

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ К ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЮ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Е.Н. Грибов, А.Н. Кузнецов, О.В. Шерстюк, В.А. Головин

В работе предложена технология приготовления углеродных материалов с заданными текстурными характеристиками (удельная поверхность, объем пор), в основе которой лежит метод отложения углерода, образующегося при разложении метана, на углеродном носителе при температуре 900 °С. Полученный углеродный носитель с удельной поверхностью 620 м²/г, а также исходный образец углеродной сажи Ketjen DJ 600 с удельной поверхностью 1420 м²/г были исследованы в качестве носителей для 40 масс. % Pt/C катализаторов. Исследована устойчивость полученных материалов к электроокислению в щелочной среде в диапазоне потенциалов 1 – 1,5 В отн. ОБЭ при скорости развертки потенциала 0,1 В/с. Методом ПЭМ обнаружено образование червеобразных наноструктур платины на поверхности как исходного, так и зауглероженного углеродных носителей, что, по-видимому, является основной причиной снижения активной поверхности Pt/C катализатора в ходе электроокисления. Показано, что модификация углеродного носителя повышает стабильность Pt/C катализатора к электрохимическому окислению в щелочной среде.

Ключевые слова: углеродные материалы, зауглероживание, Pt/C катализаторы, топливные элементы, щелочной электролит, циклическая вольтамперометрия, электроокисление.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные материалы (УМ) нашли широкое применение в области народного хозяйства в качестве сорбентов для очистки воды [1], электродов суперконденсаторов и аккумуляторов [2], улавливания CO₂ из воздуха [3], носителей для катализаторов [4] и многое другое. В частности, при использовании УМ в качестве носителей катализаторов для топливных элементов их удельная поверхность должна быть не ниже 400 м²/г для эффективного распределения высокопроцентного (40 масс. %) активного компонента катализатора по поверхности.

Одной из основных проблем УМ, в особенности, при применении в области топливных элементов, является их низкая стабильность к электроокислению [5]. Для носителей с высокой удельной поверхностью стабильность к электроокислению снижается. Одним из эффективных подходов к повышению стабильности УМ к электроокислению при сохранении высокой площади поверхности является использование углерод-углеродных композитов. В данном случае удельную площадь поверхности можно варьировать путем изменения времени контакта углеродсодержащего предшественника с поверхно-

стью УМ. Формирование углеродных наноструктур на поверхности приводит к значительному повышению стабильности материала к электроокислению [6].

Использование топливных элементов с анионообменной мембраной является в настоящее время перспективной областью электрохимии [7]. Тогда как стабильность электрокатализаторов в литературе для твердополимерных топливных элементов на основе кислотного электролита уже хорошо исследована, стабильность катализаторов в щелочной среде пока изучена мало.

В данной работе проведено исследование влияния времени модификации углеродного носителя Ketjen DJ 600 с высокой удельной поверхностью (1420 м²/г) метаном на текстурные характеристики. На основе зауглероженного носителя с удельной поверхностью 620 м²/г и исходного синтезированы катализаторы 40 масс. % Pt/C. Исследована их стабильность к электроокислению в щелочной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе синтезированы и исследованы углеродные носители на основе коммерческой углеродной сажи Ketjen black DJ-600.

Модификацию носителя КВ проводили в вертикальном U-образном кварцевом реакторе путем отложения на поверхность сажи пироуглерода из газовой фазы при 900 °С в потоке метана с объемной скоростью 1 мл/с в течение заданного времени. Нагревание и охлаждение проводили в атмосфере чистого аргона.

Текстурные характеристики углеродных носителей определены методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с использованием инструмента ASAP 2400 (Micromeritics). Начальная ветка изотермы адсорбции N₂ в диапазоне P/P₀=0.05-0.2 была использована для расчета удельной поверхности по БЭТ (S_{БЭТ}) [8] с учетом рекомендаций, описанных в работах [9].

Микроскопическое изучение образцов катализаторов исходных и после электроокисления проводили при помощи прибора JEM-2010СХ (ускоряющее напряжение 210кВ, коэффициент сферической абберации объективной линзы 0.5 мм) с разрешением 1.4 Å по линиям.

Синтез 40 масс. % Pt/C катализаторов проводили в реакторе при 80 °С. При интенсивном размешивании к раствору H₂PtCl₆ с заданным количеством углеродного носителя дозировали в течение 15 мин раствор NaOOCН + Na₂CO₃ (1:2.75 моль/моль) при соотношении NaOOCН/H₂PtCl₆ = 1:1 моль/моль. После чего суспензию оставляли стареть (до 1 часа), пока не устанавливался рН~6. По окончании осаждения оксидов платины на УН при 80 °С добавляли избыток раствора NaOOCН + Na₂CO₃ (примерно 1/3 от объема всего количества раствора, использованного для осаждения) с целью частичного восстановления нанесенных соединений. Через 0.5 ч суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали и промывали водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻. Образец сушили в вакууме при комнатной температуре. Окончательное восстановление образца осуществляли в токе H₂ при 200°.

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостат-гальваностата AUTOLAB PGSTAT30 в тefлоновой трехэлектродной ячейке с жидким электролитом 0.1M NaOH. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный стержень (СУ) с нанесенным исследуемым материалом. Электродом сравнения служил ртуть оксидный электрод (РОЭ): Hg/HgO/OH⁻ (электролит). Вспомогательный электрод представлял собой Pt фольгу. Все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

Перед началом измерения СУ с нанесенным материалом находился в растворе фонового электролита в течение 20 мин для полного заполнения пор жидкостью. Готовый образец циклировали в диапазоне потенциалов 1-1.5 В ОВЭ со скоростью развертки 0.1 В/с. После определенного количества циклов проводили измерения методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью развертки 0.02 В/с.

Электрохимически активную поверхность платины (ЭХАП) в катализаторах определяли по формуле (1).

$$S_{Pt} = \frac{Q_H}{q_H} \quad (1)$$

где Q_н (мкКл) – заряд адсорбции и десорбции водорода с поверхности платины, q_н = 210 (мкКл/см²) – плотность заряда на поверхности платины [10].

Исходные образцы PtC катализаторов и образцы после 1000 циклов электроокисления исследовали в реакции электровосстановления кислорода (РЭВК) в 0.1 M NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Основной целью данной работы была разработка методов модифицирования поверхности углеродных носителей углеродсодержащими соединениями для повышения электрохимической стабильности при сохранении высокой удельной поверхности. В Табл. 1 представлены текстурные характеристики полученных носителей.

Таблица 1. Текстурные характеристики углеродных носителей

образец	время контакта, мин	при вес, %	Удельная поверхность, S, м ² /г	Объем пор, V, см ³ /г
КВ	0	0	1420	3
КВ5	5	15	950	2,6
КВ15	15	38	620	2
КВ40	40	91	185	0,95
КВ65	65	153	145	1,04

С увеличением времени модификации сажи Ketjen black DJ-600 метаном привеса массы линейно увеличивается, в то время как значения удельной поверхности и объема пор монотонно уменьшаются. Примечательно, что во всех зауглероженных образцах отсутствуют микропоры и присутствует значи-

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ К ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЮ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

тельное количество макропор, как видно из изотерм адсорбции азота (Рис. 1).

Было обнаружено, что проведение процесса зауглероживания в течение 15 минут является достаточным для того, чтобы удельная поверхность составила 620 м²/г, что

соответствует требованиям для носителей платиновых катализаторов. С использованием носителя KB15, а также исходного KB, приготовлены катализаторы 40 масс. % Pt/C.

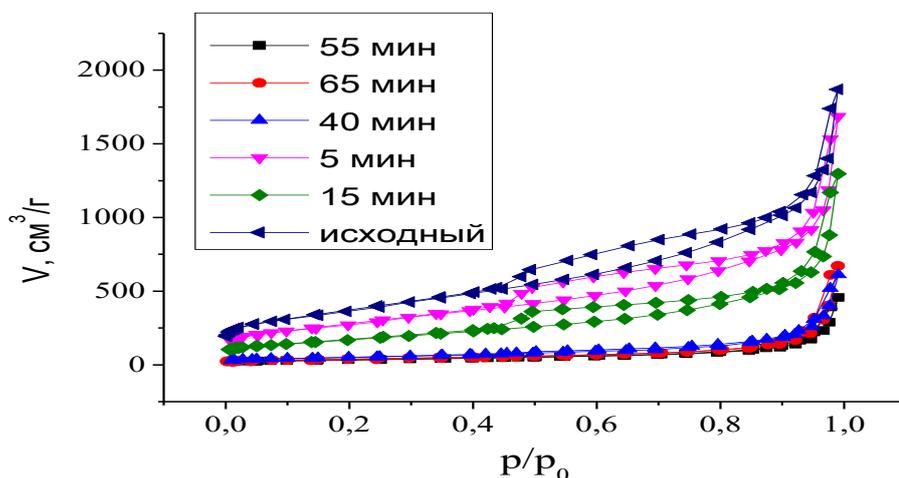
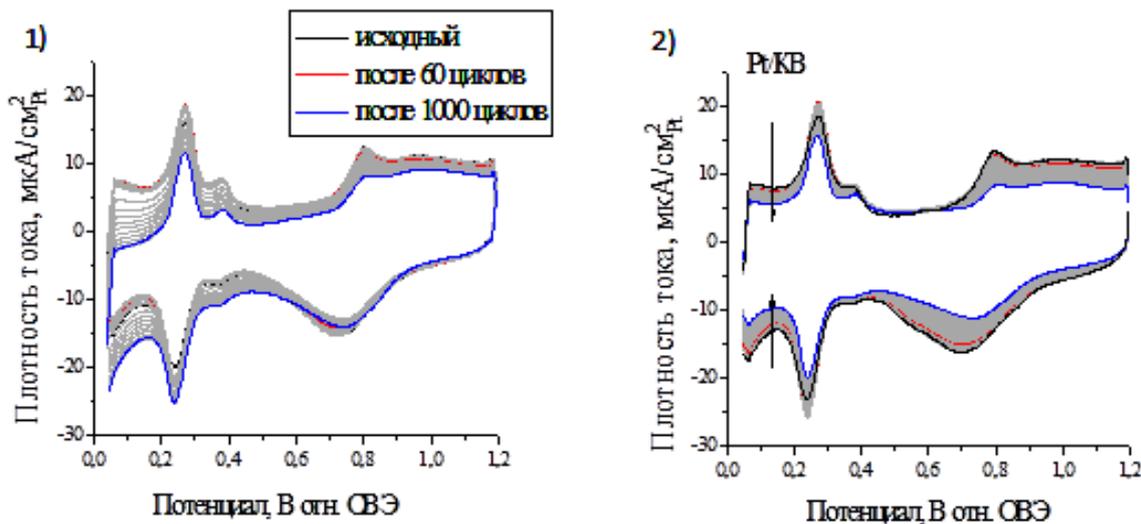


Рисунок – 1 Изотермы адсорбции азота образцов KB, модифицированных пироуглеродом из метана.

Рисунок – 2 Эволюция кривых ЦВА для катализаторов Pt/KB15 (1) и Pt/KB (2) при



циклировании (от 0 до 1000 циклов) потенциала в диапазоне 1 – 1,5 В отн. СВЭ. Электролит 0,1 М NaOH, скорость развертки 20 мВ/с.

ЦВА кривые для данных катализаторов, регистрируемые в щелочном электролите, являются типичными для платины и характеризуются наличием пиков при 0,27 В, 0,38 В СВЭ и 0,8 В СВЭ. Данные полосы относятся к десорбции водорода на разных гранях наночастиц платины – (110), (100) и (111) соответ-

ственно [11]. В процессе электрохимического окисления в диапазоне 1 – 1,5 В СВЭ наблюдается постепенное снижение интенсивности наблюдаемых пиков вследствие деградации активного компонента (Рис. 2).

Из полученных данных были рассчитаны зависимости ЭХАП от номера цикла (Рис. 3).

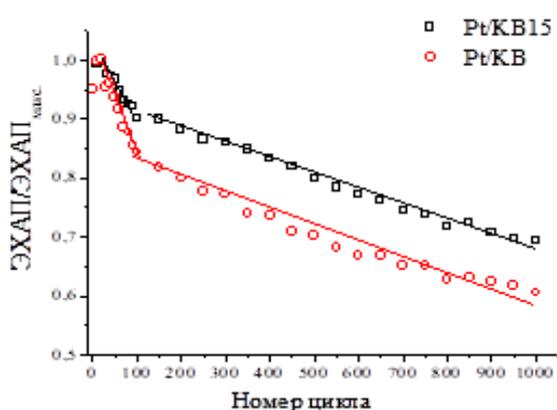


Рисунок – 3 Зависимость от номера цикла электроокисления отношения измеренной ЭХАП к максимальному значению для катализаторов.

Наблюдается линейная зависимость падения ЭХАП платины от номера цикла. Полученные данные показывают, что катализатор на

основе модифицированного носителя показывает более высокую стабильность к электроокислению в щелочной среде. Вероятнее всего, это связано с повышенной стабильностью модифицированного углеродного носителя.

Для выяснения механизма снижения ЭХАП платины образцы исследованы методом ПЭМ до и после реакции (Рис. 4). Сравнение данных ПЭМ для катализаторов до реакции показывает, что модификация углеродом приводит к заметному утолщению стенок углеродного носителя. После реакции электроокисления наблюдается спекание наночастиц с образованием червеобразных наноструктур. Вероятнее всего в данном случае определяющую роль играет механизм растворения ионов платины в объеме раствора с последующим осаждением на более крупные частицы.

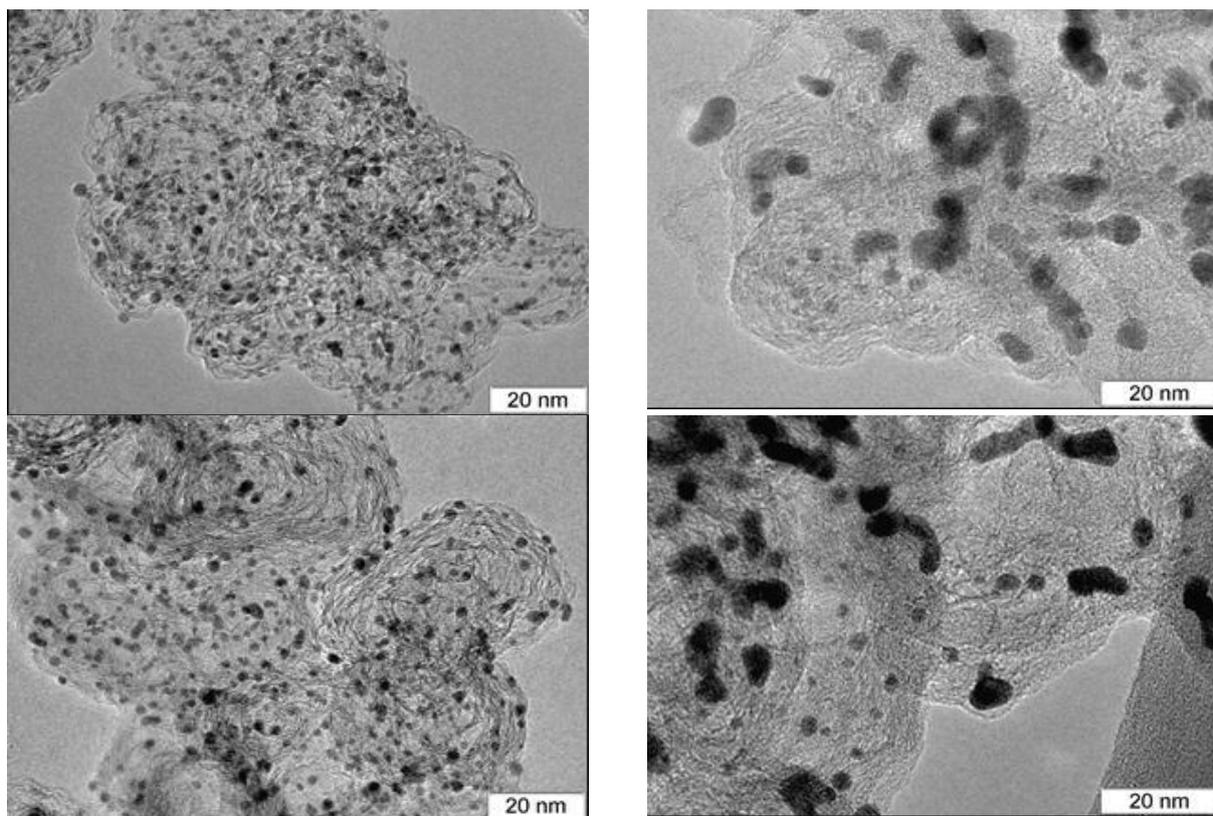


Рисунок 4 - Микрофотографии ПЭМ образцов PtKB (сверху) и PtKB15 (снизу) до (слева) и после 1000 циклов (справа) электроокисления.

Кроме того, наблюдается достаточно большое количество очень мелких частиц платины размерами менее 2 нм в обоих случаях.

Необходимо отметить, что деградация катализаторов в щелочной среде отличается от таковой в кислой среде, где наблюдается только рост нано-

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ К ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЮ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

частиц платины, форма которых остается шарообразной [6].

Для представленных образцов катализаторов были оценены их активности в реакции электровосстановления кислорода в щелочной среде до циклов электроокисления и после электроокисления. Исходные катализаторы Pt/CB и Pt/CB15 имеют близкие удельные активности в РЭВК, 83 и 93 мкА/см²(Pt), соответственно. После 1000 циклов электроокисления величина удельной активности снижается для обоих катализаторов. В процентном соотношении такое снижение удельной каталитической активности в РЭВК составило 29 % для Pt/CB и 15 % для Pt/CB15 катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена технология модификации углеродных материалов для получения материала с заданными свойствами (удельная поверхность, объем пор, повышенная стабильность). Полученные материалы исследованы методом ускоренного циклирования в электрохимической ячейке в щелочной среде для выяснения их стабильности к электроокислению. Показано, что модификация коммерческой сажи Ketjen black DJ 600 метаном в течении 15 мин позволяет получать материал с высокой удельной поверхностью и повышенной стабильностью. Методом ПЭМ показано, что деградация активного компонента Pt/C катализатора приводит к образованию червеобразных платиновых наноструктур. В данном случае определяющую роль играет механизм растворения платины с последующим переосаждением на более крупные частицы.

Модификация углеродного носителя также влияет на стабильность работы Pt/C катализатора в РЭВК. Катализатор Pt/CB15 на основе модифицированного носителя демонстрирует удельную активность в два раза превышающую таковую на Pt/C катализаторе после циклов электроокисления.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 0303-2015-0007 ИК СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diaz J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review // Journal of Environmental Management. – 2007. – V. 85. – P. 833-846.
2. Su D.S., Schlogl R. Nanostructured Carbon and Carbon Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage Applications // ChemSusChem. – 2010. – V. 3. – P. 136-138.
3. Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review // J. Environm. Sci. – 2008. – V. 20. – № 1. – P. 14-27.

4. Shahgaldi S., Hamelin J. Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review // Carbon. – 2015. – V. 94. – P. 705-728.

5. Maass S., Finsterwalder F., Frank G., Hartmann R., Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 176. – P. 444-451.

6. Gribov E.N., Kuznetsov A.N., Voropaev I.N., Golovin V.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Okunev A.G. Analysis of the Corrosion Kinetic of Pt/C Catalysts Prepared on Different Carbon Supports Under the "Start-Stop" Cycling // Electroanalysis. – 2016. – V. 7. – P. 159-173.

7. Piana M., Boccia M., Filpi A., Flammia E., Miller H.A., Orsini M., Salusti F., Santiccioli S., Ciardelli F., Pucci F. H₂/air alkaline membrane fuel cell performance and durability, using novel ionomer and non-platinum group metal cathode catalyst // J. Power Sources. – 2010. – V. 195. – № 18. – P. 5875-5881.

8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – P. 309-319.

9. Mel'gunov M.S., Ayupov A.B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // Micropor. Mesopor. Mater. – 2017. – V. 243. – P. 147-153.

10. Trasatti S., Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry // Pure Appl. Chem. - 1991. – V. 63. – № 5. – P. 711-734.

11. Markovic N., Gasteiger H., Ross P.N. Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts // J. Electrochem. Soc. - 1997. – V. 144. – № 5. - P. 1591-1597.

Грибов Евгений Николаевич – к.х.н., старший научный сотрудник, рук. Группы низкотемпературных электрокаталитических процессов ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3269432, e-mail: gribov@catalysis.ru

Кузнецов Алексей Николаевич – младший научный сотрудник Группы низкотемпературных электрокаталитических процессов ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3269507, e-mail: kan@catalysis.ru

Шерстюк Ольга Викторовна – научный сотрудник Группы низкотемпературных электрокаталитических процессов ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3269507, e-mail: sherstuk@catalysis.ru

Головин Виктор Александрович – м.н.с. Группы низкотемпературных электрокаталитических процессов ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3269432, e-mail: golovin@catalysis.ru