

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Головин Виктор Александрович

Разработка углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью
для Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Окунев Алексей Григорьевич

Новосибирск – 2017

Оглавление

Список сокращений	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Модель и механизмы деградации.....	11
1.1.1. Причины деградации катализаторов.....	13
1.1.2. Механизмы деградации.....	15
1.1.3. Влияние рабочих условий на долговечность катализаторов	20
1.1.4. Подходы к увеличению стабильности катализаторов	23
1.1.5. Методы исследования стабильности катализаторов.....	26
1.1.6. Методы исследования стабильности носителей.....	28
1.2. Методы модификации углеродных носителей	30
1.2.1. Углерод-углеродные композитные материалы	30
1.2.2. Модификация пироуглеродом.....	32
1.2.3. Азот-углеродные композитные материалы.....	37
1.3. Заключение к главе 1	49
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1. Используемые вещества.....	52
2.2. Модификация углеродных носителей	52
2.2.1. Модификация пироуглеродом из этилена.....	52
2.2.2. Модификация пироуглеродом из метаном	53
2.2.3. Активация воздухом.....	53
2.2.4. Модификация азотом.....	53
2.3. Электрохимические исследования носителей и катализаторов.....	54
2.3.1. Электрохимические исследования стабильности УН и катализаторов Pt/УН.....	54
2.3.2. Электрохимические исследования активности катализаторов Pt/УН	55
2.3.3. Электрохимические исследования стабильности катализаторов Pt/УН.....	56
2.4. Синтез Pt/C катализаторов	56

2.4.1. Синтез 40%Pt/УН.....	56
2.4.2. Синтез 50%Pt/УН.....	57
2.5. Физико-химические методы исследования.....	57
2.5.1. Низкотемпературная адсорбция азота.....	57
2.5.2. Электронная микроскопия высокого разрешения.....	58
2.5.3. Хемосорбция СО.....	58
2.5.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	58
Глава 3. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C НА ИХ ОСНОВЕ.....	60
3.1. Модификация поверхности носителей пироуглеродом.....	60
3.1.1. Модификация пироуглеродом из этилена.....	60
3.1.2. Модификация пироуглеродом из метана	63
3.2. Модификация носителей азотсодержащим пироуглеродом	70
3.3. Модификация носителей кислородом	79
3.4. 40%Pt/C катализаторы	85
3.5. 50%Pt/C катализаторы	87
3.6. Заключение к главе 3	88
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ 40%Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ	89
4.1. Поиск критерия стабильности УН и механизм электроокисления УН.	89
4.2. Влияние текстуры поверхности на стабильность углеродных носителей	96
4.2. Влияние поверхностного азота на стабильность углеродных носителей	104
4.3. Влияние поверхностного кислорода на стойкость носителей	106
4.4. Исследование стабильности и активности 40%Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода.....	109
4.5. Исследование стабильности 50%Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода.....	115
4.6. Заключение к главе 4	116
Выводы	117
Список литературы	119

Список сокращений

БЭТ – Брунауэр-Эммет-Теллер

КПД – коэффициент полезного действия

ОВЭ – обратимый водородный электрод

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭВК – реакция электровосстановления кислорода

ТПТЭ – твердополимерный топливный элемент

УМ – углеродный материал

УН – углеродный носитель

ХГХ – хинон/гидрохинон

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭХАП – электрохимически активная поверхность платины

ВВЕДЕНИЕ

Удовлетворение растущего спроса на энергию является одной из наиболее важных проблем XXI века [1]. Нарушение экологического баланса за счет потребления ископаемого топлива и его неизбежное истощение способствуют тому, что потребность в альтернативной энергии становится насущной проблемой для всего человечества, а страны нуждаются в поиске новых, чистых и возобновляемых источников энергии и разработке новых и эффективных технологий для этих источников. В развитых странах, особенно в последние годы, наблюдается значительное увеличение количества научно-исследовательских работ по вопросам альтернативной энергетики, и, более того, были разработаны и реализованы новые технические проекты.

Мир меняет свою энергетическую систему. Исследуются системы на основе водорода – топливные элементы, которые превращают энергию химической связи водорода в электрическую энергию [2]. Одной из важнейших особенностей водородной энергетики является то, что в ходе работы энергоустановки не оставляют следов или остатков, которые могли бы повлиять на природу и человеческую жизнь, поскольку выделяется только вода. Многие автомобильные компании выпустили свои первые гибридные прототипы, оснащенные водородными топливными элементами, и начали работу по выводу этих продуктов на рынок.

Возобновляемые технологии имеют значительные экологические преимущества по сравнению с производством электроэнергии на основе ископаемого топлива. Сегодня идея о необходимости использования возобновляемых источников энергии для удовлетворения энергетического дефицита является общепринятой.

Основными в экономическом плане ограничениями широкого распространения водородных топливных элементов, помимо инфраструктуры, являются высокая стоимость платины, использующейся в

качестве катализатора как электровосстановления кислорода, так и электроокисления водорода, а также стабильность (т.е. срок службы) топливных элементов.

Поскольку, как уже было сказано, в качестве катодных катализаторов обычно используют платину, нанесенную на углеродный носитель, **целью** настоящей работы является разработка углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью для Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

- 1) разработаны методики синтеза новых углеродных материалов;
- 2) исследована их стабильность в условиях, приближенных к реальным условиям работы топливного элемента;
- 3) исследован механизм деградации углеродных носителей, определено влияние широкого спектра факторов, влияющих на стабильность носителей;
- 4) исследовано влияние природы углеродных носителей на стабильность и активность Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода на их основе.

На защиту выносятся:

- Экспериментальные данные об электрохимической стабильности по протоколу «старт-стоп» для образцов углеродных носителей Сибунит 1562, KetjenBlack DJ-600, Black Pearls 2000; углерод-углерод, углерод-азот композитных материалов на их основе; образцов активированных носителей Сибунит 1562 и KetjenBlack DJ-600.
- Данные по стабильности и активности катализаторов 40%Pt/C, 50%Pt/C на основе исходных углеродных носителей Сибунит 1562 и KetjenBlack DJ-

600, а также на основе активированного Сибунита 1562 и модифицированной пироуглеродом и азотсодержащим пироуглеродом сажи KetjenBlack DJ-600.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В **первой главе** диссертационной работы выполнен обзор литературы на тему электрохимической стабильности углеродных материалов и катализаторов на их основе, а также методик синтеза новых углеродных материалов. Определены основные направления модификации носителей, которые позволяют повысить стабильность как носителей, так и катализаторов на их основе.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик модификации углеродных материалов, синтеза Pt/C катализаторов, а также методик и протоколов тестирования описанных образцов на стабильность в условиях, приближенным к таковым в ходе работы топливных элементов.

В **третьей главе** представлены результаты по синтезу и исследованию физико-химических свойств носителей и катализаторов на их основе.

В **четвертой главе** описаны результаты исследования электрохимической стабильности носителей и катализаторов на их основе.

Работа изложена на 139 страницах, содержит 62 рисунка и 21 таблицу.

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах:

1. Грибов, Е.Н. Деграция катализаторов Pt/C в условиях старт-стоп циклирования [Текст] / Е.Н. Грибов, А.Н. Кузнецов, В.А. Головин, И.Н. Воропаев, А.В Романенко, А.Г. Окунев. // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – С. 780.

2. Головин, В.А. Разработка углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью для Pt/C-катализаторов электровосстановления кислорода. [Текст] / Е.Н. Грибов, П.А. Симонов, А.Г. Окунев, И.Н. Воропаев, А.Н. Кузнецов, А.В. Романенко. // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, -№. 4. – С. 515–520
3. 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 // Electrocatalysis. – 2016. - V. 7. - P. 159-173.
4. Gribov E.N., Maltseva N.V., Golovin V.A., Okunev A.G. A simple method for estimating the electrochemical stability of the carbon materials // International journal of hydrogen energy – 2016. – V. 41. – P. 18207-18213.
5. Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells // International journal of hydrogen energy – 2017. V. 42. – P. 11159-11165.

Результаты работы представлены на следующих международных и всероссийских конференциях:

- 1) Golovin V.A., Gribov E.N. , Simonov P.A. , Voropaev I.N. , Kuznetsov A.N. , Okunev A.G. , Romanenko A.V. Development of enhanced corrosion resistant carbon supports for Pt/C catalysts for the oxygen electroreduction reaction // III International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» – Tomsk, October 26-30, 2014. – С.79.
- 2) Golovin V.A., Gribov E.N., Okunev A.G., Simonov P.A., Voropaev I.N., Kuznetsov A.N. Development of enhanced corrosion resistant carbon supports for Pt/C catalysts for the oxygen electroreduction reaction. // 20th World Hydrogen Energy Conference - S. Korea, June 15-20, 2014. - V. 1. - P. 683-688.

- 3) Головин В.А., Мальцева Н.В., Грибов Е.Н., Окунев А.Г. Новые углеродные носители с повышенной коррозионной стойкостью для твердополимерных топливных элементов. Третья всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». // Черноголовка, 29 июня-3 июля 2015. С. 110-111.
- 4) Golovin V.A., Gribov E.N., Maltseva N.V., Simonov P.A., Okunev A.G. New Carbon Supports for Pt/C Oxygen Electroreduction Reaction Catalysts. 12th European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" – EuropaCat-XII // Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015. - P. 1228-1229.
- 5) Golovin V.A., Maltseva N.V., Kalinkin P.N. New approach to investigation of electrochemistry stability of carbon supports: 14c accelerator mass spectrometry // XIIIth International Conference «Prospects Of Fundamental Sciences Development» - April 26-29, 2016 Tomsk, Russia
- 6) Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. New carbon supports with improved electrochemical resistance for proton exchange membrane fuel cells. // 21st World Hydrogen Energy Conference. - Zaragoza, Spain, June 13-16, 2016. - P. 789-790.
- 7) Golovin V.A., Maltseva N.V., Kalinkin P.N., Gribov E.N., Okunev A.G. New approach to investigation of electrochemistry stability of carbon supports: 14C accelerator mass spectrometry. // The 2nd International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment. - Tianjin China, October 11-14, 2016, - P. 222.
- 8) Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. Stability of carbon materials: approaches to improvement and corrosion mechanism studies. // Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 25-29 июня 2017. - С. 74 – 76.

Личный вклад автора в настоящую диссертационную работу состоял в конструировании экспериментальных установок и отработке методик синтеза и модификации углеродных носителей, непосредственно в приготовлении новых углеродных материалов и Pt/C катализаторов на их основе, исследовании стабильности и активности носителей в макете топливного элемента, исследовании дисперсности Pt/C катализаторов методом импульсной адсорбции монооксида углерода, обработке и анализе полученных в ходе экспериментов данных. Исследование образцов комплексом физико-химических методов было проведено специалистами отдела физико-химических методов исследования Института катализа СО РАН. Часть экспериментов проведена в сотрудничестве с Е.Н. Грибовым, Н.В. Мальцевой при непосредственном участии автора.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первой части данной главы будут рассмотрены основные причины и механизмы деградации углеродных носителей и Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода на их основе, а также будут обозначены основные подходы к увеличению стабильности носителей и катализаторов. Во второй части будут рассмотрены основные методики синтеза и модификации углеродных материалов, использующихся в электрокатализе.

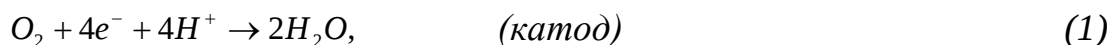
По результатам обзора литературы будут конкретизированы требования к «идеальному» углеродному носителю для катализаторов электровосстановления кислорода и обоснован выбор методик синтеза этого носителя.

1.1. Модель и механизмы деградации

Твердополимерные топливные элементы с протонпроводящей мембраной (ТПТЭ) считаются идеальными источниками энергии для мобильного и стационарного применений ввиду высокой экологичности, низкой температуры работы и высокого КПД [3]. Однако в настоящее время коммерциализации ТПТЭ препятствуют несколько факторов, в числе которых срок службы, надежность и стоимость. Срок службы топливного элемента является одним из самых важных факторов. Так, для различных приложений требуемая стабильность энергоустановок на основе ТПТЭ [4] варьируется: для легковых автомобилей необходимо 5000 часов работы, для автобусов – 20 000 часов работы, а для применения в стационарных условиях – 40 000 часов работы [5]. Таким образом, быстро растет интерес к исследованию факторов, приводящих к ухудшению характеристик топливных элементов и деградации материалов их компонентов [4,6]. Деградация катализаторов на основе нанесенной на углерод платины (или ее сплавов) является одним из наиболее важных факторов, которые уменьшают

срок эксплуатации ТПТЭ [7,8,9,10]. Долговечность катализаторов имеет значение не только для увеличения срока службы ТПТЭ, но также для повышения надежности и сокращения общей стоимости эксплуатации ТПТЭ [8].

Металлическая платина является одним из немногих эффективных катализаторов для реакций на электродах в топливных элементах (как на катоде, так и на аноде):



Чем больше электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП) платины, тем выше производительность электродов топливных элементов. Большинство исследований показывают, что во время работы ТПТЭ наночастицы Pt обычно агломерируются или отщепляются от углеродной подложки, как показано на Рис. 1, что приводит к уменьшению ЭХАП и, следовательно, к ухудшению производительности ТПТЭ [5,11]. Углеродная подложка может быть тоже окислена в условиях ТПТЭ согласно химическим реакциям (3) и (4), что также ухудшает характеристики ТПТЭ [12,13,14,15].

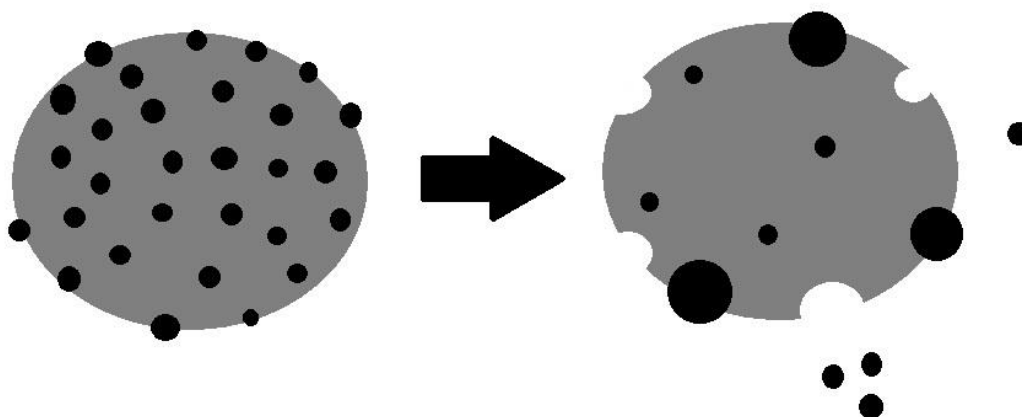
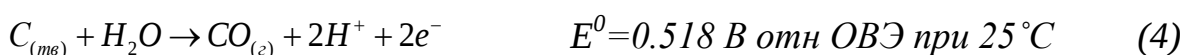
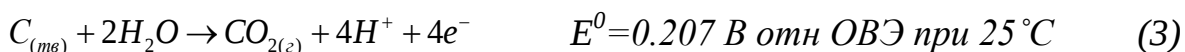


Рис. 1. Схематическая модель процесса деградации Pt/C катализаторов на электродах ТПТЭ.

Механизмы деградации Pt/C катализаторов активно исследуются, и подходы к повышению долговечности этих материалов находятся на стадии интенсивного изучения. За прошедшие годы в этой области были достигнуты большие успехи. Однако до сих пор нет определенности по вопросу прогнозирования стабильности катализаторов [16,17], а также отсутствует ясность в отношении механизма деградации Pt/C катализаторов в условиях работы топливных элементов [18,19].

1.1.1. Причины деградации катализаторов

Размеры наночастиц платины, входящих в состав катализаторов, используемых в ТПТЭ, обычно находятся в диапазоне 2-6 нм. Такие наночастицы по своей природе [10,20] демонстрируют сильную тенденцию к агломерации из-за их высокой удельной поверхностной энергии [21]: чем меньше размер частиц, тем выше удельная площадь поверхности и тем быстрее протекает их агломерация [10]. Поэтому, когда наночастицы Pt агломерируются в более крупные агрегаты, электрохимическая площадь поверхности платины уменьшается, и, следовательно, производительность ТПТЭ снижается. Кроме того, как можно видеть из нижеследующего, этот процесс может быть ускорен в условиях ТПТЭ.

ТПТЭ эксплуатируется в чрезвычайно суровых условиях [10,12]. Так, анодные катализаторы подвергаются воздействию сильной восстановительной атмосферы водорода. На катоде катализаторы находятся в жестких окислительных условиях: высокая концентрация кислорода, высокие потенциалы ($> 0,6$ В по отношению к обратимому водородному электроду (ОВЭ)), а иногда и слишком высокие потенциалы (например, $> 1,2$ В отн. ОВЭ) в течение коротких промежутков времени [15]. Увеличение напряжения ячейки является единственным способом [23] для повышения эффективности энергоустановок на основе ТПТЭ, что приводит к возрастанию электродного потенциала на катоде и образованию поверхностных оксидов платины [19,24,25,26,27], что не только уменьшает активность катализатора в реакции электровосстановления кислорода

(РЭВК), но также ускоряет деградацию катализаторов. Кроме того, и анод, и катод ТПТЭ работают в условиях низкого pH (<1), высокой температуры (80 °C и выше) и высокой влажности. Таким образом, деградация Pt/C катализаторов, включающая в себя деградацию как активного компонента, так и материала носителя, является общей проблемой для ТПТЭ.

Деградация катализаторов может усугубляться в нестационарных рабочих условиях. Например, скорость окисления катализаторов в ТПТЭ при разомкнутой внешней цепи выше, чем при протекании тока [28]. В случае так называемого топливного голодания, т.е. когда на аноде возникает недостаток водорода [5], потенциал анода повышается до значений, достаточных для окисления воды, что может приводить к продуцированию активных окислительных частиц или, при отсутствии воды, окислению углеродного носителя (Рис. 2).

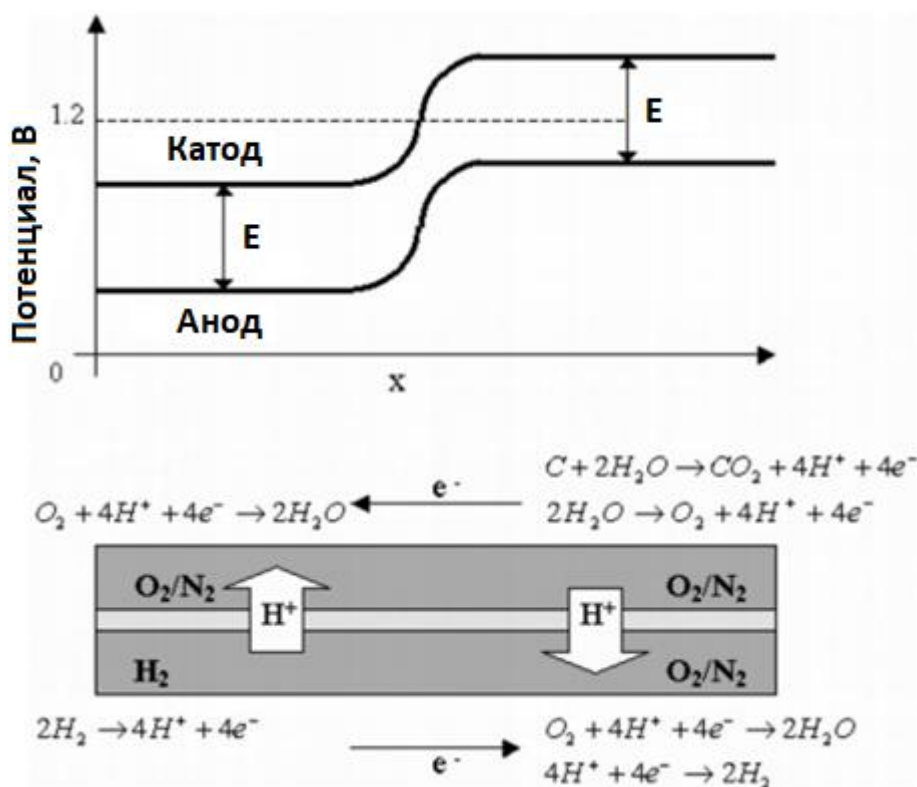
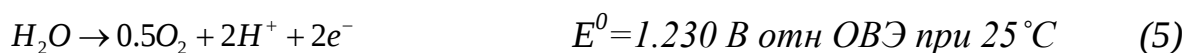


Рис. 2. Механизм электроокисления углерода [29].

При запуске/остановке ТПТЭ может возникать так называемое локальное водородное голодание [8], при котором в анодном отделении одновременно

присутствуют и водород, и кислород (воздух) [30], что приводит к увеличению межфазной разности потенциалов катода примерно до 1,44 В отн. ОВЭ при 25 °С [14], а иногда потенциал катода достигает двукратного напряжения разомкнутой цепи [30]. Поскольку такие значения электродных потенциалов существенно выше как потенциалов окисления углерода, так и потенциала окисления воды (5), углерод в каталитическом слое полностью окисляется в течение нескольких часов.



Это явление называют «обратным током» [14]. Также «обратным током» называют кроссовер кислорода от катода к аноду [14]. Присутствие платины дополнительно катализирует окисление углерода [28,31,32]. В процессе окисления углеродной подложки происходит отщепление частиц активного компонента, что приводит к уменьшению ЭХАП [33].

1.1.2. Механизмы деградации

Деградация катализаторов включает в себя два аспекта, которые влияют друг на друга: 1) окисление активных металлических наночастиц (Pt или сплавы Pt) и 2) окисление углеродной подложки. Металлические (особенно Pt) частицы катализируют окисление углерода [34], а окисление углерода способствует спеканию платины [12].

1.1.2.1. Окисление углерода

Окисление углерода часто наблюдается в электрохимической системе в соответствии с уравнением (3), причем стандартный термодинамический потенциал этой реакции составляет всего 0,207 В [36], что означает, что электрохимическое окисление углерода термодинамически возможно уже выше 0,2 В. Исследование электрохимического окисления углерода с помощью дифференциальной электрохимической масс-спектропии показывает, что в присутствии Pt на углероде образуется поверхностный адсорбированный оксид углерода(II) при потенциалах > 0,3 В (отн. ОВЭ),

который окисляется до CO_2 при потенциалах между 0,6 и 0,8 В (отн. ОВЭ) [32].

При наличии воды углерод может также расходоваться в гетерогенной реакции (6):



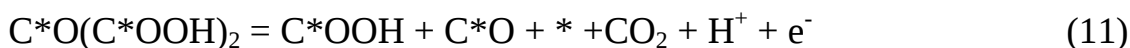
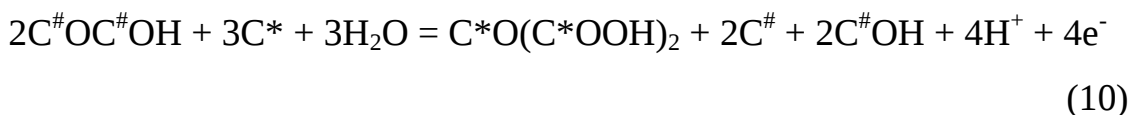
особенно в присутствии платины, хотя скорость этого процесса, как правило, ниже, чем скорость реакции электрохимического окисления на катоде [37]. Продукт реакции (6), CO , является сильнейшим каталитическим ядом для платиновых наночастиц. Скорость реакции окисления углерода возрастает по мере увеличения загрузки платины [38], поскольку, чем больше платины в катализаторе, тем больше площадь поверхности раздела между активным компонентом и углеродом, и, соответственно, тем выше доля углерода, находящегося в «зоне реакции» окисления [15,39]. По всей видимости, чем эффективнее катализатор в реакции электровосстановления кислорода, тем более вероятно, что углеродный носитель может разрушаться посредством окисления водяным паром [15]. Как и ожидалось, скорость деградации углеродного носителя увеличивается с температурой [38].

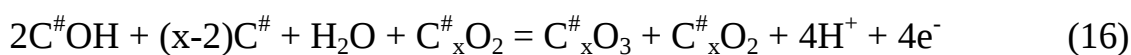
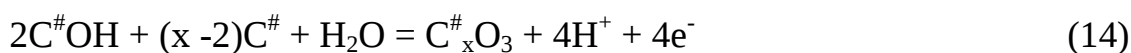
Свойства углерода также могут влиять на скорость его деградации [15]: углеродные носители с более высокой степенью графитизации и/или более низкой удельной поверхностью проявляют меньшую склонность к окислению. При окислении углеродной подложки уменьшается площадь контакта между подложкой и нанесенным металлом, что приводит к откалыванию наночастиц платины от носителя и уменьшению площади электрохимически активной поверхности. С другой стороны, на поверхности углерода в окислительных условиях также могут образовываться кислородсодержащие группы (например, карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, фенольные и т.д.) [12,13,37]. Присутствие кислородсодержащих групп одновременно увеличивает сопротивление межфазной области катализатора и ослабляет взаимодействие между носителем и наночастицами каталитического металла, что приводит к их

ускоренному спеканию [12,13]. Электрохимическое окисление поверхности углерода приводит к изменениям химического состава поверхности носителя и увеличению гидрофильности слоя катализатора и газодиффузионного слоя, что приводит к уменьшению газопроницаемости [31] и влияет на механизмы переноса воды, вызывая «затопление» пор [17]. Углеродная деструкция также увеличивает сопротивление электрода за счет уменьшения толщины слоя катализатора [20] и, таким образом, ухудшает электрический контакт с токоприемником.

Что касается исследования стабильности чистых углеродных носителей, то в литературе до сих пор нет исследований, направленных на изучение влияния текстурных и структурных свойств углеродных материалов на окислительную стойкость углеродных материалов. Так, сравнивая попарно стабильности многослойных нанотрубки (МУНТ), сажи Black Pearls 2000 и сажи Vulcan XC-72 [40,41,42], никаких фундаментальных выводов сделать невозможно, поскольку текстурные характеристики указанных образцов носителей варьируются в чрезвычайно широких пределах: удельная поверхность от 200 до 1500 м²/г, объем пор от 0,3 до 2,5 см³/г, содержание кислородных поверхностных групп от 1,5 до 2,5 % и т.д.

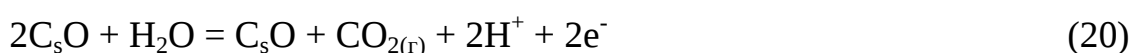
Более того, нет единого мнения и о механизме деградации углеродных материалов в отсутствие платины. В работе [43] предложен довольно сложный механизм, включающий в себя образование большого числа поверхностных интермедиатов в ходе окисления:



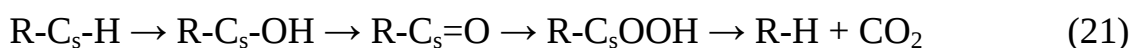


Помимо образования сложных поверхностных оксидов (таких, как $C^{\#}_xO_2$ и $C^{\#}_xO_3$ и т.д.), авторы различают два типа исходных поверхностных углеродных центров: * и #. #-центры являются участками поверхности, ответственными за образование углекислого газа в ходе окисления. На них происходит адсорбция воды и образование исходных поверхностных оксидов. На *-центрах происходит одновременное образование углекислого газа и поверхностных оксидов. Авторы ожидаемо указывают, что модель имеет много ограничений и лишь приблизительно описывает реальный процесс деградации носителя.

В работах [44,45,46] предложен более простой и понятный механизм, включающий в себя окисление поверхностных (C_s) углеродных атомов в решетке носителя (реакция 18) с последующими реакциями гидратации (19) и газификации (20):



В работе [47] авторы описывают процесс окисления углеродного носителя следующей последовательностью:



В целом, как уже было указано, единого мнения о механизме окисления углеродных носителей в литературе нет.

1.1.2.2. Каталитические металлы

Обычно считается, что площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) Pt является одним из важных параметров для характеристики электродов топливных элементов [10,12,18]. Снижение

производительности ТПТЭ во многом связано с уменьшением ЭХАП электродов [11]. Уменьшение ЭХАП происходит главным образом за счет увеличения размера наночастиц активного компонента, растворения платины и/или других легированных каталитических металлов в электролите и открепления наночастиц Pt и/или сплава платины от углеродной подложки. Но до сих пор нет единого мнения о вкладе вышеуказанных факторов в общее снижение ЭХАП.

Существует несколько принципиально различных путей увеличения размера наночастиц активного компонента [7,18,20]: I) растворение и переосаждение Pt [48,49], II) коалесценция наночастиц Pt посредством миграции нанокристаллитов платины на углеродном носителе [51], III) перенос атомов Pt по углеродному носителю, так называемое «2D созревание по Оствальду» (не путать с пунктом I, который также называется "3D созреванием по Оствальду"). До сих пор нет согласия о том, какой из упомянутых выше путей доминирует в наблюдаемом процессе уменьшения ЭХАП [18].

В случае концентрированной фосфорной кислоты [48] или водного раствора серной кислоты наблюдается зависимость скорости уменьшения ЭХАП от приложенного потенциала, что подтверждает механизм растворения/переосаждения платины. Присутствие частиц платины в полимерной мембране [52] после продолжительного тестирования является еще одним свидетельством механизма растворения / повторного осаждения. Более того, растворимые соединения платины были обнаружены в воде, собранной из газов-реагентов, выходящих из топливной ячейки [16].

Свидетельством механизма миграции и слияния кристаллитов является то, что в отсутствие электролита [53] спекание платины в Pt/C катализаторах наблюдается при газофазном нагреве, но практически не происходит при низких температурах. Так, например, при температурах 125-195 °C в течение длительного (3000 ч) воздействия сухого воздуха не наблюдалось заметного спекания платиновых частиц [38]. В жидкой фазе увеличение размера

наночастиц платины значительно ускоряется, даже без приложения внешнего потенциала. Было высказано предположение о том, что молекулы воды способны проникать между поверхностью платины и углеродной подложкой, что снижает энергию связи металл/подложка и облегчает миграцию кристаллов металлов [50].

Другие подходы основаны на сравнении экспериментальных данных с теоретически предсказанными распределениями размеров частиц состаренных катализаторов [18]. Так, для процесса миграции и слияния кристаллитов распределение наночастиц платины по размерам имеет максимум в области мелких частиц и хвост в области больших частиц, а доля частиц ниже некоторого конечного размера пренебрежимо мала [54,55]. Для процесса оствальдовского созревания распределение характеризуется хвостом в области малых частиц и имеет максимум в области крупных частиц, а доля частиц выше некоторого конечного размера пренебрежимо мала [56]. Это связано с тем, что эти два процесса принципиально различны: в первом случае рост обусловлен столкновениями кластер-кластер, и это случайный процесс, сопровождающийся коалесценцией частиц, а во втором - рост частиц обусловлен переносом единичных атомов, причем движущей силой обоих процессов является стремление к минимуму функции Гиббса кластера [56]. Основной проблемой данного подхода является сложность точной характеристики размеров наночастиц платины [18].

Предложенные механизмы деградации Pt / C катализаторов отличаются в зависимости от условий, в которых проводится исследование.

1.1.3. Влияние рабочих условий на долговечность катализаторов

Показано, что потери ЭХАП катодов ТПТЭ намного больше, чем анодов, и что циклирование напряжения катализаторов Pt/C в водных растворах кислот приводит к ускоренному растворению платины по сравнению с длительным старением при постоянных потенциалах [57]. Это означает, что условия работы, которые включают в себя значения электродного потенциала, температуру, влажность и т.д. [57], оказывают

большое влияние на деградацию катализаторов. Отмечается, что в кислом растворе (например, 0,5 моль/л H_2SO_4 [18], 0,57 моль/л HClO_4 [58]) скорость растворения платинового проволочного электрода растёт с увеличением потенциалов от 0,65 до 1,1 В (отн. ОВЭ) в потенциостатических условиях и логарифмически зависит от потенциала в области 0,85-1,1 В [65]. Выше 1,1 В скорость растворения уменьшается, что объясняется образованием защитной пленки оксида платины [65]. Для Pt/C катализаторов скорость растворения платины при 0,9 В сравнима со скоростью растворения проволочного электрода [65]. Скорость растворения платины монотонно возрастает с увеличением потенциала (0,6-1,2 В).

Циклирование потенциала между областями образования и восстановления оксидов приводит к более высоким скоростям растворения, чем удерживание потенциала в области образования оксида, причем в потенциостатическом режиме скорость растворения платины на три-четыре порядка ниже, чем в первом случае [65]. Это связано с тем, что, когда оксиды восстанавливаются в анодной области в ходе циклирования потенциала, образующиеся ионы Pt^{z+} растворяются в электролите [59], стимулируя ускоренное окисление образца [60]. Предполагается, что при электроокислении Pt [59] образуются два типа оксидов платины: β -оксид и α -оксид, причем α -оксид Pt представляет собой тонкий монослой, а β -оксид Pt – густой, сильно гидратированный, пористый, полимерподобный агрегат с довольно открытой структурой. Оба типа оксидов платины включают следующие компоненты: PtO , PtO_2 , $\text{Pt}(\text{OH})_2$ и $\text{Pt}(\text{OH})_4$. α -оксид Pt образуется в условиях умеренного окисления и восстанавливается в диапазоне потенциалов от 0,7 до 0,8 В отн. ОВЭ. β - оксид Pt образуется в условиях сильного окисления и восстанавливается при более низком потенциале, чем α -оксид. В тех случаях, когда нижнее напряжение циклирования находится выше потенциала восстановления оксида Pt или верхний предел потенциала при циклировании установлен ниже потенциала восстановления оксида Pt, то есть 0,8 В, деградация Pt-катализаторов значительно облегчается. Также

отмечается, что число циклов является доминирующим фактором, влияющим на потерю площади поверхности платины, в то время как длительность выдержки при высоком потенциале имеет вторичный эффект [57].

Влажность является еще одним важным параметром, который оказывает влияние на деградацию катализаторов. Так, например, при эксплуатации ячейки при 25%-ной относительной влажности потеря площади поверхности Pt в значительной степени ниже по сравнению со случаем, когда та же ячейка работает в условиях 100%-ной относительной влажности [61]. Показано, что степень окисления платины на катоде ТПТЭ значительно возрастает с увеличением относительной влажности газовой фазы от 20 до 72% [62]. Также было продемонстрировано, что рост частиц платины ускоряется в присутствии жидкой фазы [50,63,64], что объясняется пониженной энергией активации роста частиц [63,65]. Как описано выше, молекулы воды, по-видимому, способны проникать между металлом и углеродной подложкой, снижая энергию связи металл/подложка и облегчая миграцию кристаллов металла. Метанол может быть более агрессивным по отношению к электрокатализаторам, чем вода, поэтому для топливных элементов прямого окисления метанола старение катализаторов является более значительной проблемой [11]. Что касается деградации углерода, то существует некоторое противоречие: скорость сгорания углерода выше, когда образцы выдерживают при температуре в атмосфере увлажненного воздуха, по сравнению со случаем, когда их выдерживают в атмосфере сухого воздуха [15], однако окисление углерода электродных катализаторов замедляется при увеличении влажности [57].

Деградация катализаторов также зависит от температуры. Скорость спекания катализаторов линейно увеличивается с ростом температуры [64]. В экспериментах по растворению платины при определенном потенциале оказывается, что равновесная концентрация Pt^{2+} в кислом растворе при 0,9 В увеличивается на два порядка при нагревании от 25 до 80°C и еще на порядок

при увеличении температуры от 80 до 120°C [8]. Деградация углеродного носителя также усугубляется с повышением температуры [15].

Загрязнители в топливе (водороде) или воздухе также влияют на стабильность катализатора [66,67,68], причем некоторые приводят к обратимому (временному) снижению производительности топливных ячеек [69], а некоторые приводят к полной потере производительности [70]. Недавние исследования показали, что примесь CO₂ в топливе может оказывать негативное влияние на работу ячеек, производя адсорбированный СО, который является каталитическим ядом для электродных катализаторов [71,72], посредством реакции *in situ* с водородом в ТПТЭ



или путем электровосстановления CO₂ [83].



Кроссовер реакционных газов может вызывать значительное спекание наночастиц платины, поскольку химическая реакция между водородом и кислородом на поверхности платины сильно экзотермична, что приводит к возникновению локальных точек перегрева [74].

1.1.4. Подходы к увеличению стабильности катализаторов

Стабильность катализаторов по своей природе определяется свойствами как каталитических металлов, так и материалов носителя, а также специфическим взаимодействием между ними. Вполне разумно ожидать, что чем выше стабильность каталитических металлов и материалов подложки и чем сильнее их взаимодействие, тем выше долговечность получающихся катализаторов. Таким образом, стратегии повышения стабильности катализаторов могут быть в целом классифицированы по двум направлениям: выбор материала носителя и выбор каталитического компонента.

1.1.4.1. Носители для катализаторов

Носители для катализаторов, используемых в настоящее время в большинстве топливных элементов с протонпроводящей мембраной, представляют собой пористый углерод. Существует несколько основных требований к углеродной подложке [15]: высокая площадь поверхности, приводящая к осаждению мелких частиц платины (максимизация площади поверхности катализатора); низкая реакционная способность при окислении как в сухом, так и во влажном воздухе при небольших температурах (150 °C или ниже); повышенная электрохимическая стабильность в условиях эксплуатации топливного элемента; высокая электропроводность и т.д. Кроме того, немаловажным фактором является простота извлечения платины из отработанного катализатора. Самым популярным носителем для Pt/C катализаторов является сажа Vulcan XC-72, но ее стабильность в окислительных условиях нуждается в дальнейшем улучшении [13].

Установлено, что степень графитизации углерода играет важную роль в стабильности углеродного носителя, причем более графитированные угли являются более термо- и электрохимически стабильными [15,36], что обусловлено уменьшением количества дефектных участков на поверхности углерода, с которых начинается его окисление [13]. Увеличение степени графитизации приводит к увеличению количества π -сайтов (sp^2 -гибридизованный углерод) на носителе, которые выступают в качестве якорных центров для нанесенных наночастиц платины [75], тем самым усиливая взаимодействие металл-носитель и сопротивление платиновых агрегатов к спеканию. Графитизация может быть проведена путем нагрева углеродных материалов в инертной атмосфере до высокой температуры (1600 °C или выше), причем чем выше температура, тем выше степень графитизации в полученных углеродных материалах [76]. С одной стороны, графитизация производит материал, который устойчив к окислению, уменьшая количество активных участков поверхности; с другой стороны,

при меньшем числе активных центров осложнено осаждение металлов на углеродной подложке.

С развитием методов синтеза новых углеродных наноструктурных материалов [77], например, углеродных нанотрубок (УНТ) [78], углеродных нановолокон [79] и т.д. все большее внимание уделяется их применению в качестве носителей для электрокатализаторов [80,81,82]. Катализаторы на основе таких носителей демонстрируют повышенную каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления водорода [82,83,84,85]. Несколько исследовательских групп сообщили, что УНТ более устойчивы к электрохимическому окислению в присутствии и в отсутствие платины, чем углеродная сажа [12,86]. Это связано с более высокой стабильностью подложки и специфическим взаимодействием между наночастицами Pt и носителем. УНТ обычно рассматривают как соосные, спаянные в трубу листы графена с меньшим количеством дефектов, чем у сажи [13,87]. Окислительным атомам/группам трудно атаковать замкнутую структуру УНТ и, следовательно, она стабильна в сильно окислительных условиях. Также предполагается, что сопряженная π -система УНТ намного сильнее таковой у саж из-за более высокой степени графитизации УНТ. Платина связывается с углеродной подложкой посредством взаимодействия с электронной системой графеновых листов в углеродной подложке, причем чем сильнее сопряжение π -системы (sp^2 -гибридизованный углерод), тем сильнее взаимодействие [12]. Предполагается, что более сильное взаимодействие между Pt и УНТ способствует высокой стабильности получающихся катализаторов (Pt/УНТ) [12].

Ожидается, что легирование углеродных носителей гетероатомами приведет к изменению свойств получающихся катализаторов. Показано, что легированные азотом углеродные нанотрубки / нановолокна (УНТ / УНВ) с каталитическими металлами или без каталитических металлов, нанесенных на них, демонстрируют повышенную каталитическую активность в реакции восстановления кислорода [88]. Более того, углерод, допированный азотом,

используемый в качестве пористого носителя, повышает стабильность получаемых катализаторов из-за усиления π -системы [89] и основных свойств поверхности [90], что обусловлено сильной электронодонорной природой азота [91]. Известно, что стабильность и механизм роста частиц платины зависят от поверхностных кислотно-основных свойств углеродного носителя [7]. Кисотно-основные группы, присутствующие на поверхности углерода, влияют на механизм движения частиц Pt по поверхности носителя. Увеличение основности (по Льюису) поверхности углерода приводит к более сильному закреплению Pt на углероде [75].

1.1.4.2. Сплавы платины

Сплавы платины, легированные благородными/неблагородными металлами, проявляют более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода [92], а также, согласно результатам окислительных испытаний в ТПТЭ, обладают более высокой устойчивостью к растворению, по сравнению с чистыми платиновыми катализаторами [93,94]. Таким образом, легирование Pt вторым и / или третьим металлом представляется важной стратегией для увеличения срока службы катализаторов [28].

1.1.5. Методы исследования стабильности катализаторов

Исследование долговечности материалов для применения в ТПТЭ является трудоемкой и сложной задачей [16]. Исследование стабильности катализаторов в реальном, нормально работающем ТПТЭ является неэффективным, если не невозможным, поскольку срок службы ТПТЭ, и, таким образом, его материалов, может составлять более 5000 часов для транспортных приложений и более 40000 часов для стационарных применений [97]. Поэтому разработаны так называемые тесты ускоренной деградации [15,95]. К этим методам относятся: (I) термическая деструкция в атмосфере горячего воздуха [38,39], (II) старение в горячем водном растворе кислоты [97], (III) работа с ячейками в условиях разомкнутой внешней цепи

[98]; (IV) электрохимическое циклирование потенциала в условиях, близких к реальной работе топливных ячеек [95].

В работе [39] предложен протокол ускоренного термического спекания, в котором углеродная деградация и потеря ЭХАП, которые наблюдаются для электрокатализаторов в течение длительных периодов циклирования и/или удержания потенциала, могут быть легко смоделированы с помощью высокотемпературных экспериментов при 250°C в среде, содержащей около 0,7% кислорода, 8% воды и гелия.

Дан и др. [99] разработали методику кислотной обработки платиновых сплавов для изучения долговечности катализаторов. Показано, что кислотная обработка может имитировать деградацию, которая возникает в типичной рабочей среде ТПТЭ.

Испытания с использованием напряжения холостого хода имеют преимущество для ускоренной оценки срока службы катализаторов по сравнению с обычными методами работы. H_2O_2 и другие окислительные частицы [100], которые являются ядами и для мембран, и для катализаторов [102], могут образовываться как на аноде, так и на катоде путем реакции водорода с кислородом (поскольку происходит кроссовер и водорода, и кислорода [74]). Основываясь на предположении, что деградация Pt на катоде обусловлена присутствием H_2O_2 , Тераниши с соавторами [103] разработал модель для описания деградации Pt катализаторов в условиях разомкнутой цепи, в которой скорость разложения Pt эквивалентна скорости образования H_2O_2 на катоде. Последняя зависит от кроссовера газообразного водорода из анода и скорости подачи O_2 на катод.

Электрохимическое циклирование потенциала, приближенное к реальным условиям работы ТПТЭ, часто проводят в трехэлектродной системе, в которой используют водный раствор кислоты для имитации иономерного связующего – нафiona [12,95]. Обычно на рабочий электрод подают постоянный потенциал в области потенциалов работы катода в рабочем ТПТЭ [91] или циклируют потенциал в области между окислением и

восстановлением платины [41]. Во время испытаний на стабильность ЭХАП измеряют методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) [12], при этом можно контролировать концентрацию платины в водном растворе кислоты [95]. Также иногда измеряется каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода [95]. Обычно размеры активного компонента до и после испытаний на деградацию характеризуют с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Сравнив все вышеупомянутые методы исследования электрохимической стабильности материалов, Гастегер и коллеги [61] предложили нижеследующие два в качестве надежных и эффективных инструментов для скрининга и разработки катализаторов для топливных элементов: (а) электрохимическое циклирование потенциала; (б) потенциостатические испытания при 1,2 В. Поскольку ЭХАП уменьшается быстрее во время циклирования потенциала (а также более близко симулирует реальную работу ТПТЭ в транспортных средствах), чем в потенциостатических/гальваностатических условиях, Боруп с соавторами [57] предложил использовать именно циклирование потенциала в качестве возможного ускоренного метода испытаний для электрокатализаторов.

В большинстве методов ускоренных стресс-тестов для имитации нафтона используют водный раствор кислоты (0,5 М HClO_4 [101], 0,57 М HClO_4 [58], 0,6 М HClO_4 [105], 0,5 М H_2SO_4 [18]). Считается, что водный раствор хлорной кислоты является более предпочтительным в качестве электролита для имитации нафтона, чем водный раствор серной кислоты из-за значительного эффекта адсорбции сульфат-аниона [101].

1.1.6. Методы исследования стабильности носителей

В целом, подходы, методики и протоколы тестирования на стабильность катализаторов применимы и к носителям. Однако в случае катализаторов есть простой и легко определяемый критерий стабильности – скорость изменения ЭХАП. Применительно к углеродным носителям (без

каталитического компонента) такого критерия на настоящее момент в литературе не предложено.

В работе [43] скорость окисления носителя измеряют по скорости изменения «силы тока реакции», определяемой по скорости выделения углекислого газа с использованием закона Фарадея в приближении, что для окисления одного атома углерода до углекислого газа необходим перенос 4 электронов.

Другие методы основаны на изменении формы кривых ЦВА носителей в ходе электрохимического окисления. На Рис. 3 представлена типичная эволюция кривых ЦВА носителей. [106].

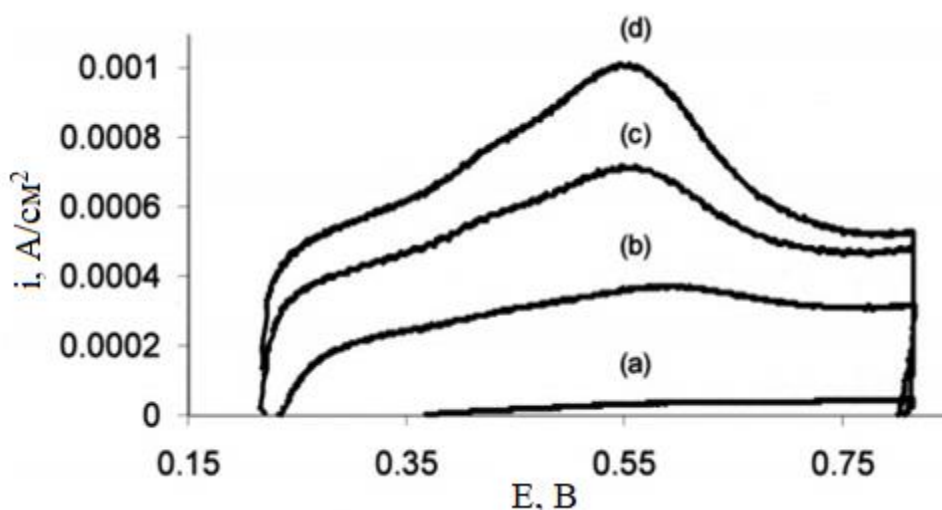
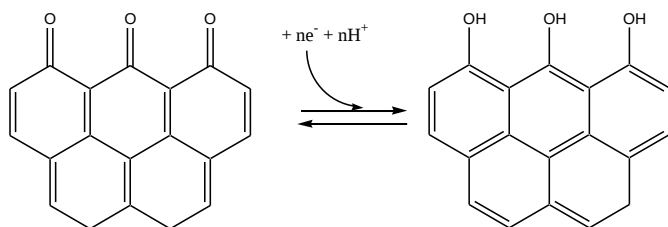


Рис. 3. Увеличение тока анодного пика ХГХ-переходов в кривых ЦВА для образца сажи Vulcan XC-72 после 0 (a), 16 (b), 60 (c), 120 (d) часов выдержки при потенциале 1,2 В [106].

С увеличением времени окисления ток пика хинон-гидрохинонных (ХГХ) переходов (24) растет. Поэтому, в работах [40,41,42] критерием стабильности выступала скорость изменения значения заряда, необходимого для реакции ХГХ-переходов, определяемого путем вычитания псевдоемкостного заряда из общего в области ХГХ-переходов на кривых ЦВА (около 0,55 В отн. ОВЭ, см. Рис. 3).



(24)

1.2. Методы модификации углеродных носителей

1.2.1. Углерод-углеродные композитные материалы

Известно, что углерод-углеродные композитные материалы широко применяются в различных областях, таких как очистка воды, воздуха, а также в электрокатализе. Одним из перспективных материалов являются углерод-углеродные композиты семейства Сибунит.

Сибунит производят путем осаждения пироуглерода на гранулированную сажу с последующей активацией и, при необходимости, высокотемпературной обработкой [107]. Схематично процесс синтеза представлен на Рис. 4: пироуглерод осаждают на предварительно сформованных гранулах углеродной сажи (стадия А) с последующей активацией (стадии Б - Д, отличающиеся друг от друга степенью обгара). На первой стадии происходит покрытие поверхности исходной сажи слоями турбостратного углерода, преимущественно ориентированными вдоль поверхности сажи. Удельная поверхность углеродного материала при этом закономерно уменьшается. В ходе активации сначала появляются микропоры благодаря выгоранию единичных слоев пироуглерода, затем появляются мезо- и макропоры путем расширения и углубления микропор.

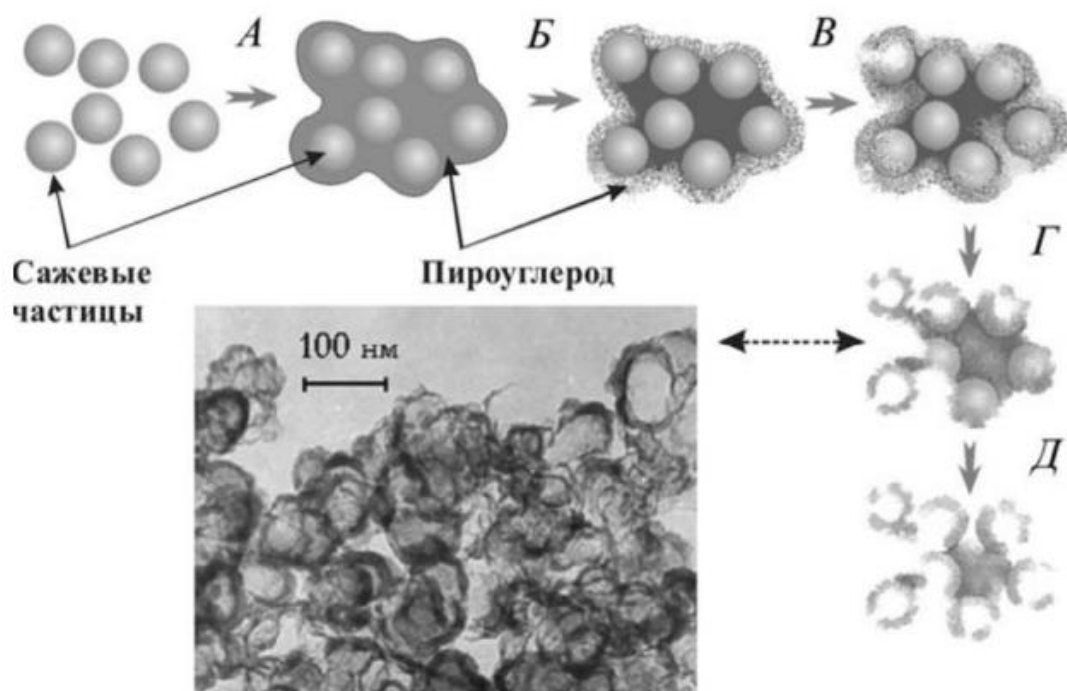


Рис. 4. Схема формирования структуры Сибунита. А – зауглероживание исходной сажи, Б – Д – активация полученного композитного материала. Микрофотография ПЭМ иллюстрирует стадию Г [107].

Дальнейшее структурное разупорядочивание приводит к увеличению химического потенциала. Поэтому, когда образующаяся сеть пор выходит на поверхность частиц сажи, инициируется преимущественное выгорание исходного углеродного материала. В конечном счете, формируется губчатая система, включающая мезо- и макропоры, размеры которых зависят от дисперсности исходной сажи.

Такой механизм получения Сибунита позволяет контролировать все структурные и текстурные характеристики продукта в очень широком диапазоне. Например, размер макропор может варьироваться от 10^2 до 10^4 нм в зависимости от дисперсности, температурной обработки и формовки гранул исходной сажи. Размер и объем мезопор (10^1 - 10^2 нм) контролируют путем подбора дисперсности сажи, количеством осажденного пироуглерода и степенью обгара. Размер и объем микропор (0,4 – 1 нм) контролируют подбором степени обгара.

Подобное поведение наблюдается и при использовании высокотемпературной (до температуры графитизации) обработки, многократного осаждения пироуглерода на уже активированный Сибунит и т.д. В результате, например, удельная поверхность Сибунита может изменяться от 0,1 до 800 м²/г, причем большая часть открытой поверхности формируется из графитовых базальных плоскостей.

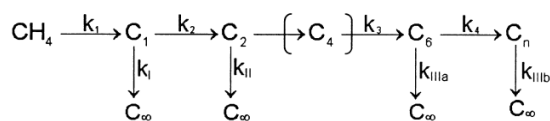
Интересно отметить, что одной из отличительных особенностей Сибунита является высокая стойкость к истиранию и механическому дроблению, которые намного превосходят характеристики большинства известных в настоящее время углеродных материалов, полученных традиционными методами.

1.2.2. Модификация пироуглеродом

В работах [108,109,110,111,112,113] рассмотрен механизм осаждения пироуглерода из легких углеводородов, в частности, из метана. Основные результаты заключаются в следующем.

1) Осаждение пироуглерода представляет собой гомогенно-гетерогенный процесс, в котором гомогенные реакции в газовой фазе конкурируют с гетерогенными реакциями на поверхности субстрата – носителя.

2) Газофазные реакции метана проходят через углеводородные интермедиаты с большим числом углеродных атомов (25) [112]:



(25)

где $\text{C}_1 = \text{CH}_3$, $\text{C}_2 = \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{C}_4 = \text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_3$, $\text{C}_6 =$ мононуклеарные ароматические углеводороды, $\text{C}_n =$ полинуклеарные ароматические углеводороды, C_∞ - твердый пироуглерод.

Последовательность реакций (25) состоит из трех основных этапов [112], а именно: 1) формирование C_2 -частиц; 2) формирование

мононуклеарной ароматики; и 3) формирование полициклических ароматических углеводородов, которые являются доминирующими интермедиатами в газовой фазе, по крайней мере, при увеличении времени контакта или длины реактора. Предполагается, что стационарные концентрации C_4 малы по сравнению с другими интермедиатами. Они являются важными промежуточными продуктами в формировании C_6 - углеводородов, однако, напрямую с поверхностью, на которую осаждают пироуглерод, практически не реагируют.

(3) Углеводороды с большим содержанием углерода склонны быстрее дегидрироваться с образованием пироуглерода, согласно [114]. Учитывая последовательность реакций (25), скорость осаждения растет с увеличением времени контакта или длины реактора [109,111,112,113].

(4) Отношение скоростей гомогенной газофазной и гетерогенной реакций осаждения углерода определяется отношением площади поверхности подложки и свободного объема реактора [110,111,112,113]. Таким образом, кинетика осаждения может быть измерена путем вариации этого отношения.

(5) Водород является ингибитором осаждения пироуглерода из всех углеводородов [114]. Интенсивность ингибирования зависит от соотношения углерод/водород и молекулярной структуры исходного углеводорода. Отложение кокса из сильно ненасыщенных, линейных углеводородов, таких как ацетилен, меньше подвержено ингибированию, чем из менее ненасыщенных углеводородов, таких как этилен или пропен [115]. Эффективное ингибирование водородом в случае ароматических углеводородов, имеющих низкое соотношение углерод/водород (1 или меньше), связывают с молекулярной структурой исходного углеводорода [109].

На Рис. 5 представлена схема механизма водородного ингибирования отложения пироуглерода [116]. Водород блокирует радикальные центры на

поверхности углерода, тем самым препятствуя взаимодействию частиц газовой фазы с поверхностью носителя.

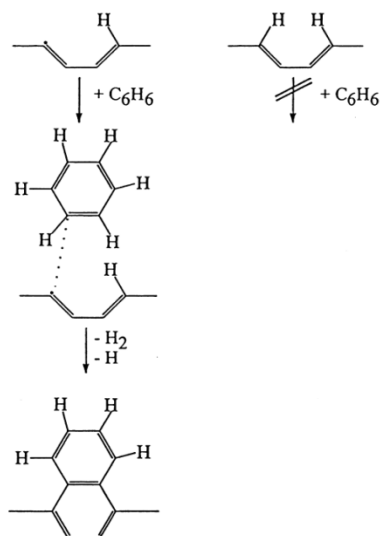


Рис. 5. Схема осаждения пироуглерода из бензола и ингибирования этого процесса водородом [116].

(6) Скорость-контролирующей реакцией отложения углерода является диссоциация водород-углеродных поверхностных комплексов в случае углеводородов с числом атомов углерода большим 2, в то время как в случае метана таковой является диссоциация метана [115].

Несмотря на то, что скорость образования пироуглерода из метана самая низкая, по сравнению с другими углеводородами, метан, все же, является оптимальным предшественником пироуглерода. Благодаря своей низкой молекулярной массе и небольшим размерам, он имеет наибольшие коэффициенты диффузии как в случае молекулярной диффузии, так и в кнудсеновском режиме. Таким образом, метан способен диффундировать в поры до того, как начнет разлагаться с образованием пироуглерода.

Основной проблемой в случае с разложением метана является значительное повышение объема газовой фазы после разложения, т.к. на одну молекулу метана приходится две молекулы водорода. Такое увеличение объема может вызвать принудительный поток из поры и ограничить диффузию метана в порах. С другой стороны, приведенные выше данные

указывают на то, что водород, получаемый в газовой фазе, также как и в реакции осаждения, вызывает автоингибирование отложения углерода. Такое автоингибирование может быть результатом ингибирования гомогенных газофазных или гетерогенных поверхностных реакций, или обоих типов реакций сразу. Тем не менее, в работе [117] в качестве решения перечисленных проблем предлагается использовать именно водород в качестве неинертного разбавляющего газа или «стационарной фазы» в порах. Другим возможным решением является использование инертного газа-разбавителя.

В работе [119] описаны разновидности пироуглеродных отложений, полученных в псевдооживленном слое. Показано, что для заданной конфигурации реактора и скорости потока газа-модификатора структура пироуглеродных осадков изменяется в зависимости от температуры слоя, состава газа и площади поверхности слоя.

Структуры были разделены на три группы согласно их микроструктурам: ламинарные, изотропные и гранулированные.

1. Низкотемпературные слоистые анизотропные структуры (ламинарные) строятся из больших плоских молекул, которые образуются в газовой фазе, дегидрируются и при осаждении выравниваются параллельно друг другу и подложке. Такой пироуглерод характеризуется высокой степенью ориентации и низким значением области когерентного рассеяния. Ламинарные микроструктуры образуются при температурах 900 – 1400 °С и высоком давлении. В таких условиях газофазный пиролиз углеводородов происходит через образование небольших углеводородных фрагментов, природа которых не зависит от структуры исходного соединения. Далее происходит рекомбинация полученных фрагментов по Дильсу-Альдеру или прямые реакции ароматизации с последующим дегидрированием.

Формирование ламинарного пироуглерода возможно благодаря тому, что конденсация плоских молекул, образованных в газовой фазе, на

поверхности подложки происходит быстрее, чем нуклеация частиц сажи в газе.

2. Изотропные структуры низкой плотности формируются в условиях, когда в слое происходит общее газофазное зарождение капелек сажи. Также, как и анизотропный пироуглерод, изотропные микроструктуры характеризуются низким значением области когерентного рассеяния. Изотропные структуры образуются при температурах 1300–1500 °С и низкой концентрации метана (около 4%). В таких условиях происходит преимущественная газофазная нуклеация частиц сажи с последующим их осаждением на поверхность подложки. При этом конденсирующиеся частицы имеют достаточно разную структуру, слабо подверженную графитизации, что сказывается на низкой плотности образованного пироуглерода [119].

3. Гранулированные микроструктуры высокой плотности образуются при упорядоченном росте на относительно больших расстояниях. Условиями, благоприятствующими такому росту, являются низкое газофазное пересыщение, высокая поверхностная подвижность и температурный градиент между подложкой и газовой фазой. Образование описанной микроструктуры с отчетливыми зернами подразумевает упорядоченный рост на большие расстояния до того, как их рост будет прерван осаждением зародышей сажи из газовой фазы [119]. Гранулированные микроструктуры характеризуются умеренной степенью анизотропии и высоким значением области когерентного рассеяния. Высокоплотный пироуглерод образуется при температурах около 1800°С и низкой концентрации метана (3-8%), при этом качество пироуглерода сильно зависит от площади подложки. При этом область образования таких структур можно сдвинуть в сторону низких температур и высоких концентраций метана путем уменьшения площади поверхности подложки.

Вообще говоря, текстурные характеристики подложки играют важную роль в развитии пористой структуры углеродного композитного материала в

ходе осаждения пироуглерода. Так, в работе [118] показано, что инфильтрация пироуглерода на углеродной ткани с низким содержанием волокон отличается от такового в случае пористого материала, такого как керамика из оксида алюминия. В последнем случае осаждение углерода на стенках пор приводит непосредственно к уменьшению площади внутренней поверхности. В случае углеродной ткани волокна должны рассматриваться как отдельные объекты, а углерод, нанесенный на их поверхность, приводит к увеличению площади внутренней поверхности, по меньшей мере первоначально, до тех пор, пока между волокнами не будут образовываться мостики путем постепенного осаждения углерода. За этой первой стадией инфильтрации следует вторая стадия, сходная с инфильтрацией в керамике из пористого оксида алюминия и характеризующаяся непрерывно уменьшающейся площадью поверхности.

1.2.3. Азот-углеродные композитные материалы

Свойства пористых углеродных материалов в значительной степени зависят не только от сырья, текстуры поверхности и пористости, но и от гетероатомов, встроенных в их структуры. Наиболее важными и широко внедренными гетероатомами являются кислород и азот. Кислый характер поверхностей пористых углей тесно связан с их кислородсодержащими поверхностными группами [120,121], которые главным образом присутствуют на внешней поверхности или на краю базисной плоскости. Напротив, основность пористого углерода связана с: (I) резонирующими электронами углеродных ароматических колец, которые притягивают протоны, и (II) основными поверхностными функциональными группами, которые способны связываться с протонами [122].

Функциональные азотсодержащие группы обычно обеспечивают основные свойства, которые могут усиливать взаимодействия между поверхностью углерода и электрондефицитными молекулами (кислотами Льюиса), за счет диполь-дипольных взаимодействий, водородных связей, ковалентных связей и т.д. [123] Возможные структуры азотных

функциональных групп включают амиды, имиды, лактамы, пиррольные и пиридиновые группы, как показано на Рис. 6 [124,125].

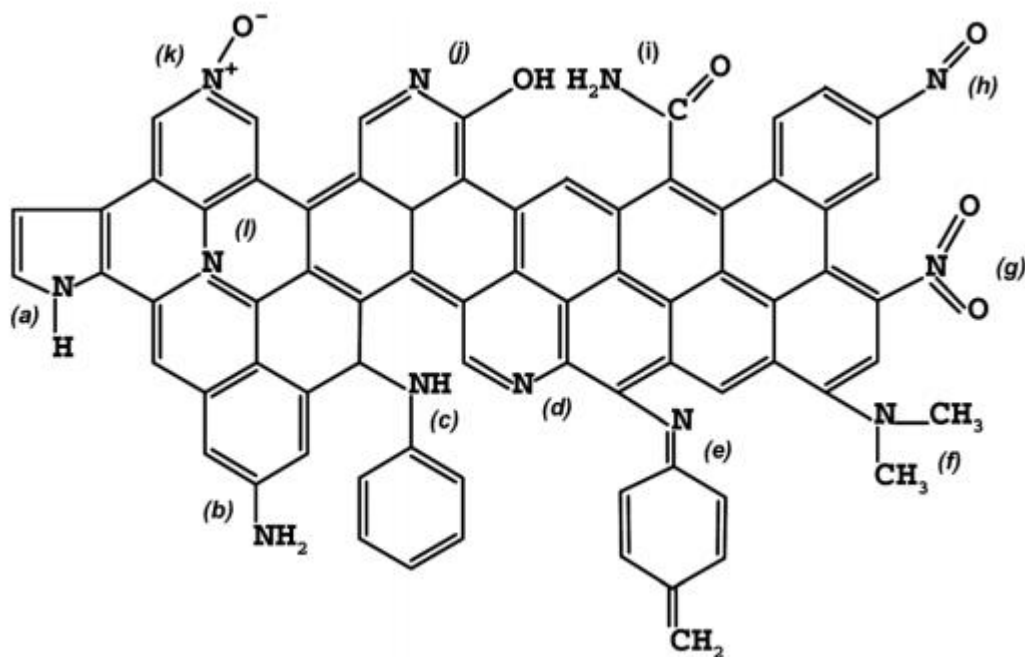


Рис. 6. Виды функциональных азотсодержащих поверхностных групп: а) пиррол; б) первичный амин, с) вторичный амин, d) пиридин, е) имин, f) третичный амин, g) нитрогруппа, h) нитрозо-группа, i) амид, j) пиридон, k) пиридин-N-оксид, l) четвертичный азот.

Первоначально интерес к обогащенным азотом углеродсодержащим материалам был в основном сосредоточен на их использовании в качестве адсорбентов в промышленности и защите окружающей среды [126,127]. В этом аспекте пористые угли с высокой площадью поверхности, содержащие нитрогруппы, в последнее время получают большое внимание благодаря их специфическим структурам и уникальным свойствам [128]. Например, они имеют улучшенную адсорбционную емкость в отношении анионов, обусловленную положительно заряженной поверхностью углерода, и улучшенную термическую стабильность за счет допирования гетероатомами [129]. Поскольку было обнаружено, что обогащенные азотом углеродистые материалы обладают повышенным сродством к кислым газам [130], этот тип

материалов широко исследовался в реакциях электровосстановления кислорода в топливных элементах [131,132], а также использовался в качестве материалов электродов для суперконденсаторов и высокоселективных газоразделительных мембран [133].

Азотсодержащие функциональные группы могут быть введены либо посредством реакции с азотсодержащими реагентами (такими как аммиак, азотная кислота или органические амины), либо путем карбонизации/активации богатых азотом предшественников углерода, таких как полиакрилонитрил, меламин, хинолиновая смола, уреополимер и т.д. [134,135,136].

1.2.3.1. Модификация аммиаком

Аммиак является наиболее часто используемым реагентом для введения азота в пористые угли, используемые без обработки или после предварительного окисления углерода с помощью азотной кислоты (аминирование) или аммиачно-воздушных смесей (аммоксидирование). Для азотирования пористых углей также используют синильную кислоту, N,N-диметилэтаноламин, N,N-диметилпропандиамин, мочевины, дицианодиамины, N,N-диметилформамид, меламин и полианилин. В зависимости от используемого реагента процесс проводят либо в газовой фазе (аммиак, циановодород и амины), либо в жидкой фазе (азотная кислота, раствор мочевины, аммиак). Как правило, методика состоит из одной стадии азотирования или двух последовательных стадий, в которых пористый углерод сначала окисляют в жидкой фазе, а затем азотируют в газовой или жидкой фазе.

Азотирование пористого углеродного материала влияет как на химию его поверхности, так и на пористую структуру, причем эти изменения зависят от природы используемого химического агента и экспериментального метода модификации [137].

При обработке углеродных материалов аммиаком при высоких температурах, аммиак разлагается с образованием свободных радикалов, таких как -NH_2 , -NH , атомарных водорода и азота. Эти свободные радикалы атакуют углерод с образованием азотсодержащих функциональных групп [138], кроме того, они могут «вытравливать» углеродные фрагменты, приводя к повышению пористости, а также замещать кислородсодержащие группы на поверхности углерода с образованием таких групп, как -NH_2 , -CN , пиррольных и четвертичных форм азота, таким образом функционализируя поверхность [139].

Аммиак реагирует с карбоксильными группами, присутствующими в углероде, с образованием солей аммония, затем превращается в поверхностные амиды, имидные, нитрильные группы после термической обработки, и даже в изоцианидные группы при высокой температуре, как показано на Рис. 7 [140,141].

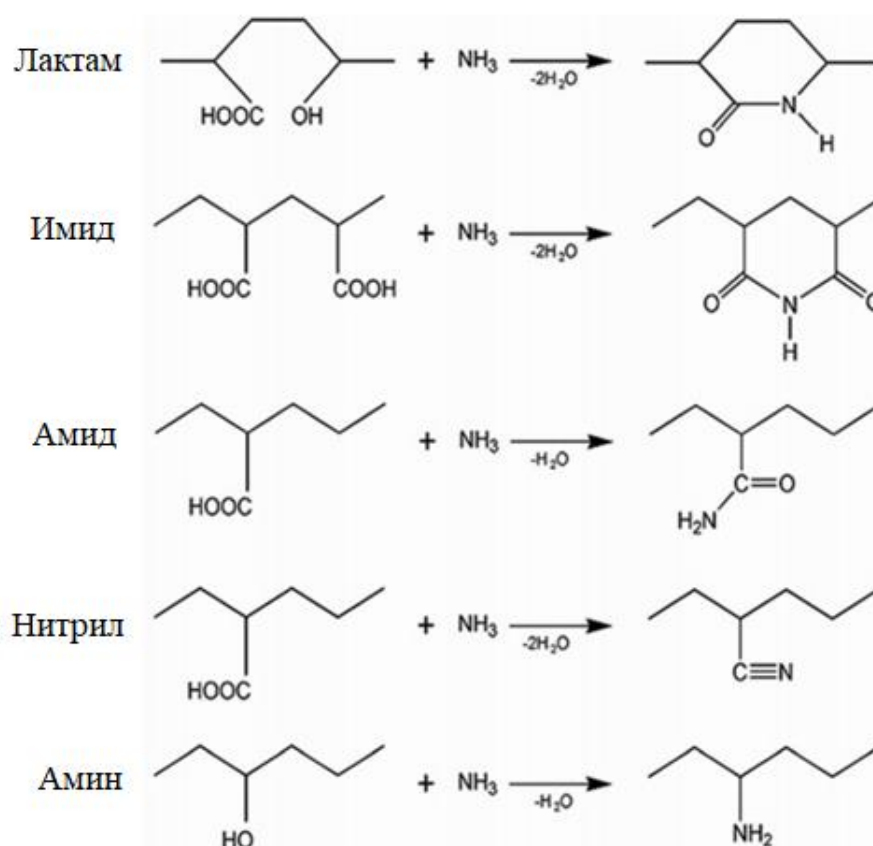


Рис. 7. Схема образования лактамов, имидов, амидов, нитрилов и аминов в ходе температурной обработки углеродных материалов аммиаком.

Эфирный кислород на поверхности пористого углерода может быть также превращен в иминную и пиридиновую группы за счет реакции с аммиаком (Рис. 8). Количество азота, вводимого в обрабатываемый уголь, зависит от температуры аммоксидирования. Так, в работе [142] показано, что аммоксидация при 350 °С вызывает увеличение основного характера поверхности и является наиболее интенсивной в первый час процесса.

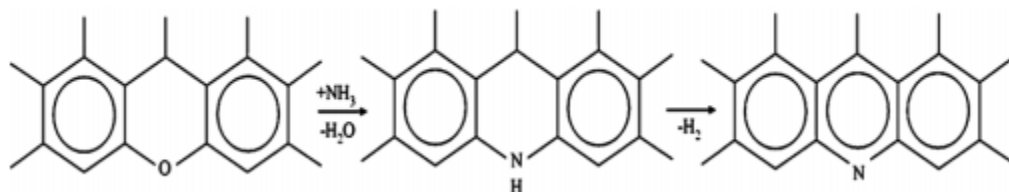


Рис. 8. Схема реакции замещения хемосорбированного кислорода (на примере простого эфира) в иминные и пиридиновые группы в ходе обработки углеродного материала аммиаком.

Пиетзрак с соавторами исследовали влияние температуры карбонизации на азотсодержащие группы, образовавшиеся в результате реакции аммиака и уретанового угля [143]. Показано, что температура карбонизации определяет количество хемосорбированного азота. Азот, вводимый при 500-700 °С, представлен на поверхности пористого углерода в основном в виде таких групп, как пиридиновые, пиррольные, аминные, иминные и амидные. Во время щелочной активации при 800 °С азот преобразовывался в пиридиновую форму и четвертичные основания (графитированный азот).

Титиричи с соавторами синтезировали упорядоченный мезопористый углерод с использованием SBA-15 в качестве темплата путем гидротермальной карбонизации обогащенных кислородом предшественников, таких как сахар и фурфуриловый спирт. Кислородсодержащие функциональные группы взаимодействуют с 3-хлорпропиламином с образованием аминоксидированных

гексагонально упорядоченных слоистых углеродных структур, при этом количество азота достигает значений до 4 ммоль/г углерода [144].

Аминокапроновая кислота может образовывать химические связи с карбоксильными группами на поверхности углерода, причем увеличение её концентрации приводит к росту количества кислород- и азотсодержащих групп за счет дальнейшей поликонденсации [145]. Было установлено, что линейные концевые диамины непосредственно закрепляются на пористом углероде в значительных количествах ($> 5 \%$) при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Терминальные NH_2 -группы, не связанные амидными связями, могут свободно взаимодействовать с другими частицами и проявлять хорошую протонную адсорбционную активность [146].

Обычно аммоксидация пористых углей приводит к уменьшению их удельной площади поверхности и объема пор, несмотря на то что дальнейшая термическая обработка может улучшить их структурные параметры [147]. В частности, азотсодержащие функциональные группы, привитые таким образом, являются нестабильными и азот в основном распределен на поверхности носителя. Чтобы избежать этого недостатка, для получения пористых углей используют азотсодержащие предшественники с заданным содержанием азота. Для подобных целей лучше всего подходят легко полимеризующиеся мономеры, такие как акрилонитрил и пиррол.

1.2.3.2. Темплатный метод

Силикатные каркасы, такие как цеолиты 13X, SBA-15 и MCM-48, широко используются в качестве темплатов для получения упорядоченных пористых углей. В зависимости от размеров и свойств силикатных и коллоидных частиц, можно получить структурно различные азотсодержащие пористые углеродные материалы.

N-легированные пористые угли, полученные с использованием цеолита 13X или цеолита Y в качестве темплата, путем химического осаждения из паровой фазы при $550\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ с использованием ацетонитрила в качестве

источника азотсодержащего углерода, содержат 5-8 мас.% азота, имеют большие удельные поверхности (1170-1920 м²/г) и объемы пор (0,75-1,4 см³/г) и имеют структурное упорядочение, реплицированное из цеолитных матриц [148].

Модифицированный азотом мезопористый углерод с высокоупорядоченными двумерными гексагональными структурами и содержанием азота до 26,5 вес.% может быть синтезирован на цеолите SBA-15 с использованием диаминобензола в качестве источника углерода и азота и пероксидисульфата аммония в качестве окислителя [149]. Полипиррол в качестве азотсодержащего предшественника углерода приводит к высокому содержанию азота на поверхности углерода (C/N = 8.3). Пиридиновые и четвертичные формы азота при этом являются доминирующими поверхностными функциональными группами [150].

1.2.3.3. Пиролиз и карбонизация азот-содержащих углеродных прекурсоров

Азотсодержащие предшественники могут сохранять много азотных групп после пиролиза, карбонизации или активации. Для получения азотсодержащих пористых углей и особенно активированных углеродных волокон обычно используют полиакрилонитрил в качестве предшественника азотсодержащего пироуглерода с последующей активацией паром, CO₂, H₃PO₄, КОН или солями металлов [158,159,160]. Таким образом, например, в работах [161,162] были получены волокна активированного угля Nomex из м-фениленизофталамида и п-фенилентерефталамида. Активация H₃PO₄, H₃PO₄-CO₂, CO₂ переводит амидные группы полимерного предшественника в сложно распределенные азотные функциональные группы. Атомы азота присутствуют в 6-членных кольцах, расположенных по краям конденсированных полиароматических систем в виде пиридиноподобного sp²-гибридного азота, или встраиваются в графеновый лист, заменяя один атом углерода и связываясь с тремя соседними атомами углерода.

Количество пиридинподобного sp^2 -гибридного азота, схожего с пиридиновым циклом, имеющим кислородные заместители или внутрициклические атомы кислорода, может быть соотнесено со степенью окисления поверхности углерода. Диаметр волокна активированного угля составлял около нескольких десятков микрон.

Электроспиннинг полимеров является перспективным методом получения волокон с диаметрами от субмикро- до нанометровых размеров. Волокна на основе электроспиннинга полиакрилонитрила с однородным диаметром около 800 нм пиролизуют и активируют паром для получения активированного углеродного нановолокна с заданной микропористостью и большим количеством азотсодержащих функциональных групп (до 22 мас.%) [163].

Пористые углеродные наноэфир получают посредством электроспиннинга смеси раствора полиакрилонитрила и поли-(L-лактида) [164] или поливинилпирролидона [165] с последующей карбонизацией при различных температурах. Средний размер пор и распределение пор по размерам пористых полиакрилонитрильных наноэфиров легко контролируют, изменяя отношение полиакрилонитрила к поливинилпирролидону в смеси. Структура и морфология полученных пористых углей тесно связаны с процессом подготовки; условия окисления сильно влияют на структуру полиакрилонитрил-активированного углерода, как показано на Рис. 9.

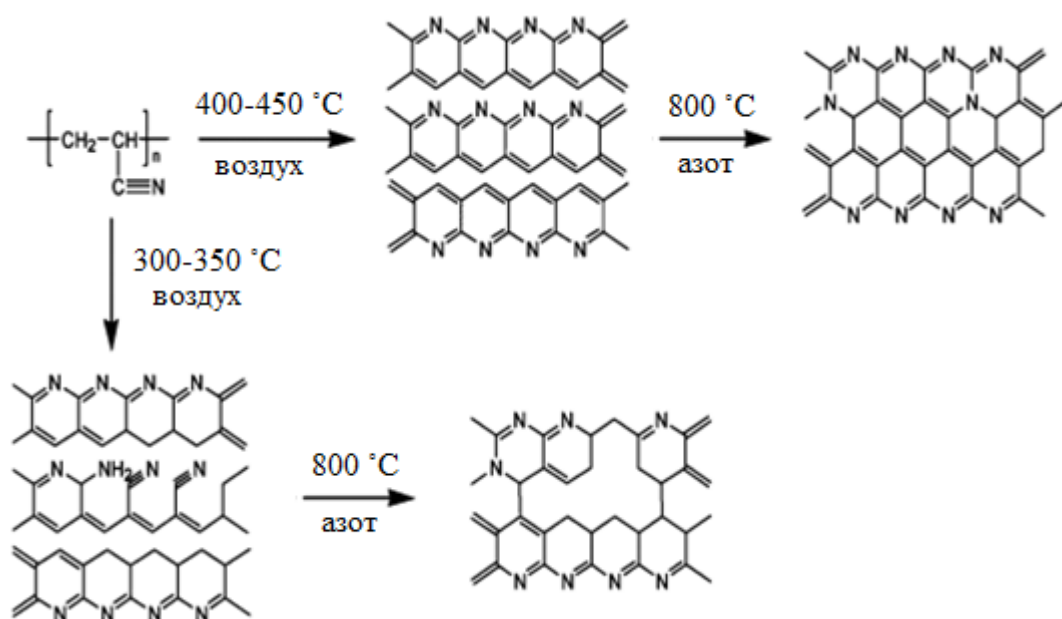


Рис. 9. Возможный процесс эволюции структуры волокон полиакрилонитрила в процессах окисления и активации в потоке газа.

Что касается синтеза обогащенных азотом CN_x ($x = 1,2-1,7$) (Рис. 10) углеродных материалов с использованием триазидо-*s*-гептазина в качестве предшественника, быстрое разложение приводит к появлению губчатых пористых порошков, в то время как медленное разложение приводит к образованию граненных аморфных монолитов [166]. Пористые угли со сложной морфологией, такие как пена, соты и т.д., могут быть также синтезированы путем карбонизации/активации азотсодержащих предшественников углерода. Азотсодержащий пенный углерод может быть получен путем пропитки предшественника полиимидом.

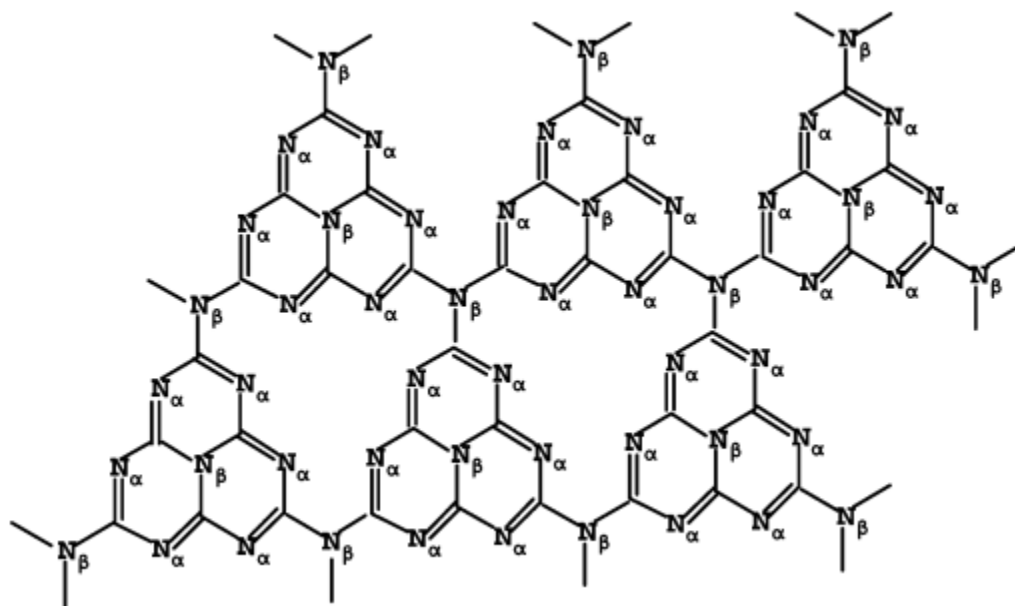


Рис. 10. Структура единичного слоя C_3N_4 .

Путем карбонизации и активации композитов на основе меламиновой смолы или меламиновой смолы / углеродного аэрогеля можно синтезировать обогащенные азотом углеродные материалы с удельной поверхностью более $1680 \text{ м}^2/\text{г}$ [167].

Азотсодержащие природные продукты могут также использоваться в качестве предшественников углерода для получения пористых углей. Так, допированный азотом углерод с содержанием азота более 5%, полученный из биомассы морского хитина (поли- β - (1,4) -N-ацетил-D-глюкозамина), имеет высокоструктурированную умеренную площадь поверхности ($> 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и большой объем пор ($> 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$). Морфология и взаимосвязанная структура пор (диаметр пор $> 10 \text{ нм}$) сохраняются и после карбонизации [168].

Пиролиз азотсодержащего предшественника приводит к равномерному распределению гетероатомов в объеме материала. Соответствующий выбор предшественника азота и регулирование весового соотношения углеродного носителя и азотного прекурсора позволяет получать пористые угли с регулируемой микропористостью и поверхностной основностью [169].

1.2.3.4. Другие подходы

В дополнение к термической обработке для введения азота в пористые угли также можно использовать плазму. Хуанг с соавторами модифицировали волокна активированного угля на основе вискозы с использованием плазмы с диэлектрическим барьерным разрядом. В качестве источника азотных групп использовали молекулярный азот. После плазменной модификации азотом, структурные параметры волокон активированного угля на основе вискозы уменьшались, а поверхность травилась и становилась дефектной. По сравнению с методом термической обработки, плазменная модификация позволяет включать больше атомов азота в ароматические кольца [170].

Гидротермальная карбонизация не является новым методом, но является полезной для производства различных углеродистых материалов и композитов. Такой синтез обычно проводят в чистой воде при умеренных температурах ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) с использованием автоклава [171].

Гомогенные и монодисперсные полые углеродные микросферы, функционализированные амино- и гидроксильными группами, синтезируют, разлагая смесь 2,4,6-трибромфенола и ферроцена в присутствии аммиака с помощью одностадийного сольвотермического процесса при 250°C в течение 24 часов. Аммиак может не только ускорить образование углеродных сфер, нейтрализуя HBr , образующийся при дебромировании 2,4,6-трибромфенола, но также может стабилизировать образовавшиеся свободные валентности. Таким образом, он является не только поверхностно-функционализирующим материалом, но и порообразующим компонентом [172].

Обработка природных азотсодержащих молекул, таких как аминокислоты или белки, глюкозой или аминированными сахарами, например, цитозином или глюкозамином, в гидротермальных условиях приводит к образованию азотированных материалов (с содержанием азота около 8-10 мас.%). Такой тип азот-содержащих материалов имеет

повышенный уровень ароматического сопряжения [173]. Указанное содержание азота также можно сохранить после дополнительного прокаливания при более высоких температурах. Было показано, что материалы, легированные азотом, обладают превосходной электропроводностью [174] и высокими коэффициентами температуропроводности [175].

1.2.3.5. Трансформация и разложение азотсодержащих групп

Температура обработки и структура предшественника заметно влияют на структуры азотсодержащих групп и трансформацию пористых углей. Азот-содержащие функциональные группы получают на поверхности частично окисленных пористых углей посредством обработки в аммиаке. Нитрильные, лактамовые, имидные и аминные функциональные группы образуются ниже 300°C, в то время как азотные группы пиридинового типа генерируются между 300 и 500°C. При обработке при температурах выше 500°C, доминирующими группами являются пиридиновые, пиррольные и четвертичные азотные группы. Было обнаружено, что около 38% кислородных функциональных групп могут реагировать с аммиаком ниже 500°C [176].

Азотные функциональные группы, такие как пиридоны, протонированные пиридины и пиридиновые N-оксиды, превращаются в пиридиновый азот в условиях мягкого пиролиза [177]. Пиролиз при более высоких температурах приводит к образованию пиридинового азота, расположенного по краям графеновых слоев или четвертичного азота, встроенного в графеновую плоскость [178]. Термическая стабильность азотных функциональных групп уменьшается в следующем порядке: -(N-четвертичный) -(N-пиридиновый) -(NH-пиррол) -(NO).

N-оксидные пиридиновые поверхностные группы десорбируют NO и образуют молекулярный азот в ходе поверхностных реакций при низкой температуре. Пиррольные и пиридиновые функциональные группы

разлагаются и реагируют с поверхностными соединениями с образованием NH_3 , HCN и N_2 в качестве продуктов десорбции, но большинство пиррольных групп предпочтительно превращаются в пиридиновый и четвертичный азот. Приблизительно 15-40 мас. % исходного азота сохраняется на поверхности углерода, главным образом в виде четвертичного азота после термообработки при 1400°C [179].

Типы азотсодержащих поверхностных групп можно регулировать путем изменения прекурсоров. Например, использование 3-гидроксианилина и меламина приводит к органическим ксерогелям с более высоким содержанием N на периферии, чем в объеме, из-за сильного гидрофобного характера аминогрупп. Органический ксерогель характеризуется гомогенным распределением азота при использовании 3-гидроксипиридина в качестве прекурсора азота. После карбонизации полученные ксерогели содержат большое количество азотсодержащих групп на поверхности углерода, таких как: пиридиновая, пиррольная и / или пиридоновая и четвертичный азот. Напротив, использование меламина или 3-гидроксипиридина приводит к трансформации пиррольного в пиридоновый азот. Как правило, содержание четвертичного азота повышается при более высоких температурах карбонизации из-за повышенной степени молекулярной конденсации [180]. Ксерогели углерода могут быть также получены из меламина или мочевины, введенных в полимерную матрицу золь-гель методом. При использовании меламина, атомы азота включаются в поверхность в виде пиридиновой, пирролиновой / пиридиновой, четвертичной азотной и пиридин-N-оксидной групп, тогда как в образцах, приготовленных из мочевины, преобладают пирроловые / пиридиновые и четвертичные азотные функциональные группы [181].

1.3. Заключение к главе 1

В данной главе рассмотрены основные причины и механизмы деградации углеродных носителей и Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода, возникающие в ходе работы

низкотемпературных топливных элементов с протонпроводящей мембраной, а также проведен обзор методик синтеза углеродных материалов, перспективных для использования в электрокатализе.

На основании проведенного анализа литературных данных установлено, что повышение устойчивости катодных катализаторов в твердополимерных топливных элементах представляет серьезную проблему, которая не имеет на сегодняшний момент системного решения. Традиционные углеродные сажи, используемые в качестве носителей для катализаторов в топливных элементах, обладают низкой стабильностью в окислительных условиях, возникающих в ходе работы ТЭ.

Поэтому актуальной задачей является разработка новых углеродных носителей с повышенной стабильностью в окислительных условиях.

Ввиду недостаточного количества исследований стабильности углеродных носителей в окислительных условиях и лимитированного количества данных по фундаментальным закономерностям электроокисления углеродных материалов, особый интерес представляет проведение испытаний стабильности не только различных коммерческих углеродных носителей, но и модифицированного углерода.

Перспективный углеродный носитель для катализаторов электровосстановления кислорода должен обладать следующими характеристиками. Во-первых, поверхность углеродного материала должна быть малодефектной, т.е. содержать небольшое количество хемосорбированного кислорода, а также преимущественно состоять из графитообразного sp^2 -гибридного углерода, поскольку sp^3 -гибридные участки и кислородные функциональные группы являются «очагами» деградации носителя в целом. Во-вторых, поверхность носителя может быть функционализирована азотсодержащими группами, поскольку такие участки являются центрами закрепления наночастиц платины на поверхности носителя. С одной стороны, увеличение адгезии наночастиц платины к носителю повышает дисперсность, а значит, и массовую активность

катализатора. С другой стороны, высокая адгезия увеличивает стабильность катализатора за счет уменьшения потери ЭХАП из-за отрыва активного компонента. Поэтому, потенциальный интерес в качестве носителя для Pt/C катализатора могут представлять пироуглеродные композиты и углеродные материалы, функционализированные азотными группами.

Таким образом, перед автором стояла задача разработки углеродного носителя на основе коммерческих высокоповерхностных саж, таких как Black Pearls 2000 и KetjenBlack DJ-600 путем модификации их поверхности пироуглеродом и/или азотсодержащими функциональными группами, обладающего повышенной стабильностью в условиях работы ТПТЭ.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе представлены сведения об экспериментальных методах, оборудовании и реактивах, использованных при выполнении настоящей работы.

2.1. Используемые вещества

В работе использовались следующие материалы и реактивы: кислота платинохлористоводородная $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ч), формиат натрия NaOOCN (Ч), карбонат натрия Na_2CO_3 (Ч), пиридин (ЧДА), ацетонитрил (Ч), углеродные носители (УН): Vulcan XC-72 (Cabot Corp.), KetjenBlack DJ-600 (Cabot Corp.), Сибунит-1562 (Омский ИППУ СО РАН).

2.2. Модификация углеродных носителей

2.2.1. Модификация пироуглеродом из этилена

Модификацию коммерческих саж пироуглеродом проводили в вертикальном U-образном кварцевом реакторе в установке, изображенной на Рис. 11.



Рис. 11. Установка для синтеза и модификации углеродных носителей: 1. Вертикальная печь с возможностью нагрева до 950°C ; 2. Блок регулировки температуры и скорости нагрева (Термодат); 3. Газовая линия.

В качестве источника пироуглерода использовали газовую смесь 5% этилен/аргон (образцы ЕКВ-Х). Синтез проводили путем отложения на поверхность саж пироуглерода из газовой фазы при 650–780°C при потоке газовой смеси 0,7 см³/с в течение 50-120 мин. Нагревание и охлаждение проводили в атмосфере чистого аргона.

2.2.2. Модификация пироуглеродом из метаном

Синтез проводили на установке, изображенной на Рис. 11 путем отложения на поверхность саж пироуглерода из газовой фазы при 900°C в потоке метана с объемной скоростью 1 см³/с в течение 50-120 мин. Нагревание и охлаждение проводили в атмосфере чистого аргона. Образцы полученные из сажи KetjenBlack DJ-600 и Black Pearls 2000, соответственно, обозначены как СН4КВ-Х и СН4ВР-Х.

2.2.3. Активация воздухом

Активацию воздухом проводили в вертикальном кварцевом реакторе в установке, изображенной на Рис. 11, при температурах 500 и 600°C и объемных скоростях подачи воздуха 2 и 1 см³/с для образцов Сибунит 1562 и KetjenBlack DJ-600 соответственно. Нагревание и охлаждение проводили в атмосфере чистого аргона. Образцы, полученные из Сибунита 1562 и KetjenBlack DJ-600, соответственно, обозначены как СибХ и КВ600-Х.

2.2.4. Модификация азотом

Модификацию коммерческой сажи KetjenBlack DJ-600 азотом проводили в вертикальном кварцевом реакторе в установке, изображенной на Рис. 11. Для этого через навеску сажи пропускали аргон, насыщенный при комнатной температуре парами ацетонитрила (образцы СН3СNN_оХ) или пиридина (образцы GV-Рy-Х). Температура пиролиза в случае ацетонитрила составила 780-890 °С, а в случае пиридина – 815-890 °С. Скорость потока во всех случаях была около 0,4 см³/с. Нагревание и охлаждение проводили в атмосфере чистого аргона.

2.3 Электрохимические исследования носителей и катализаторов

2.3.1 Электрохимические исследования стабильности УН и катализаторов Pt/УН

Все суспензии исследуемых образцов готовили с использованием воды Milli-Q (проводимость 18 МΩ·см) и HClO₄ (Fluka).

Рабочий электрод готовили по следующей процедуре. Торцевую часть стержня из стеклоуглерода (СУ) (AlfaAeser, тип 1, 5 мм в диаметре) полировали до зеркального блеска порошком окиси алюминия с разным размером частиц в следующей последовательности: 0,9-2,2 мкм, 0,35-0,49 мкм, 30-40 нм, а затем чистили несколько раз ацетоном, изопропанолом и водой в ультразвуковой ванне и сушили в токе аргона. Поверхность чистого СУ электрода контролировали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в рабочем электролите до получения стабильных ЦВА кривых.

Необходимую навеску образца диспергировали в Milli-Q воде с добавлением изопропанола с использованием ультразвуковой ванны для достижения стабильной суспензии. Раствор нафiona добавляли в суспензию для достижения соотношения 50 мас. % нафiona к массе образца. Концентрация углеродного носителя/катализатора в суспензии составляла около 2 мг/см³. 10 мкл суспензии наносили автоматической пипеткой на отполированную поверхность СУ стержня и сушили в потоке аргона. Измерения стабильности проводили непосредственно после приготовления электрода.

Перед испытаниями образец выдерживали в растворе электролита в течение 20 минут для заполнения его пор электролитом, после чего запускали программу тестирования: подавали на электрод потенциал треугольной формы в диапазоне от 1,0 до 1,5 В отн. обратимого водородного электрода (ОВЭ) со скоростью сканирования 0,5 В/с (протокол «Старт-стоп», Рис. 12). После каждых 4000 циклов снимали ЦВА.

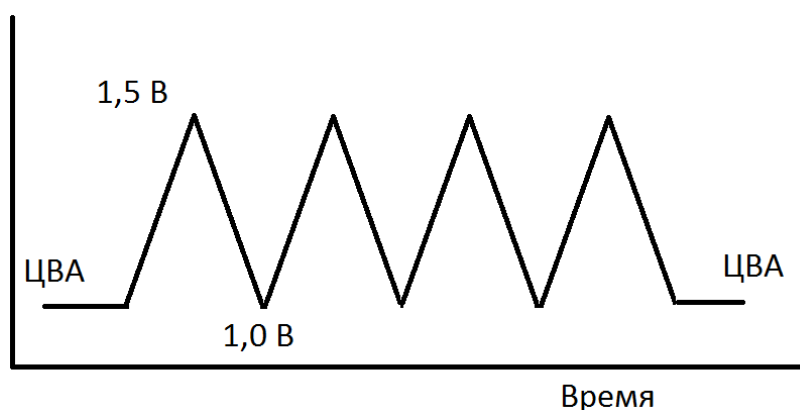


Рис. 12.Изменения потенциала при реализации протокола «старт-стоп».

2.3.2. Электрохимические исследования активности катализаторов Pt/УН

Электрохимически активную площадь поверхности платины S_{Pt} определяли согласно уравнению (26) из заряда Q_H , найденного путем интегрирования катодных и анодных областей кривых ЦВА в диапазоне потенциалов 0,05-0,4 В отн. ОВЭ, соответствующих обратимой адсорбции /десорбции протонов с поправкой на ток зарядки двойного слоя.

$$S_{Pt} = \frac{Q_H}{\overline{Q_H}}, \quad (26)$$

где $\overline{Q_H}$ - удельный заряд образования (десорбция) монослоя водорода на платине (27):

$$\overline{Q_H} = 210 \text{ мкК/см}^2 \quad (27)$$

Конечное значение S_{Pt} было получено путем усреднения значений, полученных в анодных и катодных ветвях ЦВА.

Активность катализаторов Pt/C в реакции электровосстановления кислорода (РЭВК) изучали методом вращающегося дискового электрода. Перед записью вольтамперограммы РЭВК кислород пропускали через раствор в течение 20 мин. Между измерением вольтамперограмм при разных скоростях вращения электрода электролит дополнительно продували кислородом в течение минимум 2 мин. Кривые РЭВК записывали в

диапазоне от 1,10 до 0,35 В отн. ОВЭ в отсутствие потока кислорода через раствор электролита.

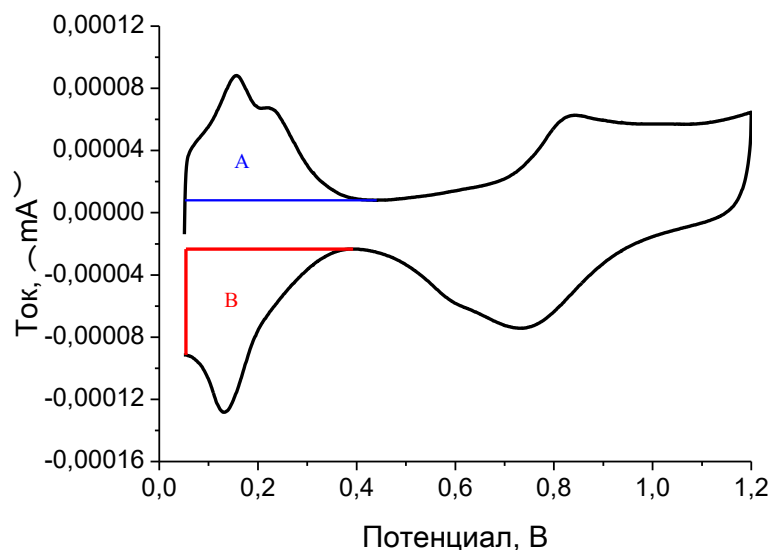


Рис. 13. Иллюстрация определения ЭХАП по анодной (А) и катодной (В) областям кривой ЦВА. Катализатор 50% Pt/ KetjenBlack DJ 600.

Кинетический ток рассчитывали при 0,9 В согласно уравнению:

$$I_k = \frac{I_D I}{I_D - I} \quad (28)$$

где I_D - диффузионный ток при 0,4 В, I - ток, измеренный при 0,9 В, а I_k - кинетический ток.

2.3.3. Электрохимические исследования стабильности катализаторов Pt/УН

Исследование стабильности Pt/С катализаторов проводили по той же методике, что и стабильность носителей – по протоколу «старт-стоп» (см. раздел 2.3.1.). Скорость деградации катализаторов определяли по скорости изменения ЭХАП в ходе циклирования потенциала.

2.4. Синтез Pt/С катализаторов

2.4.1. Синтез 40%Pt/УН

Катализаторы 40%Pt/УН готовили по следующей методике. При интенсивном размешивании к раствору H_2PtCl_6 добавляли сухой порошок УН

при 20°C и перемешивали на воздухе 15 мин. УН предварительно размалывали до требуемой зернистости. Воздух вытесняли азотом, обеспечив его непрерывный поток над суспензией. Реактор нагревали до 80°C и дозировали в течение 15 мин раствор NaOOSH + Na₂CO₃ (1:2,75 моль/моль) при соотношении NaOOSH/H₂PtCl₆ = 1:1 моль/моль. После чего суспензию оставляли стареть (до 1 часа), пока не устанавливался pH~6. По окончании осаждения оксидов платины на УН при 80 °C добавляли избыток раствора NaOOSH + Na₂CO₃ (примерно 1/3 от объёма всего количества раствора, использованного для осаждения) с целью частичного восстановления нанесённых соединений. Через 0,5 ч суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали и промывали водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻. Образец сушили вакуумированием при комнатной температуре. Окончательное восстановление образца осуществляли в токе H₂ при 200°C.

2.4.2. Синтез 50%Pt/УН

Катализаторы 50%Pt/C готовили гидролитическим осаждением оксидов платины на поверхность углеродного носителя при действии раствора Na₂CO₃ на H₂PtCl₆ в присутствии носителя при температуре 80°C с последующим восстановлением нанесенных оксидных предшественников водородом при 150°C. Носители на основе Сибунита предварительно размалывали в шаровой мельнице, а затем готовили суспензию в воде ультразвуковым диспергированием. Нанесение платины по описанной выше методике осуществляли либо одностадийным, либо двухстадийным (30+20 %) способом.

2.5. Физико-химические методы исследования

2.5.1. Низкотемпературная адсорбция азота

Анализ пористой структуры УН проводили путем измерения изотерм адсорбции/десорбции азота при 77 К с использованием анализатора удельной поверхности ASAP 2400 (Micrometrics).

2.5.2. Электронная микроскопия высокого разрешения

Использовали прибор JEM-2010, ускоряющее напряжение 200 кВ (разрешение по решетке $1.4 \text{ \AA}$). Образцы наносили на коллодиевую плёнку, которую затем фиксировали на медной сетке держателя образцов. Микрозондирование с целью определения локального химического состава образца (минимальная площадь сканирования – $1 \text{ нм} \times 1 \text{ нм}$) проводили посредством Energy-Dispersive X-ray (EDX) Phoenix спектрометра, оснащенного Si (Li) детектором с разрешением не хуже 130 эВ.

2.5.3. Хемосорбция CO

Дисперсность частиц платины в катализаторах Pt/C определяли методом хемосорбции CO из газовой фазы. Кажущуюся дисперсность платины (D_{Pt}), определяемую как отношение числа поверхностных атомов Pt, способных хемосорбировать CO, к общему числу атомов металла в образце, вычисляли по количеству адсорбированного CO, исходя из допущения, что один поверхностный атом Pt связывает одну молекулу CO. При пересчете кажущейся дисперсности металла на кажущийся среднеповерхностный диаметр его частиц $d_s(\text{CO})$ пользовались формулой (29):

$$d_s(\text{CO}) = 1,08/D_{Pt} \quad (29)$$

2.5.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Анализ проводили с использованием фотоэлектронного спектрометра KRATOS ES 300. Перед загрузкой в спектрометр, образцы размалывали в агатовой ступке и наносили на проводящий углеродный скотч. После достижения уровня вакуума $1 \cdot 10^{-8}$ торр, производили регистрацию фотоэлектронных спектров. Для оценки качественного состава поверхности и определения наличия примесей, записывали обзорный спектр в диапазоне 0 – 1150 эВ с шагом по энергии 1 эВ, с энергией пропускания анализатора 50 эВ. Количественный состав поверхности и зарядовые состояния элементов определяли путем получения прецизионных спектров отдельных фотоэлектронных линий с шагом 0.1 эВ, с энергией пропускания анализатора

25 эВ. Калибровку анализатора спектрометра производили по Au4f и Cu2p линиям металлических золота и меди, с соответствующими положениями 84,0 и 932,7 эВ. Т.к. материалы являются проводящими, подзарядка поверхности отсутствовала и калибровку спектров не производили. В качестве первичного излучения использовали K α -линию магния ($h\nu = 1253,6$ эВ).

Глава 3. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Рt/C НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Модификация поверхности носителей пироуглеродом

В качестве прекурсоров для углерод-углеродных композитных материалов были выбраны образцы импортных саж Ketjen black DJ-600 и Black Pearls 2000 ввиду большой удельной поверхности (1420 и 1400 м²/г, соответственно) и большого объема пор (3,0 и 2,6 см³/г, соответственно). Предшественниками пироуглерода являлись этилен (смесь 5 или 15 % об. этилена с аргоном) и чистый метан.

3.1.1. Модификация пироуглеродом из этилена

Модификацию пироуглеродом путем пиролиза этилена (образцы ЕКВ-Х) проводили с использованием коммерческой сажи Ketjen black DJ-600. Условия синтеза и результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота представлены в Таблице 1.

К сожалению, судить о степени зауглероживания по приросту массы оказалось невозможным, поскольку часть образца в опытах выносилась потоком газа. Поэтому основным показателем степени зауглероживания выбрали изменение значения удельного объема пор.

Таблица 1. Условия синтеза и пористая структура образцов углерод-углерод композитных материалов на основе сажи Ketjen black DJ-600.

№	Т, °С	Время, мин	Содержание этилена в смеси, % об.	Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г
ЕКВ-1	780	50	5	1,85	940
ЕКВ-4	650	50	15	2,5	1240
ЕКВ-7	780	50	15	1,7	560
ЕКВ-8	650	120	15	2,2	1010

Путем сравнения объема пор зауглероженных образцов и исходной сажи видно, что зауглероживание при более низкой температуре (650 °С по сравнению с 780 °С) происходит медленнее, чем при более высокой, а увеличение содержания этилена в смеси ускоряет процесс модификации.

Отложение пироуглерода происходит на всей поверхности сажи, особенно в порах размером 4-5 нм, что проявляется в уменьшении соответствующего объема пор на кривой распределения пор по размерам во всем диапазоне размеров пор (Рис. 14).

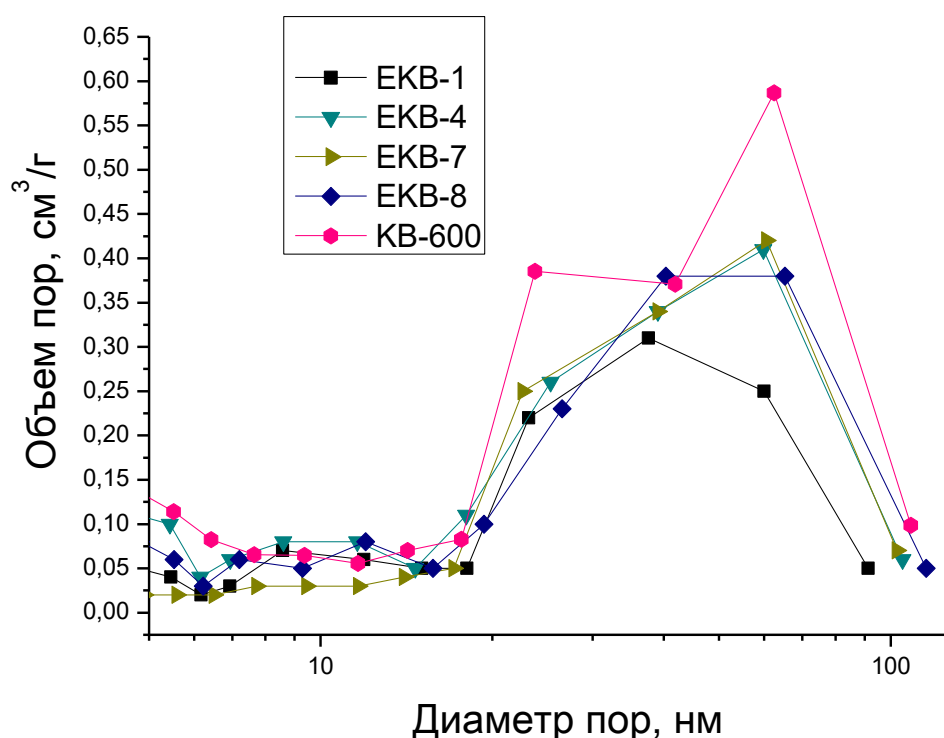


Рис. 14. Распределение пор по размеру образцов углерод-углерод композитных материалов на основе сажи Ketjen black DJ-600 (KB-600).

Примечательно, что на микрофотографиях просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) особых различий между модифицированной и немодифицированной сажими не видно (Рис. 15).

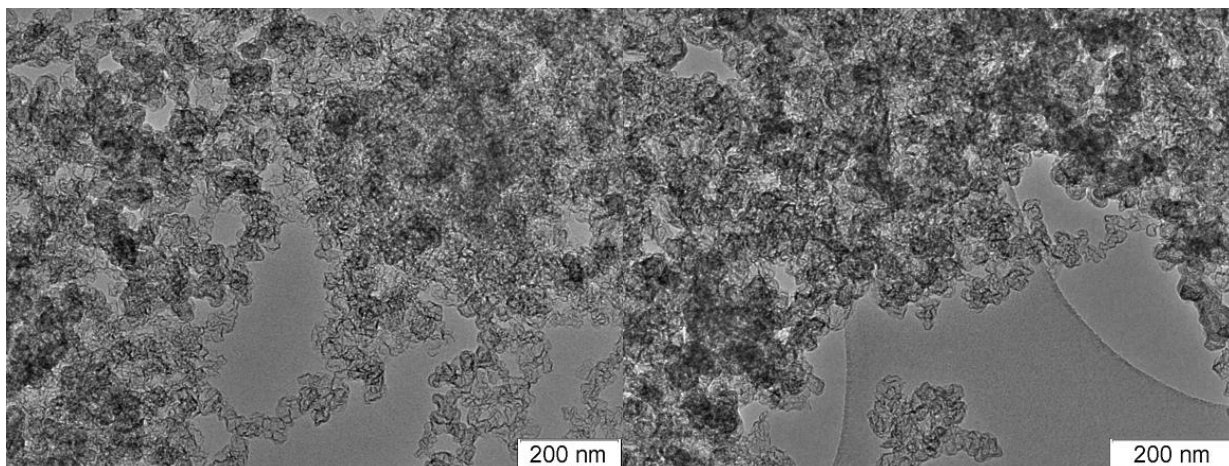


Рис. 15. Результаты ПЭМ для исходной KetjenBlack DJ-600 (слева) и образца ЕКВ-1 (справа).

Количественное содержание элементов в зоне анализа РФЭС ($\sim 20\text{-}50\text{\AA}$) для исходной сажи (КВ) и модифицированного образца ЕКВ-1 приведено в таблице 2.

Таблица 2. Поверхностный состав образцов КВ и ЕКВ-1.

Образец	Содержание С, ат. %	Содержание О, ат. %
ЕКВ-1	97.2	2.8
КВ	98.5	1.5

Видно, что после модификации поверхность УН становится более окисленной. Это может быть связано с тем, что в аргоне, который использовался в качестве инертного газа при нагревании и охлаждении реактора в ходе синтеза, имеются незначительные примеси кислорода, который мог хемосорбироваться на поверхности углерода.

По данным РФЭС, оба образца представляют собой графитированный углерод, причем модифицированный образец имеет несколько более упорядоченную структуру, что, очевидно, связано с покрытием пироуглеродом.

3.1.2. Модификация пироуглеродом из метана

3.1.2.1. Сажа KetjenBlack DJ-600

Условия синтеза и результаты исследования образцов зауглероженной сажи Ketjen black DJ-600 (KBX, где X – время модификации в минутах) методом низкотемпературной адсорбции азота представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Условия модификации сажи Ketjen black DJ-600 (KB) метаном, результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции.

Образец	Время, мин	Привес, %	Удельная поверхность, S , м ² /г	Объем пор, V , см ³ /г
KB	0	0	1250	3
KB5	5	15	950	2,6
KB15	15	38	620	2
KB40	40	91	185	0,95
KB65	65	153	145	1,04

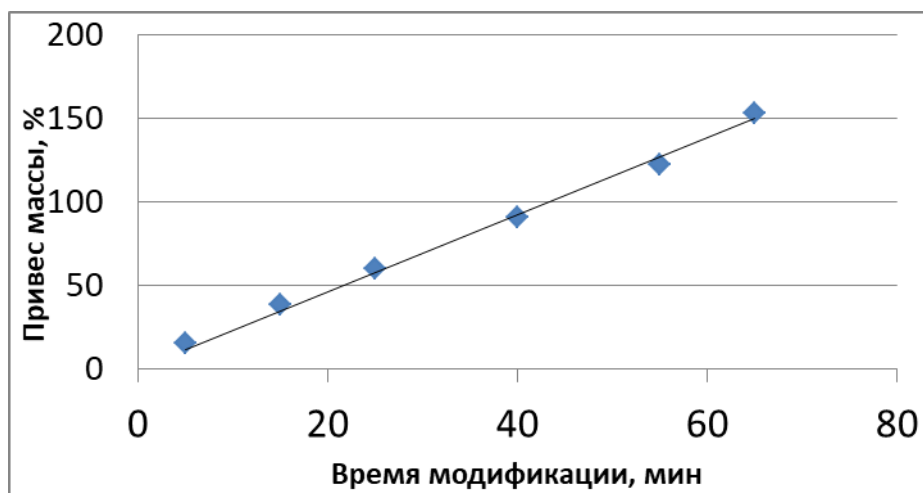


Рис. 16. Зависимость прироста массы от времени модификации пироуглеродом.

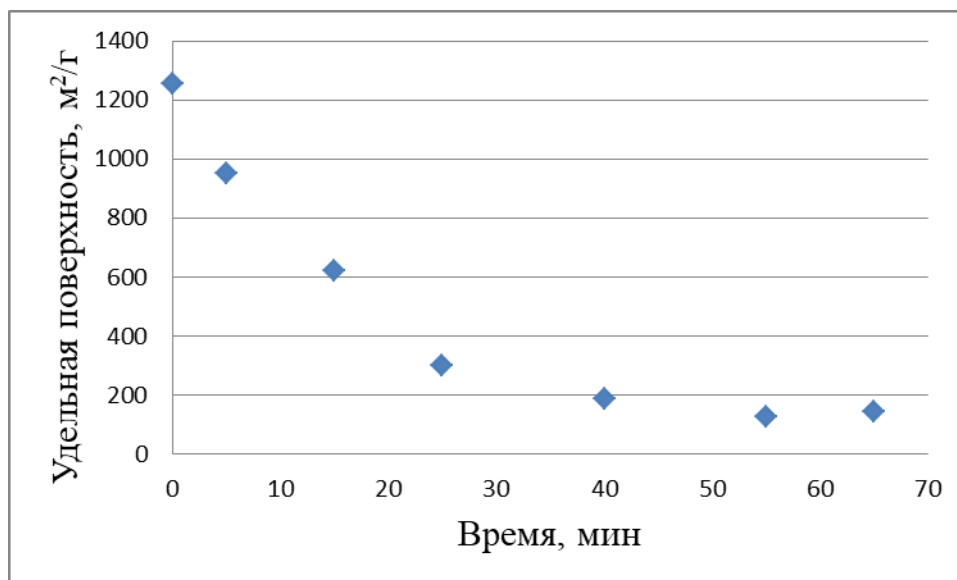


Рис. 17. Зависимость удельной поверхности образцов КВ, модифицированных пироуглеродом из метана, от времени модификации при температуре 900°С.

С увеличением времени модификации сажи Ketjen black DJ-600 метаном привес массы линейно увеличивается (Рис. 16), в то время как значения удельной поверхности (Рис. 17) и объема пор (табл. 3) монотонно уменьшаются. Примечательно, что во всех зауглероженных образцах, как и в случае модификации этиленом, отсутствуют микропоры и присутствует значительное количество макропор, о чём свидетельствует общий вид изотерм адсорбции азота при 77 К (Рис. 18).

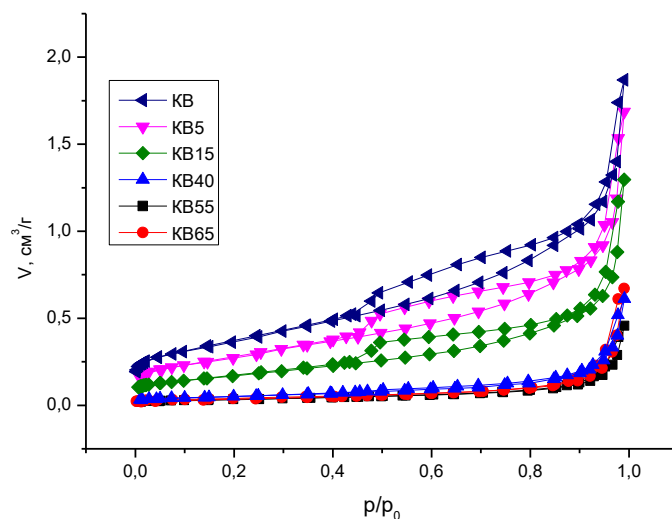


Рис. 18. Изотермы адсорбции азота ($T = 77\text{ K}$) для образцов KB, модифицированных пироуглеродом из метана.

Как следует из диаграммы распределения пор по размерам (Рис. 19), пироуглерод отлагается равномерно по всей поверхности носителя (как и в случае с модификацией пироуглеродом из этилена).

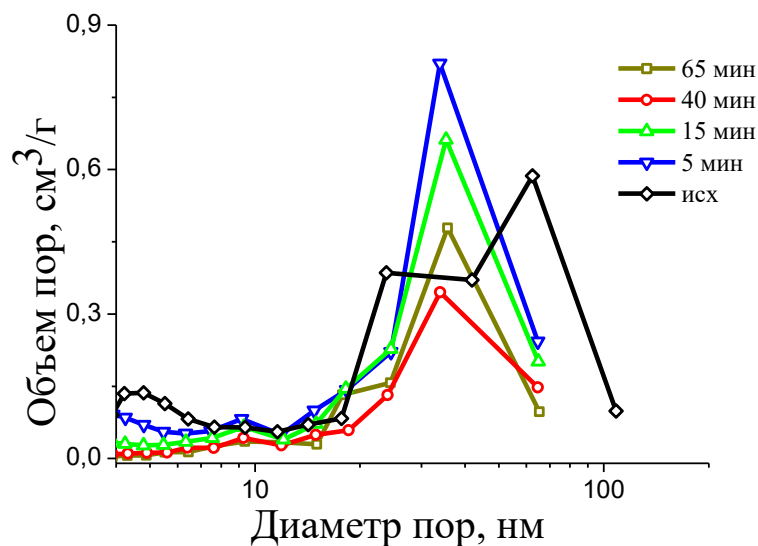


Рис. 19. Зависимость распределения пор по размерам образцов KB, модифицированных пироуглеродом из метана, от времени модификации.

В таблице 4 приведены обобщенные результаты РФЭС анализа исходной сажи KB и модифицированных пироуглеродом образцов.

Таблица 4. Состав поверхности модифицированных пироуглеродом из метана образцов сажи KB по данным РФЭС.

Образец	Содержание С, ат. %	Содержание О, ат. %	Доля sp^3 -гибридного С, %
KB	97,6	2,4	5
KB5	96,9	3,1	~0
KB15	96,5	3,5	~0
KB40	96,8	3,2	0
KB65	98,5	1,5	0

Видно, что с увеличением времени модификации количество поверхностного кислорода практически не меняется. Исключение составляет образец KB65, поверхность которого, как будет показано в дальнейшем, наименее дефектная, т.е. содержит наименьшее количество sp^3 -гибридного углерода.

Форма и положение линии C1s во всех случаях соответствует sp^2 -гибридному углероду (Рис. 20). Однако, разностные спектры свидетельствуют о том, что образец KB40 является более чистым sp^2 -гибридным углеродом (дополнительная электронная плотность при 284,3 эВ), что говорит о том, что он обладает более упорядоченной структурой графитовых слоев.

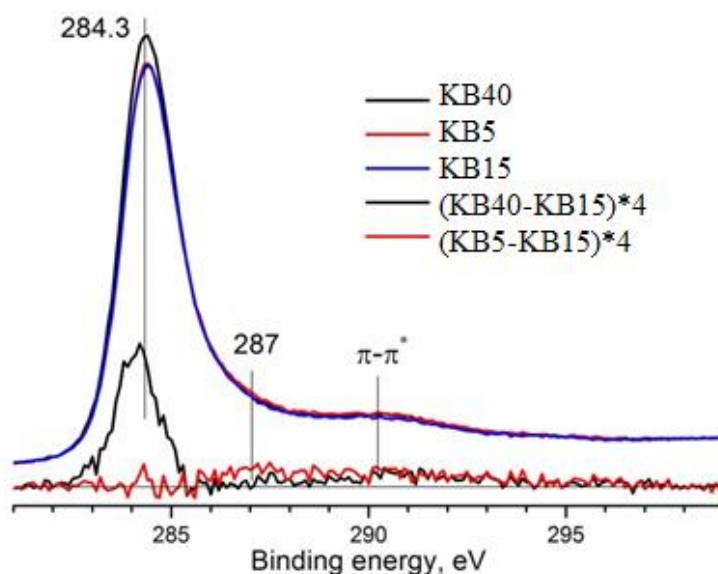


Рис. 20. РФЭ-спектры C1s для образцов KB40, KB5, KB15, нормированные по интенсивности фона неупругого рассеяния электронов и разностные спектры умноженные на 4. В качестве вычитаемого использован спектр образца KB15.

В терминах степени графитизации разницы между образцами KB5, KB15, как видно, практически нет. Однако можно сказать, что в образце KB5 присутствует несколько большее количество окисленных функциональных групп по сравнению с образцом KB15, что видно по незначительной дополнительной электронной плотности в области 287 эВ в соответствующем разностном спектре.

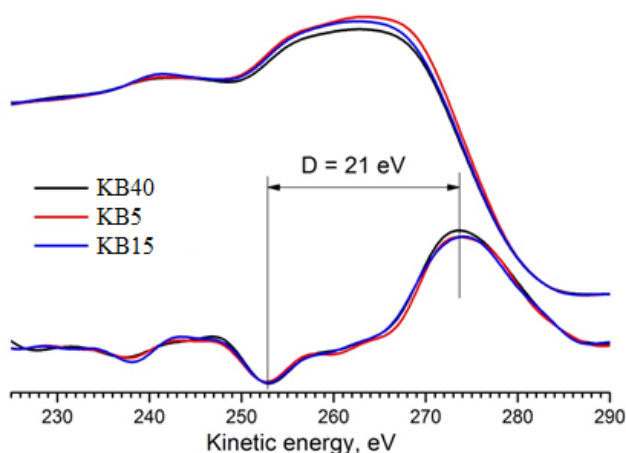


Рис. 21. РФЭ-спектры SKVV Оже-серии углерода и их первые производные, взятые с обратным знаком, полученные для образцов KB40, KB5, KB15.

sp^2 -гибридное состояние углерода подтверждается спектрами СКVV Оже-серии углерода, приведенными на Рис. 21 для некоторых образцов. Таким образом, разница в форме линии C1s в случае образца KB40 (Рис. 20) скорее всего, объясняется его более упорядоченной структурой, нежели отличной от остальных образцов долей sp^2 -гибридного углерода.

Концентрация кислорода и его зарядовое состояние во всех случаях практически одинаково и представлено двумя основными формами: 532 эВ (оксо-группы, спиртовые группы) и 533,3 эВ (кетонные, карбоксильные группы) (Рис. 22).

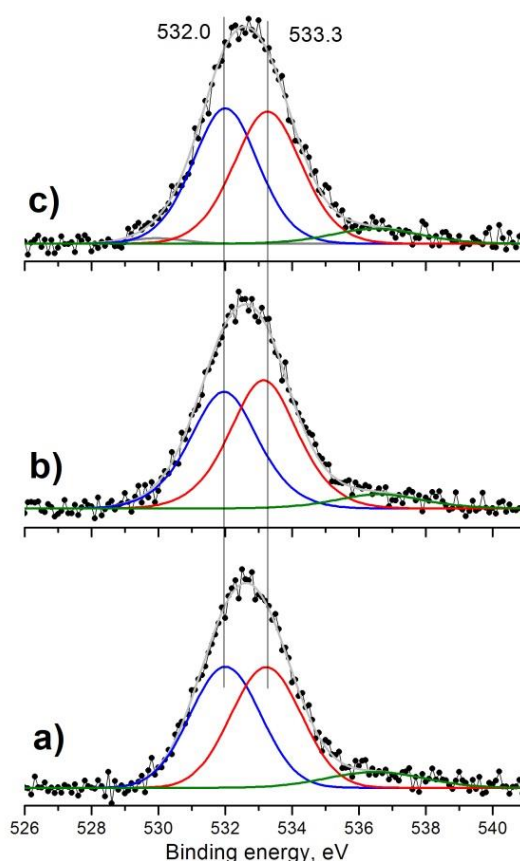


Рис. 22. РФЭ-спектр O1s с вычтенным фоном неупругого рассеяния электронов по модели Shirley и разложением на индивидуальные компоненты, описываемые распределением pseudo-Voigt, полученные для образцов KB40, KB5 и KB15 (сверху вниз).

Таким образом, с увеличением продолжительности экспериментов поверхность углеродных материалов становится все более графитированной,

т.е. по своим характеристикам более приближенной к графиту, что выражается в увеличении содержания sp^2 -гибридного углерода и уменьшении содержания «дефектного» sp^3 -гибридного углерода. Схожие результаты получены при изучении образцов методом ПЭМ (Рис. 23). Видно, что после 65 минут модификации пироуглеродом толщина стенок глобул углеродного материала увеличивается, а поверхность носителя становится менее шероховатой и по структуре приближенной к графиту.

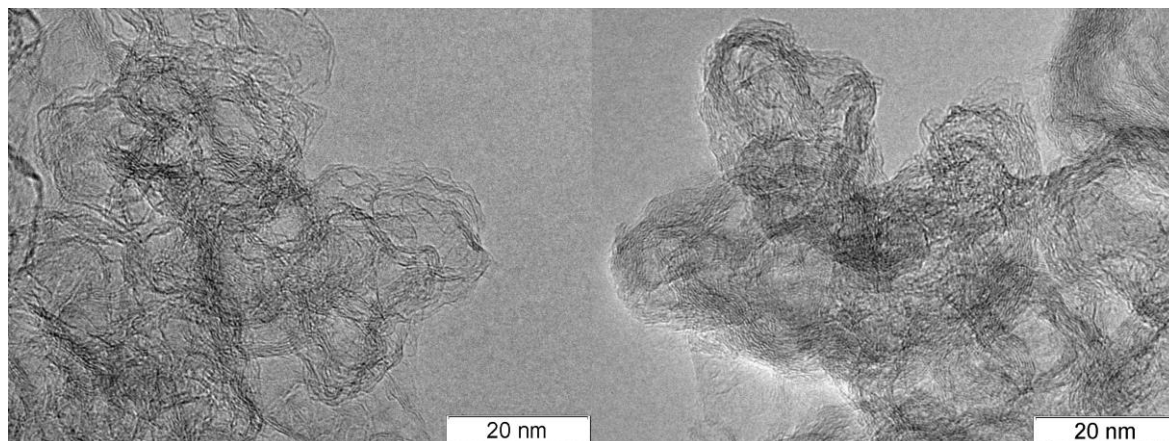


Рис. 23. Результаты ПЭМ для исходной Ketjen black DJ-600 (слева) и образца KB65 (справа).

3.1.2.2. Сажа Black Pearls 2000

Модификацию сажи Black Pearls 2000 (образцы BPX, где X – время модификации в минутах) проводили в тех же условиях, что и сажи Ketjen black DJ-600. Условия синтеза и результаты исследования образцов зауглероженной сажи Black Pearls 2000 методом низкотемпературной адсорбции азота представлены в Таблице 5. Видно, что в целом наблюдается та же самая зависимость значений объема пор и удельной поверхности от времени модификации, что и в случае с сажей Ketjen black DJ-600, за тем исключением, что при времени модификации равном 5 минутам наблюдается отрицательное приращение массы. Это может быть связано с тем, что за время модификации на поверхность сажи не успело осадиться сколько-нибудь значительное количество пироуглерода, но во время охлаждения сажа могла незначительно активироваться содержащимся в аргоне кислородом.

Таблица 5. Условия модификации сажи Black Pearls 2000 (BP) метаном, результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	время, мин	привес, %	Удельная поверхность, S, м ² /г	Объем пор, V, см ³ /г	Удельная поверхность микропор, м ² /г
BP	0	0	1400	2,6	680
BP5	5	0,95	1410	3	715
BP15	15	12,8	940	2,5	290

Как и в случае с сажей KB, отложение пироуглерода происходит равномерно по всей поверхности носителя (Рис. 24). Однако, в отличие от KB, сажа BP имеет значительное количество микропор (680 м²/г), и даже спустя 15 минут модификации пироуглеродом у образца BP15 около трети удельной поверхности представлено микропорами (290 из 940 м²/г).

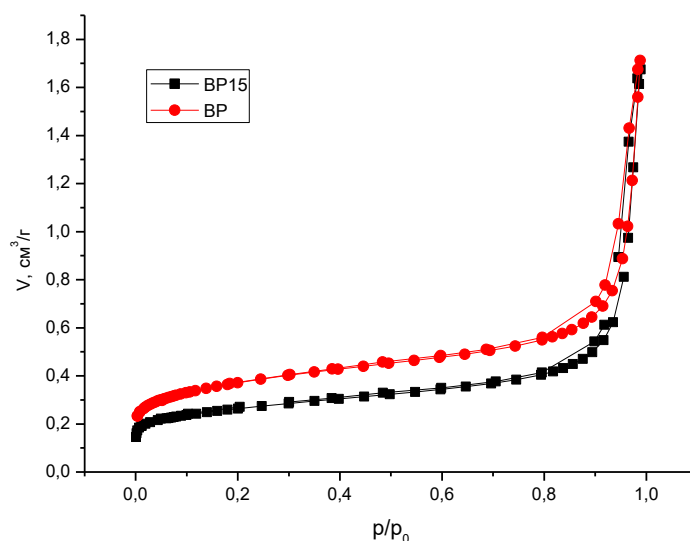


Рис. 24. Изотермы адсорбции азота ($T = 77 \text{ K}$) для исходной сажи BP и модифицированного пироуглеродом образца BP15.

3.2. Модификация носителей азотсодержащим пироуглеродом

Модификацию сажи Ketjen black DJ-600 азотом проводили насыщенным при комнатной температуре парами ацетонитрила или пиридина аргонном в вертикальном кварцевом реакторе.

На первом этапе был проведен холостой эксперимент (без образца сажи). Через склянку Дрекселя с жидким ацетонитрилом пропускали аргон с объемной скоростью $0,7 \text{ см}^3/\text{с}$ и, спустя определенные промежутки времени измеряли убыль (по массе) ацетонитрила. Результаты измерений представлены на Рис. 25. Поскольку получена линейная зависимость убыли массы от времени, то можно утверждать, что аргон на протяжении всей длительности эксперимента насыщался парами ацетонитрила равномерно.

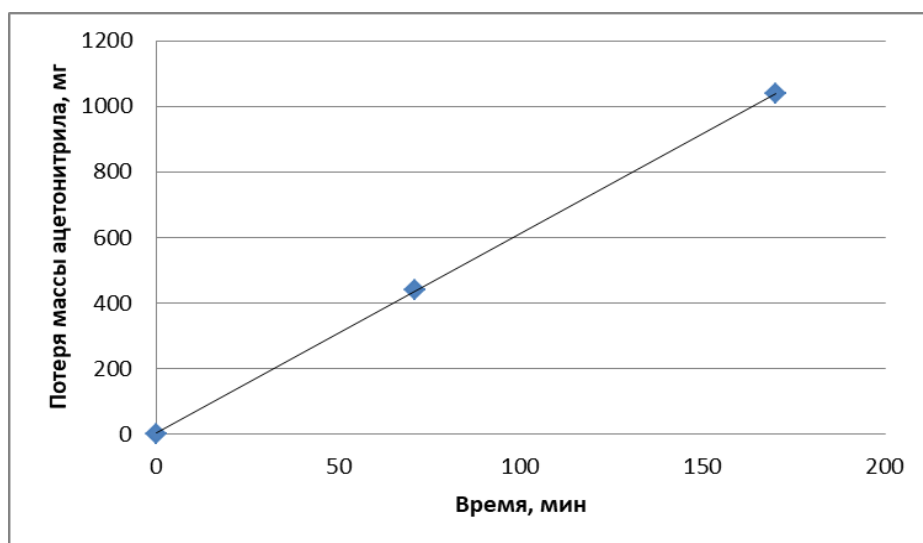


Рис. 25. Зависимость убыли массы ацетонитрила от времени пропускания через него аргона. Также представлена линейная аппроксимация полученной экспериментальной зависимости.

Условия модификации сажи Ketjen black DJ-600 ацетонитрилом, а также результаты исследования полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Условия модификации сажи Ketjen black DJ-600 ацетонитрилом и результаты исследования полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

№	T, °C	Время, мин	Скорость, см ³ /с	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
CH3CNN ₁	890	30	0,80	1,73	860
CH3CNN ₂	890	60	0,80	1,67	550
CH3CNN ₃	890	60	0,3	2,12	900
CH3CNN ₄	780	120	0,3	1,39	500
CH3CNN ₅	780	120	0,3	1,59	820

Из Таблицы 6 следует, что с увеличением объема пропущенной газовой смеси (определяемой как произведение скорости потока на время эксперимента) значения удельной поверхности и объема пор падают вне зависимости от температуры модификации, в то время как по результатам элементного анализа (Рис. 26) видно, что содержание азота растет с увеличением объема пропущенной газовой смеси.

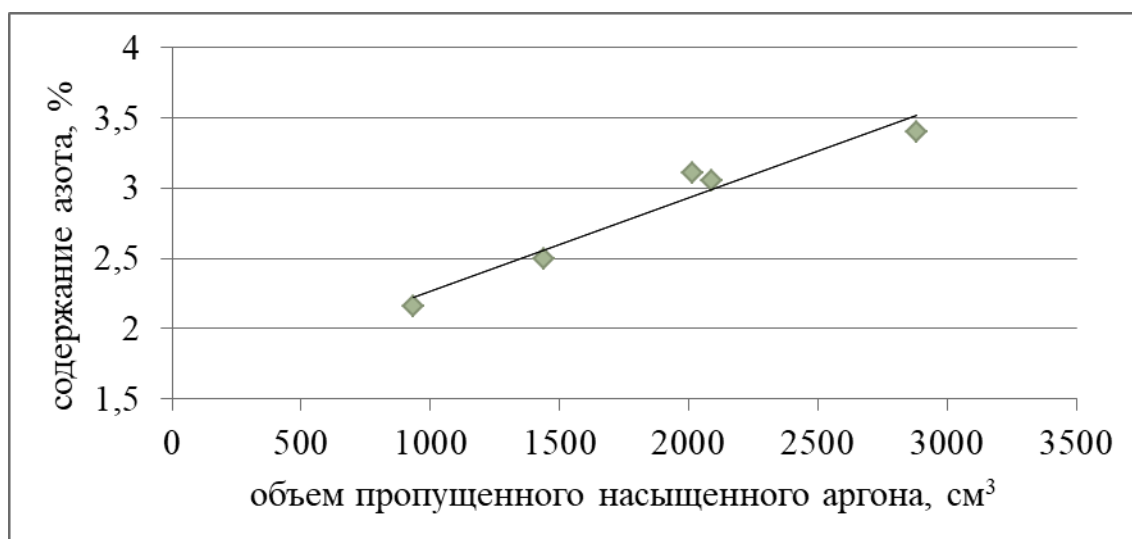


Рис. 26. Зависимость содержания азота (масс. %) в образцах саж Ketjen black DJ-600, допированных азотом, от объема пропущенного насыщенного ацетонитрилом аргона (см³).

Условия модификации сажи Ketjen black DJ-600 пиридином, а также результаты исследования полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота представлены в Таблице 7. Скорость потока газовой смеси во всех случаях составляла 0,4 см³/с.

Таблица 7. Условия модификации сажи Ketjen black DJ-600 парами пиридина и результаты исследования полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота

№	T, °C	Время, мин	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
GV-Py-1	830	60	2,55	1148
GV-Py-2	830	120	1,5	626,2
GV-Py-3	890	60	1,98	1001
GV-Py-4	830	60	1,49	927

Как и в случае с ацетонитрилом, с увеличением объема пропущенной газовой смеси значения удельной поверхности и объема пор монотонно уменьшаются (табл. 7), в то время как поверхностное содержание азота по результатам РФЭС анализа возрастает (Рис. 27), что говорит об отложении на поверхности носителя Ketjen black DJ-600 азотсодержащего пироуглерода.

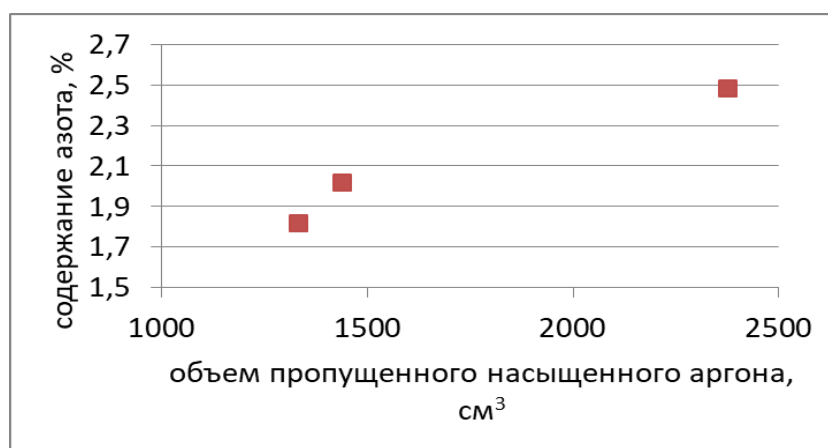


Рис. 27. Зависимость содержания азота (масс. %) в образцах саж Ketjen black DJ-600, допированных азотом, от объема пропущенного насыщенного пиридином аргона (мл).

Из диаграммы распределения пор по размерам (Рис. 28) видно, что азотсодержащий пироуглерод, как и чистый пироуглерод, отлагается равномерно по всей поверхности носителя как в случае модификации ацетонитрилом, так и пиридином.

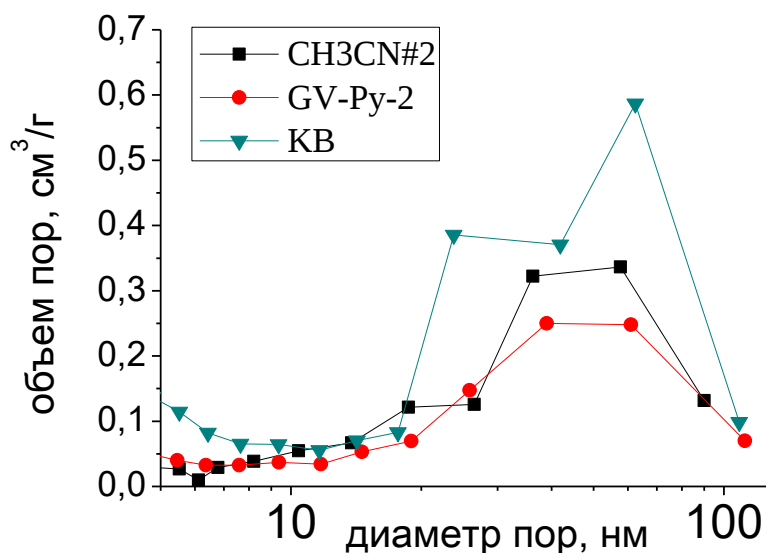


Рис. 28. Диаграмма распределения пор по размерам для образцов CH3CN№2 и GV-Py-2.

Таблица 8. Состав поверхности модифицированных азотсодержащим пироуглеродом образцов сажи KB по данным РФЭС.

Образец	Содержание С, ат. %	Содержание О, ат. %	Содержание N, ат. %
CH3CN№2	94	3.6	2.6
GV-Py-2	95	3.0	2.1

Анализ спектров C1s свидетельствует о том, что образцы сажи KB, модифицированные азотсодержащим пироуглеродом (CH3CN№2 и GV-Py-2) в основном представлены sp^2 -гибридным углеродом (Рис. 29), хотя и содержат немного sp^3 -гибридного углерода. В случае образца CH3CN№2 доля sp^3 -гибридного углерода выше, чем у образца GV-Py-2 (21% и 13 %, соответственно). Доля компонент, отвечающих спиртовым оксо-группам (286,7 – 286,8 эВ) и кетонным, карбоксильным группам (288,3 – 288,5 эВ)

составляет около 7% в обоих случаях. Это хорошо согласуется с результатами спектроскопии SKVV Оже-серии углерода, приведенными на Рис. 30.

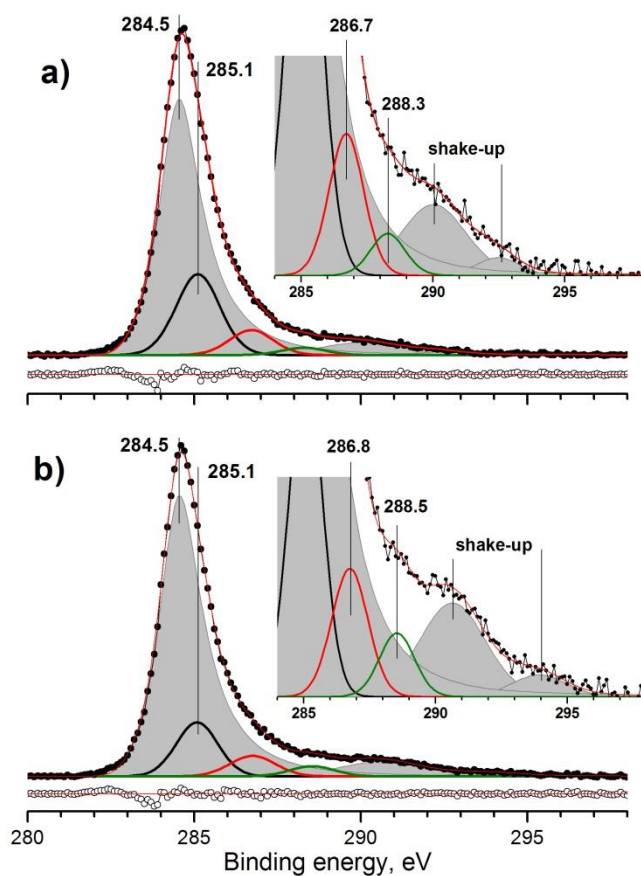


Рис. 29. РФЭ-спектры C1s с вычтенным фоном неупругого рассеяния электронов по модели Shirley и разложением на индивидуальные компоненты, описываемые распределением Doniach-Sunjić для sp^2 -гибридного углерода и pseudo-Voigt для остальных компонент, полученные для образца CH3CN№2 (a) и GV-Py-2 (b).

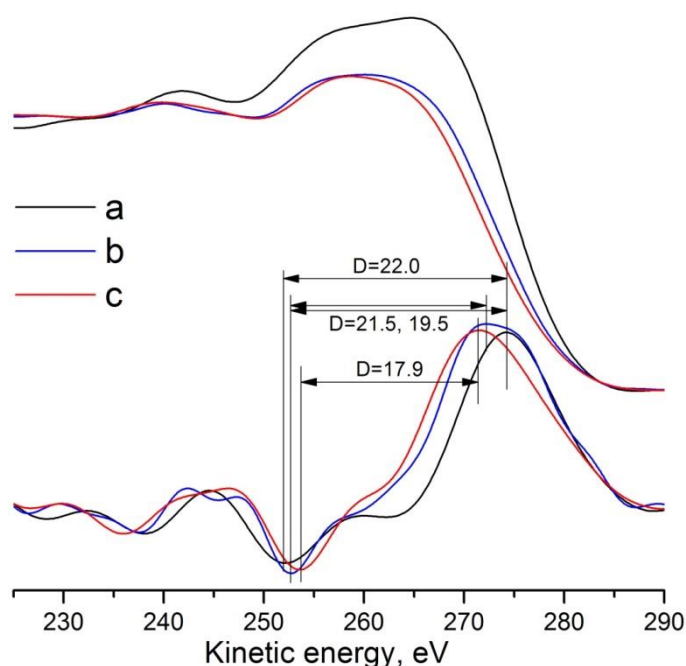


Рис. 30. РФЭ-спектры СКVV Оже-серии углерода и их первые производные, взятые с обратным знаком, полученные для образца сравнения KB (a), и для образцов CH3CNN2 (b) и GV-Py-2 (c).

Анализ данных спектров позволяет извлечь информацию о соотношении форм sp^2/sp^3 гибридного углерода по величине расщепления между экстремумами первой производной данных спектров. В случае образца KB доля sp^2 -углерода близка к 100%. У образца CH3CNN2 пик на производной не является узким и, вероятно, состоит из двух компонент. Компонента со значением D параметра 21,5 эВ соответствует, вероятно, сигналу от углерода в носителе, для которого доля sp^2 -состояния также близка к 100%. Вторая компонента данного пика со значением D параметра 19,5 эВ, вероятно, является сигналом от нанесенного на поверхность носителя пироуглерода, доля sp^2 -состояния в котором составляет 70-80%. В случае образца GV-Py-2 сигнала от углерода носителя практически не наблюдается (асимметрия пика со стороны больших кинетических энергий электронов незначительна, и обсуждаться не будет), и значение D параметра, составляющее 17,9 эВ соответствует доле sp^2 -гибридного углерода около 60%.

Состояние кислорода на поверхности образца СНЗСNN№2 представлено несколькими формами (Рис. 31). Компонента при 532,1 эВ отвечает кетонным (карбонильным) кислородным группам, компонента при 533,5 эВ соответствует кислороду в составе спиртовых, карбоксильных (С-ОН) групп и углероду в составе оксо- и простых эфирных групп (-О-), компоненты при 533,5 и выше могут быть отнесены к поверхностной хемосорбированной воде. В случае образца GV-Рy-2 интерпретация спектров идентична. Однако, стоит отметить разницу в спектрах. В случае образца СНЗСNN№2 компоненты, соответствующие поверхностным функциональным группам и воде разрешаются по энергии, что свидетельствует о большей однородности поверхности данного образца.

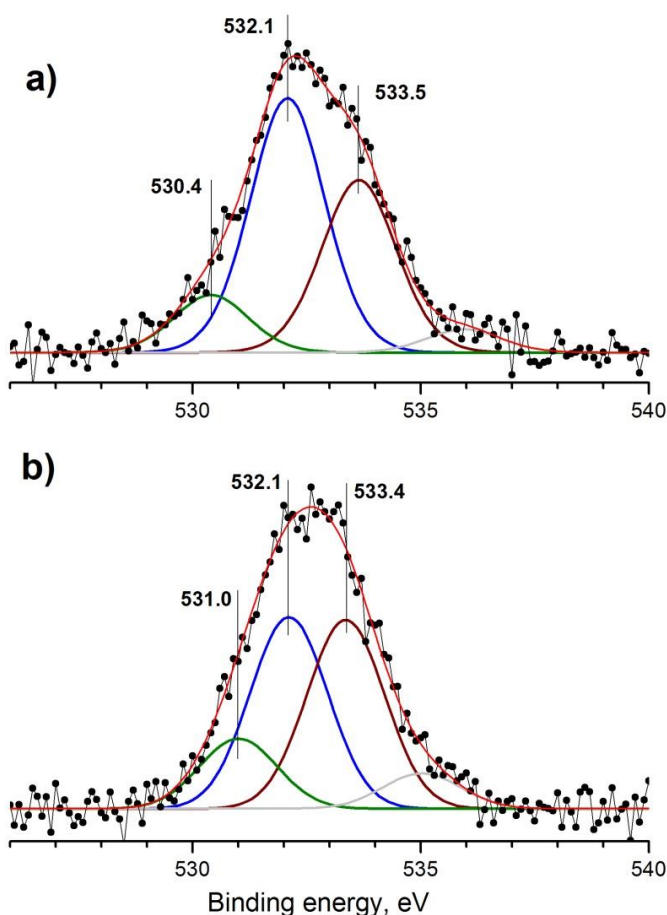


Рис. 31. РФЭ-спектр O1s с вычтенным фоном неупругого рассеяния электронов по модели Shirley и разложением на индивидуальные компоненты, описываемые распределением pseudo-Voigt, полученный для образцов СНЗСNN№2 (a) и GV-Рy-2 (b).

Состояние азота в обоих случаях сильно неоднородно (Рис. 32). Компонента при 398,5 эВ может быть отнесена как к нитрильным CN группам, так и к пиридиновому азоту, т.к. они характеризуются близкими значениями энергии связи.

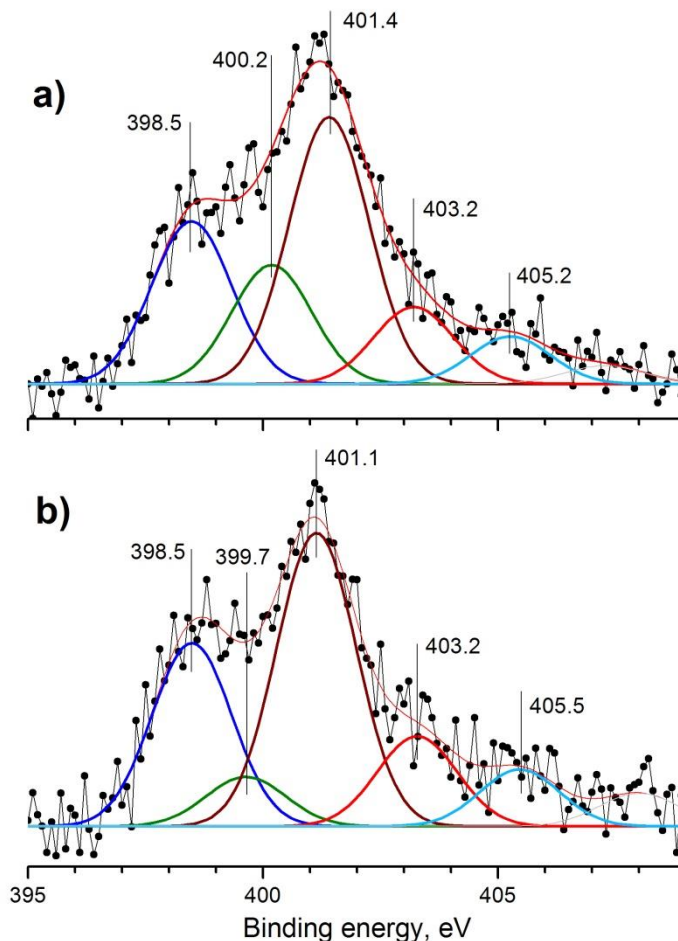


Рис. 32. РФЭ-спектр N1s с вычтенным фоном неупругого рассеяния электронов по модели Shirley и разложением на индивидуальные компоненты, описываемые распределением pseudo-Voigt, полученный для образцов CH₃CN№2 (a) и GV-Py-2 (b).

Компонента при 399,7-400,2 также соответствует азоту в составе CN групп и в составе пиррольных пятичленных колец. Пик при 401,4 – 401,1 эВ может быть интерпретирован, как графитоподобный азот, т.е., это атомы N^{δ+} ковалентно встроенные в структуру графитового листа вместо атомов углерода (Рис. 33). С другой стороны, такая энергия связи соответствует протонированным NH₄⁺ группам. Компоненты при 403,2 – 405,5 эВ уже

отвечает окисленному азоту в составе оксо-аза- и нитритных групп, однако, они имеют малую интенсивность для надежной интерпретации.

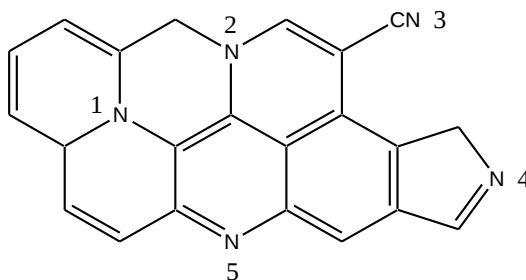


Рис. 33. Основные поверхностные формы азота полученных образцов УМ: графитированный азот (1 и 2); нитрильный (3); пиррольный (4); пиридиновый (5).

3.3. Модификация носителей кислородом

В таблице 9 представлены условия модификации сажи KetjenBlack DJ-600 кислородом воздуха, а также результаты исследования полученных образцов методами низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 9. Условия модификации сажи KetjenBlack DJ-600 кислородом воздуха, а также результаты исследования полученных образцов методами низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Время, мин	Параметры пористой структуры	
		$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г
KB 600-10	10	1610	4,2
KB 600-20	20	1280	3,1
KB 600-30	30	1070	2,1

KetjenBlack DJ-600 активировали в течение 10, 20 и 30 минут (образцы KB 600-10, KB 600-20, KB 600-30, соответственно). Из Рис. 34 видно, что с увеличением времени активации потеря массы линейно возрастает, что связано с выгоранием части углерода.

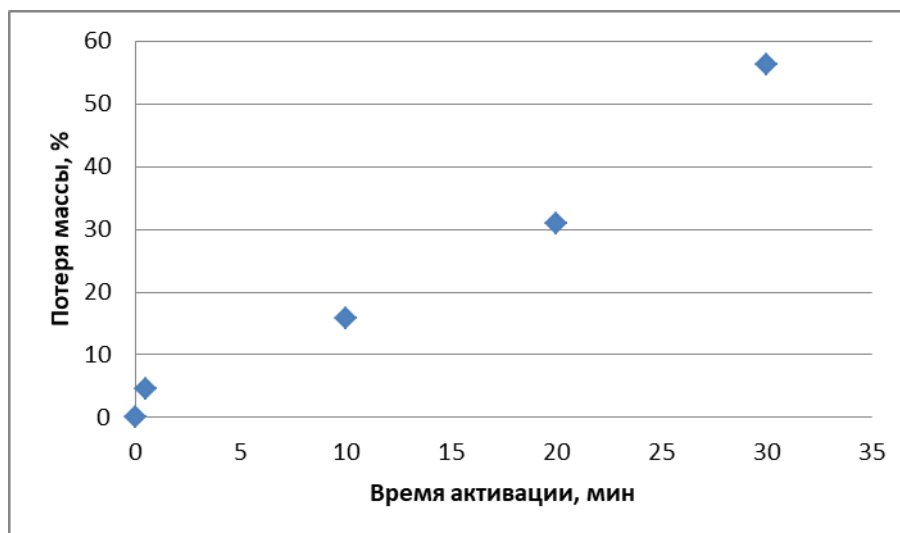


Рис. 34. Зависимость потери массы сажи КВ в ходе активации воздухом от времени модификации.

Что касается удельной поверхности и объема пор, то данные значения проходят через максимум (Рис. 35): на первом этапе происходит развитие поверхности, связанное с активацией, с последующей деградации носителя.

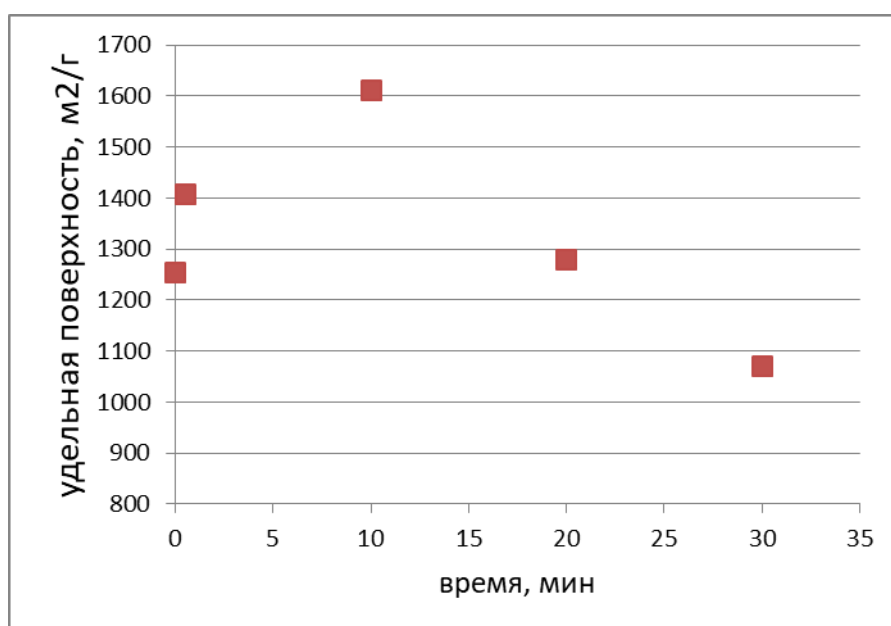


Рис. 35. Зависимость удельной поверхности активированных образцов сажи КВ от времени модификации.

В Таблице 10 представлены результаты исследования поверхности активированных образцов сажи KB методом РФЭС.

Таблица 10. Результаты исследования поверхности активированных образцов сажи KB методом РФЭС.

Образец	Результаты РФЭС				
	C, % ат.	O, % ат.	ROR,ROH	RCO, RCOOH	H ₂ O
KB	98,5	1,5			
KB 600-0,5	95	5			
KB 600-10	93	6,7	2,4	3,7	0,6
KB 600-20	91	8,5	3	4,6	1
KB 600-30	90	10	3,7	5,6	1,1

В ходе активации происходит монотонное увеличение концентрации поверхностного кислорода, вызванное окислением поверхностных дефектных сайтов, причем растет содержание всех видов поверхностных кислородных групп: спиртовых, карбонильных, карбоксильных, эфирных и т.д.

Термогравиметрический анализ указанных образцов не дал определенных результатов о количественном составе поверхности ввиду того, что изменение массы носителя, как и количество углекислого и угарного газов регистрировались на пределе чувствительности прибора и определялись на уровне шумов.

В ходе активации наблюдается примечательная закономерность: если рассчитать удельную «активную» поверхность, равную произведению удельной поверхности образцов по БЭТ и поверхностной концентрации кислорода по данным РФЭС, то полученная величина остается постоянной в ходе активации сажи (около 108 м²/г). Это позволяет сделать вывод о том, что на первом этапе происходит окисление и покрытие кислородом дефектных сайтов поверхности углеродного материала, а дальнейшее

окисление в газовой фазе происходит в квазистационарном режиме: скорость развития новых дефектных сайтов на поверхности равна скорости «выгорания» дефектов, сопровождающимся выделением оксидов углерода и, таким образом, уменьшением количества поверхностного кислорода. Двухступенчатый механизм окисления подтвердился в дальнейшем опытами с электрохимическим окислением (Глава 4.1).

Схожие результаты наблюдаются и при окислении кислородом воздуха носителя Сибунит 1562 (Таблица 11).

Таблица 11. Условия модификации углерод-углеродного композитного материала Сибунит 1562 кислородом воздуха, а также результаты исследования полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Время, мин	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$
Сиб10	10	512	0,77
Сиб20	20	624	0,90
Сиб30	30	724	1,16
Сиб45	45	649	1,10
Сиб60	60	603	1,04

Как и в случае с сажей КВ, потеря массы в ходе активации линейно растет (Рис.36), а значения удельной поверхности и объема пор проходят через максимум (Рис. 37, Таблица 11): сначала происходит развитие удельной поверхности и объема пор, затем их уменьшение.

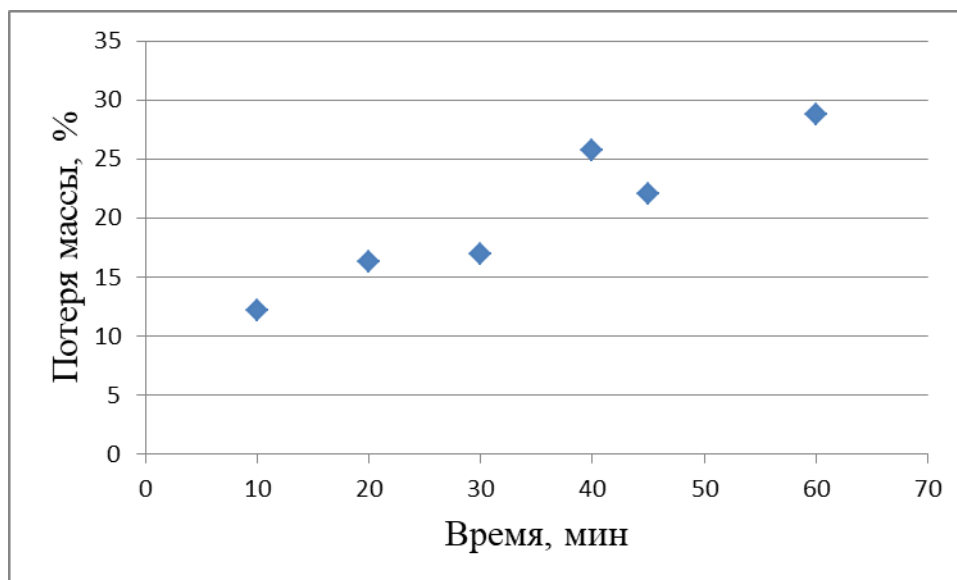


Рис. 36. Зависимость потери массы образцов Сибунита 1562 в ходе активации воздухом от времени модификации.

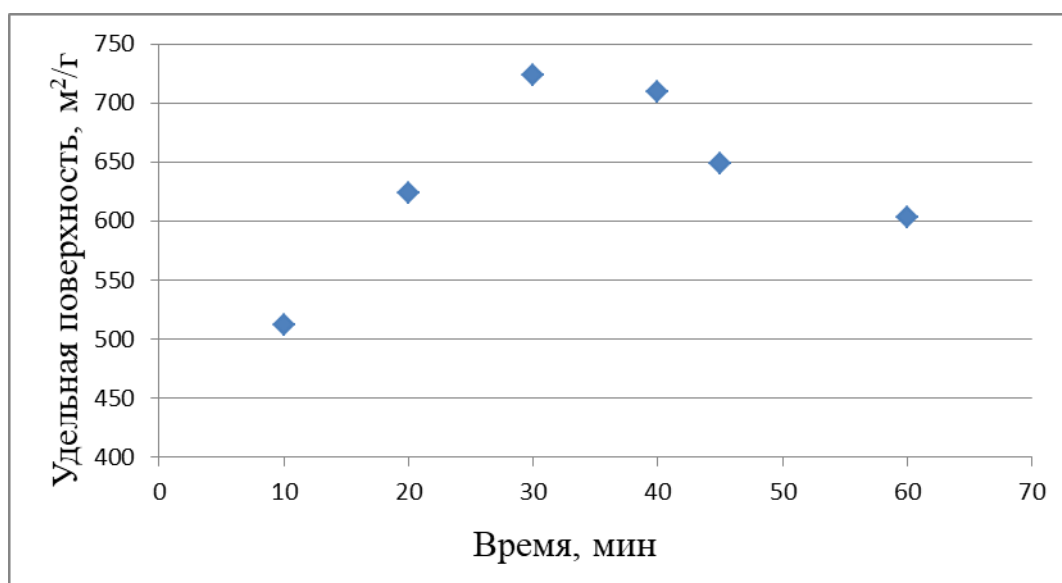


Рис. 37. Зависимость удельной поверхности активированных образцов углерод-углеродного композитного материала Сибунит 1562 от времени модификации.

Процесс выгорания углерода в ходе окисления носителя Сибунит 1562 хорошо виден на микрофотографиях ПЭМ образцов, активированных при

разных временах (Рис. 38). Видно, что с увеличением времени модификации происходит заметное истончение и разрыхление стенок глобул носителя.

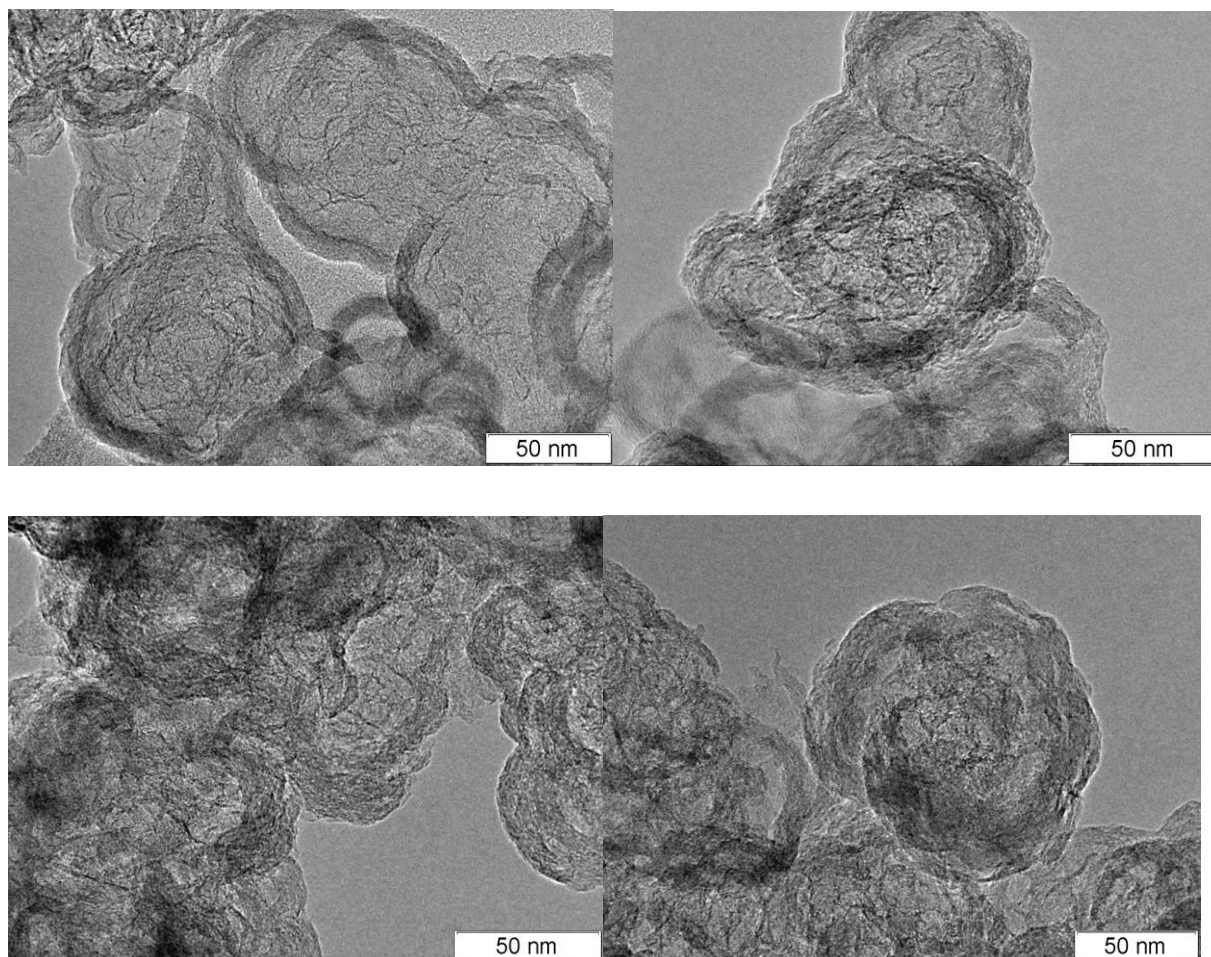


Рис. 38. Результаты ПЭМ для образцов Сибунита 1562, активированного в течение разного времени (слева направо, сверху вниз): исходный Сибунит 1562, Си630, Си645, Си660.

Поверхность исходного Сибунита 1562 в основном содержит кислород в составе двух форм (Рис. 39). Компонента при 531,2 эВ соответствует кислороду в составе поверхностных функциональных групп, тогда как компонента при 533,0 эВ соответствует адсорбированной воде. Высокая интенсивность данной компоненты свидетельствует об относительно высокой гидрофильности Сибунита, который связывает достаточно большое количество воды.

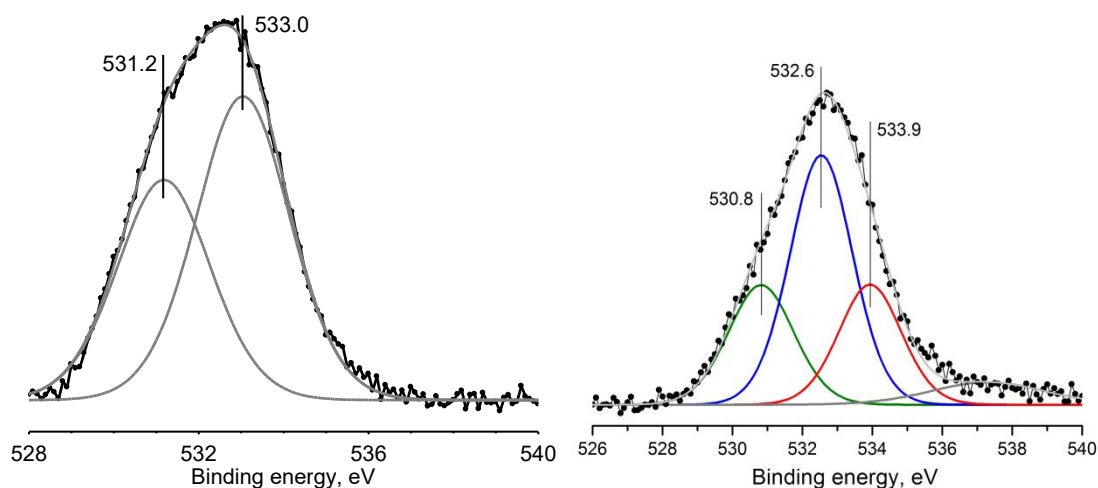


Рис. 39. Спектр O1s для образцов Сибунит (слева) и активированного Сиб45 (справа) с вычтенным фоном неупругого рассеяния электронов.

Состояние кислорода на поверхности образца Сиб45 также представлено несколькими формами (Рис. 39). Компонента при 532,6-532,4 эВ отвечает кетонным (карбонильным) кислородным группам, компонента при 533,7-533,8 эВ соответствует кислороду в составе спиртовых, карбоксильных (С-ОН) групп и углероду в составе оксо- и простых эфирных групп (-О-). Компонента при 530,8 эВ, теоретически, может отвечать гетероциклическому кислороду.

В целом, поверхность углерода в данных носителях хоть и содержит большое количество кислорода, все же достаточно графитизована, и, соответственно, количество дефектных sp^3 -гибридных сайтов на поверхности невелико.

3.4. 40%Pt/C катализаторы

На Рис. 40 представлены результаты исследования 40%Pt/C катализаторов методом ПЭМ.

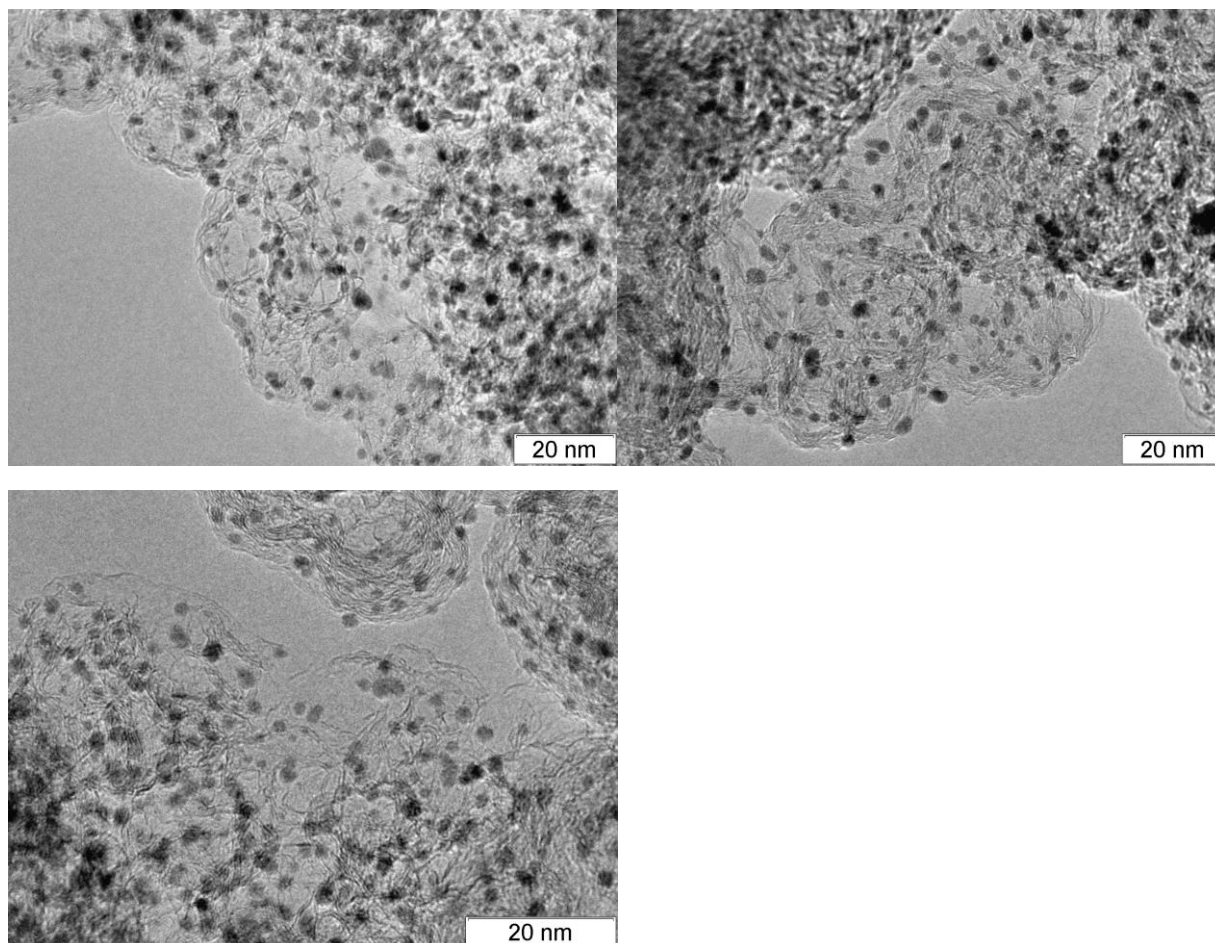


Рис. 40. Микрофотографии ПЭМ образцов катализаторов 40%Pt/KB, 40%Pt/KB15, 40%Pt/PNKB.

Все образцы катализаторов имеют узкое распределение наночастиц платины по размерам (~ 3 нм), а также равномерное распределение частиц платины по поверхности носителя. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования катализаторов методом импульсной адсорбции СО (Таблица 12).

Таблица 12. Средний размер наночастиц платины полученных катализаторов, по данным импульсной адсорбции СО.

Катализатор	Размер наночастиц платины, нм
40%Pt/KB	2,9
40%Pt/KB15	3,2
40%Pt/GV-Py-2	2,8

3.5. 50%Pt/C катализаторы

На Рис. 41 представлены результаты исследования 50%Pt/C катализаторов на основе углерод-углеродного композитного материала Сибунит 1562 и его активированного аналога Сиб45 методом ПЭМ.

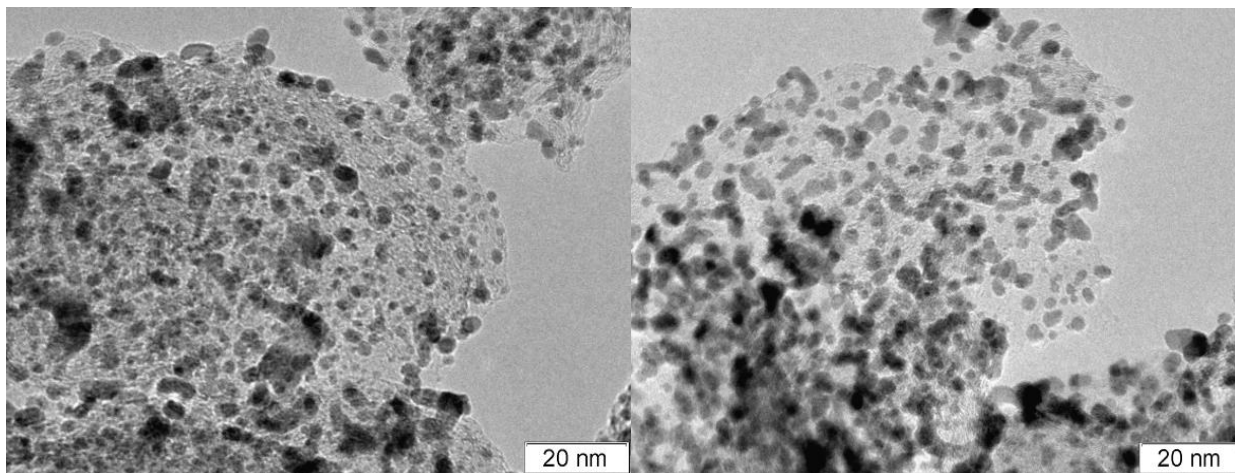


Рис. 41. Микрофотографии ПЭМ образцов катализаторов 50 % Pt/Сиб (слева) и 50 % Pt/Сиб45 (справа).

Все образцы катализаторов имеют относительно широкое распределение наночастиц платины по размерам с преобладанием частиц диаметром около 2 нм (Рис. 42), а также равномерное распределение частиц платины по поверхности носителя. Полученные данные согласуются с результатами исследования катализаторов методом импульсной адсорбции СО (Таблица 13).

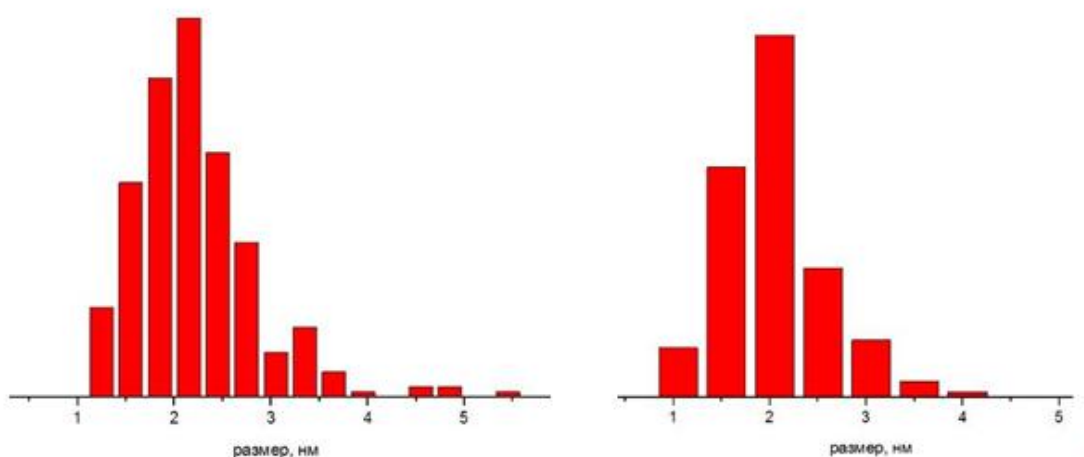


Рис. 42. Распределение частиц платины по размерам в образцах 50 % Pt/Сиб (слева) и 50 % Pt/Сиб45 (справа).

Таблица 13. Данные хемосорбции СО для катализаторов 50 % Pt/Сиб и 50 % Pt/Сиб45.

Катализатор	дисперсность	d_{Pt} , нм
50 % Pt/Сиб	0,31	3,5
50 % Pt/Сиб45	0,35	3,1

3.6. Заключение к главе 3

В ходе работы были приготовлены несколько серий образцов углеродных материалов, поверхность которых модифицирована пиролитическим углеродом, азотсодержащим пиролитическим углеродом, кислородом.

Показано, что в ходе зауглероживания поверхности коммерческих саж происходит линейное изменение прироста массы, монотонное снижение значений объема пор и удельной поверхности, накопление графитированных sp^2 -гибридных сайтов на поверхности носителей. Схожая картина наблюдается и при модификации азотсодержащим пироуглеродом. Более того, при модификации азотом наблюдается линейный рост содержания поверхностных азотных групп от объема пропущенного газа-модификатора (пары ацетонитрила или пиридина).

В случае дополнительной активации носителей – газофазного окисления, значения объема пор и удельной поверхности проходят через максимум, в то время как поверхностное содержание кислородсодержащих групп возрастает с увеличением времени активации.

На основе наиболее перспективных для электрокатализа носителей получены катализаторы 40% Pt/C и 50% Pt/C электровосстановления кислорода. Все катализаторы имеют высокую дисперсность (около 30 % всех атомов платины в указанных катализаторах являются поверхностными).

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ 40%Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ

4.1. Поиск критерия стабильности УН и механизм электроокисления УН

На Рис. 43 представлена типичная эволюция кривой ЦВА в ходе электрохимического окисления образцов углеродных носителей (УН) на примере сажи KetjenBlack DJ-600.

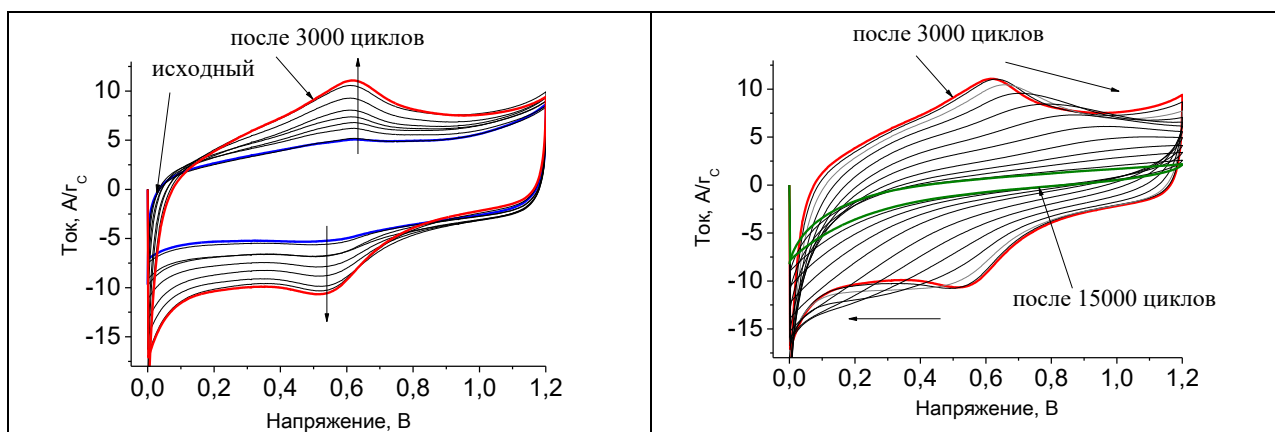


Рис. 43. Эволюция кривой ЦВА для сажи KetjenBlack DJ-600 в ходе циклирования потенциала по протоколу «Старт-стоп».

При электрохимическом окислении образцов носителей на ЦВА можно выделить две характерные области. На первом этапе (Рис. 43, слева), после начала циклирования потенциала у образцов углеродных носителей наблюдается рост тока пиков ХГХ переходов (25) около 0.6 В для анодного и около 0.55 В для катодного сканов. Рост тока связывают с развитием поверхности углеродного материала в ходе окисления и покрытием поверхности кислородными функциональными группами, в частности, хинонными и гидрохинонными.

Вторая область (Рис. 43, справа) для чистых УН впервые описана нами. При дальнейшем циклировании потенциалы пиков ХГХ переходов сдвигаются в более положительную область для анодных сканов и менее положительную область для катодных сканов и постепенно исчезают.

Для объяснения подобного поведения ЦВА кривых нами впервые было предложено использовать эффективное сопротивление слоя носителя:

$$E_{an} = E_{0,an} + i_{an}R_{eff}, \quad (30)$$

$$E_{cat} = E_{0,cat} + i_{cat}R_{eff}, \quad (31)$$

где E_{an} и E_{cat} – измеряемые потенциалы анодного и катодного пиков ХГХ переходов, $E_{0,an}$ и $E_{0,cat}$ – потенциалы анодного и катодного пиков ХГХ переходов без учета сопротивления образца, i_{an} и i_{cat} – измеряемые значения анодного и катодного токов при измеряемых потенциалах E_{an} и E_{cat} , R_{eff} – эффективное сопротивление, в которое входит сопротивление стеклоуглеродного стержня, образца и омическое сопротивление электролита. Из представленных уравнений (30) и (31) очевидно, что в ходе циклирования потенциала при увеличении сопротивления системы значения E_{an} и E_{cat} будут сдвигаться в сторону больших и меньших значений потенциала соответственно.

ХГХ переход на поверхности углеродных носителей в кислой среде является обратимым процессом. Таким образом, разница между потенциалами анодного и катодного пиков для обратимой реакции:

$$E_{0,an} = E^0 + \Delta \quad (32)$$

$$E_{0,cat} = E^0 - \Delta \quad (33)$$

$$\Delta = \frac{1,1RT}{nF} \quad (34)$$

где E^0 – стандартный потенциал реакции ХГХ переходов, R – газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея, n – число электронов.

Подставляя (32) и (33) в уравнения (30) и (31) получим

$$E_{an} = E^0 + \Delta + i_{an}R_{eff}, \quad (35)$$

$$E_{cat} = E^0 - \Delta + i_{cat}R_{eff}. \quad (36)$$

Приравнивая R_{eff} из уравнений (35) и (36) можно получить следующую зависимость:

$$E_{cat}i_{an} - E_{an}i_{cat} = E^0(i_{an} - i_{cat}) - \Delta(i_{an} + i_{cat}). \quad (37)$$

Абсолютные значения максимальных анодного и катодного токов близки, однако имеют противоположные знаки, поэтому последним членом в уравнении (37) можно пренебречь. Обозначая левую часть формулы (37) как y , а разность анодного и катодного токов как x , уравнение (37) преобразуется в уравнение прямой (38):

$$y = xE^0 \quad (38)$$

где $y = E_{cat}i_{an} - E_{an}i_{cat}$, $x = i_{an} - i_{cat}$.

На Рис. 44 представлены полученные зависимости для некоторых образцов углеродных носителей, обладающих различными текстурными и структурными характеристиками: Сибунит 1562 (Сиб), КВ, ВР, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), коммерческая сажа Vulcan XC-72. Некоторые характеристики этих УН указаны в таблице 14.

Таблица 14. Текстуальные характеристики УН

Образец УН	Удельная поверхность, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	Тип УН
Сибунит 1562	450	0,86	Углерод-углеродный композитный материал
МУНТ	210	0,90	Нанотрубки
КВ	1250	3,0	Сажа
ВР	1400	2,6	Сажа
Vulcan (Vul)	250	0,63	Сажа

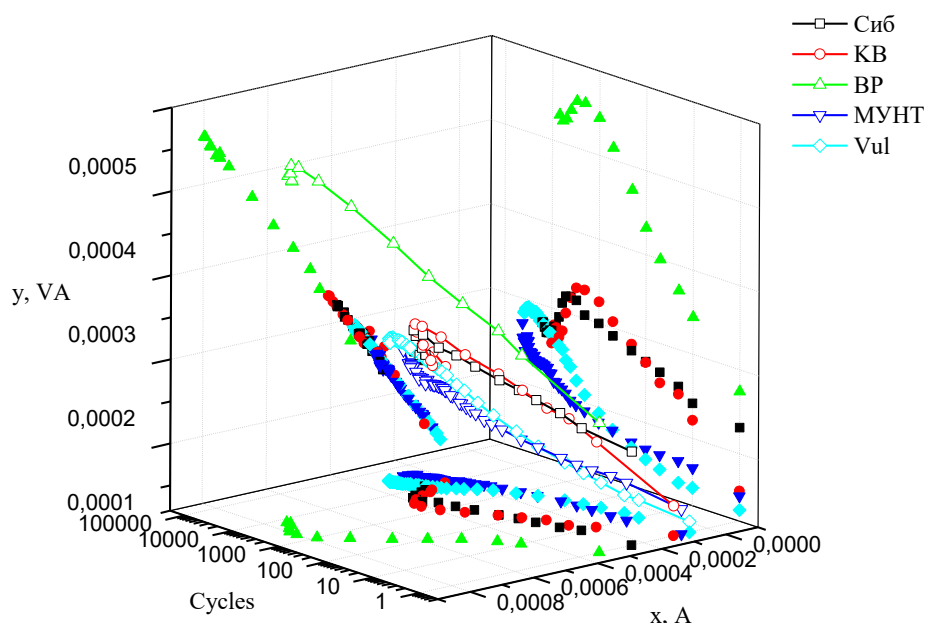


Рис. 44. Зависимость $y = E_{cat}i_{an} - E_{an}i_{cat}$ от $x = i_{an} - i_{cat}$ и N (количество циклов) исследованных образцов УН.

Оказалось, для всех образцов при циклировании вплоть до разрушения углеродного носителя наблюдается линейная зависимость, проходящая через начало координат (рис. 44 проекция на плоскость xu). Угол наклона составил для всех образцов $E^0 = 0,58$ В. Данный потенциал соответствуют потенциалу хинон-гидрохинонных переходов. То, что данная зависимость линейна для всех образцов на всем промежутке циклирования вплоть до исчезновения пиков указывает на то, что сдвиг анодного и катодного пиков ХГХ переходов происходит исключительно вследствие роста эффективного сопротивления R_{eff} образцов. Вычитая уравнение (36) из (35) получим

$$\Delta E = 2\Delta + R_{eff}(i_{an} - i_{cat}) \quad (39)$$

Для обратимой реакции в условиях, когда реакция является поверхностной и диффузионных ограничений нет, разница потенциалов анодного и катодного пика без учета сопротивления образца и с учетом двух переносимых электронов составляет $\Delta = 0,014$ В и тогда

$$R_{eff} = \frac{\Delta E - 0.028}{i_{an} - i_{cat}} \quad (40)$$

С другой стороны, значение R_{eff} можно записать как сумму сопротивлений стеклоуглеродного стержня R_{GC} , сопротивление углеродного слоя R_{CB} и сопротивление электролита R_{sol}

$$R_{eff} = R_{GC} + R_{CB} + R_{sol} \quad (41)$$

В ходе циклирования по протоколу «старт-стоп» только сопротивление углеродного материала является детерминирующим параметром, поскольку сопротивления углеродного стержня и электролита (порядка 10 Ом) пренебрежимо малы по сравнению с таковым для слоя носителя (см. ниже).

Сопротивление носителя, в свою очередь, может быть записано как

$$R_{CB} = R_{cont} + R_{gr} + R_{QH} \quad (42)$$

где R_{cont} – контактное сопротивление между гранулами носителя, R_{gr} – внутреннее сопротивление гранулы носителя, R_{QH} – сопротивление электронного перехода в единичной ХГХ группе. Мы предполагаем, что процесс окисления образца происходит преимущественно за счет увеличения числа поверхностных ХГХ групп, а также за счет уменьшения числа контактов между гранулами носителя, в то время как внутреннее сопротивление самих гранул остается постоянным и пренебрежимо малым.

Таким образом, R_{QH} может быть записано как сумма параллельных сопротивлений единичных ХГХ групп (R_1) на поверхности носителя:

$$R_{QH} = \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{R_{1j}} \right)^{-1} = \frac{R_1}{n} \quad (43)$$

где n – количество ХГХ групп.

С другой стороны, ввиду того что толщина нанесенной на стеклоуглерод пленки углеродного носителя (около 1 мкм) пренебрежимо мала по сравнению с диаметром пленки (около 7000 мкм), контактное сопротивление между гранулами можно также записать как сумму параллельных сопротивлений единичных контактов (R_2):

$$R_{cont} = \left(\sum_{j=1}^m \frac{1}{R_{2j}} \right)^{-1} = \frac{R_2}{m} \quad (44)$$

где m – количество таких контактов.

В итоге, эффективное сопротивление слоя можно записать в виде

$$R_{eff} = \frac{R_1}{n} + \frac{R_2}{m} \quad (45)$$

На Рис. 45 представлено схематическое изображение нанесенного на стеклоуглеродный стержень слоя УН (слева), а также соответствующая данному представлению электрическая схема.

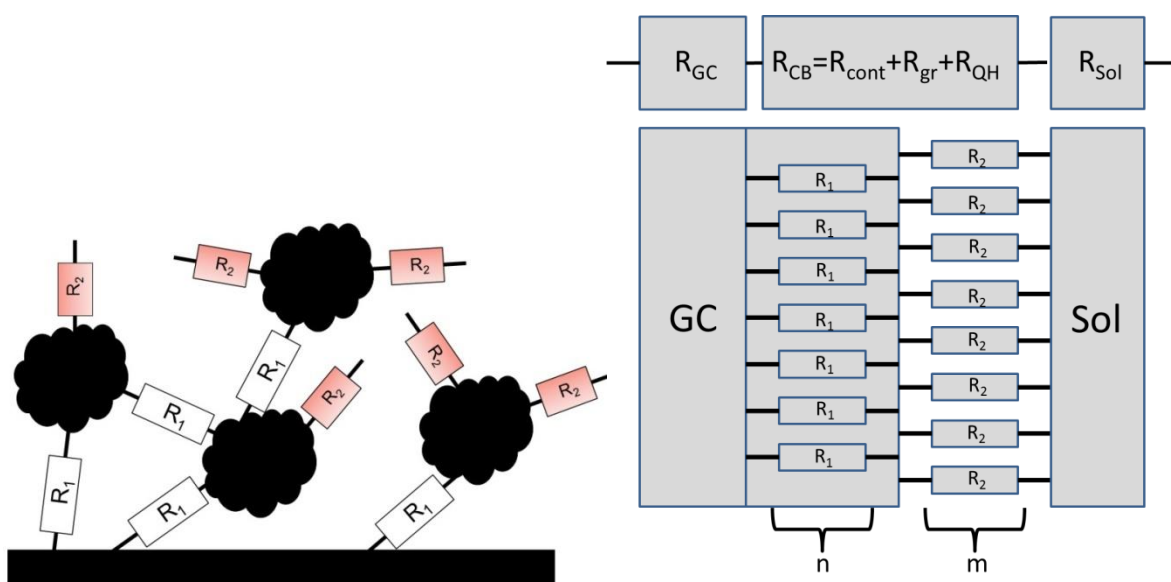


Рис. 45. Схематическое представление слоя носителя (слева) и эквивалентная электрическая схема. GC – стеклоуглеродный стержень, Sol – раствор электролита, R_1 – электрическое сопротивление единичного контакта между сажевыми частицами друг с другом или с поверхностью стеклоуглерода, R_2 – сопротивление трансфера электрона в равновесной реакции хинон/гидрохинон, n – общее количество контактов между глобулами УН между собой и/или поверхностью стеклоуглерода, m – общее количество ХГХ групп на поверхности УН.

Анализ выражения (45) позволяет описать поведение кривых ЦВА в ходе протокола «Старт-стоп». На первом этапе циклирования происходит преимущественное окисление поверхности углеродного носителя, что выражается в росте числа ХГХ групп (n), причем число контактов между глобулами сохраняется постоянным. Рост n вызывает уменьшение эффективного сопротивления слоя (Рис. 46). На следующем этапе, когда число ХГХ групп достигает предела, и сопротивление слоя достигает минимума, начинается более глубокая деструкция образца, сопровождающаяся уменьшением числа контактов между гранулами носителя (m), что вызывает резкий скачок значения сопротивления слоя. Таким образом, отслеживая момент роста значения эффективного сопротивления слоя, мы можем судить о стабильности образца – чем позже этот скачок, тем стабильнее образец.

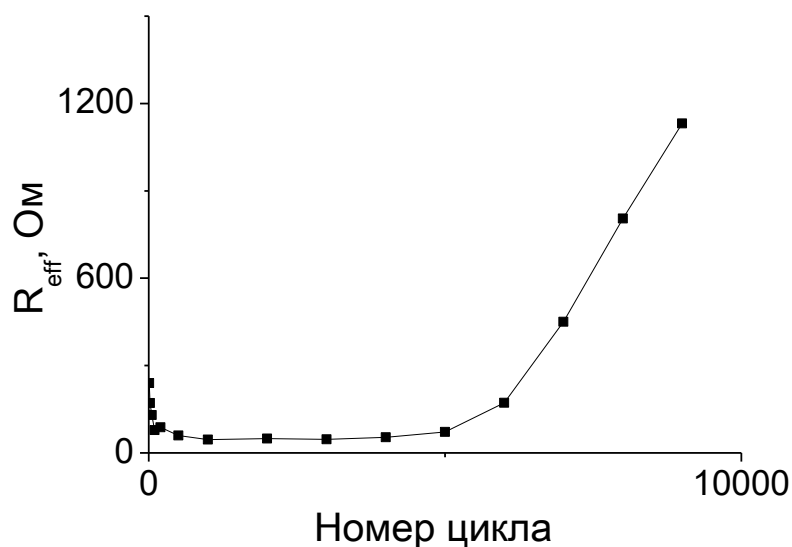


Рис. 46. Зависимость эффективного сопротивления слоя носителя КВ от номера цикла протокола «старт-стоп».

Данные рассуждения хорошо согласуются не только результатами измерения эффективного сопротивления слоя носителя в ходе циклирования потенциала (Рис. 46), но и с результатами окисления образцов в газовой фазе

(Глава 3.3), что позволяет говорить о схожести механизмов окисления кислородом воздуха и электрохимическим окислением.

4.2. Влияние текстуры поверхности на стабильность углеродных носителей

Для исследования влияния текстуры поверхности на стабильность УН был исследован ряд образцов сажи KB (KB5 – KB65), модифицированной пироуглеродом, по протоколу «старт-стоп». На Рис. 47 представлена зависимость эффективного сопротивления слоя носителя от номера цикла протокола «старт-стоп».

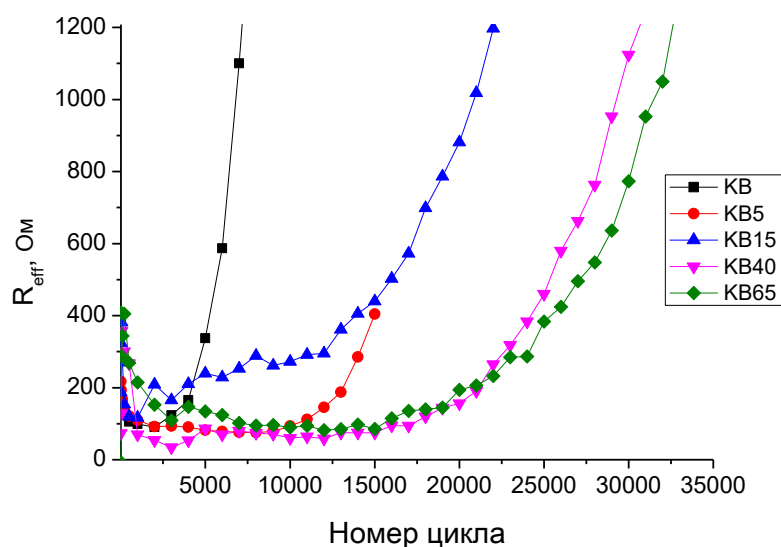


Рис. 47. Зависимость эффективного сопротивления углеродных носителей на основе сажи KB, модифицированных пироуглеродом, от номера цикла протокола «Старт-стоп».

Видно, что с увеличением времени модификации сажи KB пироуглеродом из метана номер цикла, соответствующий возрастанию сопротивления слоя носителя в ходе циклирования потенциала, увеличивается. Таким образом, модификация сажи пироуглеродом повышает стабильность УН, причем, чем большее количество пироуглерода осаждают на поверхность носителя, тем большую стабильность проявляет УН.

Та же самая зависимость наблюдается и при модификации сажи ВР пироуглеродом из метана (Рис. 48), а также при модификации сажи КВ пироуглеродом из этилена (Рис. 49).

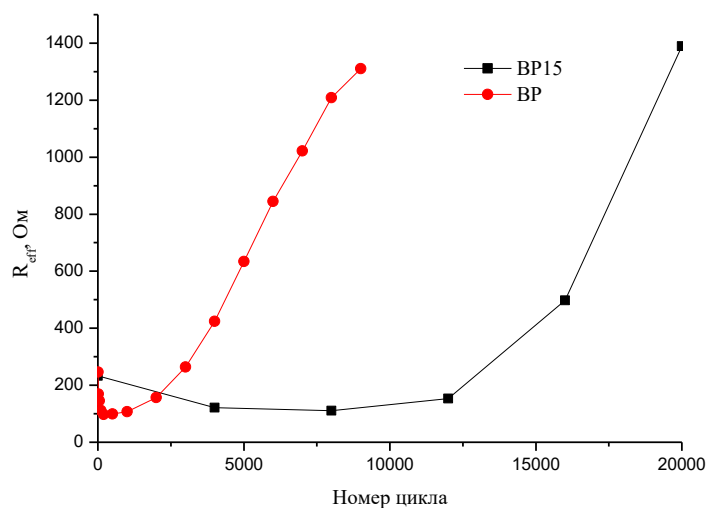


Рис. 48. Зависимость эффективного сопротивления углеродных носителей на основе сажи ВР, модифицированных пироуглеродом, от номера цикла протокола «Старт-стоп».

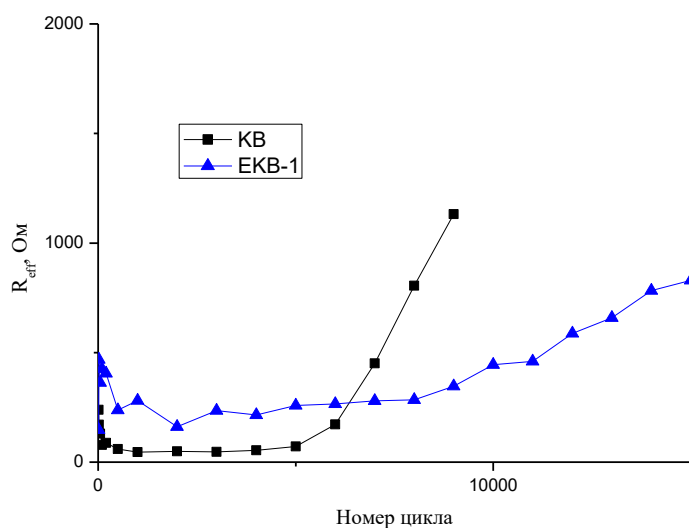


Рис. 49. Зависимость эффективного сопротивления углеродных носителей на основе сажи КВ, модифицированных пироуглеродом из этилена, от номера цикла протокола «Старт-стоп».

В целом, модификация УН пироуглеродом повышает стабильность носителя, вне зависимости от природы исходной сажи и природы газа-модификатора (источника пиролитического углерода).

Повышение стабильности УН в результате модификации может быть объяснено 2 причинами: I) за счет уменьшения значений удельной поверхности при увеличении времени зауглероживания (см. раздел 3.1), и II) за счет покрытия поверхности УН более стабильной по сравнению с исходным носителем коркой пироуглерода.

Для исследования влияния текстурных характеристик на стабильность был исследован ряд образцов, представленных в таблице 15.

Таблица 15. Текстульные данные и результаты исследования на стабильность углеродных носителей: KB - KetjenBlack DJ-600, KB5-65 – зауглероженные метаном в течение различного времени образцы сажи KetjenBlack DJ-600, ЕKB-1 и ЕKB-8 зауглероженная этиленом KetjenBlack DJ-600, BP15 – зауглероженная метаном сажа Black Pearls 2000.

УН	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность микропор, м ² /г	Номер цикла, соответствующий повышению сопротивления слоя
KB	1420	3,0	24	5000
BP	1400	2,6	680	2000
KB65	145	1,0	0	20000
KB40	190	1,0	0	20000
KB5	950	2,6	0	12500
KB15	620	2,0	0	12500
BP15	940	2,5	290	12000
Corax-3	80	0,5	0	2000
Сибунит 1562	450	0,9	0	5000

Vulcan				
XC-72	250	0,6	40	50000
ЕКВ-1	940	1,9	0	15000
ЕКВ-8	1010	2,2	0	10000

Как видно из таблицы 15, корреляции между текстурными характеристиками, такими как удельная поверхность и объем пор, и стабильностью УН нет. И хотя наиболее стабильными (>20000 циклов) оказались образцы, обладающие низкими значениями поверхности и объема пор (Vulcan и KB40-65), в то же время самым нестабильным оказался Sorax-3, обладающий наименьшей удельной поверхностью. В целом, можно говорить о том, что высокоповерхностные углеродные носители относительно нестабильны в условиях циклирования потенциала, однако, низкая удельная поверхность не обеспечивает высокой стабильности образца.

В то же время, из сравнения образцов немодифицированных саж KB и BP (Рис. 50) и модифицированных пироуглеродом KB5 и BP15 (Рис. 51), отличающихся только значением удельной поверхности микропор при одинаковых значениях общей удельной поверхности и объема пор (табл. 15), можно сделать вывод, что присутствие микропор не оказывает существенного влияния на стабильность носителя.

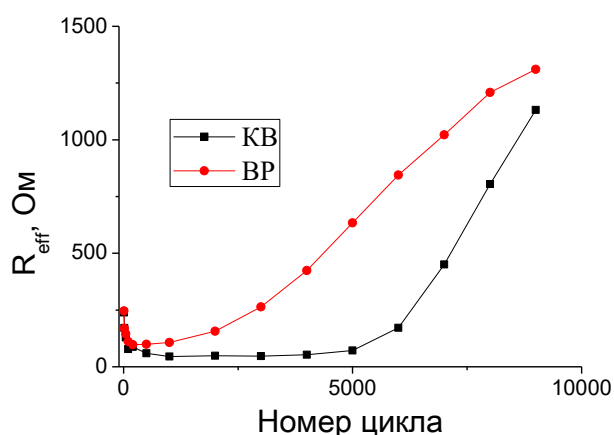


Рис. 50. Зависимость эффективного сопротивления слоя УМ от номера цикла протокола «старт-стоп» для немодифицированных носителей KB и BP.

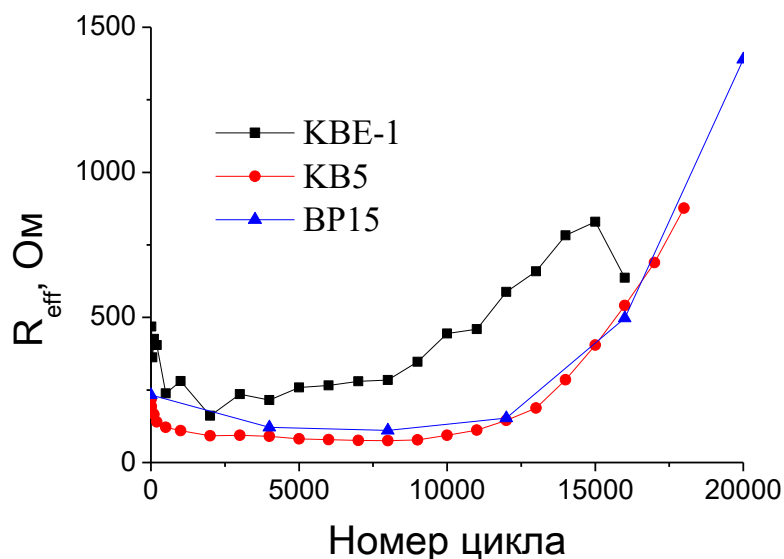


Рис. 51. Зависимость эффективного сопротивления слоя УМ от номера цикла протокола «старт-стоп» для модифицированных пироуглеродом носителей KB5, KBE-1 и BP15.

Таким образом, повышение стабильности образцов УН в ходе зауглероживания нельзя объяснить исключительно изменением значений удельной поверхности и объема пор. Более того, стабильность УН KBE-1 и KB5, обладающих практически одинаковой пористой структурой, существенно отличается. Это легко объясняется, поскольку указанные образцы были модифицированы пироуглеродом из различных предшественников, таким образом, структура пироуглерода также несколько отлична (Глава 3.1).

На Рис. 52 представлена зависимость эффективного слоя УН от номера цикла протокола «старт-стоп» для образцов различных нанотрубок: многослойных нанотрубок (МУНТ), окисленных многослойных нанотрубок (МУНТ-О) и модифицированных азотом многослойных нанотрубок (МУНТ-N). Основные характеристики исследованных нанотрубок указаны в Таблице 16.

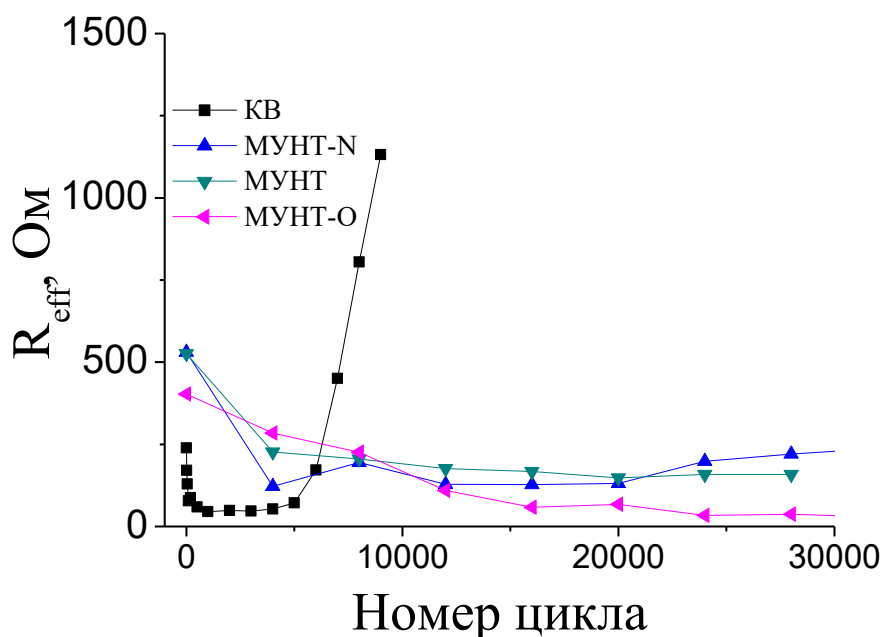


Рис. 52. Зависимость эффективного слоя УМ от номера цикла протокола «старт-стоп» для многослойных нанотрубок (МУНТ), окисленных многослойных нанотрубок (МУНТ-О) и модифицированных азотом многослойных нанотрубок (МУНТ-Н).

Таблица 16. Значения удельной поверхности и содержание азота для многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), окисленных многослойных нанотрубок (МУНТ-О) и модифицированных азотом многослойных нанотрубок (МУНТ-Н).

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	N, % ат
МУНТ-Н	130	1
МУНТ	350	0
МУНТ-О	340	0

Из Рис. 52 видно, что все указанные образцы нанотрубок стабильны вплоть до 30 тысяч циклов протокола «старт-стоп», в то время как, например, сажа KB полностью деградирует уже при 7500 циклов. Такое поведение МУНТ может быть связано с низкой дефектностью поверхности за счет высокой степени упорядоченности графеновых слоев (Рис. 53).

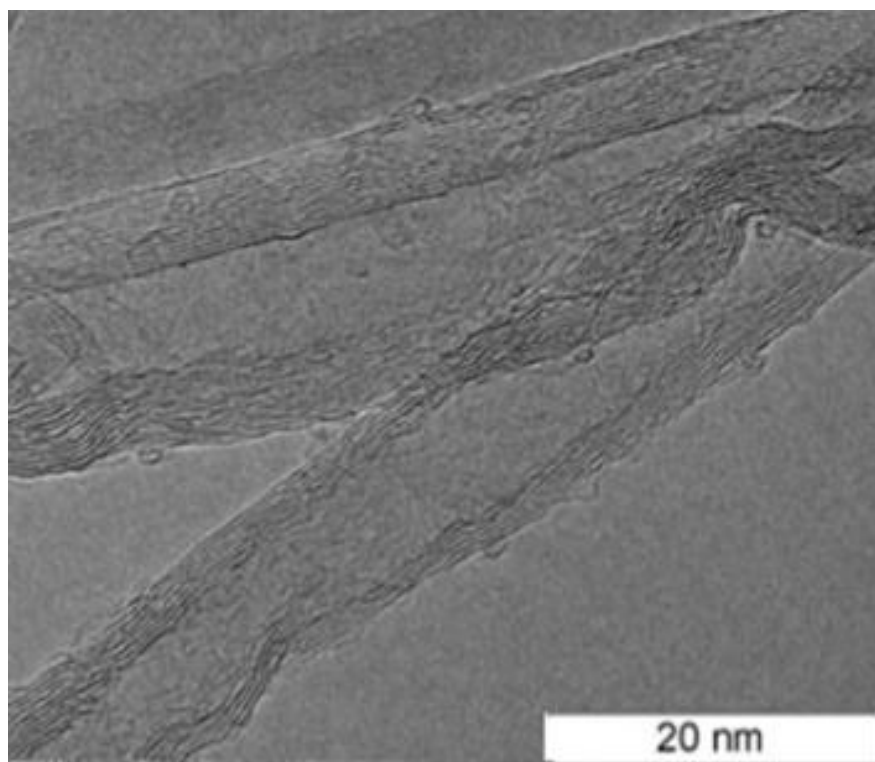


Рис. 53. Микрофотографии ПЭМ образцов нанотрубок (МУНТ).

Из предыдущих данных видно, что стабильность углеродных носителей, имеющих морфологию частиц в виде сфер и шаров, варьируется в широком диапазоне (от 2000 до более 50000 циклов). Наиболее стабильными оказались многослойные углеродные нанотрубки ввиду малой дефектности внешней поверхности. Более того, показано, что пироуглерод, полученный из различных прекурсоров также обладает различной стабильностью.

Для проверки гипотезы о том, что именно структура поверхности углеродных носителей (т.е. количество поверхностных дефектов) оказывает существенное влияние на стабильность углеродных носителей, был проведен опыт с использованием ^{14}C меток. Для этого была проведена серия опытов по окислению образца, зауглероженного в течение 15 минут ^{14}C -меченым метаном, в макете топливного элемента. Из образцов мембран-электродных блоков, содержащих исследуемый углерод-углеродный композит на катоде и подвергнутым окислению по протоколу «Старт-стоп» в течение различного времени, вырезали одинаковые по массе участки и исследовали методом ^{14}C ускорительной масс-спектрометрии (УМС) (Рис. 54).

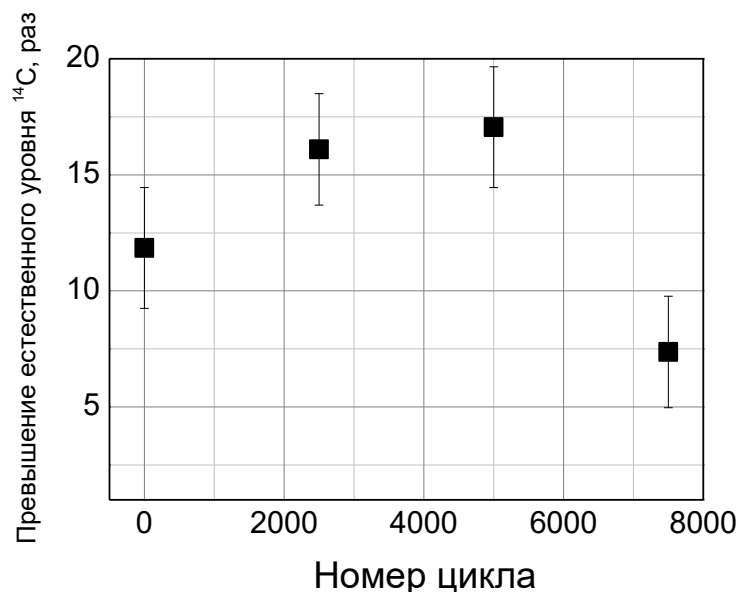


Рис. 54. Содержание ^{14}C меток в образце сажи, зауглероженной в течение 15 мин меченым метаном от количества циклов протокола «Старт-стоп».

Результаты УМС анализа показывают, что на первом этапе наблюдается рост содержания ^{14}C меток, что связано с тем, что ввиду меньшей дефектности пироуглерода (Глава 3.1) в первую очередь окисляется исходная сажа, не содержащая меченого углерода. Далее следует «квазистабильный» участок, где наиболее дефектные фрагменты носителя полностью окислились, а наиболее упорядоченные области еще не подверглись деградации. Последующее падение концентрации ^{14}C меток связано с общей деструкцией композитного носителя. Описанная последовательность стадий схематично изображена на Рис. 55.

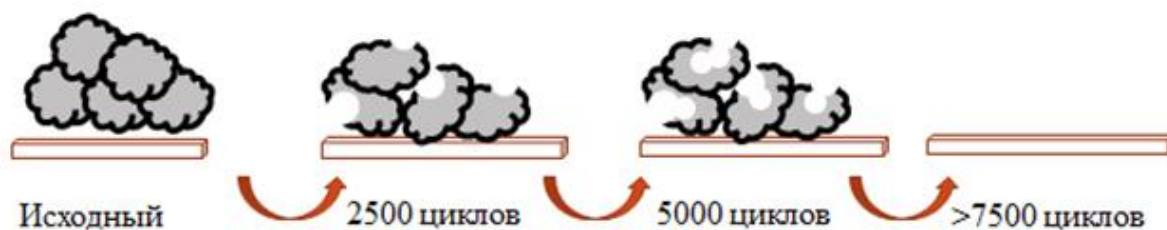


Рис. 55. Схема окисления УН, модифицированных пироуглеродом, в ходе циклирования потенциала по протоколу «старт-стоп».

4.2. Влияние поверхностного азота на стабильность углеродных носителей

На рисунке 56 представлена зависимость эффективного сопротивления слоя следующих углеродных носителей: KetjenBlack DJ-600 (KB); KB, модифицированного азотом с использованием ацетонитрила в качестве прекурсора поверхностного азота ($\text{CH}_3\text{CN}\text{N}_2$); KB, модифицированного азотом с использованием пиридина в качестве прекурсора поверхностного азота (GV-Пу-2); KB, зауглероженный метаном (KB15). Все модифицированные образцы углеродных носителей имеют схожую пористую структуру и отличаются лишь содержанием азота на поверхности (см. Табл. 17).

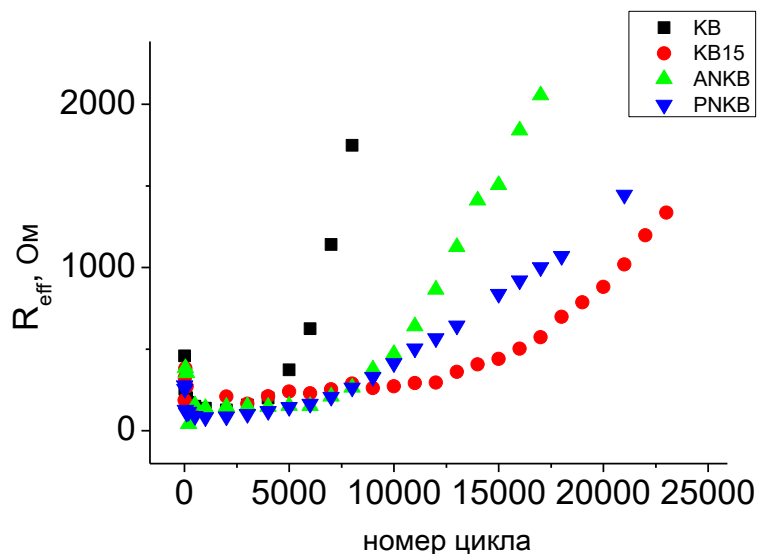


Рис. 56. Зависимость эффективного сопротивления углеродных носителей от номера цикла протокола «Старт-стоп».

Таблица 17. Текстурные данные и результаты элементного анализа образцов азотсодержащих углеродных носителей.

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Содержание азота, %
KB	1420	1.1	0
CH3CNN [№] 2	550	0.5	3.4
GV-Py-2	630	0.5	2.5
KB15	620	0.6	0
CH3CNN [№] 3	910	0,7	2,2
KB5	950	0,8	0

Из Рис. 56 видно, что все модифицированные образцы углеродных носителей имеют большую стабильность, чем немодифицированная сажа KetjenBlack DJ-600, поскольку резкое увеличение сопротивления слоя носителя при тестировании по протоколу «Старт-стоп» для исходной сажи наблюдается уже на 5000-м цикле протокола, для азотсодержащих носителей на 10000-м цикле, а у зауглероженного образца – на 12500-м цикле. Таким образом, модификация УН азотсодержащим пироуглеродом, как и чистым пироуглеродом, приводит к увеличению стабильности УН.

Однако, при сравнении образцов сажи, зауглероженной чистым пироуглеродом (KB15) и азотсодержащим (CH3CNN[№]2 и GV-Py-2), видно, что модификация в отсутствие азота приводит к более стабильному носителю. Это может быть связано с тем, что азот создает поверхностные дефекты, которые способствуют скорейшему окислению поверхности, а повышение стабильности по сравнению с исходной сажой обусловлено пироуглеродом, который неизбежно откладывается на поверхности носителя при пиролизе как ацетонитрила, так и пиридина.

Схожая картина наблюдается и для другой серии УН, обладающих схожей пористой структурой (Таблица 16), но отличающейся содержанием азота: KB5 и CH3CNN[№]3 (Рис. 57).

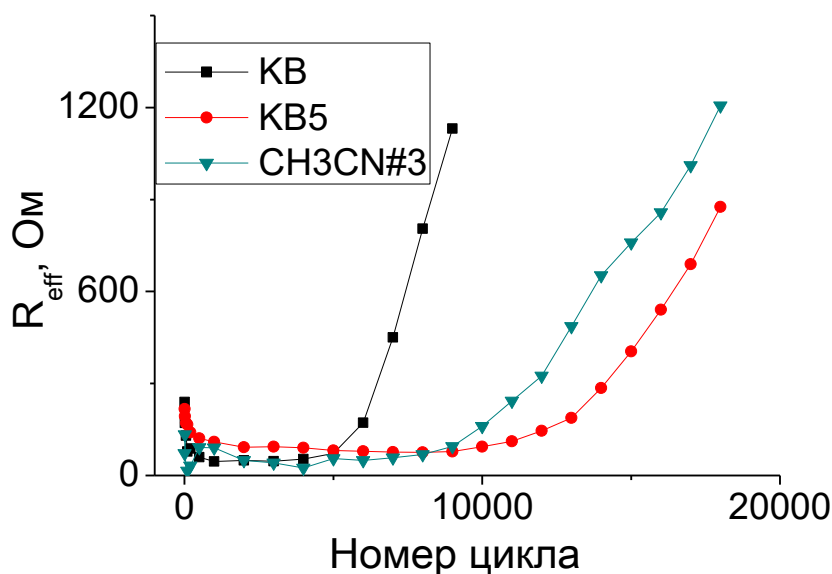


Рис. 57. Зависимость эффективного сопротивления углеродных носителей от номера цикла протокола «старт-стоп».

Таким образом, по возрастанию стабильности можно построить следующий ряд УН: исходная сажа < сажа, модифицированная азотсодержащим пироуглеродом, < сажа, модифицированная чистым пироуглеродом. Вывод о том, что основную роль играют упорядоченность структуры носителя, а не содержание гетероатомов, подтверждают и описанные в предыдущем разделе результаты по окислению азотсодержащих МУНТ (Рис. 53).

4.3. Влияние поверхностного кислорода на стойкость носителей

При увеличении времени активации сажи KB количество поверхностного кислорода (а, значит, и количество поверхностных дефектов) монотонно возрастает (раздел 3.3). В связи с этим, стабильность УН с увеличением времени активации ожидаемо уменьшается (Рис. 58).

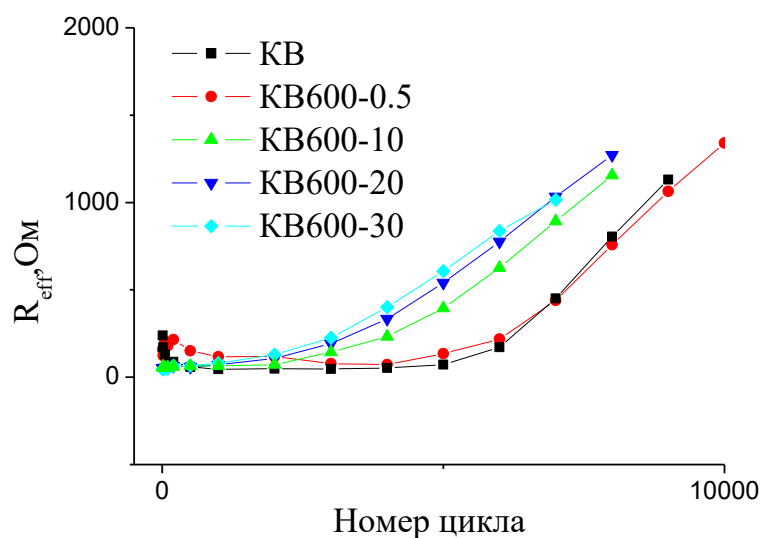


Рис. 58. Зависимость эффективного сопротивления активированных углеродных носителей от номера цикла протокола «старт-стоп».

Для дальнейшего исследования влияния поверхностного кислорода на стабильность был исследован ряд образцов, представленных в таблице 18.

Таблица 18. Текстульные данные, состав поверхности и результаты исследования стабильности углеродных носителей: KB - KetjenBlack DJ-600, KB600-10 – активированные при 600 °C образцы сажи KetjenBlack DJ-600, ЕКВ-1 - зауглероженная этиленом KetjenBlack DJ-600.

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Содержание кислорода на поверхности, ат. %	Номер цикла, соответствующий повышению сопротивления слоя
KB 600-10	1610	4,15	6,7	5000
KB 600-20	1280	3,06	8,5	2500
KB 600-30	1070	2,08	10	2500
Сибунит 1562	449	0,86	6,5	5000
ЕКВ-1	943	1,85	2,8	15000
KB	1420	3	1,5	5000

По данным кислотно-основного титрования, в обозначенных образцах не наблюдается существенного различия в соотношении кислотных (карбоксильных, фенольных) и основных групп (эфирных) групп (отношение кислотных/основных групп $\sim 1,6$).

Путем сравнения образцов со схожими текстурными характеристиками (КВ 600-20 и КВ, КВ 600-30 и ЕКВ-1) можно сделать вывод о том, что при прочих равных условиях более окисленные образцы имеют более низкую стабильность. Это связано, по-видимому, с тем, что присутствие большого количества кислорода приводит к более дефектному состоянию поверхности, способствующему более быстрой деградации в окислительных условиях.

Абсолютное количество кислородных поверхностных групп, в том числе ХГХ групп (n), пропорционально «активной поверхности углерода» (ASA), определяемой как произведение поверхностного содержания кислорода ($\omega(O)$, по данным РФЭС), удельной поверхности $S(BET)$ и массы навески носителя (m_C) (46).

$$ASA = S(BET) \cdot \omega(O) \cdot m_C \sim n \quad (46)$$

В то же время, эффективное сопротивление слоя носителя обратно пропорционально количеству ХГХ групп (47).

$$R_{eff} \sim 1/n \quad (47)$$

Поскольку во всех экспериментах по электрохимическому окислению носителей масса навески УН, нанесенного на стеклоуглеродный стержень, примерно одинакова, то, в соответствие с предложенным механизмом электроокисления, значение эффективного сопротивления слоя обратно пропорционально ASA:

$$R_{eff} \sim 1/ASA \quad (48)$$

На Рис. 59 представлена зависимость эффективного сопротивления слоя исследованных образцов УН от их ASA.

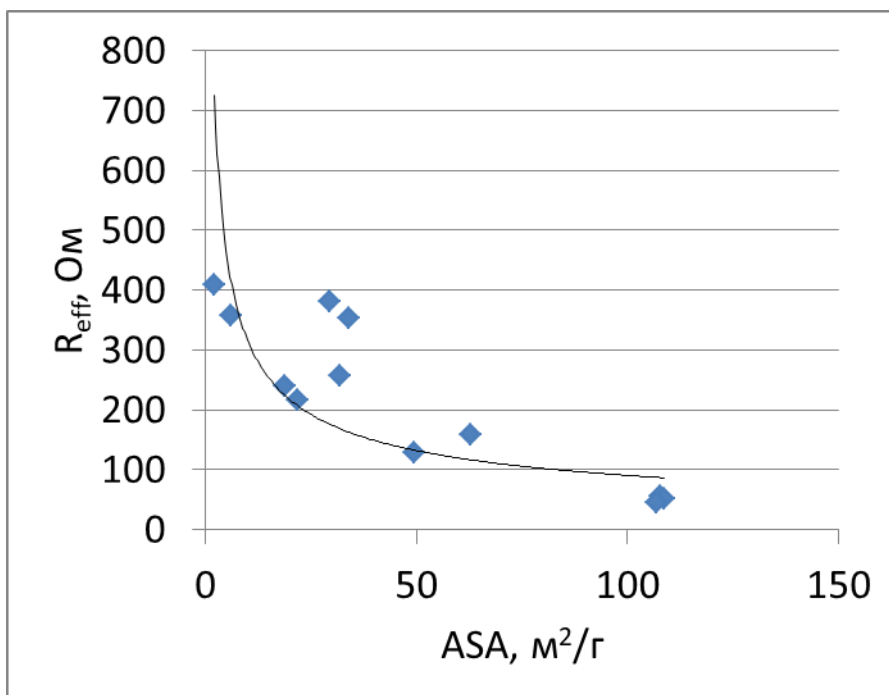


Рис. 59. Корреляция «активной поверхности» исследованных УМ и эффективного сопротивления.

Таким образом, полученная гиперболическая зависимость эффективного сопротивления слоя УН от активной поверхности углерода является подтверждением предложенного механизма электроокисления УН.

4.4. Исследование стабильности и активности 40%Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода

В Таблицах 19 и 20 представлены результаты исследования серии катализаторов 40%Pt/C методом вращающегося дискового электрода.

В таблице 20 показаны типичные кривые РЭВК для катализаторов Pt/C при разных частотах вращения рабочего электрода. Диффузионный ток (I_D) определяли при потенциале 0,4 В. Зависимость диффузионного тока от скорости вращения электрода (ω) была построена в координатах Левича-Коутецкого (I_D^{-1} от $\omega^{-0,5}$); во всех случаях наблюдалась линейная корреляция (Таблица 19).

Таблица. 19. Данные циклической вольтамперометрии и СО-стриппинга для серии 40 %Pt/C катализаторов в растворе фонового электролита 0.1 М HClO₄. Скорость развертки 50 мВ/с. T = 25°C.

Катализатор	Исходная ЦВА	ЦВА СО-стриппинга
40% Pt/ GV-Py-2		
40% Pt/ CH4CB-11		
40% Pt/KB		

Согласно оценкам, полученным методом импедансной спектроскопии, омическое падение потенциала между рабочим электродом и электродом

сравнения составляло около 10 Ом, что не влияет на найденные значения активности катализаторов Pt/C.

Массовую каталитическую активность и удельную поверхностную каталитическую активность (МА и ПА, соответственно) определяли в соответствии со следующими уравнениями:

$$МА = \frac{I_k}{m_{Pt}} \quad (49)$$

$$ПА = \frac{I_k}{S_{Pt}} \quad (50)$$

где I_k - кинетический ток, m_{Pt} - масса нанесенной Pt, S_{Pt} - электрохимически активная площадь поверхности платины.

Таблица 20. ЦВА РЭВК при различных скоростях вращения электрода (rpm) в растворе фоновго электролита 0.1 М HClO_4 (скорость развертки 10 мВ/с, $S_{\text{геом}} = 0.196 \text{ см}^2$) и зависимость диффузионного тока при 0,4 В от скорости вращения электрода (ω), спрямленная в координатах Левича – Каутецкого для катализаторов (А) 40% Pt/GV-Py-2, (В) 40% Pt/KB15, (С) 40% Pt/KB.

	ЦВА РЭВК	Зависимость Левича-Каутецкого
А		
В		
С		

Значения МА и ПА катализаторов 40%Pt/C представлены в Таблице 21. Поскольку активность катализаторов преимущественно определяется активным компонентом (в данном случае – дисперсностью платиновых наночастиц), ПА и МА полученных катализаторов отличаются несущественно, однако, значительно превосходят таковые показатели для коммерческого образца сравнения 20% Pt/Vulcan.

Таблица 21. Удельные массовые и поверхностные активности при потенциалах 0,85 и 0,90 В катализаторов 40% Pt/GV-Py-2, 40% Pt/KB15, 40% Pt/KB.

Катализатор	Удельная поверхность Pt, м ² /Г _{Pt}	МА при 0,85 В, А/Г _{Pt}	МА при 0,90 В, А/Г _{Pt}	ПА при 0,85 В, мкА/см ² _{Pt}	ПА при 0,90 В, мкА/см ² _{Pt}
40% Pt/GV-Py-2	51,8	469	97	993	207
40% Pt/KB15	51,5	451	112	955	237
40% Pt/KB	62,5	510	100	961	188
20% Pt/Vulcan	31,5	295	70	415	99

На Рис. 60 представлена типичная эволюция ЦВА Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода в ходе окисления по протоколу «старт-стоп» на примере катализатора 50%Pt/Сиб.

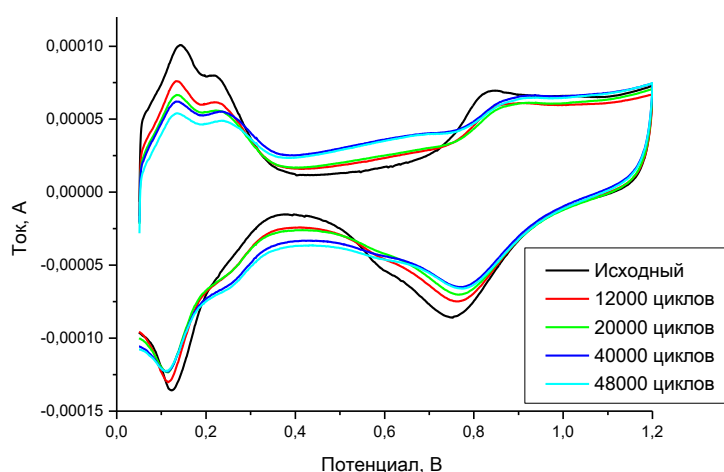


Рис. 60. Эволюция ЦВА катализатора 50%Pt/Сиб в ходе циклирования потенциала по протоколу «старт-стоп».

Видно, что в ходе циклирования потенциала площадь пика в области потенциалов от 0 до 0,3 В, соответствующего адсорбции/десорбции водорода на поверхности платины, постепенно уменьшается, что говорит об уменьшении ЭХАП и, соответственно, деградации катализатора. В то же время, площадь пика в области 0,4–0,6 В, соответствующего ХГХ переходом, растет, что говорит о том, что углеродный носитель также деградирует в ходе эксперимента.

На Рис. 61 представлена зависимость ЭХАП катализаторов 40%Pt/C от номера цикла протокола «старт-стоп».

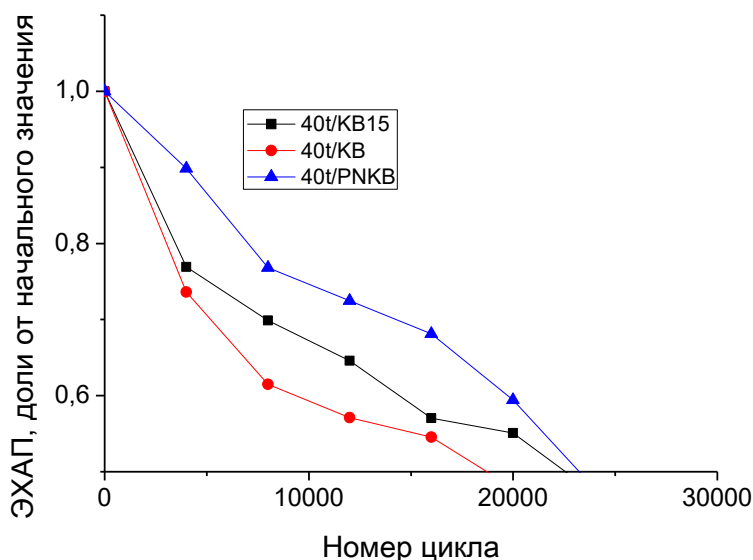


Рис. 61. Зависимость ЭХАП катализаторов 40%Pt/C от номера цикла протокола «старт-стоп».

Видно, что с увеличением времени окисления, ЭХАП монотонно падает для всех образцов катализаторов. При этом ЭХАП катализатора 40%Pt/KB уменьшается наиболее быстро. Так, после 8 тысяч циклов потеря ЭХАП для 40%Pt/KB составила около 40%, в то время как у катализатора на основе носителя GV-Py-2 изменение активной поверхности платины составило всего 20%. В то же время, катализатор на основе сажи, модифицированной чистым пироуглеодом (KB15) потерял около 30% активной поверхности платины.

Такая зависимость стабильности катализаторов ($\text{Pt/GV-Py-2} > \text{Pt/KB15} > \text{Pt/KB}$) наблюдается на всем промежутке времен циклирования.

Таким образом, модификация саж как чистым пироуглеродом, так и азотсодержащим, повышает не только стабильность чистого углеродного носителя, но и платиносодержащего катализатора на его основе. Однако следует отметить, что ряд стабильности чистых УН (по убыванию стойкости) выглядит несколько иначе: $\text{KB15} > \text{GV-Py-2} > \text{KB}$. Такая инверсия происходит, по-видимому, из-за «эффекта якоря» у азота, который обеспечивает дополнительную стабилизацию наночастиц платины на поверхности углеродного носителя.

4.5. Исследование стабильности 50%Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода

На Рис. 62 представлена зависимость ЭХАП катализаторов 50%Pt/C от номера цикла протокола «старт-стоп».

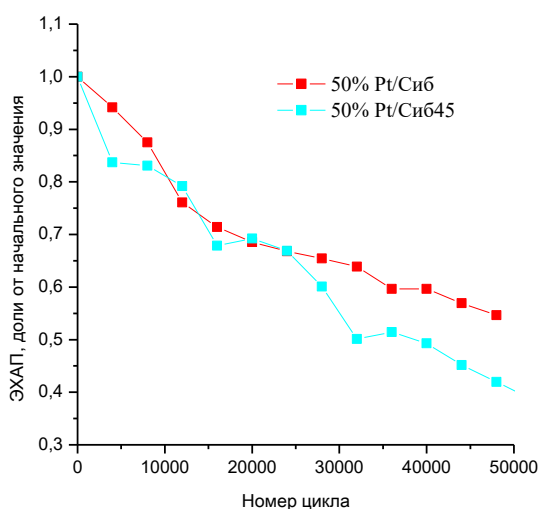


Рис. 62. Зависимость ЭХАП катализаторов 50%Pt/C от номера цикла протокола «старт-стоп».

Как видно из представленной зависимости, потери ЭХАП катализаторов на основе исходного и активированного носителя Сибунит-1562 после 50000 циклов протокола «старт-стоп» отличаются на 20% (40 и 60 %, соответственно), что говорит о том, что модификация поверхности

углеродного носителя кислородом не только снижает стабильность чистого носителя, но и платинового катализатора на его основе.

4.6. Заключение к главе 4

Из анализа литературных данных следует, что наиболее быстрым и наиболее приближенным к реальным условиям работы топливного элемента протоколом тестирования окислительной стабильности носителей и катализаторов является циклирование потенциала в стандартной трехэлектродной ячейке, поэтому именно данный метод был применен в настоящей работе.

Впервые описан двуступенчатый механизм электроокисления углеродных материалов в ходе циклирования потенциала, подтвержденный результатами исследования методом циклической вольтамперометрии. Показано, что на первом этапе происходит обогащение поверхности носителей кислородом, на втором – полная деструкция образца.

Показано, что модификация чистым и азотсодержащим пироуглеродом повышает стабильность как носителей, так и Pt/C катализаторов на их основе, в то время как дополнительная активация снижает стабильность и носителей, и катализаторов.

Выводы

1. Проведена модификация коммерческих саж Ketjen Black DJ-600 и Black Pearls 2000 с помощью метана и этилена при повышенной температуре. Увеличение продолжительности и/или температуры модификации, а также концентрации углеродсодержащего газа приводит к росту степени зауглероженности, одновременному повышению доли sp^2 - и снижению доли sp^3 -гибридного углерода ниже порога обнаружения. Удельная поверхность модифицированных образцов может снижаться до 10 раз, в то время как объем пор снижается до 3 раз. Пироуглерод отлагается на поверхности равномерно, что приводит к более быстрому исчезновению микропор по сравнению с более крупными порами.
2. При модификации углеродных носителей азотсодержащими прекурсорами (пиридин, ацетонитрил) наряду с зауглероживанием имеет место рост содержания азота. В диапазоне температур 780 – 890 °C и при времени обработки до 120 мин наблюдали линейную зависимость содержания азота в модифицированных носителях от времени обработки. Основные формы азота в модифицированных носителях: графитированный азот, нитрильный, пиррольный, пиридиновый.
3. При окислительной модификации сажи KetjenBlack DJ-600 и углеродного материала Сибунит 1562 образцы теряли массу с постоянной скоростью. При этом удельная поверхность возрастает с ~1200 до 1600 м²/г, а объем пор с 3.0 до 4.4 см³/г в начальный период обработки (этап активации), после чего обе величины монотонно снижаются (этап деградации). Доля кислородсодержащих групп на поверхности возрастает с 1.5 до 6.7 % на этапе активации, после чего растет значительно медленнее и достигает 10 % для почти выгоревшего образца. На этапе деградации образца произведение удельной поверхности на долю поверхностного кислорода остается примерно постоянным и равным около 100 м²/г.

4. На основе наиболее перспективных для электрокатализа носителей получены катализаторы 40% Pt/C и 50% Pt/C электровосстановления кислорода. Все катализаторы имеют высокую дисперсность (около 30 % всех атомов платины в указанных катализаторах являются поверхностными). Удельная активность полученных катализаторов 40% Pt/C на основе модифицированных носителей превышает активность образца сравнения 20%Pt/Vulcan на 30% (100 и 70 А/Гр_р, соответственно).

5. Для количественного описания электрохимического окисления углеродных носителей и катализаторов впервые применен метод, позволяющий оценить эффективное сопротивление образца исходя из анализа хинон-гидрохинового окислительно-восстановительного перехода при использовании метода циклической вольтамперометрии. Показано, что модификация чистым и азотсодержащим пироуглеродом повышает стабильность как носителей, так и Pt/C катализаторов на их основе, в то время как окислительная активация снижает стабильность и носителей, и катализаторов.

Список литературы

1. Apak S., Atay E., Tuncer G. Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century // International journal of hydrogen energy. – 2017. – V. 42 – P. 2446 – 2452.
2. Cleveland C.J., Morris C.G. Handbook of energy: chronologies, top ten lists, and word clouds. Elsevier Science. - 2014. – P. 1-968.
3. Shao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 171 – P. 558–566.
4. Yu J.R., Matsuura T., Yoshikawa Y., Islam M.N., Hori M. In Situ Analysis of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification // Electrochem. Solid State Lett. - 2005. – V. 8 – P. A156-A158.
5. Knights S.D., Colbow K.M., St-Pierre J., Wilkinson D.P. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC // J. Power Sources. – 2004. – V 127 – P. 127-134.
6. Yu J.R., Matsuura T., Yoshikawa Y., Islam M.N., Hori M. Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V. 7 – P. 373-378.
7. Antolini E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells // J. Mater. Sci. – 2003. – V. 38 – P. 2995-3005.
8. Shanahan P.V., Xu L., Liang C., Waje M., Daic S., Yan Y.S. Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 185 – P. 423-427.
9. Cheng V., Chen L., Peng C., Chen Z.W., Zhang Y., Fan Q.B. Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 151 – P. A48-A52.

10. Xie J., Wood D.L., More K.L., Atanassov P., Borup R.L. Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152 – P. A1011-A1020.
11. Liu J.G., Zhou Z.H., Zhao X.X., Xin V., Sun G.Q., Yi B.L. Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test // Phys. Chem. – 2004. – V. 6 – P. 134-137.
12. Shao Y.Y., Yin G.P., Gao Y.Z., Shi P.F. Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153 – P. A1093-A1097.
13. Shao Y.Y., Yin G.P., Zhang J., Gao Y.Z. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51 – P. 5853-5857.
14. Reiser C.A., Bregoli L., Patterson T.W., Yi J.S., Yang J.D.L., Perry M.L., Jarvi T.D. A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells // Electrochem. Solid State Lett. – 2005. – V. 8 – P. A273-A276.
15. Stevens D.A., Hicks M.T., Haugen G.M., Dahn J.R. Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts: Effect of Carbon Type and Humidification on Degradation of the Carbon // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152 – P. A2309-A2315.
16. Xie J., Wood D.L., Wayne D.M., Zawodzinski T.A., Atanassov P., Borup R.L. Durability of PEFCs at High Humidity Conditions // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152 – P. A104-A113.
17. Fowler M., Amphlett J.C., Mann R.F., Peppley B.A., Roberge P.R. Issues associated with Voltage Degradation in a PEMFC // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2002. – V. 5 – P. 225-262.
18. Ferreira P.J., La G.J., Shao-Horn O.Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H.A. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane

Fuel Cells: A Mechanistic Investigation // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152 – P. A2256-A2271.

19. Sun A., Franc J., Macdonald D.D. Growth and Properties of Oxide Films on Platinum. I. EIS and X-Ray Photoelectron Spectroscopy // Electrochem. Soc. – 2006. – V.153 – P. B260-B227.

20. Guilminot E., Corcella A., Charlot F., Maillard F., Chatenet M. Detection of Pt^{Z+} Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154 – P. B96-105.

21. Wang G.X., Yang L., Wang J.Z., Liu H.K., Dou S.X. Enhancement of Ionic Conductivity of PEO Based Polymer Electrolyte by the Addition of Nanosize Ceramic Powders // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2005. – V. 5 – P. 1135-1140.

22. Shao Y., Yin G., Wang Z., Gao Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges // J. Power Sources. – 2007. – V. 167 – P. 235-242.

23. Ota K., Ishihara A., Mitsushima S., Lee K., Suzuki Y., Horibe N., Nakagawa T., Kamiya N. Improvement of Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2005. – V. 8 – P. 25-35.

24. Juodkazis K., Juodkazyte J., Juodiene T., Sukiene V., Savickaja I. Alternative view of anodic surface oxidation of noble metals // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51 – P. 6159-6164.

25. Alsabet M., Grden M., Jerkiewicz G. Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions // J. Electroanal. Chem. – 2006. – V 589 – P. 120-127.

26. Jerkiewicz G., Vatankhah G., Lessard J., Soriaga M.P., Park Y.S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H_2SO_4 : Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements // Electrochim. Acta. – 2004. – V 49 – P. 1451-1459.

27. Lukaszewski M., Czerwinski A. Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemical quartz crystal microbalance // J. Electroanal. Chem. – 2006. – V. 589 – P. 38-45.
28. Korovin N.V. Electrocatalyst deterioration due to cathodic and anodic wear and means for retarding electrocatalyst deterioration // Electrochim. Acta. – 1994. – V. 39 P. 1503-1508.
29. Younga A. P., Stumperc J., Gyengea E. Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – V. 156 – P. B913-B922.
30. Tang H., Qi Z.G., Ramani M., Elter J.F. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode // J. Power Sources. – 2006. – V. 158 – P. 1306-1312.
31. Siroma Z., Fujiwara N., Ioroi T., Yamazaki S., Yasuda K., Miyazaki Y. Dissolution of Nafion membrane and recast Nafion film in mixtures of methanol and water // J. Power Sources. – 2004. – V. 126 - P. 41-45.
32. Willsau J., Heitbaum J. The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A dems study // J. Electroanal. Chem. – 1984. – V. 161 – P. 93-101.
33. Taniguchi A., Akita T., Yasuda K., Miyazaki Y. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. // J. Power Sources. – 2004. – V. 130 – P. 42-49.
34. Siroma Z., Ishii K., Yasuda K., Miyazaki Y., Inaba M., Tasaka A. Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles // Electrochem. Commun. – 2005. – V. 7 – P. 1153-1156.
35. Li L., Xing Y.C. Electrochemical Durability of Carbon Nanotubes in Noncatalyzed and Catalyzed Oxidations // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153 – P. A1823-A1828.
36. Eastwood B.J., Christensen P.A., Armstrong R.D., Bates N.R. Electrochemical oxidation of a carbon black loaded polymer electrode in aqueous electrolytes // J. Solid State Electrochem. – 1999. – V. 3 – P. 179-186.

37. Kangasniemi K.H., Condit D.A., Jarvi T.D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 151 – P. E125-E132.
38. Stevens D.A., Dahn J.R. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells // Carbon. – 2005. – V. 43 – 179-188.
39. Baturina O.A., Aubuchon S.R., Wynne K.J. Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers // Chem.Mater. – 2006. – V. 18 – P. 1498-1504.
40. Shao Y., Yin G., Zhang J., Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution // Electrochimica Acta. - 2006. – V. 51 - P. 5853–5857.
41. Wang J., Yin G., Shao Y., Zhang S., Wang Z., Gao Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst // J. Power Sources. - 2007. - V. 171. - P. 331-339.
42. Wang J., Yin G., Shao Y., Wang Z., Gao Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst // J.Power Sources. - 2008. - V. 176. - P. 128-131.
43. Gallagher K., Fuller T. Kinetic model of the electrochemical oxidation of graphitic carbon in acidic environments //Phys. Chem. Chem. Phys. - 2009, - V. 11 – P. 11557-11567-11557.
44. Kinoshita K. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, Chap. 6, John Wiley & Sons, New York – 1988.
45. Passalacqua E., Antonucci P. L., Vivaldi M., Paiti A., Antonucci V., Giordano N., Kinoshita K. The influence of Pt on the electrooxidation behaviour of carbon in phosphoric acid // Electrochim. Acta. – 1992. – V. 17 – P. 2725-2730.
46. Binder H., Kohling A., Richter K., Sandstedt G. Über die anodische oxydation von aktivkohlen in wässrigen elektrolyten // Electrochim. Acta. – 1964. – V. 9 – P. 255-274.

47. Kangasniemi K. H., Condit D. A., Jarvi T. D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions // Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – V. 151 – P. E125-E132.
48. Honji A., Mori T., Tamura K., Hishinuma Y. Agglomeration of Platinum Particles Supported on Carbon in Phosphoric Acid // J. Electrochem. Soc. – 1988. – V. 135 – P. 355-359.
49. Watanabe M., Tsurumi K., Mizukami T., Nakamura T., Stonehart P. Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. – 1994. – V. 141 – P. 2659-2668.
50. Bett J.A.S., Kinoshita K., Stonehart P. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. Effect of liquid environment // J. Catal. – 1976. – V. 41 – P. 124-133.
51. Zhai Y.F., Zhang H.M., Xing D.M., Shao Z.G. The stability of Pt/C catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during high temperature life test // J. Power Sources. – 2007. – V. 164 – P. 126-133.
52. Yasuda K., Taniguchi A., Akita T., Ioroi T., Siroma Z. Characteristics of a Platinum Black Catalyst Layer with Regard to Platinum Dissolution Phenomena in a Membrane Electrode Assembly // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153 – P. A1599-A1603.
53. Bett J.A., Kinoshita K., Stonehart P. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black // J. Catal. – 1974. – V. 35 – P. 307-316.
54. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Size distributions for supported metal catalysts: Coalescence growth versus ostwald ripening // J. Catal. – 1976. – V. 42 – P. 477-479.
55. Giorgi R., Ascarelli P., Turtu S., Contini V. Nanosized metal catalysts in electrodes for solid polymeric electrolyte fuel cells: an XPS and XRD study// Appl. Surf. Sci. – 2001. – V. 178 – P. 149-155.
56. Ascarelli P., Contini V., Giorgi R. Formation process of nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis: Application to platinum catalysts // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91 – P. 4556.

57. Borup R.L., Davey J.R., Garzon F.H., Wood D.L., Inbody M.A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements // J. Power Sources. – 2006. – V/ 163 – P. 76-81.
58. Wang X.P., Kumar R., Myers D. Effect of Voltage on Platinum Dissolution Relevance to Polymer Electrolyte Fuel Cells // J. Electrochem. Solid State Lett. – 2006. – V. 9 – P.A225-227.
59. Mitsushima S., Kawahara S., Ota K.I., Kamiya N. Consumption Rate of Pt under Potential Cycling // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154 – P. B153-158.
60. Ota K.I., Nishigori S., Kamiya N. Dissolution of platinum anodes in sulfuric acid solution // J. Electroanal. Chem. – 1988. – V. 257 – P. 205-215.
61. Mathias M.F., Makharia R., Gasteiger H.A., Conley J.J., Fuller T.J., Gittleman C.J., Kocha S.S., Miller D.P., Mittelsteadt C.K., Xie T., Yan S.G., Yu P.T. Two Fuel Cell Cars In Every Garage? // Interface. – 2005/ - V. 14 – P. 24-35.
62. Xu H., Kunz R., Fenton J.M. Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities // Electrochem. Solid State Lett. – 2007. – V. 10 – P. B1-B5.
63. Wilson M.S., Valerio J.A., Gottesfeld S. Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers // Electrochim. Acta. – 1995. – V. 40 – P. 355-363.
64. Chu Y.F., Ruckenstein E. Behavior of platinum crystallites on carbon substrates // Surf. Sci. – 1997. – V. 67 – P. 517-540.
65. Vleeming J.H., Kuster B.F.M., Marin G.B., Oudet F., Courtine P. J. Graphite-Supported Platinum Catalysts: Effects of Gas and Aqueous Phase Treatments // Catal. – 1997. – V. 166 – P. 148-159.
66. Moore J.M., Adcock P.L., Lakeman J.B., Mepsted G.O. The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance // J. Power Sources. – 2000. – V. 85 – P. 254-260
67. Zhao X.S., Sun G.Q., Jiang L.H., Chen W.M., Tang S.H., Zhou B., Xin Q. Effects of Chloride Anion as a Potential Fuel Impurity on DMFC Performance // Electrochem. Solid State Lett. – 2015. – V. 8 – P. A149-151.

68. Zhang J.J., Wang H.J., Wilkinson D.P., Song D.T., Shen J., Liu Z.S. Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities // *J. Power Sources*. – 2005. – V. 147 – P. 58-71.
69. Yang D.J., Ma J.X., Xu L., Wu M.Z., Wang H.J. The effect of nitrogen oxides in air on the performance of proton exchange membrane fuel cell // *Electrochim. Acta* / - 2006. – V. 51 – P.4039-4044.
70. Mohtadi R., Lee W.K., Van Zee J.W. Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities // *J. Power Sources*. – 2004. – V. 138 – P. 216-225.
71. de Bruijn F.A., Papageorgopoulos D.C., Sitters E.F., Janssen G.J.M. The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes // *J. Power Sources*. – 2002. – V. 110 – P. 117-124.
72. Papageorgopoulos D.C., de Bruijn F.A. CO Tolerance of Pd-Rich Platinum Palladium Carbon-Supported Electrocatalysts Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149 – P. A1400-A1404.
73. Sishtla C., Koncar G., Platon R., Gamburzev S., Appleby A.J., Veleev O.A. Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformat fuel feed // *J. Power Sources*. – 1998. – V. 71 – P. 249-255.
74. Endoh E., Terazono S., Widjaja H., Takimoto Y. Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2004. – V. 7 – A209-A211.
75. Coloma F., Sepulvedaescribano A., Fierro J.L.G., Rodriguezreinoso F. Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks // *Langmuir*. – 1994. – V. 10 – P. 750-755.
76. Bom D., Andrews R., Jacques D., Anthony J., Chen B.L., Meier M.S., Selegue J.P. Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2 – P. 615-619.
77. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18 – P. 2073-2094.

78. Dai H.J. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties // *Acc. Chem. Res.* – 2002. - V. 35 – P. 1035-1044.
79. De Jong K.P., Geus J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2000. – V. 42 – P. 481-510.
80. Dicks A.L. The role of carbon in fuel cells // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 156 – P. 128-141.
81. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2003. – V. 253 – P. 337-358.
82. Lee K., Zhang J.J., Wang H.J., Wilkinson D.P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – V. 36 – P. 507-522.
83. Yoshitake T., Shimakawa Y., Kuroshima S., Kimura H., Ichihashi T., Kubo Y., Kasuya D., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S. Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application // *Phys.* – 2002. – V. 323 – P. 124-126.
84. Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Cliffler D.E., Lukehart C.M. A Pt–Ru/Graphitic Carbon Nanofiber Nanocomposite Exhibiting High Relative Performance as a Direct-Methanol Fuel Cell Anode Catalyst // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105 – P. 8097-8101.
85. Bessel C.A., Laubernds K., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications // *J. Phys. Chem.B.* – 2001. – V. 105 – P. 1115-1118.
86. Wang X., Li W.Z., Chen Z.W., Waje M., Yan Y.S. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell // *J. Power Sources.* – 2006 – V. 158 – P. 154-159.
87. Fang H.T., Liu C.G., Chang L., Feng L., Min L., Cheng H.M. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16 – P. 5744-5750.

88. Matter P.H., Zhang L., Ozkan U.S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction // *J. Catal.* -2006. – V. 239. –P. 83-96.
89. Maldonado S., Stevenson K.J., Phys J. Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes // *Chem. B.* – 2005 – V. 109 – P. 4707-4716
90. van Dommele S., de Jong K.P., Bitter J.H. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts // *Chem. Commun.* – 2006 – V. 46 – P. 4859.
91. Czerw R., Terrones M., Charlier J.C., Blase X., Foley B., Kamalakaran R., Grobert N., Terrones H., Tekleab D., Ajayan P.M., Blau W., Ruhle M., Carroll D.L. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes // *Nano Lett.* - 2001 – V. 1 – P. 457-460.
92. Stamenkovic V.R., Fowler B., Mun B.S., Wang G.F., Ross P.N., Lucas C.A., Markovic N.M. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability // *Science/* - 2007 – V. 315 – P. 493-497.
93. Antolini E., Salgado J.R.C., Gonzalez E.R. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt–Co catalyst // *J. Power Sources.* – 2006 – V. 160 – P. 957 – 968.
94. Zhang J., Sasaki K., Sutter E., Adzic R.R. Stabilization of Platinum Oxygen-Reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters // *Science.* – 2007 – V. 315 – P. 220-222.
95. Colon-Mercado H.R., Kim H., Popov B.N. Durability study of Pt₃Ni1 catalysts as cathode in PEM fuel cells // *Electrochem. Commun.* – 2004 – V. 6 – P. 795-794.
96. Colon-Mercado H.R., Popov B.N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells // *J. Power Sources.* – 2006 – V. 155 – P. 253-263.
97. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs // *Appl. Catal. B Environ.* – 2005 – V. 56 – P. 9-35.

98. Qi Z.G., Buelte S. Effect of open circuit voltage on performance and degradation of high temperature PBI–H₃PO₄ fuel cells // J. Power Sources. – 2006 – V. 161 – P. 1126-1132.
99. Bonakdarpour A., Wenzel J., Stevens D.A., Sheng S., Monchesky T.L., Lobel R., Atanasoski R.T., Schmoeckel A.K., Vernstrom G.D., Debe M.K., Dahn J.R. Studies of Transition Metal Dissolution from Combinatorially Sputtered, Nanostructured Pt_{1-x}M_x (M = Fe, Ni; 0 < x < 1) Electrocatalysts for PEM Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. – 2005 – V. 152 – P. A61-A-72.
100. Inaba M., Yamada H., Tokunaga J., Tasaka A. Effect of Agglomeration of Pt/C Catalyst on Hydrogen Peroxide Formation // Electrochem. Solid State Lett. – 2004 – V. 7 – P. A474-A476.
101. Paulus U.A., Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Behm R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study // J. Electroanal. Chem. – 2001 – V. 495 – P. 134-145.
102. Kinumoto T., Takai K., Iriyama Y., Abe T., Inaba M., Ogumi Z. Stability of Pt-Catalyzed Highly Oriented Pyrolytic Graphite Against Hydrogen Peroxide in Acid Solution // J. Electrochem. Soc. – 2006 – V. 153 – P. A58-A63.
103. Teranishi K., Kawata K., Tsushima S., Hirai S. Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation // Electrochem. Solid State Lett. -2006. – V. 9. – P.A475 - A477.
104. Makharia R., Kocha S., Yu P., Sweikart M.A., Gu W., Wagner F., Gasteiger H.A. Durable PEM Fuel Cell Electrode Materials: Requirements and Benchmarking Methodologies // ECS Trans. – 2006 – V. 1 – P. 3-18.
105. Komanicky V., Chang K.C., Menzel A., Markovic N.M., You H., X.Wang, Myers D. Stability and Dissolution of Platinum Surfaces in Perchloric Acid // J. Electrochem. Soc. – 2006 – V. 153 – P. B446-B451.
106. Kangasniemi K. H., Condit D. A., Jarvi T. D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions // Journal of The Electrochemical Society. – 2004. –V. 151. –P. E125-E132

107. Симонов, П.А., Романенко, А.В. Углеродные материалы и их физико-химические свойства. – М.: Калвис, 2007. – 32 с
108. Benzinger W., Becker A., HuÈttinger KJ. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering // Carbon – 1996. – V. 34 – P. 957-966.
109. Becker A. Huttinger KJ. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime // Carbon – 1998. – V. 36 – P. 213-224.
110. Huttinger KJ. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon —II. The influence of increasing methane partial pressure at constant total pressure on infiltration rate and degree of pore filling // Adv Mater-CVD. – 1998. – V. 36 – P. 1033-1042.
111. Bruggert M., Hu Z J., Huttinger KJ. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon: VI. influence of temperature using methane as a carbon source // Carbon – 1999. – V. 37 – P. 2021-2030.
112. Teubner M., Antes J., Hu Z J., Zhang W., Hu Èttinger KJ. The role of the substrate surface area/reactor volume ratio in chemistry and kinetics of chemical vapor deposition // J Phys IV Fr. – 1999. – V. 9 – P. 879-884.
113. Antes J., Hu Z J., Zhang W., Hu Èttinger KJ. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area/reactor volume ratio // Carbon. – 1999. – V. 37 – P. 2031-2039.
114. Tesner P A. Chemistry and physics of carbon. – 1962. – V. 19 – P. 65-162.
115. Hirt T J., Palmer H B. Kinetics of deposition of pyrolytic carbon films from methane and carbon suboxide // Carbon. – 1963. – V. 1 – P. 65-70.
116. Becker A. A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons // Fuel. – 2000. – V. 79 – P. 1573-1580.

117. Benzinger W., Hüttinger K.J. Carbon // Chemical vapour infiltration of pyrocarbon: i. Some kinetic considerations. – 1996. – V. 34 – P. 1465-1471.
118. Benzinger W., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon – VI. Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt // Carbon. – 1999. – V. 37 – P. 1311 –1322.
119. Bokros J.C. Carbon // The Structure Of Pyrolytic Carbon Deposited In A Fluidized Bed J. C. Bokros. – 1964. – V. 3 – P. 17-20.
120. Barton S. S., Evans M. J. B., Halliop E. , MacDonald J. A. F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon // Carbon. – 1997. – V. 35 – P. 1361-1366.
121. Ania C. O., Parra J. B., Pis J. J. Oxygen-Induced Decrease in the Equilibrium Adsorptive Capacities of Activated Carbons // Adsorpt. Sci. Technol. – 2004. – V. 22 – P. 337.
122. Montes-Moran M. A., Suarez D., Menendez J. A., Fuente E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview // Carbon. – 2004. – V. 42 – P. 1219-1225.
123. Shen W., Li Z., Liu Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon // Recent Pat. Chem. Eng. – 2008. – V. 1 – P. 27-40.
124. Pels J. R., Kapteijn F., Moulijn J. A., Zhu Q., Thomas K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis // Carbon. – 1995. – V. 33 – P. 1641-1653.
125. Abe M., Kawashima K., Kozawa K., Sakai H., Kaneko K. Amination of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Its Aminated Surface // Langmuir. – 2000. – V. 16 – P. 5059-5063.

126. Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification // Carbon. – 1997. – V. 35 – P. 1315-1319.
127. Huang M.C., Teng H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH_3 // Carbon. – 2003. – V. 41 – P. 951-957.
128. 218. Delgado J. L., Herranz M. A., Martin N. The nano-forms of carbon // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18 – P. 1417-1426.
129. Lahaye J., Nanse G., Bagreev A., Strelko V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers // Carbon. – 1999. – V. 37 – P. 585-590.
130. Jurewicz K., Babel K., Zi'olkowski A., Wachowska H. Capacitance behaviour of the ammoxidised coal // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – V. 65 – P. 269-273.
131. Hulicowa D., Kodama M., Hatori H. Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors // Chem. Mater. – 2006. – V. 18 – P. 2318-2326.
132. Li W., Chen D., Li Z., Shi Y., Wan Y., Huang J., Yang J., Zhao D., Jiang Z. Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor // Electrochem. Commun. – 2007. – V. 9 – P. 569-573.
133. Mahurin S. M., Lee J. S., Wang X., Dai S. Ammonia-activated mesoporous carbon membranes for gas separations // J. Membr. Sci. – 2011. – V. 368 – P. 41-47.
134. Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Find J., Wild U., Schlögl R. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers

prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin // Carbon. – 2002. – V. 40 – P. 597-608.

135. Machnikowski J., Grzyb B., Weber J. V., Frackowiak E., Rouzaud J. N., Beguin F. Structural and electrochemical characterisation of nitrogen enriched carbons produced by the co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile // Electrochim. Acta. – 2004. – V. 49 – P. 423-432.

136. Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G. Q., Bandosz T. J. Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19 – P. 438-447.

137. Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Gomez-Serrano V., Alvarez P. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Dias J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview // J. Hazard. Mater. – 2011. – V. 187 – P. 1-27.

138. Stohr B., Boehm H. P., Schlögl R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate // Carbon. – 1991. – V. 29 – P. 707-720.

139. Boehm H. P., Mair G., Stoeck T., de Rincon A. R., Tereczki B. Carbon as a catalyst in oxidation reactions and hydrogen halide elimination reactions // Fuel/ - 1984. – V. 63 – P. 1061-1063.

140. Shafeeyan M. S., Daud W. M. A. W., Anal J. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption // Appl. Pyrolysis. – 2010. – V. 89 – P. 143-151.

141. Zawadzki J., Wiśniewski M. Situ characterization of interaction of ammonia with carbon surface in oxygen atmosphere // Carbon. – 2003. – V. 41 – P. 2257.

142. Pietrzak R., Wachowska H., Nowicki P., Babel K. Preparation of modified active carbon from brown coal by ammoxidation // *Fuel Process. Technol.* – 2007 – V. 88 – P. 409-415.
143. Pietrzak R., Wachowska H., Nowicki P. Preparation of Nitrogen-Enriched Activated Carbons from Brown Coal // *Energy Fuels.* – 2006. – V. 20 – P. 1275-1280.
144. Titirici M. M., Thomas A., Antonietti M. Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17 – P. 3412-3418.
145. Likholobov V. A., P'yanova L. G., Boronin A. I., Koshcheev S. V., Salanov A. N., Baklanova O. N., Knyazheva O. A., Veselovskaya A. V. Composition and properties of functional groups on surface of carbon sorbents modified by aminocaproic acid // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2011. – V. 47 – P. 181.
146. Longhi M., Bertacche V., Bianchi C. L., Formaro L. Preparation and Characterization of Aminated Carbon from a Single-Step Reaction // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18 – P. 4130-4136.
147. Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H. Influence of the Precursor Metamorphism Degree on Preparation of Nitrogen-enriched Activated Carbons by Ammoxidation and Chemical Activation of Coals // *Energy Fuels.* – 2009. – V. 23 – P. 2205-2212.
148. Yang Z., Xia Y., Sun X., Mokaya R. Preparation and Hydrogen Storage Properties of Zeolite-Templated Carbon Materials Nanocast via Chemical Vapor Deposition: Effect of the Zeolite Template and Nitrogen Doping // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110 – P. 18424-18431.
149. Liu N., Yin L., Wang C., Zhang L., Lun N., Xiang D., Qi Y., Gao R. Adjusting the texture and nitrogen content of ordered mesoporous nitrogen-doped carbon materials prepared using SBA-15 silica as a template // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 3579-3591.

150. Shrestha S., Mustain W. E. Properties of Nitrogen-Functionalized Ordered Mesoporous Carbon Prepared Using Polypyrrole Precursor // J. Electrochem. Soc. – 2010. – V. 157 – P. B1665-1672.
151. Gadiou R., Didion A., Gearba R. I., Ivanov D. A., Czekaj I., Kotz R., Vix-Guterla C. Synthesis and properties of new nitrogen-doped nanostructured carbon materials obtained by templating of mesoporous silicas with aminosugars // J. Phys. Chem. Solids. - 2008. – V. 69 – P. 1808-1814.
152. Lezanska M., Pietrzyk P., Sojka Z. Investigations into the Structure of Nitrogen-Containing CMK-3 and OCM-0.75 Carbon Replicas and the Nature of Surface Functional Groups by Spectroscopic and Sorption Techniques // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114 – P. 1208-1216.
153. Kruk M., Dufour B., Celer E.B., Kowalewski T., Jaroniec M., Matyjaszewski K. Synthesis of Mesoporous Carbons Using Ordered and Disordered Mesoporous Silica Templates and Polyacrylonitrile as Carbon Precursor // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109 – P. 9216-9225.
154. Xia Y., Mokaya R. Generalized and Facile Synthesis Approach to N-Doped Highly Graphitic Mesoporous Carbon Materials // Chem. Mater. – 2005. – V. 17 – P. 1553-1560.
155. Vinu A. Two-Dimensional Hexagonally-Ordered Mesoporous Carbon Nitrides with Tunable Pore Diameter, Surface Area and Nitrogen Content // Adv. Funct. Mater. – 2008. – V. 18 – P. 816-827.
156. Vinu A., Srinivasu P., Sawant D.P., Mori T., Ariga K., Chang J.S., Jung S. H. Three-Dimensional Cage Type Mesoporous CN-Based Hybrid Material with Very High Surface Area and Pore Volume // Chem. Mater. – 2007. – V. 19 – P. 4367-4372.

157. Hwang S., Lee S., Yu J. S. Template-directed synthesis of highly ordered nanoporous graphitic carbon nitride through polymerization // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253 – P. 5656-5659.
158. Su Y. J., Ko T. H., Lin J. H. J. Preparation of ultra-thin PAN-based activated carbon fibers with physical activation // *Appl. Polym. Sci.* – 2008. – V. 108 – P. 3610-3617.
159. Shen W., Zhang S., He Y., Li J., Fan W. Hierarchical porous polyacrylonitrile-based activated carbon fibers for CO₂ capture // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21 – P. 14036-14040.
160. Ra E. J., Raymundo-Pinero E., Lee Y. H. High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper // *Carbon.* – 2009. – V. 47 – P. 2984-2992.
161. Boudou J.P., Parent Ph., Suarez-Garcia F., Villar-Rodil S., A. Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES // *Carbon.* – 2006. – V. 44 – P. 2452-2462.
162. Castro-Muniz A., Suarez-Garcia F., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 361 – P. 307-315.
163. Lee K. J., Shiratori N., Lee G. H., Miyawaki J., Mochida I., Yoon S. H., Jang J. Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent // *Carbon.* – 2010. – V. 48 – P. 4248-4255.
164. Ji L., Medford A. J., Zhang X. J. Polym. Fabrication of carbon fibers with nanoporous morphologies from electrospun polyacrylonitrile/poly(L-lactide) blends // *Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2009. – V. 47 – P. 493-503.

165. Zhang Z., Li X., Wang C., Fu S., Liu Y., Shao C. Polyacrylonitrile and Carbon Nanofibers with Controllable Nanoporous Structures by Electrospinning // *Macromol. Mater. Eng.* – 2009. – V. 294 – P. 673-678.
166. Miller D.R., Holst J.R., Gillan E.G. Nitrogen-Rich Carbon Nitride Network Materials via the Thermal Decomposition of 2,5,8-Triazido-s-Heptazine // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46 – P. 2767-2774.
167. Qin C., Lu X., Yin G., Jin Z., Tan Q., Bai X. Study of activated nitrogen-enriched carbon and nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel composite as cathode materials for supercapacitors // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 126 – P. 453-458.
168. White R. J., Antonietti M., Titirici M. M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19 – P. 8645.
169. Machnikowski J., Grzyb B., Machnikowska H., Weber J. V. Surface chemistry of porous carbons from N-polymers and their blends with pitch // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005 – V. 82 – P. 113-120.
170. Huang H. C., Ye D. Q., Huang B. C. Nitrogen plasma modification of viscose-based activated carbon fibers // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201 – P. 9533-9540.
171. Titirici M.M., Antonietti M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization // *Chem. Soc. Rev.* – 2010 – V. 39 – P.103-116.
172. Lai L., Huang G., Wang X., Weng J. Solvothermal syntheses of hollow carbon microspheres modified with –NH₂ and –OH groups in one-step process // *Carbon.* – 2010. – V. 48 – P. 3145-3155.
173. Baccile N., Laurent G., Coelho C., Babonneau F., Zhao L., Titirici M. M. Structural Insights on Nitrogen-Containing Hydrothermal Carbon Using Solid-

State Magic Angle Spinning ^{13}C and ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115 – P. 8976-8982.

174. Zhao L., Baccile N., Gross S., Zhang Y., Wei W., Sun Y., Antonietti M., Titirici M. M. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives // Carbon. – 2010. – V. 48 – P. 3778-3787.

175. Zhao L., Crombez R., Caballero F. P., Antonietti M., Texter J., Titirici M. M. Sustainable nitrogen-doped carbon latexes with high electrical and thermal conductivity // Polymer – 2010 – V. 51 – P. 4540-4546.

176. Kundu S., Xia W., Busser W., Becker M., Schmidt D.A., Havenith M., Muhler M. The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12 – P. 4351-4359.

177. Jones J.M., Zhu Q., Thomas K.M. Metalloporphyrin-derived carbons: models for investigating NO_x release from coal char combustion // Carbon. – 1999 – V. 37 – P. 1123-1131.

178. Laszlo K., Tombacz E., Josepovits K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors // Carbon. – 2001. – V. 39 – P. 1217-1228.

179. Xiao B., Boudou J.P., Thomas K.M. Reactions of Nitrogen and Oxygen Surface Groups in Nanoporous Carbons under Inert and Reducing Atmospheres // Langmuir. – 2005. – V. 21 – P. 3400-3409.

180. Perez-Cadenas M., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Perez-Cadenas A. F. Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels // Langmuir. – 2009. – V. 25 – P. 466.

181. Gorgulho H.F., Gonçalves F., Pereira F., Figueiredo J.L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels // Carbon. – 2009. – V. 47 – P. 2032-2039.