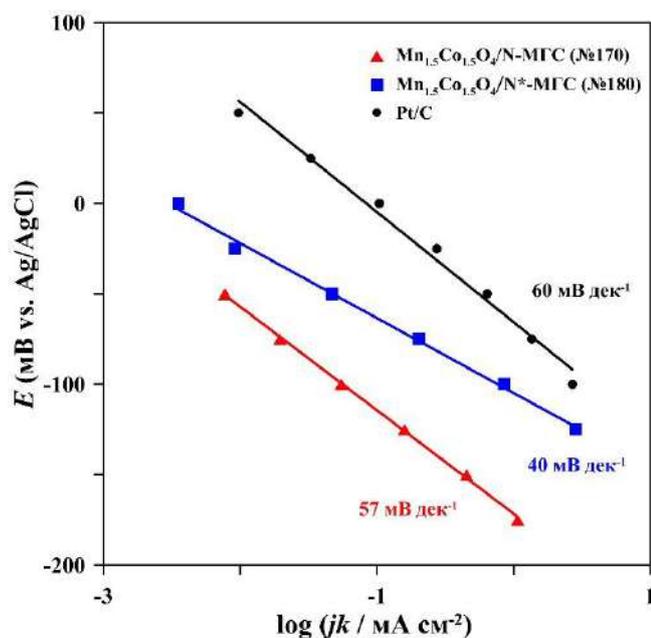


Рис. 63. j, E -зависимости образцов №170 и №180 в координатах Тафеля.

Помимо сравнения получаемых результатов с коммерческим платиносодержащим катализатором, было проведено сравнение результатов электрокаталитической активности образца №180 с наиболее характерными аналогами, описанными в литературе. На рис. 64 приведены вольтамперные зависимости, измеренные в растворе насыщенном O_2 0.1 М КОН при одинаковой частоте вращения дискового электрода 1600 об/мин, построенные с вычетом емкостных фоновых токов для образца №180, а также для образцов, полученных в работах [159, 222, 280-282]. Значения потенциалов, приведенные в работах [159, 222, 282], были пересчитаны по уравнению 24, в работе [230] – по уравнению 25, а в работе [281] – по уравнению 26.

$$E_{(Ag/AgCl)} = E_{(RHE)} - 0.198V - 0.059 \cdot pH \quad (24)$$

$$E_{(Ag/AgCl)} = E_{(SCE)} + 0.044V \quad (25)$$

$$E_{(Ag/AgCl)} = E_{(Hg/HgO)} - 0.099V \quad (26)$$

Следует отметить, что суммарное количество цитирований этих работ составляет около 5500, что говорит о признании полученных результатов мировым научным сообществом. Как и в подавляющем большинстве случаев, в этих работах образцы синтезировали гидротермальным методом, нагревая смесь восстановленного ОГ или графеновых нанолитов с солями переходных металлов и, в некоторых случаях, с азотсодержащим компонентом, который выступал в роли допанта графеновых структур. Следует подчеркнуть, что ОГ в рассматриваемых случаях №2–5 был предварительно получен методом Хаммерса, а в случае №6 авторы использовали коммерчески доступные графеновые нанолиты. То есть помимо того, что в процессе синтеза используется несколько стадий получения целевого продукта, некоторые из них сопровождаются и

низкой экологической приемлемостью. Также, авторы [159] отмечают, что за время синтеза, которое составило порядка 50 ч, масса полученного катализатора составила около 30 мг, что говорит о невысокой производительности этого метода синтеза.

Было установлено, что синтезируемый плазмоэлектрохимическим методом расщепления графита образец №180 превосходит по величине $E_{1/2}$ все приведенные образцы, и лишь незначительно уступает по предельному току некоторым катализаторам, что может быть связано, в частности, и с экспериментальной ошибкой. Следует выделить катализатор $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4/C$, который имеет практически идентичный состав синтезируемому нами катализатору №180. Столь существенная разность потенциалов полуволны РВК для этих катализаторов (~100 мВ), по-видимому, обуславливается в первую очередь допированными атомами азота, а также различными КФГ, находящимися на поверхности МГС, что во многом связано именно с различием в методах получения этих катализаторов.

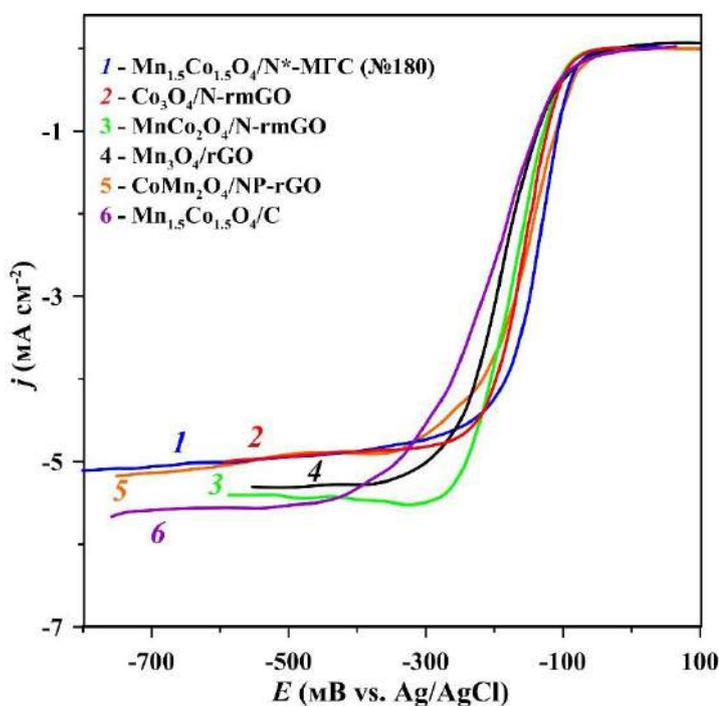


Рис. 64. РВК в насыщенном O_2 0.1 М КОН при $\omega = 2000$ об/мин для (1) – $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4/N^*-MGC$, (2) – $Co_3O_4/N-rmGO$ [159], (3) – $MnCo_2O_4/N-rmGO$ [222], (4) – Mn_3O_4/rGO [281], (5) – $CoMn_2O_4/NP-rGO$ [230], (6) – $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4/C$ [282].

Суммируя вышеизложенные факты можно сделать следующие локальные выводы:

1) метод плазмоэлектрохимического расщепления графита в отличие от других способов получения нанокompозитов углеродных наноструктур с оксидами переходных металлов характеризуется простотой (одна технологическая стадия получения катализаторов), экологической приемлемостью (используются нейтральные растворы с умеренной концентрацией солей) и низкой стоимостью исходных материалов.

2) синтезированные таким методом материалы превосходят по электрокаталитической активности в РВК большое число разрабатываемых катализаторов, более того, обладают сравнимой активностью с широко применяемыми в катодах ТЭ платиносодержащими катализаторами.

В предположении схожих характеристик временной стабильности нанокompозитов №170 и №180 было проведено исследование хроноамперометрическим и АДТ методами только образца №180. На рис. 65а приведены хроноамперограммы, которые демонстрируют, что после 5.5 часов поляризации наблюдается уменьшение плотности тока РВК, которое для образца №180 составило ~7%, в то время как на Pt/C-катализаторе падение составило ~35% от первоначальной величины. Результаты АДТ теста приведены на рис. 65б. После 1000 циклов сдвиг $E_{1/2}$ для образца №180 составил ~12 мВ. Таким образом, эти результаты свидетельствуют о заметном превосходстве по этому параметру катализаторов на основе синтезируемых углеродных наноструктур над платиносодержащими катализаторами. Несомненно, в процессе длительной эксплуатации ТЭ такие характеристики являются одними из основных.

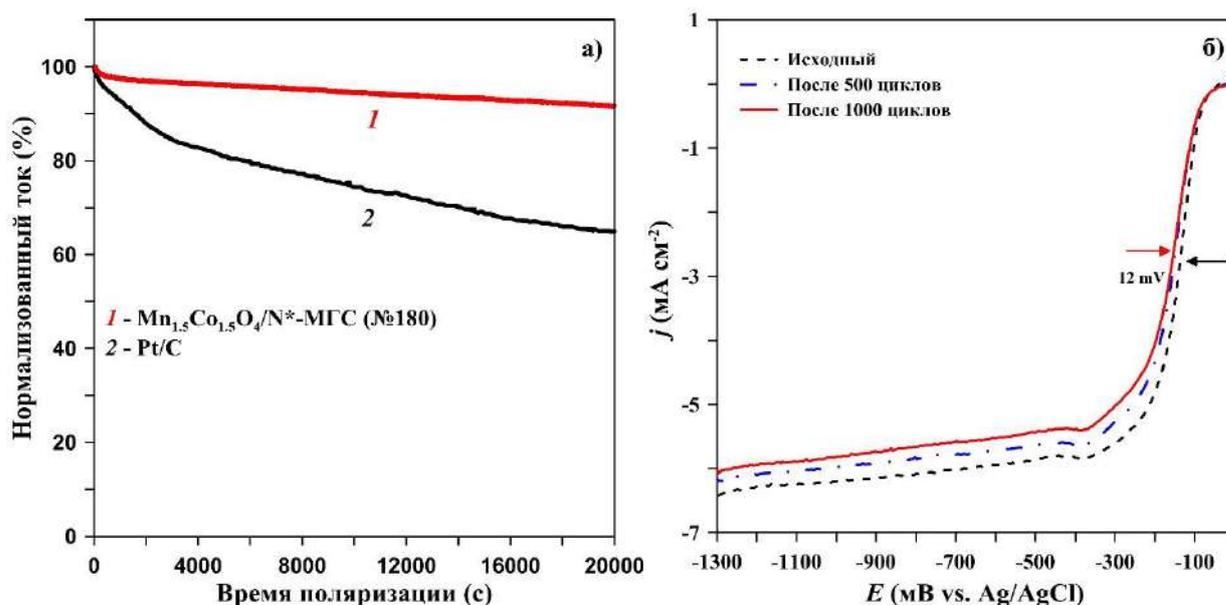


Рис. 65. Хроноамперограммы, измеренные при $E = -0.3$ В в течение 20000 с для образца №180 и Pt/C (а); j, E -зависимости, регистрируемые до и после 500 и 1000 циклов АДТ (б);

На рис. 66 приведены СЭМ-изображения образцов №170 и №180, из которых следует, что нанокompозиты представляют собой совокупность малослойных графеноподобных листов с характерными латеральными размерами от 0.3 до 1 мкм, поверхность которых по большей части декорирована агрегированными наночастицами. Исходя из проведенного выше анализа рентгенограмм синтезированных композитов эти

наночастицы можно идентифицировать как нанокристаллиты со структурой смешанной шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$.

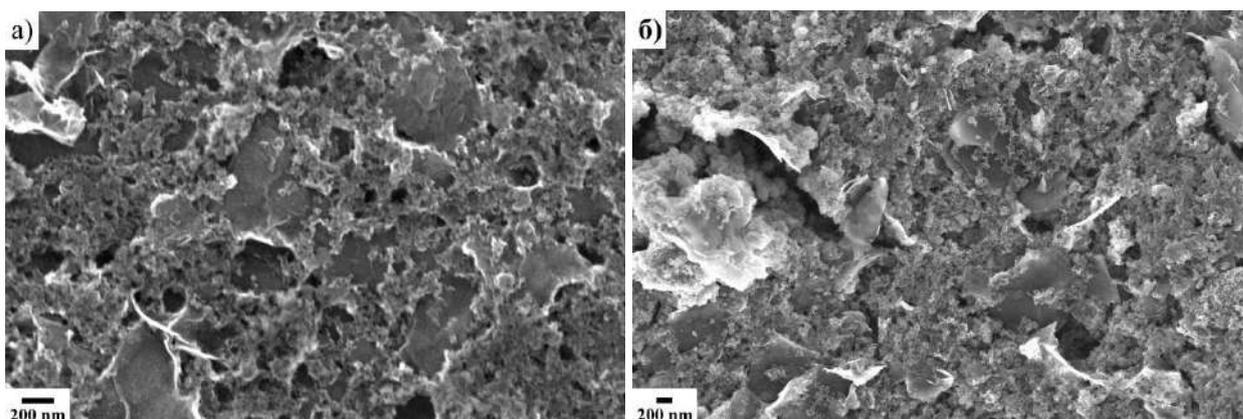


Рис. 66. СЭМ-изображения наноконпозитов №170 (а) и №180 (б).

На рис. 67 приведены обзорные РФЭ-спектры образцов, а в табл. 18 их элементный поверхностный состав. Из этих спектров видно, что кобальт, марганец и азот успешно включаются в состав наноконпозитов в процессе электрохимического синтеза. Однако важно подчеркнуть, что концентрации атомов азота на поверхности полученных наноконпозитов существенно различаются (в ~ 5 раз). Так, содержание азота в наноконпозите, полученном в растворе, содержащем меламин, составляет около 6 ат. %, в то время как в отсутствие меламина – 1.2 ат. %. Предположительно, это является главным объяснением различия электрокаталитической активности как образцов №170 и №180, так и всей серии экспериментов (серий 1 и 2).

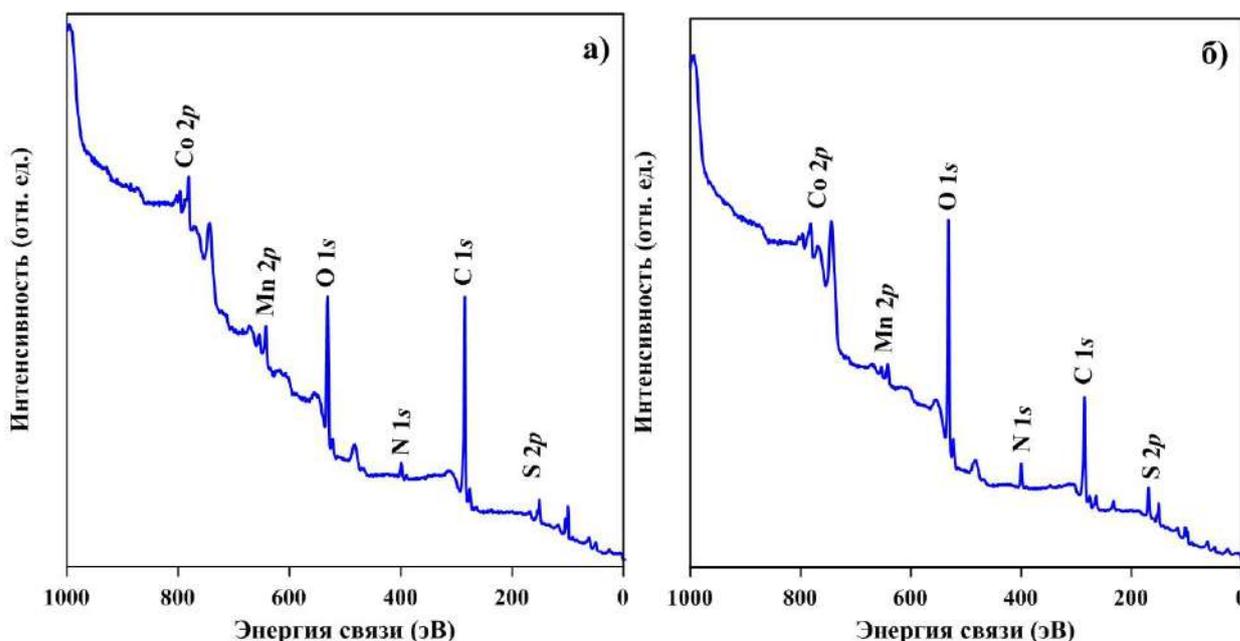


Рис. 67. Обзорные РФЭ-спектры образцов №170 (а) и №180 (б).

На рис. 68 приведены C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения для №170 и №180, которые имеют аналогичный вид, и могут быть разложены на 4 составляющих пика. В

качестве КФГ в этих наноккомпозитах присутствуют гидроксо- и эпокси-, а также карбонильные (хинонные) и карбоксильные группы [36, 244].

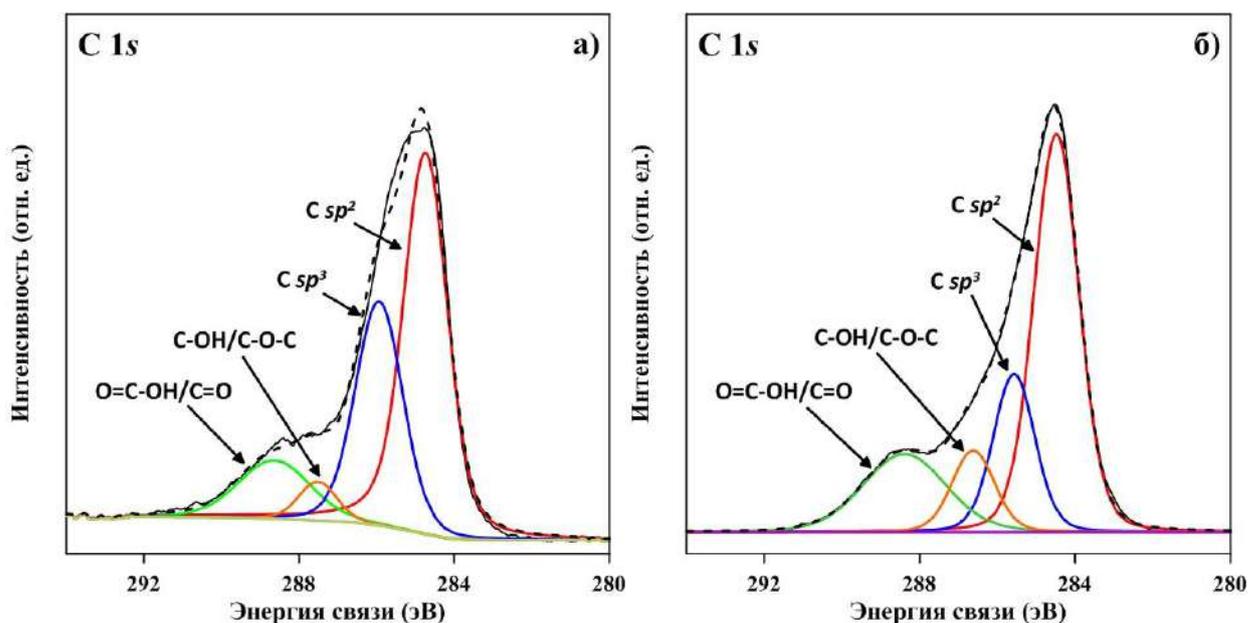


Рис. 68. C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения наноккомпозитов №170 (а) и №180 (б).

Декомпозиция N 1s РФЭ-спектра для образца №170 демонстрирует наличие только одного узкого пика при энергии связи 399.0 эВ (рис. 69а). Это говорит о том, что на поверхности синтезируемых МГС азот присутствует только в конфигурации пиридиновых атомов азота. В отличие от этого, разложение РФЭ-спектра N 1s образца №180 показывает 2 составляющих пика при 399.0 эВ и 400.5 эВ (рис. 69б), которые можно отнести к пиридиновому и пиррольному типам азота [168]. Присутствие азота в различных конфигурациях приводит к увеличению электрокаталитической активности синтезируемых материалов в РВК. Как упоминалось ранее, при допировании происходит локальное изменение распределения плотности заряда на поверхности МГС, что приводит к улучшению адсорбционной способности ключевых интермедиатов РВК. По-видимому, присутствие меламин в растворе при расщеплении графита, кроме пиридиновых также способствует появлению пиррольных атомов азота. Можно заключить, что в нашем случае различие в активности в РВК катализаторов на основе наноккомпозитов №170 и №180, как уже было отмечено выше, обуславливается процентным содержанием, а также конфигурацией вводимых атомов азота в наноккомпозит МГС. В то же время определить степень влияния конфигурации атомов азота на поверхности МГС на повышение каталитической активности наноккомпозитов не представляется возможным. И хотя принято считать, что из существующих конфигураций азота наиболее активными центрами с точки зрения электрокатализа РВК являются пиридиновые, вполне возможно,

что и пиррольные атомы азота также вносят вклад в электрокаталитическую активность нанокompозита №180 [168, 171].

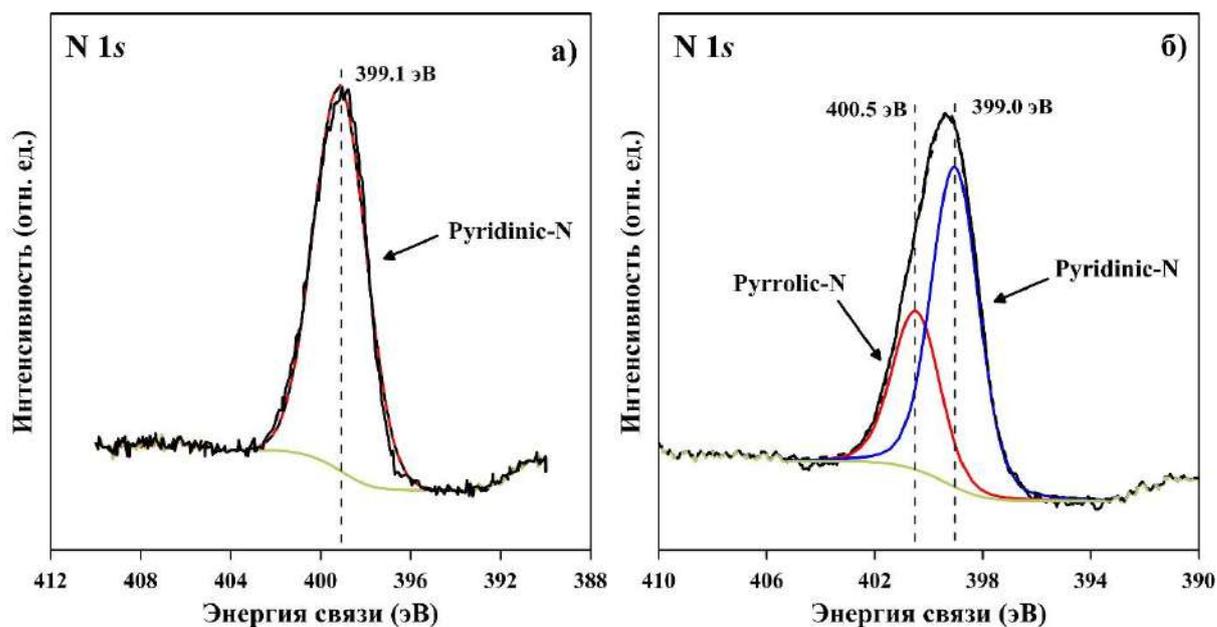


Рис. 69. N 1s РФЭ-спектры высокого разрешения нанокompозитов №170 (а) и №180 (б).

Так как для обоих нанокompозитов соответствующие спектры Co 2p и Mn 2p выглядят аналогично, на рис. 70 приведены РФЭ-спектры высокого разрешения Co 2p и Mn 2p только для образца №180. Также, как и было обнаружено ранее, спектр Co 2p содержит 2 основных пика ($2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$) при 780.4 и 795.7 эВ, а также 2 сателлитных пика при 787.8 и 804.6 эВ. В спектре Mn 2p наблюдаются два основных пика при 641.9 и 653.6 эВ с энергией спин-орбитального расщепления 11.7 эВ. На основании полученных ранее данных для образцов №48 и №60 с учетом положения и соотношения интенсивностей пиков $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ мы можем полагать, что в синтезированных нанокompозитах №170 и №180 одновременно присутствуют катионы Mn^{2+}/Mn^{3+} и Co^{2+}/Co^{3+} .

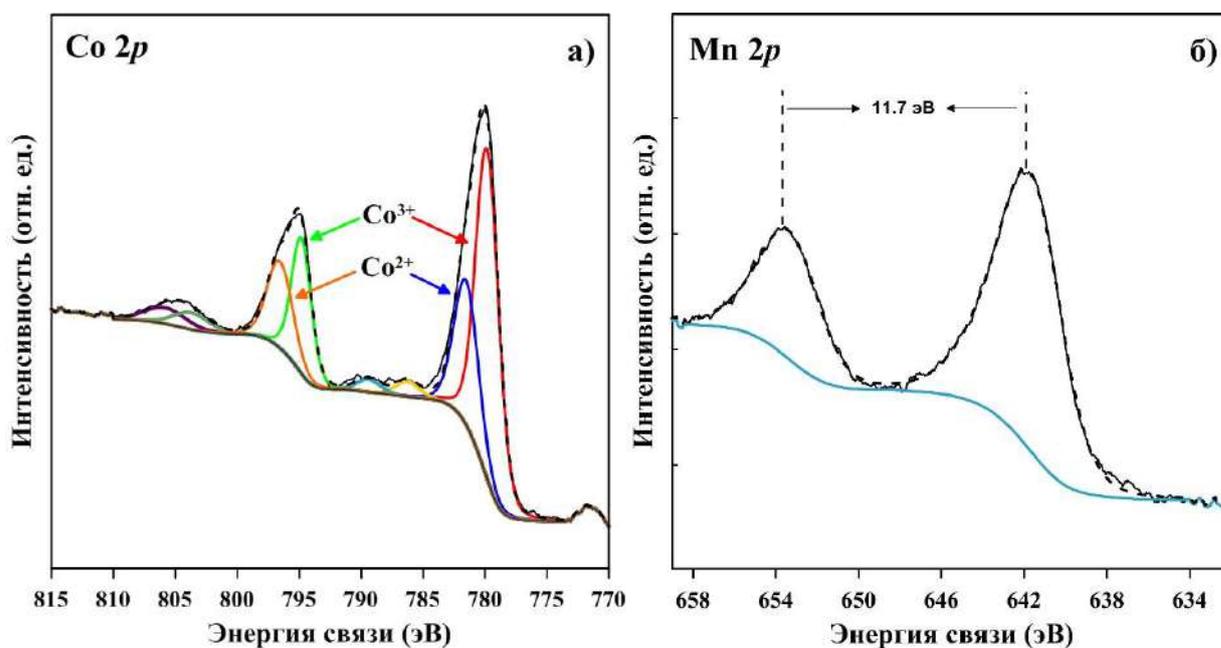


Рис. 70. Co 2p (а) и Mn 2p (б) РФЭ-спектры высокого разрешения нанокompозита

№180.

На основании этих результатов можно предположить следующий механизм образования тетрагональной кобальто-марганцевой шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$. 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. 10, 14 и 16, соответственно), которые были получены в идентичных условиях за исключением состава электролита. Поэтому на первой стадии образуются оксиды Co_3O_4 со структурой шпинели $Co^{2+}Co^{3+}_2O_4$, в которой ионы Co^{2+} занимают тетраэдрические А-позиции, а ионы Co^{3+} – октаэдрические В-позиции [282]. Далее, так как количество Mn^{2+} существенно больше, чем Mn^{3+} , ионы Mn^{2+} в большей степени замещают ионы Co^{2+} , а ионы Mn^{3+} частично замещают ионы Co^{3+} . Таким образом образуется шпинель, структуру которой можно представить как $(Mn,Co)^{2+}_{1.5}(Co,Mn)^{3+}_{1.5}O_4$. Предложенный механизм хорошо согласуется с литературными данными [282, 283]. Следует заметить, что поверхностное и объёмное содержание металлов существенно отличается, хотя в обоих случаях атомное соотношение элементов Co:Mn близко к 1:1 (табл. 18 и 19).

Таблица 18. Концентрация элементов на поверхности нанокompозитов №170 и №180 (по данным РФЭС).

Образец	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	Mn, ат. %
---------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------

170	60.5	34.5	1.1	0.3	2.0	1.6
180	57.1	32.1	6.9	0.4	1.8	1.7

Таблица 19. Концентрация элементов в объеме нанокompозитов №170 и №180 (по данным ЭДС).

Образец	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	Mn, ат. %
170	50.8	36.1	0.7	0.2	6.5	5.7
180	50.5	30.7	4.0	1.0	7.0	6.8

Для нанокompозитов №170 и №180 было также проведено детальное исследование морфологии с использованием ПЭМ и сопутствующих ей методов анализа. На панорамных светлопольных электронномикроскопических изображениях хорошо видны протяженные графеновые слои, часть из которых линейна, а часть упакована в виде спиралевидных структур и значительно деформирована, наблюдаются изгибы и складки, что играет важную роль в эпитаксии оксидов переходных металлов на поверхности МГС. Согласно изображениям высокого разрешения (рис. 71) графеновые слои могут быть собраны в пакеты толщиной от 3 до 10 слоев.

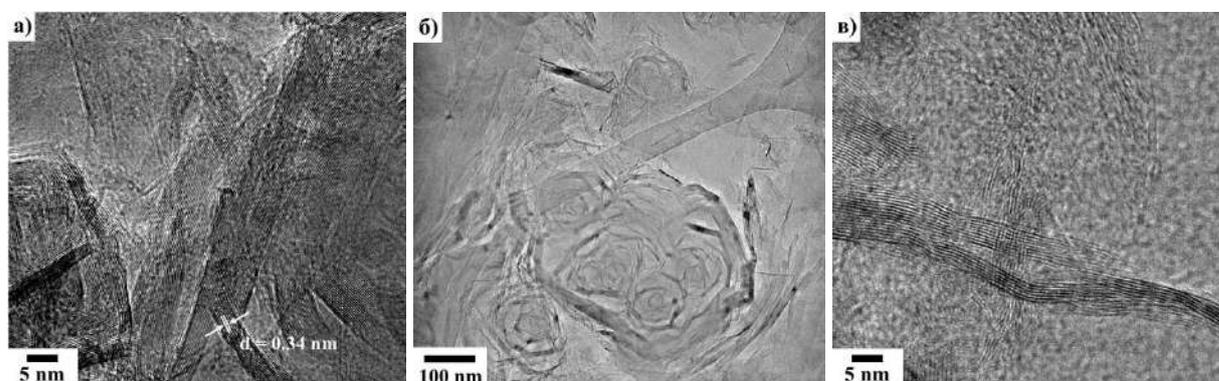


Рис. 71. ПЭМ-изображения высокого разрешения образцов №170 (а) и №180 (в); Панорамное светлопольное электронномикроскопическое изображение образца №170 (б).

На рис. 72 приведены ПЭМ-изображения образца №180, которые свидетельствуют об однородном распределении нанокристаллических частиц сферической формы с размерами 2–5 нм. На врезке рис. 72б приведено изображение электронной дифракции образца, которое может быть проиндицировано в предположении о смеси наночастиц шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ и графеновых слоев. Это же подтверждается и изображением высокого разрешения, приведенного на рис. 72а, на врезке которого хорошо видно, что

шаг решетки составляет 0.25 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию кристаллографической плоскости (211) наночастиц шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$.

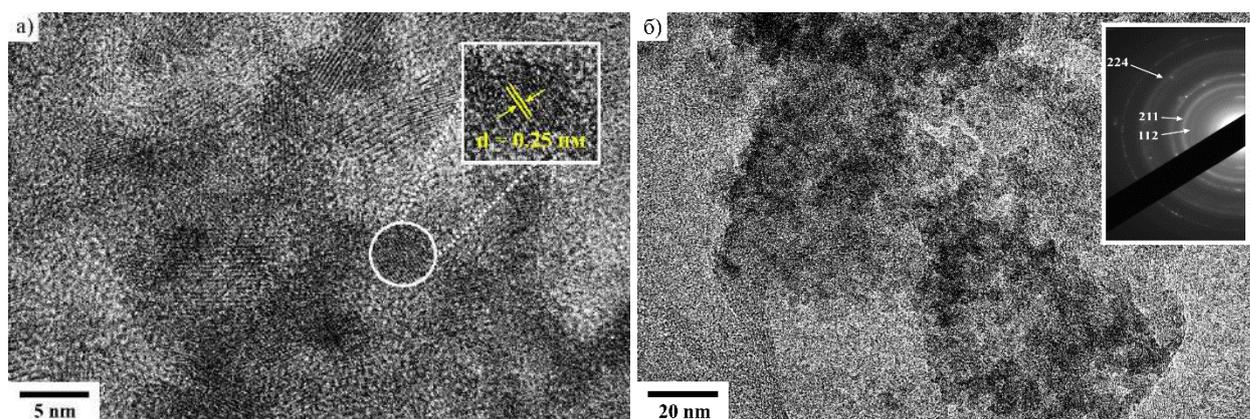


Рис. 72. ПЭМ-изображение высокого разрешения образца №180 (а); Панорамное светлопольное электронномикроскопическое изображение образца №180 (б); Изображение электронной дифракции образца №180 – врезка к рисунку (б).

Для образца №170 на рис. 73 приведены HAADF-STEM изображение, EDX-карты пространственного распределения Mn, Co, O и C, а также смешанная карта состава. Несмотря на разницу атомных номеров Co/Mn и C, разница контраста между наночастицами и слоями графена на HAADF-STEM изображениях выражена неявно, по всей вероятности, ввиду малой толщины наночастиц. Наночастицы шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ представляют собой рыхлые шарообразные образования размером порядка 5 нм. Поверхностное содержание кобальта и марганца в нанокompозите оказывается примерно одинаковым и составляет около 2%. EDX-карта пространственного распределения элементов указывает на то, что кобальт и марганец распределяются на поверхности равномерно. В большинстве полученных EDX-спектров K-линии марганца и кобальта имеют сопоставимую интенсивность, т.е. в поле зрения почти всегда попадают области, в которых содержание этих элементов составляет 1:1. Кислород преимущественно входит в состав наночастиц, а также графеновой подложки. С учетом данных РФА и РФЭС это подтверждает тот факт, что кобальт и марганец присутствуют на поверхности графеновых структур в виде смешанной кобальто-марганцевой шпинели $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$. К сожалению, для образца №180 провести такой анализ в данное время не представляется возможным. Однако ввиду близости всех вышеперечисленных характеристик и свойств между этими образцами, мы можем полагать, что и морфология этих образцов идентична.

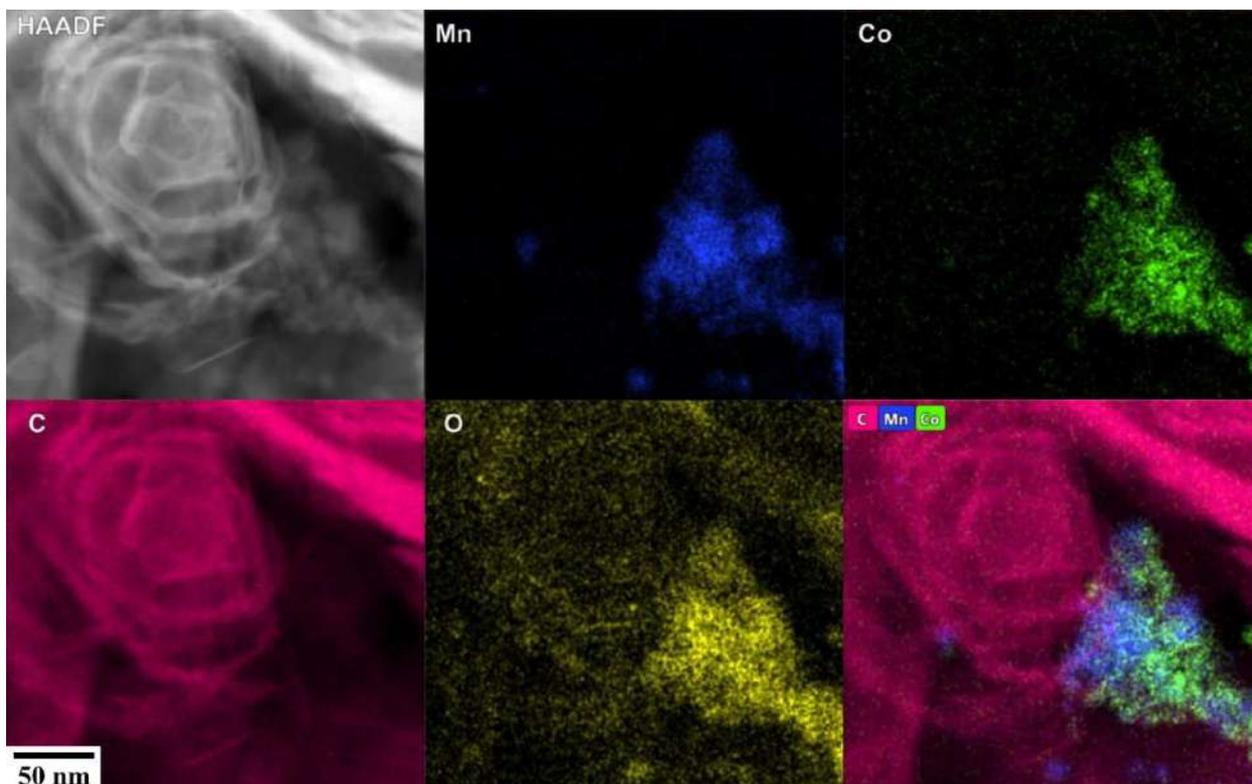


Рис. 73. HAADF-STEM изображение, EDX-карты пространственного распределения Mn, Co, O и C, а также смешанная карта состава образца №170.

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. 74а 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. 74б 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 следовало 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, не говоря уже о других научных исследованиях, посвященных разработке катализаторов для катодов 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.

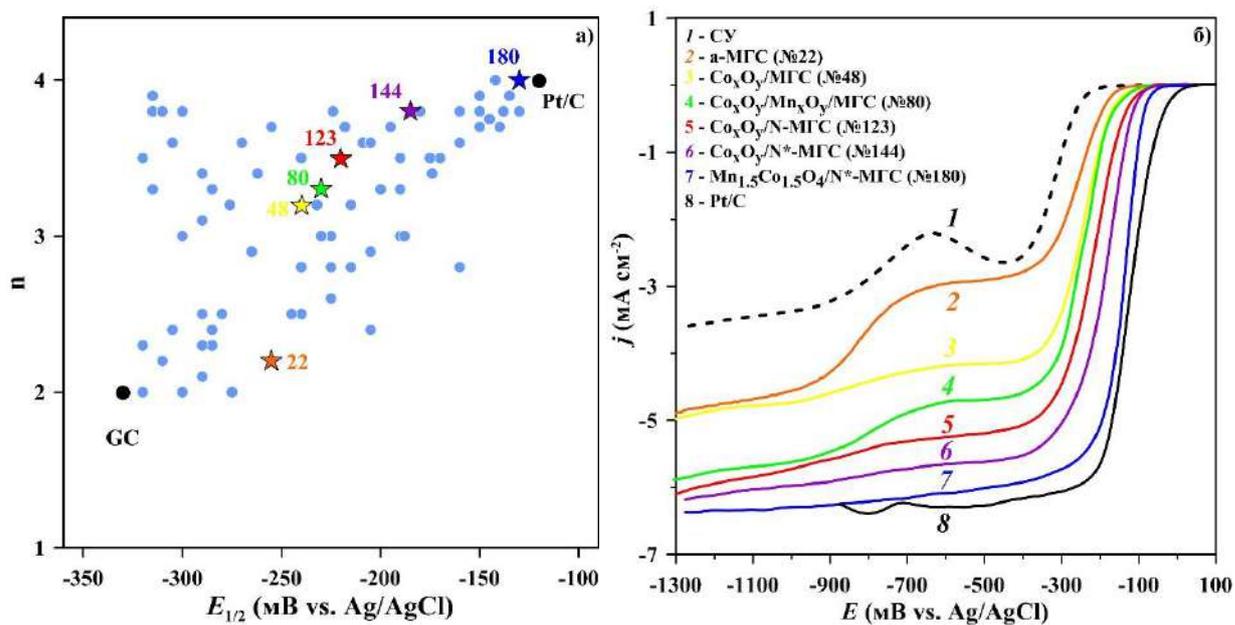


Рис. 74. Карта продвижения в ходе выполнения исследовательской работы (а); j, E -зависимости наиболее показательных образцов с точки зрения активности в РВК (б).

5. Основные результаты и выводы

1. Предложена феноменологическая модель одностадийного плазмoeлектрохимического 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 наночастицами оксидов переходных металлов.

3. Показано, что максимальной электрокаталитической активностью обладают электроды на основе нанокomпозитов, образующихся при амбиполярном плазмoeлектрохимическом 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 нанокomпозитов, является сочетание высокой степени допирования атомами азота МГС с декорированием их поверхности наночастицами смешанной кобальто-марганцевой шпинели.

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

6. Список литературы

1. Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Graphene-based composite materials // *Nature*. – 2006. – V. 442, № 7100. – P. 282-286. (DOI:10.1038/nature04969)
2. Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., Geim A. K. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 100, № 1. – P. 4. (DOI:10.1103/PhysRevLett.100.016602)
3. Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*. – 2008. – V. 321, № 5887. – P. 385-388. (DOI:10.1126/science.1157996)
4. Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. Z., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, № 3. – P. 902-907. (DOI:10.1021/nl0731872)
5. Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C. Graphene photonics and optoelectronics // *Nature Photonics*. – 2010. – V. 4, № 9. – P. 611-622. (DOI:10.1038/nphoton.2010.186)
6. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – V. 306, № 5696. – P. 666-669. (DOI:10.1126/science.1102896)
7. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2005. – V. 102, № 30. – P. 10451-10453. (DOI:10.1073/pnas.0502848102)
8. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 97, № 18. – P. 4. (DOI:10.1103/PhysRevLett.97.187401)
9. Bianco A., Cheng H. M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R. H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C. R., Tascon J. M. D., Zhang J. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // *Carbon*. – 2013. – V. 65. – P. 1-6. (DOI:10.1016/j.carbon.2013.08.038)
10. Martin A., Escarpa A. Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry // *Trac-Trends in Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 56. – P. 13-26. (DOI:10.1016/j.trac.2013.12.008)
11. Lang B. A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces // *Surface Science*. – 1975. – V. 53, № 1. – P. 317-329. (DOI:10.1016/0039-6028(75)90132-6)

12. Rokuta E., Hasegawa Y., Itoh A., Yamashita K., Tanaka T., Otani S., Oshima C. Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted Ni(755) // *Surface Science*. – 1999. – V. 427-28. – P. 97-101. (DOI:10.1016/s0039-6028(99)00241-1)
13. Shioyama H. Cleavage of graphite to graphene // *Journal of Materials Science Letters*. – 2001. – V. 20, № 6. – P. 499-500. (DOI:10.1023/a:1010907928709)
14. Coros M., Pogacean F., Magerusan L., Socaci C., Pruneanu S. A brief overview on synthesis and applications of graphene and graphene-based nanomaterials // *Frontiers of Materials Science*. – 2019. – V. 13, № 1. – P. 23-32. (DOI:10.1007/s11706-019-0452-5)
15. Backes C., Abdelkader A. M., Alonso C., Andrieux-Ledier A., Arenal R., Azpeitia J., Balakrishnan N., Banszerus L., Barjon J., Bartali R., Bellani S., Berger C., Berger R., Ortega M. M. B., Bernard C., Beton P. H., Beyer A., Bianco A., Boggild P., Bonaccorso F., Barin G. B., Botas C., Bueno R. A., Carriazo D., Castellanos-Gomez A., Christian M., Ciesielski A., Ciuk T., Cole M. T., Coleman J., Coletti C., Crema L., Cun H. Y., Dasler D., De Fazio D., Diez N., Drieschner S., Duesberg G. S., Fasel R., Feng X. L., Fina A., Forti S., Galiotis C., Garberoglio G., Garcia J. M., Garrido J. A., Gibertini M., Golzhauser A., Gomez J., Greber T., Hauke F., Hemmi A., Hernandez-Rodriguez I., Hirsch A., Hodge S. A., Huttel Y., Jepsen P. U., Jimenez I., Kaiser U., Kaplas T., Kim H., Kis A., Papagelis K., Kostarelos K., Krajewska A., Lee K., Li C. F., Lipsanen H., Liscio A., Lohe M. R., Loiseau A., Lombardi L., Lopez M. F., Martin O., Martin C., Martinez L., Martin-Gago J. A., Martinez J. I., Marzari N., Mayoral A., McManus J., Melucci M., Mendez J., Merino C., Merino P., Meyer A. P., Miniussi E., Miseikis V., Mishra N., Morandi V., Munuera C., Munoz R., Nolan H., Ortolani L., Ott A. K., Palacio I., Palermo V., Parthenios J., Pasternak I., Patane A., Prato M., Prevost H., Prudkovskiy V., Pugno N., Rojo T., Rossi A., Ruffieux P., Samori P., Schue L., Setijadi E., Seyller T., Speranza G., Stampfer C., Stenger I., Strupinski W., Svirko Y., Taioli S., Teo K. B. K., Testi M., Tomarchio F., Tortello M., Treossi E., Turchanin A., Vazquez E., Villaro E., Whelan P. R., Xia Z. Y., Yakimova R., Yang S., Yazdi G. R., Yim C., Yoon D., Zhang X. H., Zhuang X. D., Colombo L., Ferrari A. C., Garcia-Hernandez M. Production and processing of graphene and related materials // *2d Materials*. – 2020. – V. 7, № 2. – P. 282. (DOI:10.1088/2053-1583/ab1e0a)
16. Bernhardt T. M., Kaiser B., Rademann K. Formation of superperiodic patterns on highly oriented pyrolytic graphite by manipulation of nanosized graphite sheets with the STM tip // *Surface Science*. – 1998. – V. 408, № 1-3. – P. 86-94. (DOI:10.1016/s0039-6028(98)00152-6)
17. Lu X. K., Yu M. F., Huang H., Ruoff R. S. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets // *Nanotechnology*. – 1999. – V. 10, № 3. – P. 269-272. (DOI:10.1088/0957-4484/10/3/308)

18. Roy H. V., Kallinger C., Marsen B., Sattler K. Manipulation of graphitic sheets using a tunneling microscope // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 83, № 9. – P. 4695-4699. (DOI:10.1063/1.367257)
19. Ci L. J., Song L., Jariwala D., Elias A. L., Gao W., Terrones M., Ajayan P. M. Graphene Shape Control by Multistage Cutting and Transfer // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21, № 44. – P. 4487-+. (DOI:10.1002/adma.200900942)
20. 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)
21. Liang X., Fu Z., Chou S. Y. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7, № 12. – P. 3840-3844. (DOI:10.1021/nl072566s)
22. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6, № 3. – P. 183-191. (DOI:10.1038/nmat1849)
23. Van Noorden R. Production: Beyond sticky tape // *Nature*. – 2012. – V. 483, № 7389. – P. S32-S33.
24. Datta S. S., Strachan D. R., Khamis S. M., Johnson A. T. C. Crystallographic etching of few-layer graphene // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, № 7. – P. 1912-1915. (DOI:10.1021/nl080583r)
25. McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19, № 18. – P. 4396-4404. (DOI:10.1021/cm0630800)
26. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z. Y., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3, № 9. – P. 563-568. (DOI:10.1038/nnano.2008.215)
27. Lotya M., Hernandez Y., King P. J., Smith R. J., Nicolosi V., Karlsson L. S., Blighe F. M., De S., Wang Z. M., McGovern I. T., Duesberg G. S., Coleman J. N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 10. – P. 3611-3620. (DOI:10.1021/ja807449u)
28. Guardia L., Fernandez-Merino M. J., Paredes J. I., Solis-Fernandez P., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants // *Carbon*. – 2011. – V. 49, № 5. – P. 1653-1662. (DOI:10.1016/j.carbon.2010.12.049)

29. Suslick K. S., Flannigan D. J. Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2008. – V. 59. – P. 659-683. (DOI:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739)
30. Skaltsas T., Ke X. X., Bittencourt C., Tagmatarchis N. Ultrasonication Induces Oxygenated Species and Defects onto Exfoliated Graphene // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117, № 44. – P. 23272-23278. (DOI:10.1021/jp4057048)
31. Bracamonte M. V., Lacconi G. I., Urreta S. E., Torres L. On the Nature of Defects in Liquid-Phase Exfoliated Graphene // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, № 28. – P. 15455-15459. (DOI:10.1021/jp501930a)
32. Silva L. I., Mirabella D. A., Tomba J. P., Riccardi C. C. Optimizing graphene production in ultrasonic devices // *Ultrasonics*. – 2020. – V. 100. (DOI:10.1016/j.ultras.2019.105989)
33. Wu Y. H., Yu T., Shen Z. X. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108, № 7. (DOI:10.1063/1.3460809)
34. Hummers Jr W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide // *Journal of the american chemical society*. – 1958. – V. 80, № 6. – P. 1339-1339. (DOI:10.1021/ja01539a017)
35. Wu J. S., Pisula W., Mullen K. Graphenes as potential material for electronics // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107, № 3. – P. 718-747. (DOI:10.1021/cr068010r)
36. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*. – 2007. – V. 45, № 7. – P. 1558-1565. (DOI:10.1016/j.carbon.2007.02.034)
37. Wang G. X., Yang J., Park J., Gou X. L., Wang B., Liu H., Yao J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 22. – P. 8192-8195. (DOI:10.1021/jp710931h)
38. Voiry D., Yang J., Kupferberg J., Fullon R., Lee C., Jeong H. Y., Shin H. S., Chhowalla M. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide // *Science*. – 2016. – V. 353, № 6306. – P. 1413-1416. (DOI:10.1126/science.aah3398)
39. Zhang Y., Zhang L. Y., Zhou C. W. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – V. 46, № 10. – P. 2329-2339. (DOI:10.1021/ar300203n)
40. Yu H. K., Balasubramanian K., Kim K., Lee J. L., Maiti M., Ropers C., Krieg J., Kern K., Wodtke A. M. Chemical Vapor Deposition of Graphene on a "Peeled-Off" Epitaxial Cu(111) Foil: A Simple Approach to Improved Properties // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8, № 8. – P. 8636-8643. (DOI:10.1021/nn503476j)

41. Somani P. R., Somani S. P., Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 430, № 1-3. – P. 56-59. (DOI:10.1016/j.cplett.2006.06.081)
42. Obraztsov A. N., Obraztsova E. A., Tyurnina A. V., Zolotukhin A. A. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness // *Carbon*. – 2007. – V. 45, № 10. – P. 2017-2021. (DOI:10.1016/j.carbon.2007.05.028)
43. Yu Q. K., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y. P., Pei S. S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93, № 11. (DOI:10.1063/1.2982585)
44. Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J. H., Kim P., Choi J. Y., Hong B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // *Nature*. – 2009. – V. 457, № 7230. – P. 706-710. (DOI:10.1038/nature07719)
45. Wang J. J., Zhu M. Y., Outlaw R. A., Zhao X., Manos D. M., Holloway B. C. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2004. – V. 42, № 14. – P. 2867-2872. (DOI:10.1016/j.carbon.2004.06.035)
46. Hass J., de Heer W. A., Conrad E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2008. – V. 20, № 32. (DOI:10.1088/0953-8984/20/32/323202)
47. de Heer W. A., Berger C., Wu X. S., First P. N., Conrad E. H., Li X. B., Li T. B., Sprinkle M., Hass J., Sadowski M. L., Potemski M., Martinez G. Epitaxial graphene // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 143, № 1-2. – P. 92-100. (DOI:10.1016/j.ssc.2007.04.023)
48. Cano-Marquez A. G., Rodriguez-Macias F. J., Campos-Delgado J., Espinosa-Gonzalez C. G., Tristan-Lopez F., Ramirez-Gonzalez D., Cullen D. A., Smith D. J., Terrones M., Vega-Cantu Y. I. Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes // *Nano Letters*. – 2009. – V. 9, № 4. – P. 1527-1533. (DOI:10.1021/nl803585s)
49. Matsumoto M., Saito Y., Park C., Fukushima T., Aida T. Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine 'single-layer' graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids // *Nature Chemistry*. – 2015. – V. 7, № 9. – P. 730-736. (DOI:10.1038/nchem.2315)
50. Duan Y. L., Li Y., Wang D. E., Wang R. Q., Wang Y. L., Hou L. Q., Yan X. Y., Li Q., Yang W., Li Y. F. Transverse size effect on electromagnetic wave absorption performance of exfoliated thin-layered flake graphite // *Carbon*. – 2019. – V. 153. – P. 682-690. (DOI:10.1016/j.carbon.2019.07.078)

51. Wu W. Y., Liu M. J., Gu Y., Guo B., Ma H. X., Wang P., Wang X. Y., Zhang R. J. Fast chemical exfoliation of graphite to few-layer graphene with high quality and large size via a two-step microwave-assisted process // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 381. (DOI:10.1016/j.cej.2019.122592)
52. Dreyer D. R., Todd A. D., Bielawski C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43, № 15. – P. 5288-5301. (DOI:10.1039/c4cs00060a)
53. Zhong Y. L., Tian Z. M., Simon G. P., Li D. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges // *Materials Today*. – 2015. – V. 18, № 2. – P. 73-78. (DOI:10.1016/j.mattod.2014.08.019)
54. Novoselov K. S., Fal'ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. – 2012. – V. 490, № 7419. – P. 192-200. (DOI:10.1038/nature11458)
55. Bourelle E., Douglade J., Metrot A. ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE IN TRIFLUOROACETIC MEDIA // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1994. – V. 244. – P. 227-232. (DOI:10.1080/10587259408050109)
56. Bourelle E., Claude-Montigny B., Metrot A. Electrochemical Exfoliation of HOPG in Formic-Sulfuric Acid Mixtures // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1998. – V. 310. – P. 321-326. (DOI:10.1080/10587259808045356)
57. Liu N., Luo F., Wu H. X., Liu Y. H., Zhang C., Chen J. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – V. 18, № 10. – P. 1518-1525. (DOI:10.1002/adfm.200700797)
58. Lu J., Yang J. X., Wang J. Z., Lim A. L., Wang S., Loh K. P. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3, № 8. – P. 2367-2375. (DOI:10.1021/nn900546b)
59. Kuriganova A. B., Leontyev I. N., Avramenko M. V., Popov Y., Maslova O. A., Koval O. Y., Smirnova N. V. One-step Simultaneous Synthesis of Graphene and Pt Nanoparticles under the Action of Pulsed Alternating Current and Electrochemical Performance of Pt/Graphene Catalysts // *Chemistryselect*. – 2017. – V. 2, № 24. – P. 6979-6983. (DOI:10.1002/slct.201701186)
60. Wang J. Z., Manga K. K., Bao Q. L., Loh K. P. High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133, № 23. – P. 8888-8891. (DOI:10.1021/ja203725d)

61. Liu J. L., Yang H. P., Zhen S. G., Poh C. K., Chaurasia A., Luo J. S., Wu X. Y., Yeow E. K. L., Sahoo N. G., Lin J. Y., Shen Z. X. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3, № 29. – P. 11745-11750. (DOI:10.1039/c3ra41366g)
62. Parvez K., Li R. J., Puniredd S. R., Hernandez Y., Hinkel F., Wang S. H., Feng X. L., Mullen K. Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7, № 4. – P. 3598-3606. (DOI:10.1021/nn400576v)
63. Mao M., Wang M. M., Hu J. Y., Lei G., Chen S. Z., Liu H. T. Simultaneous electrochemical synthesis of few-layer graphene flakes on both electrodes in protic ionic liquids // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49, № 46. – P. 5301-5303. (DOI:10.1039/c3cc41909f)
64. Abdelkader A. M., Kinloch I. A., Dryfe R. A. W. Continuous Electrochemical Exfoliation of Micrometer-Sized Graphene Using Synergistic Ion Intercalations and Organic Solvents // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6, № 3. – P. 1632-1639. (DOI:10.1021/am404497n)
65. Yu P., Lowe S. E., Simon G. P., Zhong Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2015. – V. 20, № 5-6. – P. 329-338. (DOI:10.1016/j.cocis.2015.10.007)
66. Zhong Y. L., Swager T. M. Enhanced Electrochemical Expansion of Graphite for in Situ Electrochemical Functionalization // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134, № 43. – P. 17896-17899. (DOI:10.1021/ja309023f)
67. Su C. Y., Lu A. Y., Xu Y. P., Chen F. R., Khlobystov A. N., Li L. J. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5, № 3. – P. 2332-2339. (DOI:10.1021/nn200025p)
68. Hamra A. A. B., Lim H. N., Chee W. K., Huang N. M. Electro-exfoliating graphene from graphite for direct fabrication of supercapacitor // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 360. – P. 213-223. (DOI:10.1016/j.apsusc.2015.11.006)
69. Zabihi O., Ahmadi M., Li Q. X., Fakhrhoseini S. M., Nia Z. K., Arjmand M., Parvez K., Naebe M. Simultaneous electrochemical-assisted exfoliation and in situ surface functionalization towards large-scale production of few-layer graphene // *Flatchem*. – 2019. – V. 18. (DOI:10.1016/j.flatc.2019.100132)
70. El-Deab M. S., Awad M. I., Mohammad A. M., Ohsaka T. Enhanced water electrolysis: Electrocatalytic generation of oxygen gas at manganese oxide nanorods modified electrodes // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9, № 8. – P. 2082-2087. (DOI:10.1016/j.elecom.2007.06.011)

71. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. CRITICAL-REVIEW OF RATE CONSTANTS FOR REACTIONS OF HYDRATED ELECTRONS, HYDROGEN-ATOMS AND HYDROXYL RADICALS (.OH/.O-) IN AQUEOUS-SOLUTION // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1988. – V. 17, № 2. – P. 513-886. (DOI:10.1063/1.555805)
72. Lee C. Y., Mitchell D. R. G., Molino P., Fahy A., Wallace G. G. Tunable solution-processable anodic exfoliated graphene // *Applied Materials Today*. – 2019. – V. 15. – P. 290-296. (DOI:10.1016/j.apmt.2019.02.008)
73. Yang S., Bruller S., Wu Z. S., Liu Z. Y., Parvez K., Dong R. H., Richard F., Samori P., Feng X. L., Mullen K. Organic Radical-Assisted Electrochemical Exfoliation for the Scalable Production of High-Quality Graphene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137, № 43. – P. 13927-13932. (DOI:10.1021/jacs.5b09000)
74. Liu J. Z., Notarianni M., Will G., Tiong V. T., Wang H. X., Motta N. Electrochemically Exfoliated Graphene for Electrode Films: Effect of Graphene Flake Thickness on the Sheet Resistance and Capacitive Properties // *Langmuir*. – 2013. – V. 29, № 43. – P. 13307-13314. (DOI:10.1021/la403159n)
75. Markovic Z. M., Budimir M. D., Kepic D. P., Holclajtner-Antunovic I. D., Marinovic-Cincovic M. T., Dramicanin M. D., Spasojevic V. D., Perusko D. B., Spitalsky Z., Micusik M., Pavlovic V. B., Todorovic-Markovic B. M. Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 45. – P. 39275-39283. (DOI:10.1039/c6ra04250c)
76. Cooper A. J., Wilson N. R., Kinloch I. A., Dryfe R. A. W. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations // *Carbon*. – 2014. – V. 66. – P. 340-350. (DOI:10.1016/j.carbon.2013.09.009)
77. Zhang Y., Xu Y. L. Simultaneous Electrochemical Dual-Electrode Exfoliation of Graphite toward Scalable Production of High-Quality Graphene // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – V. 29, № 37. (DOI:10.1002/adfm.201902171)
78. Garcia-Dali S., Paredes J. I., Munuera J. M., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. An aqueous cathodic delamination route towards high quality graphene flakes for oil sorption and electrochemical charge storage applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 372. – P. 1226-1239. (DOI:10.1016/j.cej.2019.04.201)
79. Yang S., Ricciardulli A. G., Liu S., Dong R., Lohe M. R., Becker A., Squillaci M. A., Samori P., Mullen K., Feng X. Ultrafast Delamination of Graphite into High-Quality Graphene Using Alternating Currents // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2017. – V. 56, № 23. – P. 6669-6675. (DOI:10.1002/anie.201702076)

80. Munuera J. M., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Ayan-Varela M., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8, № 5. – P. 2982-2998. (DOI:10.1039/c5nr06882g)
81. Najafabadi A. T., Gyenge E. Synergistic production of graphene microsheets by simultaneous anodic and cathodic electro-exfoliation of graphitic electrodes in aprotic ionic liquids // *Carbon*. – 2015. – V. 84. – P. 449-459. (DOI:10.1016/j.carbon.2014.12.041)
82. Singh V. V., Gupta G., Batra A., Nigam A. K., Boopathi M., Gutch P. K., Tripathi B. K., Srivastava A., Samuel M., Agarwal G. S., Singh B., Vijayaraghavan R. Greener Electrochemical Synthesis of High Quality Graphene Nanosheets Directly from Pencil and its SPR Sensing Application // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – V. 22, № 11. – P. 2352-2362. (DOI:10.1002/adfm.201102525)
83. Lee S. K., Chang D., Kim S. W. Gas sensors based on carbon nanoflake/tin oxide composites for ammonia detection // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 268. – P. 110-114. (DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.12.049)
84. Munuera J. M., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Ayan-Varela M., Pagan A., Aznar-Cervantes S. D., Cenis J. L., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types // *Carbon*. – 2015. – V. 94. – P. 729-739. (DOI:10.1016/j.carbon.2015.07.053)
85. Wu L. Q., Li W. W., Li P., Liao S. T., Qiu S. Q., Chen M. L., Guo Y. F., Li Q., Zhu C., Liu L. W. Powder, Paper and Foam of Few-Layer Graphene Prepared in High Yield by Electrochemical Intercalation Exfoliation of Expanded Graphite // *Small*. – 2014. – V. 10, № 7. – P. 1421-1429. (DOI:10.1002/sml.201302730)
86. van Heerden X., Badenhorst H. The influence of three different intercalation techniques on the microstructure of exfoliated graphite // *Carbon*. – 2015. – V. 88. – P. 173-184. (DOI:10.1016/j.carbon.2015.03.006)
87. Ossoonon B. D., Belanger D. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite // *Carbon*. – 2017. – V. 111. – P. 83-93. (DOI:10.1016/j.carbon.2016.09.063)
88. Sharief S. A., Susantyoko R. A., Alhashem M., Almheiri S. Synthesis of few-layer graphene-like sheets from carbon-based powders via electrochemical exfoliation, using carbon black as an example // *Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 52, № 18. – P. 11004-11013. (DOI:10.1007/s10853-017-1275-3)

89. Ejigu A., Kinloch I. A., Dryfe R. A. W. Single Stage Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Functionalization of Graphene // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9, № 1. – P. 710-721. (DOI:10.1021/acsami.6b12868)
90. Kurys Y. I., Ustavytska O. O., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. Structure and electrochemical properties of multilayer graphene prepared by electrochemical exfoliation of graphite in the presence of benzoate ions // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 42. – P. 36050-36057. (DOI:10.1039/c6ra02619b)
91. Parveen N., Ansari M. O., Cho M. H. Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, № 56. – P. 44920-44927. (DOI:10.1039/c5ra06404j)
92. Hossain S. T., Wang R. G. Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 216. – P. 253-260. (DOI:10.1016/j.electacta.2016.09.022)
93. Sahoo S. K., Mallik A. Simple, Fast and Cost-Effective Electrochemical Synthesis of Few Layer Graphene Nanosheets // *Nano*. – 2015. – V. 10, № 2. (DOI:10.1142/s1793292015500198)
94. Sahoo S. K., Mallik A. Synthesis and characterization of conductive few layered graphene nanosheets using an anionic electrochemical intercalation and exfoliation technique // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3, № 41. – P. 10870-10878. (DOI:10.1039/c5tc01893e)
95. Gurzeda B., Florczak P., Kempinski M., Peplinska B., Krawczyk P., Jurga S. Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid // *Carbon*. – 2016. – V. 100. – P. 540-545. (DOI:10.1016/j.carbon.2016.01.044)
96. Sharif F., Zeraati A. S., Ganjeh-Anzabi P., Yasri N., Perez-Page M., Holmes S. M., Sundararaj U., Trifkovic M., Roberts E. P. L. Synthesis of a high-temperature stable electrochemically exfoliated graphene // *Carbon*. – 2020. – V. 157. – P. 681-692. (DOI:10.1016/j.carbon.2019.10.042)
97. Yang Y. C., Lu F., Zhou Z., Song W. X., Chen Q. Y., Ji X. B. Electrochemically cathodic exfoliation of graphene sheets in room temperature ionic liquids N-butyl, methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and their electrochemical properties // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 113. – P. 9-16. (DOI:10.1016/j.electacta.2013.09.031)
98. Kumar M. K. P., Nidhi M., Srivastava C. Electrochemical exfoliation of graphite to produce graphene using tetrasodium pyrophosphate // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, № 32. – P. 24846-24852. (DOI:10.1039/c5ra01304f)
99. Mao X. Y., Zhu L. Q., Liu H. C., Chen H. N., Ju P. F., Li W. P. Synthesis of graphene via electrochemical exfoliation in different electrolytes for direct electrodeposition of a Cu/graphene

- composite coating // RSC Advances. – 2019. – V. 9, № 61. – P. 35524-35531. (DOI:10.1039/c9ra06541e)
100. Liu J. L., Poh C. K., Zhan D., Lai L. F., Lim S. H., Wang L., Liu X. X., Sahoo N. G., Li C. M., Shen Z. X., Lin J. Y. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod // Nano Energy. – 2013. – V. 2, № 3. – P. 377-386. (DOI:10.1016/j.nanoen.2012.11.003)
101. Achee T. C., Sun W. M., Hope J. T., Quitzau S. G., Sweeney C. B., Shah S. A., Habib T., Green M. J. High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – P. 8. (DOI:10.1038/s41598-018-32741-3)
102. Wang H., Wei C., Zhu K. Y., Zhang Y., Gong C. H., Guo J. H., Zhang J. W., Yu L. G., Zhang J. W. Preparation of Graphene Sheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Confined Space and Their Application in Transparent Conductive Films // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9, № 39. – P. 34456-34466. (DOI:10.1021/acsami.7b09891)
103. Chen D. H., Wang F., Li Y. J., Wang W. W., Huang T. X., Li J. F., Novoselov K. S., Tian Z. Q., Zhan D. P. Programmed electrochemical exfoliation of graphite to high quality graphene // Chemical Communications. – 2019. – V. 55, № 23. – P. 3379-3382. (DOI:10.1039/c9cc00393b)
104. Hu L. S., Peng X., Li Y., Wang L., Huo K. F., Lee L. Y. S., Wong K. Y., Chu P. K. Direct anodic exfoliation of graphite onto high-density aligned graphene for large capacity supercapacitors // Nano Energy. – 2017. – V. 34. – P. 515-523. (DOI:10.1016/j.nanoen.2017.03.007)
105. Mir A., Shukla A. Electrochemical exfoliation of graphite to stage-III graphite bisulfate flakes in low concentration sulfuric acid solution: A novel synthesis route to completely trilayer graphene suspension // Applied Surface Science. – 2018. – V. 443. – P. 157-166. (DOI:10.1016/j.apsusc.2018.02.284)
106. Mir A., Shukla A. Bilayer-rich graphene suspension from electrochemical exfoliation of graphite // Materials & Design. – 2018. – V. 156. – P. 62-70. (DOI:10.1016/j.matdes.2018.06.035)
107. Liu C. J., Vissokov G. P., Jang B. W. L. Catalyst preparation using plasma technologies // Catalysis Today. – 2002. – V. 72, № 3-4. – P. 173-184. (DOI:10.1016/S0920-5861(01)00491-6)
108. Kizling M. B., Jaras S. G. A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions // Applied Catalysis a-General. – 1996. – V. 147, № 1. – P. 1-21. (DOI:10.1016/S0926-860X(96)00215-3)

109. Samal S. Thermal plasma technology: The prospective future in material processing // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 142. – P. 3131-3150. (DOI:10.1016/j.jclepro.2016.10.154)
110. Lu Y., Xu S. F., Zhong X. X., Ostrikov K., Cvelbar U., Mariotti D. Characterization of a DC-driven microplasma between a capillary tube and water surface // *Epl*. – 2013. – V. 102, № 1. (DOI:10.1209/0295-5075/102/15002)
111. Lin L. L., Wang Q. Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2015. – V. 35, № 6. – P. 925-962. (DOI:10.1007/s11090-015-9640-y)
112. Richmonds C., Witzke M., Bartling B., Lee S. W., Wainright J., Liu C. C., Sankaran R. M. Electron-Transfer Reactions at the Plasma-Liquid Interface // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133, № 44. – P. 17582-17585. (DOI:10.1021/ja207547b)
113. Yui H., Someya Y., Kusama Y., Kanno K., Banno M. Atmospheric discharge plasma in aqueous solution: Importance of the generation of water vapor bubbles for plasma onset and physicochemical evolution // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 124, № 10. (DOI:10.1063/1.5040314)
114. Belkin P. N., Kusmanov S. A. Plasma Electrolytic Hardening of Steels: Review // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2016. – V. 52, № 6. – P. 531-546. (DOI:10.3103/s106837551606003x)
115. Belkin P. N., Yerokhin A., Kusmanov S. A. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon // *Surface & Coatings Technology*. – 2016. – V. 307. – P. 1194-1218. (DOI:10.1016/j.surfcoat.2016.06.027)
116. Patel J., Nemcova L., Maguire P., Graham W. G., Mariotti D. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24, № 24. (DOI:10.1088/0957-4484/24/24/245604)
117. Morishita T., Ueno T., Panomsuwan G., Hieda J., Yoshida A., Bratescu M. A., Saito N. Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. (DOI:10.1038/srep36880)
118. Dang V. T., Chen H. C., Li L. J., Chu C. W., Wei K. H. Plasma electrolysis allows the facile and efficient production of graphite oxide from recycled graphite // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3, № 38. – P. 17402-17410. (DOI:10.1039/c3ra43084g)
119. Van Thanh D., Li L. J., Chu C. W., Yen P. J., Wei K. H. Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, № 14. – P. 6946-6949. (DOI:10.1039/c3ra46807k)

120. Segundo E. H., Fontana L. C., Recco A. A. C., Scholtz J. S., Vomstein M. A. N., Becker D. Graphene nanosheets obtained through graphite powder exfoliation in pulsed underwater electrical discharge // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 217. – P. 1-4. (DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.06.036)
121. Lee H., Bratescu M. A., Ueno T., Saito N. Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, № 93. – P. 51758-51765. (DOI:10.1039/c4ra03253e)
122. Yen P. J., Sahoo S. K., Chiang Y. C., Huang S. Y., Wu C. W., Hsu Y. C., Wei K. H. Using Different Ions to Tune Graphene Stack Structures from Sheet- to Onion-Like During Plasma Exfoliation, with Supercapacitor Applications // *Nanoscale Research Letters*. – 2019. – V. 14. (DOI:10.1186/s11671-019-2963-5)
123. Fosdick S. E., Knust K. N., Scida K., Crooks R. M. Bipolar Electrochemistry // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – V. 52, № 40. – P. 10438-10456. (DOI:10.1002/anie.201300947)
124. Arora A., Eijkel J. C. T., Morf W. E., Manz A. A wireless electrochemiluminescence detector applied to direct and indirect detection for electrophoresis on a microfabricated glass device // *Analytical Chemistry*. – 2001. – V. 73, № 14. – P. 3282-3288. (DOI:10.1021/ac0100300)
125. Backhurst J., Coulson J., Goodridge F., Plimley R., Fleischmann M. A preliminary investigation of fluidized bed electrodes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1969. – V. 116, № 11. – P. 1600. (DOI:10.1149/1.2411628)
126. Fleischmann M., Oldfield J. Fluidised bed electrodes: Part I. Polarisation predicted by simplified models // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1971. – V. 29, № 2. – P. 211-230. (DOI:10.1016/S0022-0728(71)80084-0)
127. Bradley J. C., Crawford J., Ernazarova K., McGee M., Stephens S. G. Wire formation on circuit boards using spatially coupled bipolar electrochemistry // *Advanced Materials*. – 1997. – V. 9, № 15. – P. 1168-&. (DOI:10.1002/adma.19970091509)
128. Ivanova N. D., Gerasimchuk A. I., Vlasenko N. E. Kinetics of Copper(II) electrodeposition from dilute electrolytes with a bipolar electrode // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2002. – V. 75, № 7. – P. 1079-1081. (DOI:10.1023/a:1020799810065)
129. Loget G., Kuhn A. Bipolar electrochemistry in the nanosciences // *Electrochemistry, Vol 11: Nanosystems Electrochemistry / Compton R. G., Wadhawan J. D., 2013*. – P. 71-103. (DOI:10.1039/9781849734820-00071)

130. Hashimoto H., Muramatsu Y., Nishina Y., Asoh H. Bipolar anodic electrochemical exfoliation of graphite powders // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – V. 104. (DOI:10.1016/j.elecom.2019.06.001)
131. Bjerglund E. T., Kristensen M. E. P., Stambula S., Botton G. A., Pedersen S. U., Daasbjerg K. Efficient Graphene Production by Combined Bipolar Electrochemical Intercalation and High-Shear Exfoliation // *ACS Omega*. – 2017. – V. 2, № 10. – P. 6492-6499. (DOI:10.1021/acsomega.7b01057)
132. Khakpour I., Baboukani A. R., Allagui A., Wang C. L. Bipolar Exfoliation and in Situ Deposition of High-Quality Graphene for Supercapacitor Application // *ACS Applied Energy Materials*. – 2019. – V. 2, № 7. – P. 4813-4820. (DOI:10.1021/acsaem.9b00479)
133. Takai O. Solution plasma processing (SPP) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2008. – V. 80, № 9. – P. 2003-2011. (DOI:10.1351/pac200880092003)
134. Bratescu M. A., Takai O., Saito N. One-step synthesis of gold bimetallic nanoparticles with various metal-compositions // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 562. – P. 74-83. (DOI:10.1016/j.jallcom.2013.02.033)
135. Li O. L., Lee H., Ishizaki T. Recent progress in solution plasma-synthesized-carbon-supported catalysts for energy conversion systems // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 57, № 1. (DOI:10.7567/jjap.57.0102a2)
136. Saito N., Bratescu M. A., Hashimi K. Solution plasma: A new reaction field for nanomaterials synthesis // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 57, № 1. – P. 10. (DOI:10.7567/jjap.57.0102a4)
137. Kang J., Li O. L., Saito N. Hierarchical meso-macro structure porous carbon black as electrode materials in Li-air battery // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 261. – P. 156-161. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.03.072)
138. Sano N., Naito M., Chhowalla M., Kikuchi T., Matsuda S., Iimura K., Wang H. L., Kanki T., Amaratunga G. A. J. Pressure effects on nanotubes formation using the submerged arc in water method // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 378, № 1-2. – P. 29-34. (DOI:10.1016/s0009-2614(03)01246-6)
139. Hyun K., Ueno T., Li O. L., Saito N. Synthesis of heteroatom-carbon nanosheets by solution plasma processing using N-methyl-2-pyrrolidone as precursor // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 9. – P. 6990-6996. (DOI:10.1039/c5ra23659b)
140. Hyun K., Ueno T., Panomsuwan G., Li O. L., Saito N. Heterocarbon nanosheets incorporating iron phthalocyanine for oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18, № 16. – P. 10856-10863. (DOI:10.1039/c5cp07739g)

141. Abdelkareem M. A., Elsaid K., Wilberforce T., Kamil M., Sayed E. T., Olabi A. Environmental aspects of fuel cells: A review // *Science of the Total Environment*. – 2021. – V. 752. – P. 16. (DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.141803)
142. Xiao F., Wang Y. C., Wu Z. P., Chen G. Y., Yang F., Zhu S. Q., Siddharth K., Kong Z. J., Lu A. L., Li J. C., Zhong C. J., Zhou Z. Y., Shao M. H. Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells // *Advanced Materials*. – 2021. – V. 33, № 50. – P. 38. (DOI:10.1002/adma.202006292)
143. Petrii O. A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84, № 2. – P. 159-193. (DOI:10.1070/rcr4438)
144. Shao Q., Li F. M., Chen Y., Huang X. Q. The Advanced Designs of High-Performance Platinum-Based Electrocatalysts: Recent Progresses and Challenges // *Advanced Materials Interfaces*. – 2018. – V. 5, № 16. (DOI:10.1002/admi.201800486)
145. Тарасевич М. Р. Электрокатализ для топливных элементов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2012. – № 1. – С. 56-81.
146. Liu G., Li X. G., Ganesan P., Popov B. N. Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55, № 8. – P. 2853-2858. (DOI:10.1016/j.electacta.2009.12.055)
147. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука. – 1987. – 248 с.
148. Тарасевич М. Р. Исследование параллельно-последовательных стадий реакций кислорода и перекиси водорода // *Электрохимия*. – 1973. – Т. 9, № 5. – С. 599-605.
149. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия*, 2-е изд. М.: Химия, КолосС. – 2006. – 672 с.
150. Seh Z. W., Kibsgaard J., Dickens C. F., Chorkendorff I. B., Norskov J. K., Jaramillo T. F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design // *Science*. – 2017. – V. 355, № 6321. – P. 1. (DOI:10.1126/science.aad4998)
151. Kulkarni A., Siahrostami S., Patel A., Norskov J. K. Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction // *Chemical Reviews*. – 2018. – V. 118, № 5. – P. 2302-2312. (DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00488)
152. Zhdanov V. P., KaSerno B. Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt // *Electrochemistry Communications*. – 2006. – V. 8, № 7. – P. 1132-1136. (DOI:10.1016/j.elecom.2006.05.003)

153. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American chemical society*. – 1938. – V. 60, № 2. – P. 309-319. (DOI: 10.1021/ja01269a023)
154. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. – 1984. – 253 с.
155. Bikkarolla S. K., Yu F. J., Zhou W. Z., Joseph P., Cumpson P., Papakonstantinou P. A three-dimensional Mn₃O₄ 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)
156. Krivenko A. G., Manzhos R. A., Protasova S. G. Effect of impulse high voltage anodic and cathodic electrochemical treatment of a glassy carbon electrode on the oxygen reduction reaction in alkaline media // *Electrochemistry Communications*. – 2018. – V. 96. – P. 57-60. (DOI:10.1016/j.elecom.2018.09.012)
157. Wang Y., Zhang D., Liu H. Q. A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195, № 10. – P. 3135-3139. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.11.112)
158. Taylor R., Humffray A. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH > 10) // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1975. – V. 64, № 1. – P. 63-84. (DOI: 10.1016/S0022-0728(75)80278-6)
159. Liang Y. Y., Li Y. G., Wang H. L., Zhou J. G., Wang J., Regier T., Dai H. J. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10, № 10. – P. 780-786. (DOI:10.1038/nmat3087)
160. Lu L., Hao Q. L., Lei W., Xia X. F., Liu P., Sun D. P., Wang X., Yang X. J. Well-Combined Magnetically Separable Hybrid Cobalt Ferrite/Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Catalyst with Superior Performance for Oxygen Reduction Reaction // *Small*. – 2015. – V. 11, № 43. – P. 5833-5843. (DOI:10.1002/smll.201502322)
161. Gorlin Y., Chung C. J., Nordlund D., Clemens B. M., Jaramillo T. F. Mn₃O₄ Supported on Glassy Carbon: An Active Non-Precious Metal Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *ACS Catalysis*. – 2012. – V. 2, № 12. – P. 2687-2694. (DOI:10.1021/cs3004352)
162. Тарасевич М. Р., Давыдова Е. С. Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом (обзор) // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 1-30. (DOI:10.7868/S0424857016030117)
163. Gong K. P., Du F., Xia Z. H., Durstock M., Dai L. M. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction // *Science*. – 2009. – V. 323, № 5915. – P. 760-764. (DOI:10.1126/science.1168049)

164. Parveen N., Ansari M. O., Ansari S. A., Cho M. H. Simultaneous sulfur doping and exfoliation of graphene from graphite using an electrochemical method for supercapacitor electrode materials // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4, № 1. – P. 233-240. (DOI:10.1039/c5ta07963b)
165. Thirumal V., Pandurangan A., Jayavel R., Venkatesh K. S., Palani N. S., Ragavan R., Ilango R. Single pot electrochemical synthesis of functionalized and phosphorus doped graphene nanosheets for supercapacitor applications // *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. – 2015. – V. 26, № 8. – P. 6319-6328. (DOI:10.1007/s10854-015-3219-5)
166. Shi P. C., Wang Y., Liang X., Sun Y., Cheng S., Chen C. H., Xiang H. F. Simultaneously Exfoliated Boron-Doped Graphene Sheets To Encapsulate Sulfur for Applications in Lithium-Sulfur Batteries // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – V. 6, № 8. – P. 9661-9670. (DOI:10.1021/acssuschemeng.8b00378)
167. Zhao Y. S., Wan J. W., Yao H. Y., Zhang L. J., Lin K. F., Wang L., Yang N. L., Liu D. B., Song L., Zhu J., Gu L., Liu L., Zhao H. J., Li Y. L., Wang D. Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis // *Nature Chemistry*. – 2018. – V. 10, № 9. – P. 924-931. (DOI:10.1038/s41557-018-0100-1)
168. 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)
169. Jaouen F., Herranz J., Lefevre M., Dodelet J. P., Kramm U. I., Herrmann I., Bogdanoff P., Maruyama J., Nagaoka T., Garsuch A., Dahn J. R., Olson T., Pylypenko S., Atanassov P., Ustinov E. A. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2009. – V. 1, № 8. – P. 1623-1639. (DOI:10.1021/am900219g)
170. Liu J., Song P., Xu W. L. Structure-activity relationship of doped-nitrogen (N)-based metal-free active sites on carbon for oxygen reduction reaction // *Carbon*. – 2017. – V. 115. – P. 763-772. (DOI:10.1016/j.carbon.2017.01.080)
171. Wu G., Mack N. H., Gao W., Ma S. G., Zhong R. Q., Han J. T., Baldwin J. K., Zelenay P. Nitrogen Doped Graphene-Rich Catalysts Derived from Heteroatom Polymers for Oxygen Reduction in Nonaqueous Lithium-O₂ Battery Cathodes // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6, № 11. – P. 9764-9776. (DOI:10.1021/nn303275d)
172. Guo D. H., Shibuya R., Akiba C., Saji S., Kondo T., Nakamura J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts // *Science*. – 2016. – V. 351, № 6271. – P. 361-365. (DOI:10.1126/science.aad0832)

173. Sun M., Wu X. B., Xie Z. Y., Deng X. T., Wen J. Y., Huang Q. Z., Huang B. Y. Tailoring platelet carbon nanofibers for high-purity Pyridinic-N doping: A novel method for synthesizing oxygen reduction reaction catalysts // *Carbon*. – 2017. – V. 125. – P. 401-408. (DOI:10.1016/j.carbon.2017.09.085)
174. Jeon I. Y., Choi H. J., Ju M. J., Choi I. T., Lim K., Ko J., Kim H. K., Kim J. C., Lee J. J., Shin D., Jung S. M., Seo J. M., Kim M. J., Park N., Dai L., Baek J. B. Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 7. (DOI:10.1038/srep02260)
175. Kang G. S., Lee S., Lee D. C., Yoon C. W., Joh H. I. Edge-enriched graphene with boron and nitrogen co-doping for enhanced oxygen reduction reaction // *Current Applied Physics*. – 2020. – V. 20, № 3. – P. 456-461. (DOI:10.1016/j.cap.2020.01.008)
176. Pan F. P., Jin J. T., Fu X. G., Liu Q., Zhang J. Y. Advanced Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Nitrogen-Doped Graphene Derived from Edible Sugar and Urea // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5, № 21. – P. 11108-11114. (DOI:10.1021/am403340f)
177. He C. Y., Li Z. S., Cai M. L., Cai M., Wang J. Q., Tian Z. Q., Zhang X., Shen P. K. A strategy for mass production of self-assembled nitrogen-doped graphene as catalytic materials // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, № 4. – P. 1401-1406. (DOI:10.1039/c2ta00807f)
178. Cong H. P., Wang P., Gong M., Yu S. H. Facile synthesis of mesoporous nitrogen-doped graphene: An efficient methanol-tolerant cathodic catalyst for oxygen reduction reaction // *Nano Energy*. – 2014. – V. 3. – P. 55-63. (DOI:10.1016/j.nanoen.2013.10.010)
179. Wang M., Wang J. Z., Hou Y. Y., Shi D. Q., Wexler D., Poynton S. D., Slade R. C. T., Zhang W. M., Liu H. K., Chen J. N-Doped Crumpled Graphene Derived from Vapor Phase Deposition of PPy on Graphene Aerogel as an Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7, № 13. – P. 7066-7072. (DOI:10.1021/acsami.5b01025)
180. Chao L., Qin Y., Liu Y., Kong Y., Chu F. Q. Electrochemically exfoliating graphite into N-doped graphene and its use as a high efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – V. 21, № 5. – P. 1287-1295. (DOI:10.1007/s10008-016-3480-4)
181. Lin Z. Y., Waller G. H., Liu Y., Liu M. L., Wong C. P. 3D Nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide with polypyrrole for electrocatalysis of oxygen reduction reaction // *Nano Energy*. – 2013. – V. 2, № 2. – P. 241-248. (DOI:10.1016/j.nanoen.2012.09.002)

182. Lin Z. Y., Waller G. H., Liu Y., Liu M. L., Wong C. P. Simple preparation of nanoporous few-layer nitrogen-doped graphene for use as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions // *Carbon*. – 2013. – V. 53. – P. 130-136. (DOI:10.1016/j.carbon.2012.10.039)
183. Bo X. J., Han C., Zhang Y. F., Guo L. P. Confined Nanospace Synthesis of Less Aggregated and Porous Nitrogen-Doped Graphene As Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6, № 4. – P. 3023-3030. (DOI:10.1021/am405609d)
184. Gondosiswanto R., Lu X. Y., Zhao C. Preparation of Metal-Free Nitrogen-Doped Graphene Via Direct Electrochemical Exfoliation of Graphite in Ammonium Nitrate // *Australian Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 68, № 5. – P. 830-835. (DOI:10.1071/ch14447)
185. Zhang Y. W., Ge J., Wang L., Wang D. H., Ding F., Tao X. M., Chen W. Manageable N-doped Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 8. (DOI:10.1038/srep02771)
186. Lou F. L., Buan M. E. M., Muthuswamy N., Walmsley J. C., Ronning M., Chen D. One-step electrochemical synthesis of tunable nitrogen-doped graphene // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4, № 4. – P. 1233-1243. (DOI:10.1039/c5ta08038j)
187. Zhao Y., Hu C. G., Hu Y., Cheng H. H., Shi G. Q., Qu L. T. A Versatile, Ultralight, Nitrogen-Doped Graphene Framework // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2012. – V. 51, № 45. – P. 11371-11375. (DOI:10.1002/anie.201206554)
188. Lu X. Y., Zhao C. Controlled electrochemical intercalation, exfoliation and in situ nitrogen doping of graphite in nitrate-based protic ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15, № 46. – P. 20005-20009. (DOI:10.1039/c3cp53917b)
189. Liu F., Niu F. S., Chen T., Han J. R., Liu Z., Yang W. R., Xu Y. H., Liu J. Q. One-step electrochemical strategy for in-situ synthesis of S, N-codoped graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Carbon*. – 2018. – V. 134. – P. 316-325. (DOI:10.1016/j.carbon.2018.04.007)
190. Liu J. F., Takeshi D., Orejon D., Sasaki K., Lyth S. M. Defective Nitrogen-Doped Graphene Foam: A Metal-Free, Non-Precious Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Acid // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – V. 161, № 4. – P. F544-F550. (DOI:10.1149/2.095404jes)
191. Xu C. C., Su Y., Liu D. J., He X. Q. Three-dimensional N,B-doped graphene aerogel as a synergistically enhanced metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, № 38. – P. 25440-25448. (DOI:10.1039/c5cp04211a)

192. Wang Z. J., Cao X. H., Ping J. F., Wang Y. X., Lin T. T., Huang X., Ma Q. L., Wang F. K., He C. B., Zhang H. Electrochemical doping of three-dimensional graphene networks used as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7, № 21. – P. 9394-9398. (DOI:10.1039/c4nr06631f)
193. Fei H. L., Ye R. Q., Ye G. L., Gong Y. J., Peng Z. W., Fan X. J., Samuel E. L. G., Ajayan P. M., Tour J. M. Boron- and Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots/Graphene Hybrid Nanoplatelets as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8, № 10. – P. 10837-10843. (DOI:10.1021/nn504637y)
194. Zheng Y., Jiao Y., Ge L., Jaroniec M., Qiao S. Z. Two-Step Boron and Nitrogen Doping in Graphene for Enhanced Synergistic Catalysis // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – V. 52, № 11. – P. 3110-3116. (DOI:10.1002/anie.201209548)
195. Xue Y. H., Yu D. S., Dai L. M., Wang R. G., Li D. Q., Roy A., Lu F., Chen H., Liu Y., Qu J. Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15, № 29. – P. 12220-12226. (DOI:10.1039/c3cp51942b)
196. Xu J. X., Dong G. F., Jin C. H., Huang M. H., Guan L. H. Sulfur and Nitrogen Co-Doped, Few-Layered Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen-Reduction Reaction // *Chemosuschem*. – 2013. – V. 6, № 3. – P. 493-499. (DOI:10.1002/cssc.201200564)
197. Wu M., Dou Z. Y., Chang J. J., Cui L. L. Nitrogen and sulfur co-doped graphene aerogels as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline solution // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 27. – P. 22781-22790. (DOI:10.1039/c5ra22136f)
198. Liang J., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao S. Z. Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Mesoporous Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction with Synergistically Enhanced Performance // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2012. – V. 51, № 46. – P. 11496-11500. (DOI:10.1002/anie.201206720)
199. Bag S., Mondal B., Das A. K., Raj C. R. Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Reduced Graphene Oxide: Synergistic Effect of Dopants Towards Oxygen Reduction Reaction // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 163. – P. 16-23. (DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.130)
200. Sheng Z. H., Gao H. L., Bao W. J., Wang F. B., Xia X. H. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 2. – P. 390-395. (DOI:10.1039/c1jm14694g)
201. Stergiou A., Perivoliotis D. K., Tagmatarchis N. (Photo)electrocatalysis of molecular oxygen reduction by S-doped graphene decorated with a star-shaped oligothiophene // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11, № 15. – P. 7335-7346. (DOI:10.1039/c9nr01620a)

202. Yen P. J., Ting C. C., Chiu Y. C., Tseng T. Y., Hsu Y. J., Wu W. W., Wei K. H. Facile production of graphene nanosheets comprising nitrogen-doping through in situ cathodic plasma formation during electrochemical exfoliation // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5, № 10. – P. 2597-2602. (DOI:10.1039/c6tc03128e)
203. Yang Y. C., Shi W., Zhang R. H., Luan C. H., Zeng Q., Wang C., Li S. M., Huang Z. D., Liao H. X., Ji X. B. Electrochemical Exfoliation of Graphite into Nitrogen-doped Graphene in Glycine Solution and its Energy Storage Properties // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 204. – P. 100-107. (DOI:10.1016/j.electacta.2016.04.063)
204. Lee S., Saito N. Enhancement of nitrogen self-doped nanocarbons electrocatalyst via tune-up solution plasma synthesis // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8, № 62. – P. 35503-35511. (DOI:10.1039/c8ra06614k)
205. Parvez K., Rincon R. A., Weber N. E., Cha K. C., Venkataraman S. S. One-step electrochemical synthesis of nitrogen and sulfur co-doped, high-quality graphene oxide // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52, № 33. – P. 5714-5717. (DOI:10.1039/c6cc01250g)
206. Wu Y., Nagata S., Nabae Y. Genuine four-electron oxygen reduction over precious-metal-free catalyst in alkaline media // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 319. – P. 382-389. (DOI:10.1016/j.electacta.2019.06.174)
207. Mecheri B., Ficca V. C. A., de Oliveira M. A. C., D'Epifanio A., Placidi E., Arciprete F., Licoccia S. Facile synthesis of graphene-phthalocyanine composites as oxygen reduction electrocatalysts in microbial fuel cells // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2018. – V. 237. – P. 699-707. (DOI:10.1016/j.apcatb.2018.06.031)
208. Xiao X., Zeng Y. X., Feng H. B., Xu K. Q., Zhong G. B., Wu S. J., Wang C., Zhao W., Su W., Wei Z. F., Lu X. H. Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene Frameworks from Electrochemical Exfoliation of Graphite as Efficient Supercapacitor Electrodes // *Chemnanomat*. – 2019. – V. 5, № 2. – P. 152-157. (DOI:10.1002/cnma.201800452)
209. Punckt C., Pope M. A., Aksay I. A. High Selectivity of Porous Graphene Electrodes Solely Due to Transport and Pore Depletion Effects // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, № 39. – P. 22635-22642. (DOI:10.1021/jp507238u)
210. Tao L., Wang Q., Dou S., Ma Z. L., Huo J., Wang S. Y., Dai L. M. Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52, № 13. – P. 2764-2767. (DOI:10.1039/c5cc09173j)
211. Zhang L. P., Xu Q., Niu J. B., Xia Z. H. Role of lattice defects in catalytic activities of graphene clusters for fuel cells // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, № 26. – P. 16733-16743. (DOI:10.1039/c5cp02014j)

212. Tang C., Wang H. F., Chen X., Li B. Q., Hou T. Z., Zhang B. S., Zhang Q., Titirici M. M., Wei F. Topological Defects in Metal-Free Nanocarbon for Oxygen Electrocatalysis // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28, № 32. – P. 6845-+. (DOI:10.1002/adma.201601406)
213. Zhang H., Lv K., Fang B., Forster M. C., Dervisoglu R., Andreas L. B., Zhang K., Chen S. L. Crucial role for oxygen functional groups in the oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbons // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 292. – P. 942-950. (DOI:10.1016/j.electacta.2018.09.175)
214. Osgood H., Devaguptapu S. V., Xu H., Cho J., Wu G. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media // *Nano Today*. – 2016. – V. 11, № 5. – P. 601-625. (DOI:10.1016/j.nantod.2016.09.001)
215. Bonnefont A., Ryabova A. S., Schott T., Kerangueven G., Istomin S. Y., Antipov E. V., Savinova E. R. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2019. – V. 14. – P. 23-31. (DOI:10.1016/j.coelec.2018.09.010)
216. Sun M., Liu H. J., Liu Y., Qu J. H., Li J. H. Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7, № 4. – P. 1250-1269. (DOI:10.1039/c4nr05838k)
217. Malkhandi S., Trinh P., Manohar A. K., Jayachandrababu K. C., Kindler A., Prakash G. K. S., Narayanan S. R. Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxide-Carbon Composites for Oxygen Reduction in Alkaline Batteries and Fuel Cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160, № 9. – P. F943-F952. (DOI:10.1149/2.109308jes)
218. Zhang W. Y., Zeng Y., Xiao N., Hng H. H., Yan Q. Y. One-step electrochemical preparation of graphene-based heterostructures for Li storage // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 17. – P. 8455-8461. (DOI:10.1039/c2jm16315b)
219. Zhang W. Y., Zeng Y., Xu C., Tan H. T., Liu W. L., Zhu J. X., Xiao N., Hng H. H., Ma J., Hoster H. E., Yazami R., Yan Q. Y. Fe₂O₃ nanocluster-decorated graphene as O₂ electrode for high energy Li-O₂ batteries // *RSC Advances*. – 2012. – V. 2, № 22. – P. 8508-8514. (DOI:10.1039/c2ra20757e)
220. Cao X., Ma L. G., Tian A. Q., Zhang H. L., Zheng M. J., Liu S. H., Li Q., You Y. X., Wang F. Z., Ma L., Shen W. Z. One-Step Electrochemical Synthesis and Assembly of MnO₂/Graphene and its Application for Supercapacitors // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2020. – V. 15, № 2. – P. 1160-1168. (DOI:10.20964/2020.02.09)
221. Ejigu A., Fujisawa K., Spencer B. F., Wang B., Terrones M., Kinloch I. A., Dryfe R. A. W. On the Role of Transition Metal Salts During Electrochemical Exfoliation of Graphite:

- Antioxidants or Metal Oxide Decorators for Energy Storage Applications // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – V. 28, № 48. (DOI:10.1002/adfm.201804357)
222. Liang Y. Y., Wang H. L., Zhou J. G., Li Y. G., Wang J., Regier T., Dai H. J. Covalent Hybrid of Spinel Manganese-Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134, № 7. – P. 3517-3523. (DOI:10.1021/ja210924t)
223. Zhao Q., Yan Z. H., Chen C. C., Chen J. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond // *Chemical Reviews*. – 2017. – V. 117, № 15. – P. 10121-10211. (DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00051)
224. Menezes P. W., Indra A., Gonzalez-Flores D., Sahraie N. R., Zaharieva I., Schwarze M., Strasser P., Dau H., Driess M. High-Performance Oxygen Redox Catalysis with Multifunctional Cobalt Oxide Nanochains: Morphology-Dependent Activity // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5, № 4. – P. 2017-2027. (DOI:10.1021/cs501724v)
225. Lee E., Jang J. H., Kwon Y. U. Composition effects of spinel $Mn_xCo_{3-x}O_4$ nanoparticles on their electrocatalytic properties in oxygen reduction reaction in alkaline media // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 735-741. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.09.156)
226. Gao S. Y., Geng K. R. Facile construction of Mn_3O_4 nanorods coated by a layer of nitrogen-doped carbon with high activity for oxygen reduction reaction // *Nano Energy*. – 2014. – V. 6. – P. 44-50. (DOI:10.1016/j.nanoen.2014.02.013)
227. Ge X. M., Sumboja A., Wu D., An T., Li B., Goh F. W. T., Hor T. S. A., Zong Y., Liu Z. L. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5, № 8. – P. 4643-4667. (DOI:10.1021/acscatal.5b00524)
228. Wu G. P., Wang J., Ding W., Nie Y., Li L., Qi X. Q., Chen S. G., Wei Z. D. A Strategy to Promote the Electrocatalytic Activity of Spinels for Oxygen Reduction by Structure Reversal // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2016. – V. 55, № 4. – P. 1340-1344. (DOI:10.1002/anie.201508809)
229. Tong X. L., Chen S., Guo C. X., Xia X. H., Guo X. Y. Mesoporous $NiCo_2O_4$ Nanoplates on Three-Dimensional Graphene Foam as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8, № 42. – P. 28274-28282. (DOI:10.1021/acsami.5b10044)
230. Guo W. H., Ma X. X., Zhang X. L., Zhang Y. Q., Yu D. L., He X. Q. Spinel $CoMn_2O_4$ nanoparticles supported on a nitrogen and phosphorus dual doped graphene aerogel as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 99. – P. 96436-96444. (DOI:10.1039/c6ra16337h)

231. Ning R., Tian J. Q., Asiri A. M., Qusti A. H., Al-Youbi A. O., Sun X. P. Spinel CuCo₂O₄ Nanoparticles Supported on N-Doped Reduced Graphene Oxide: A Highly Active and Stable Hybrid Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *Langmuir*. – 2013. – V. 29, № 43. – P. 13146-13151. (DOI:10.1021/la4031014)
232. Yan W. N., Cao X. C., Tian J. H., Jin C., Ke K., Yang R. Z. Nitrogen/sulfur dual-doped 3D reduced graphene oxide networks-supported CoFe₂O₄ with enhanced electrocatalytic activities for oxygen reduction and evolution reactions // *Carbon*. – 2016. – V. 99. – P. 195-202. (DOI:10.1016/j.carbon.2015.12.011)
233. Zhang G. Q., Xia B. Y., Wang X., Lou X. W. Strongly Coupled NiCo₂O₄-rGO Hybrid Nanosheets as a Methanol-Tolerant Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26, № 15. – P. 2408-2412. (DOI:10.1002/adma.201304683)
234. Zhang H., Li H. Y., Wang H. Y., He K. J., Wang S. Y., Tang Y. G., Chen J. J. NiCo₂O₄/N-doped graphene as an advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 280. – P. 640-648. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.01.147)
235. Zhang M. M., Li R., Chang X. X., Xue C., Gou X. L. Hybrid of porous cobalt oxide nanospheres and nitrogen-doped graphene for applications in lithium-ion batteries and oxygen reduction reaction // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 290. – P. 25-34. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.04.178)
236. Odedairo T., Yan X. C., Ma J., Jiao Y. L., Yao X. D., Du A. J., Zhu Z. H. Nanosheets Co₃O₄ Interleaved with Graphene for Highly Efficient Oxygen Reduction // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7, № 38. – P. 21373-21380. (DOI:10.1021/acsami.5b06063)
237. Han X. P., He G. W., He Y., Zhang J. F., Zheng X. R., Li L. L., Zhong C., Hu W. B., Deng Y. D., Ma T. Y. Engineering Catalytic Active Sites on Cobalt Oxide Surface for Enhanced Oxygen Electrocatalysis // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8, № 10. – P. 13. (DOI:10.1002/aenm.201702222)
238. Singh S. K., Dhavale V. M., Kurungot S. Surface-Tuned Co₃O₄ Nanoparticles Dispersed on Nitrogen-Doped Graphene as an Efficient Cathode Electrocatalyst for Mechanical Rechargeable Zinc-Air Battery Application // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7, № 38. – P. 21138-21149. (DOI:10.1021/acsami.5b04865)
239. Xiao J. W., Kuang Q., Yang S. H., Xiao F., Wang S., Guo L. Surface Structure Dependent Electrocatalytic Activity of Co₃O₄ Anchored on Graphene Sheets toward Oxygen Reduction Reaction // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 8. (DOI:10.1038/srep02300)
240. Dai L. J., Liu M., Song Y., Liu J. J., Wang F. Mn₃O₄-decorated Co₃O₄ nanoparticles supported on graphene oxide: Dual electrocatalyst system for oxygen reduction reaction in

- alkaline medium // *Nano Energy*. – 2016. – V. 27. – P. 185-195. (DOI:10.1016/j.nanoen.2016.07.007)
241. Bag S., Roy K., Gopinath C. S., Raj C. R. Facile Single-Step Synthesis of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide-Mn₃O₄ Hybrid Functional Material for the Electrocatalytic Reduction of Oxygen // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6, № 4. – P. 2692-2699. (DOI:10.1021/am405213z)
242. Duan J. J., Zheng Y., Chen S., Tang Y. H., Jaroniec M., Qiao S. Z. Mesoporous hybrid material composed of Mn₃O₄ nanoparticles on nitrogen-doped graphene for highly efficient oxygen reduction reaction // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49, № 70. – P. 7705-7707. (DOI:10.1039/c3cc43338b)
243. Duan J. J., Chen S., Dai S., Qiao S. Z. Shape Control of Mn₃O₄ Nanoparticles on Nitrogen-Doped Graphene for Enhanced Oxygen Reduction Activity // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24, № 14. – P. 2072-2078. (DOI:10.1002/adfm.201302940)
244. Gardner S. D., Singamsetty C. S. K., Booth G. L., He G. R., Pittman C. U. SURFACE CHARACTERIZATION OF CARBON-FIBERS USING ANGLE-RESOLVED XPS AND ISS // *Carbon*. – 1995. – V. 33, № 5. – P. 587-595. (DOI:10.1016/0008-6223(94)00144-o)
245. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. – 2001. – 833 p.
246. Qu L. T., Liu Y., Baek J. B., Dai L. M. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4, № 3. – P. 1321-1326. (DOI:10.1021/nn901850u)
247. Jurmann G., Tammeveski K. Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2006. – V. 597, № 2. – P. 119-126. (DOI:10.1016/j.jelechem.2006.09.002)
248. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2010. – V. 35, № 1. – P. 52-71. (DOI:10.1080/10408430903505036)
249. Kim H. W., Ross M. B., Kornienko N., Zhang L., Guo J. H., Yang P. D., McCloskey B. D. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts // *Nature Catalysis*. – 2018. – V. 1, № 4. – P. 282-290. (DOI:10.1038/s41929-018-0044-2)

250. Zhang X. Q., Tian B., Zhen W. L., Li Z., Wu Y. Q., Lu G. X. Construction of Mobius-strip-like graphene for highly efficient charge transfer and high active hydrogen evolution // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 354. – P. 258-269. (DOI:10.1016/j.jcat.2017.08.021)
251. Fu Y., Zhang J. W., Liu H., Hiscox W. C., Gu Y. Ionic liquid-assisted exfoliation of graphite oxide for simultaneous reduction and functionalization to graphenes with improved properties // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, № 7. – P. 2663-2674. (DOI:10.1039/c2ta00353h)
252. 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)
253. Huang Y., Wang C. Y., Ding F., Yang Y., Zhang T., He X. L., Zheng L. J., Li N. T. Principle, process, and application of metal plasma electrolytic polishing: a review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2021. – V. 114, № 7-8. – P. 1893-1912. (DOI:10.1007/s00170-021-07012-7)
254. Кравченко А. В., Кублановский В. С., Пивоваров А. А., Пустовойтенко В. П. Низкотемпературный плазменный электролиз: теория и практика. Днепропетровск: ООО «Акцент ПП. – 2013. – 223 с.
255. He Q. G., Cairns E. J. Review-Recent Progress in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Suitable for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162, № 14. – P. F1504-F1539. (DOI:10.1149/2.0551514jes)
256. Dai L. M., Xue Y. H., Qu L. T., Choi H. J., Baek J. B. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115, № 11. – P. 4823-4892. (DOI:10.1021/cr5003563)
257. Chuang T., Brundle C., Rice D. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces // *Surface Science*. – 1976. – V. 59, № 2. – P. 413-429. (DOI: 10.1016/0039-6028(76)90026-1)
258. Yang J., Liu H. W., Martens W. N., Frost R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 1. – P. 111-119. (DOI:10.1021/jp908548f)
259. Mitterbauer C., Kothleitner G., Grogger W., Zandbergen H., Freitag B., Tiemeijer P., Hofer F. Electron energy-loss near-edge structures of 3d transition metal oxides recorded at high-energy resolution // *Ultramicroscopy*. – 2003. – V. 96, № 3-4. – P. 469-480. (DOI:10.1016/s0304-3991(03)00109-8)
260. Zhang Z. L. Surface effects in the energy loss near edge structure of different cobalt oxides // *Ultramicroscopy*. – 2007. – V. 107, № 8. – P. 598-603. (DOI:10.1016/j.ultramic.2006.11.006)

261. Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy in graphene // *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*. – 2009. – V. 473, № 5-6. – P. 51-87. (DOI:10.1016/j.physrep.2009.02.003)
262. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 97, № 18. (DOI:10.1103/PhysRevLett.97.187401)
263. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – V. 9, № 11. – P. 1276-1291. (DOI:10.1039/b613962k)
264. Tan B. J., Klabunde K. J., Sherwood P. M. A. XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113, № 3. – P. 855-861. (DOI:10.1021/ja00003a019)
265. An G. M., Yu P., Xiao M. J., Liu Z. M., Miao Z. J., Ding K. L., Mao L. Q. Low-temperature synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19, № 27. – P. 7. (DOI:10.1088/0957-4484/19/27/275709)
266. Apte S. K., Naik S. D., Sonawane R. S., Kale B. B., Pavaskar N., Mandale A. B., Das B. K. Nanosize Mn₃O₄ (Hausmannite) by microwave irradiation method // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – V. 41, № 3. – P. 647-654. (DOI:10.1016/j.materresbull.2005.08.028)
267. Dicastro V., Polzonetti G. XPS STUDY OF MNO OXIDATION // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1989. – V. 48, № 1-2. – P. 117-123. (DOI:10.1016/0368-2048(89)80009-x)
268. Murray J. W., Dillard J. G., Giovanoli R., Moers H., Stumm W. OXIDATION OF MN(II) - INITIAL MINERALOGY, OXIDATION-STATE AND AGING // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. – 1985. – V. 49, № 2. – P. 463-470. (DOI:10.1016/0016-7037(85)90038-9)
269. Ardizzone S., Bianchi C. L., Tirelli D. Mn₃O₄ and gamma-MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation // *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1998. – V. 134, № 3. – P. 305-312. (DOI:10.1016/s0927-7757(97)00219-7)
270. Laffont L., Gibot P. High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to Mn₃O₄ nanoparticles // *Materials Characterization*. – 2010. – V. 61, № 11. – P. 1268-1273. (DOI:10.1016/j.matchar.2010.09.001)

271. Toh S. Y., Loh K. S., Kamarudin S. K., Daud W. R. W. The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 199. – P. 194-203. (DOI:10.1016/j.electacta.2016.03.103)
272. Qian Y., Lu S. B., Gao F. L. Synthesis of manganese dioxide/reduced graphene oxide composites with excellent electrocatalytic activity toward reduction of oxygen // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65, № 1. – P. 56-58. (DOI:10.1016/j.matlet.2010.09.042)
273. Ejigu A., Miller B., Kinloch I. A., Dryfe R. A. W. Optimisation of electrolytic solvents for simultaneous electrochemical exfoliation and functionalisation of graphene with metal // *Carbon*. – 2018. – V. 128. – P. 257-266. (DOI:10.1016/j.carbon.2017.11.081)
274. Shi P. H., Su R. J., Wan F. Z., Zhu M. C., Li D. X., Xu S. H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2012. – V. 123. – P. 265-272. (DOI:10.1016/j.apcatb.2012.04.043)
275. Tammeveski K., Arulepp M., Tenno T., Ferrater C., Claret J. Oxygen electroreduction on titanium-supported thin Pt films in alkaline solution // *Electrochimica Acta*. – 1997. – V. 42, № 19. – P. 2961-2967. (DOI:10.1016/s0013-4686(97)00119-9)
276. Cheng F. Y., Shen J. A., Peng B., Pan Y. D., Tao Z. L., Chen J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts // *Nature Chemistry*. – 2011. – V. 3, № 1. – P. 79-84. (DOI:10.1038/nchem.931)
277. Li K., Zhang R. R., Gao R. J., Shen G. Q., Pan L., Yao Y. D., Yu K. H., Zhang X. W., Zou J. J. Metal-defected spinel Mn_xCo_{3-x}O₄ with octahedral Mn-enriched surface for highly efficient oxygen reduction reaction // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2019. – V. 244. – P. 536-545. (DOI:10.1016/j.apcatb.2018.11.072)
278. Cui C. Q., Du G. J., Zhang K., An T., Li B., Liu X. G., Liu Z. L. Co₃O₄ nanoparticles anchored in MnO₂ nanorods as efficient oxygen reduction reaction catalyst for metal-air batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 814. (DOI:10.1016/j.jallcom.2019.152239)
279. Ward K. R., Lawrence N. S., Hartshorne R. S., Compton R. G. The theory of cyclic voltammetry of electrochemically heterogeneous surfaces: comparison of different models for surface geometry and applications to highly ordered pyrolytic graphite // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14, № 20. – P. 7264-7275. (DOI:10.1039/c2cp40412e)
280. Du J., Chen C. C., Cheng F. Y., Chen J. Rapid Synthesis and Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction/Evolution Reaction of CoMn₂O₄ Nanodots Supported on Graphene //

Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54, № 11. – P. 5467-5474.
(DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b00518)

281. Jha P. K., Kashyap V., Gupta K., Kumar V., Debnath A. K., Roy D., Rana S., Kurungot S., Ballav N. In-situ generated Mn₃O₄-reduced graphene oxide nanocomposite for oxygen reduction reaction and isolated reduced graphene oxide for supercapacitor applications // Carbon. – 2019. – V. 154. – P. 285-291. (DOI:10.1016/j.carbon.2019.08.012)

282. Jiang R. Z., Tran D. T., McClure J. P. Non-precious Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄-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)

283. 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}O₄ (1.4<x<2.0) // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8, № 5. – P. 1078-1083. (DOI:10.1021/cm950503h)