

Углеродные материалы в химической технологии

УДК 546.261-161

Особенности свойств аморфного углеродного материала как носителя электродных катализаторов для топливных элементов

Ч. Н. Барнаков, А. П. Козлов, С. К. Сеит-Аблаева, А. И. Романенко, Н. Т. Васенин, В. Ф. Ануфриенко, З. Р. Исмагилов, В. Н. Пармон

ЧИНГИЗ НИКОЛАЕВИЧ БАРНАКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и химической технологии угля Института угля и углехимии СО РАН (ИУУ СО РАН). Область научных интересов: новые углеродные и композиционные материалы.

АЛЕКСЕЙ ПЕТРОВИЧ КОЗЛОВ — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии и химической технологии угля ИУУ СО РАН. Область научных интересов: структура и свойства углеродных материалов.

650099 Кемерово, пр. Советский, 18, ИУУ СО РАН, тел. (3842)36-81-88, E-mail han@kemnet.ru

СВЕТЛАНА КАЮМОВНА СЕИТ-АБЛАЕВА — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Кемеровского технологического института пищевой промышленности. Область научных интересов: окислительные превращения липидов.

АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ РОМАНЕНКО — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики низких температур отдела термодинамических исследований Института неорганической химии СО РАН. Область научных интересов: материаловедение, углеродные наноструктуры, сверхпроводимость.

630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, E-mail air@che.nsk.su

НИКОЛАЙ ТИМОФЕЕВИЧ ВАСЕНИН — младший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН). Область научных интересов: ЭПР, магнетизм. E-mail vasenin@catalysis.nsk.su

ВЛАДИМИР ФЕОДОСЬЕВИЧ АНУФРИЕНКО — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии ИК СО РАН. Область научных интересов: физические методы в катализе, магнетизм.

ЗИНФЕР РИШАТОВИЧ ИСМАГИЛОВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией экологического катализа ИК СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, промышленная экология. E-mail zri@catalysis.ru

ВАЛЕНТИН НИКОЛАЕВИЧ ПАРМОН — академик, директор ИК СО РАН. Область научных интересов: физическая химия, химическая физика, катализ и фотокатализ, химическая кинетика в конденсированных фазах, радиоспектроскопия. E-mail parmon@catalysis.ru

630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН

Характеристика аморфного углеродного материала (АУМ) только по элементному составу и данным, полученным на основе анализа изотерм адсорбции азота, не является достаточной. Показано, что в процессе образования АУМ, в частности из ароматических предшественников с различными функциональными группами в условиях термокаталитического синтеза при различных времени и температуре карбонизации, образуется углеродный материал, обладающий как одномерной, так и трехмерной проводимостью.

Одномерная проводимость, возможно, связана с образованием карбина, как промежуточной стадии

образования АУМ при температурах порядка 700 °С, либо при температуре 900 °С и небольшом (до 15 минут) времени карбонизации. Предполагается, что одномерная проводимость может влиять на выходную мощность топливного элемента, если АУМ используется в качестве носителя катализатора катодной мембраны.

Ранее методами электронной спектроскопии высокого разрешения (HRTEM) и дифракции электронов было показано [1], что аморфный углеродный материал, в отличие от активированного угля, волокнистых углеродных материалов и наноуглерода, состоит из структуры, сформированной графитоподобными слоя-

ми (графенами) моноатомной толщины (порядка 0,3 нм). Аналогичные результаты получены и при рентгенографических исследованиях образцов, приготовленных из ароматических соединений. Когда толщина поверхностного слоя приближается к молекулярным размерам, наночастица будет более рыхлой по сравнению с объемной конденсированной фазой, причем вся наночастица будет неоднородной [2]. Эта неоднородность дает разнообразие свойств углеродного материала, что может проявляться как в различных парамагнитных свойствах углеродного материала, так и в разной его проводимости.

В таблице представлены характеристики образцов АУМ, полученных из ароматических соединений с различными функциональными группами методом термокаталитического синтеза (карбонизация при 700–800 °С в присутствии щелочи — гидроксида натрия или калия, либо их эквимольной смеси) [1, 3]. Элементный анализ образцов, выполненный по стандарту ISO 625-75 на приборе CarloErba с CHN анализатором, показал наличие углерода (89–90%(масс.)), водорода (0,5–0,6%(масс.)) и кислорода (остальное). Азот и сера не были обнаружены. Удельная поверхность по БЭТ, объем и поверхность микропор полученных образцов АУМ определяли на установке ASAP-2400 (Micromeritics) по адсорбции азота при 77 К. Перед измерениями проводили предварительную тренировку образцов при 300 °С и остаточном давлении менее 0,001 мм рт.ст. до прекращения газовой вы-

деления. После тренировки до измерения изотермы адсорбции контакт с атмосферой был исключен. Изотермы адсорбции азота записывали в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,995 и проводили их стандартную обработку с расчетом суммарной поверхности методом БЭТ, объема микропор с размером до 2 нм и поверхности мезопор, остающейся после заполнения микропор. Полученные образцы АУМ можно представить, подобно изомерам, как гомологический ряд одного состава с разной структурой поверхности [2]. Одной из характерных особенностей этого гомологического ряда АУМ является наличие более 80% микропор.

Полученные образцы АУМ были испытаны в качестве носителей платиновых катализаторов для катодов топливных элементов с протонообменной мембраной. Лучшие показатели по выходной мощности топливного элемента получены на АУМ-1 — образце из нефтяного кокса [4]. Для этого образца АУМ характерна большая интенсивность спектра ЭПР, достигающая 10^{20} спин/г.

Для сравнения в качестве носителей были использованы углеродные нановолокнистые (УНВ) материалы различного строения и стандартный носитель Vulcan XC-72R. Результаты тестирования показали [4], что при плотности тока 100 мА/см² и содержании платины от 0,02 до 0,09 мг/см² катодный катализатор на основе УНВ, независимо от структуры носителя, имеет более низкие вольтамперные характеристики по

Таблица

Характеристики поверхности образцов АУМ

№	Предшественник образца	Удельная поверхность, м ² /г		Удельный объем, см ³ /г	
		общая	микропор	всех пор	микропор
1	Нефтяной кокс	3331	3149	1,84	1,56
2	Фенол	2240	1871	1,53	0,98
3	8-Оксихинолин	2548	2235	1,59	1,21
4	Гидрохинон	2453	2342	1,36	1,22
5	<i>o</i> -Нитроанилин К ⁺	1674	1618	0,87	0,79
6	<i>o</i> -Нитроацетонилд К ⁺	1692	1661	0,85	0,80
7	<i>o</i> -Нитроанилин Na ⁺	1921	1679	1,34	1,05
8	<i>o</i> -Нитроанилин Na ⁺	2559	2167	1,74	1,25
9	<i>o</i> -Нитроанилин Na ⁺	2508	2351	1,51	1,31
10	Гидрохинон К ⁺	2697	2592	1,50	1,38
11	Гидрохинон К ⁺	2835	2663	1,70	1,50
12	Гидрохинон К ⁺	2765	2593	1,64	1,43
13	2,4-Динитроанилин	1148	1123	0,57	0,52
14	Барбитуровая кислота К ⁺	1400	790	1,47	0,41
15	<i>l</i> -Хинондиоксим <i>l</i> -гидрохинон (1:2)	2470	2166	1,64	1,27
16	<i>l</i> -Хинондиоксим <i>l</i> -гидрохинон (1:2)	2620	1796	2,14	1,07
17	<i>l</i> -Хинондиоксим <i>l</i> -гидрохинон (1:2)	2770	2271	1,92	1,29
18	Хиноловый эфир	2360	2265	1,25	1,10

сравнению с катализатором на основе традиционного Vulcan XC-72R при такой же концентрации платины (0,04–0,06 мг/см²). И наоборот, катализатор, где в качестве основы выступает АУМ-1 имеет более высокие показатели вольтамперной характеристики, в том числе и при низком содержании платины (0,02–0,06 мг/см²) в образце.

Для изучения спектров ЭПР нами специально по методике [1] из ароматических соединений, представленных в таблице, были синтезированы три образца, отличающиеся только удельной поверхностью. Образец № 1 — с удельной поверхностью 1800 м²/г был получен в результате карбонизации в течение 30 мин при температуре 900 °С. Образец № 2 с удельной поверхностью 2200 м²/г получен в результате карбонизации в течение 15 мин при 700 °С. Образец № 3 — с удельной поверхностью 2900 м²/г, получен в результате карбонизации в течение 15 минут при 900 °С.

На рис. 1 показаны спектры ЭПР образцов, которые снимали на спектрометре Bruker 200 D при 77 и 273 К ($\lambda = 3$ см) после предварительного вакуумирования при 200 °С. Для образца № 1 каких-либо сигналов в спектре ЭПР не было обнаружено. Этот результат согласуется с давно известными фактами [5], что после карбонизации углеродного сырья или угля при температурах выше 700 °С спектры ЭПР локализованных электронов не наблюдаются, вероятно, из-за уширения спектров электронным газом образующихся графитовых структур.

Для вакуумированных образцов № 2 и № 3 наблюдаются симметричные спектры ЭПР $g = g_e$ (рис. 1). Ширина линий в спектре образца № 2 при комнатной температуре — 15 Гс, при температуре жидкого азота — 10 Гс. Образец № 3 имеет линии шириной 34 Гс (293 К) и 24 Гс (77 К). Отметим, что для углеродных систем (угли, коксы) ширина линий ЭПР заметно меньше (< 10 Гс). Для обоих образцов интегральная интенсивность спектров очень высокая и достигает $10^{19} \div 10^{20}$ спин/г. Обнаружено, что для спектров этих двух образцов не выполняется закон Кюри: при понижении температуры измерений интегральная интенсивность не только не возрастает, а заметно

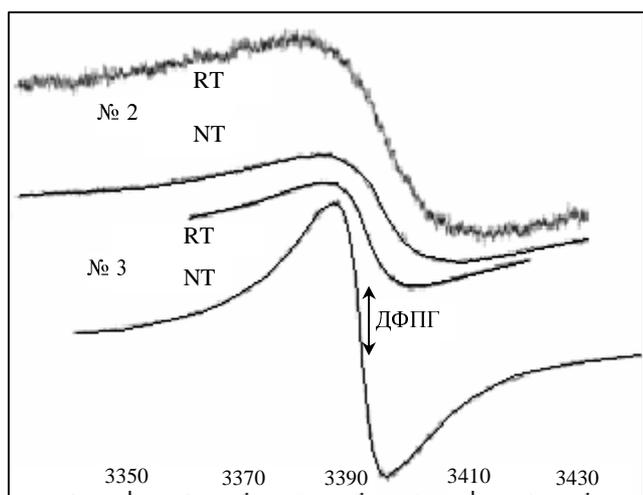


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов № 2 и № 3 при комнатной температуре (RT) и температуре жидкого азота (NT)

уменьшается. Это уменьшение проявляется для образца № 3 в существенно большей степени (в 4 раза), чем для образца № 2 (в полтора раза).

Анализ обнаруженной особенности спектров ЭПР позволяет предположить, что исчезновение спектров, вероятно, связано с некоторой локализацией электронного газа при понижении температуры вокруг дефектов структуры, на которых локализуются наблюдаемые неспаренные электроны (модель C-S релаксации [6], где C — локализованные электроны, S — электронный газ). Результаты измерения проводимости подтверждают это предположение.

Температурная зависимость проводимости измерялась четырехконтактным методом в интервале температур 4,2–300 К. Исследуемые образцы в виде порошка запрессовывались в ампулу. Контакты к ампуле подводились серебряной проволокой диаметром 0,1 мм и для лучшего контакта образца с проволокой порошок в ампуле поджимали.

Температурные зависимости электропроводности образцов № 1–3 (рис. 2, 3) существенно различаются. Достаточно низкая концентрация носителей тока в АУМ ведет к подавлению металлической проводимости и к локализации электронов проводимости в ограниченной области пространства. В этом случае наблюдается прыжковая проводимость носителей тока между этими областями локализации. При понижении температуры обычная прыжковая проводимость между ближайшими центрами локализации сменяется прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка (ПППДП) и описывается обобщенным законом Мотта [7]:

$$\sigma_{\text{ПППДП}}(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-B/T)^{1/(d+1)} \quad (1)$$

где d — размерность пространства при движении носителей тока, $B = [16a^3/k_B N(E_F)]$, a — обратная величина длины, на которой спадает амплитуда атомной волновой функции (обычно $1/a \sim 8 \div 10 \text{ \AA}$), $N(E_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, σ_0 — постоянная.

Для образца № 1 во всем исследованном интервале температур проводимость описывается зависимостью

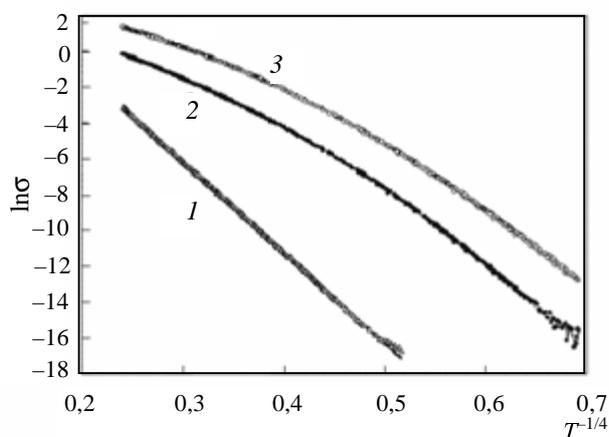


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности от температуры в степени $-1/4$.

Цифры на кривых соответствуют номеру образца АУМ в тексте статьи

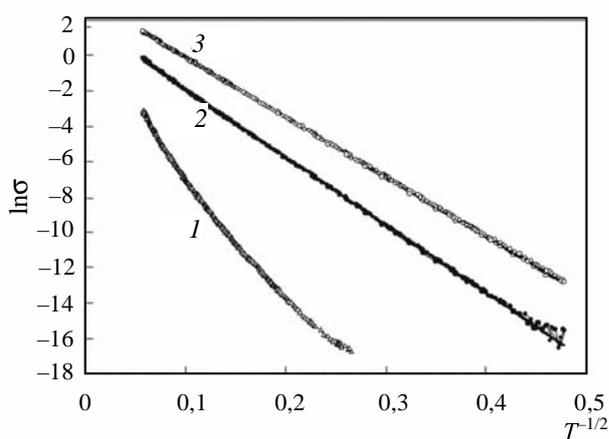


Рис. 3. Зависимость логарифма электропроводности от температуры в степени $-1/2$.

Цифры на кривых соответствуют номеру образца АУМ в тексте статьи

(2), соответствующей закону Мотта для трехмерного* случая, когда $d = 3$ (рис. 2).

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-T_0/T)^{1/4} \quad (2)$$

Оценка величины B из данных рис. 2 для образца № 1 (линия 1) дает $B \sim 6,7 \cdot 10^6$ К. Оценка плотности состояний на поверхности Ферми $N(E_F)$ из этого значения параметра B (в предположении $1/a \sim 8 \div 10 \text{ \AA}$) дает $N(E_F) \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$, что типично для дефектных графитов. Другими словами, для образца № 1 наблюдается обычный трехмерный закон Мотта, типичный для неупорядоченных проводников с малой концентрацией носителей тока, которые локализованы в ограниченной области пространства (дефектный графит). Тогда уширение спектров ЭПР локализованных электронов углерода объясняется эффектом «узкого горла» в модели C - S релаксации (T_{SL} очень короткое) за счет электронного газа S графитовых структур [7–9].

Для образцов № 2 и № 3 во всем исследованном интервале температур проводимость описывается зависимостью, соответствующей закону Мотта для одномерного случая, когда $d = 1$ (рис. 3).

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-T_0/T)^{1/2} \quad (3)$$

Следует отметить, что закон Мотта для одномерного** случая уже наблюдался в углеродных структурах с карбиновыми цепочками [10–12], что сопровождается σ -подобной температурной зависимостью на рис. 3.

* Трехмерная проводимость — свойство вещества, когда носители тока делокализованы во всех направлениях. В идеальном графите имеет место квазидвумерная проводимость — преимущественно вдоль слоя. В поперечном направлении проводимость тоже имеет место (из-за наличия ван-дер-ваальсовых связей между слоями). Но эта проводимость более чем на четыре порядка меньше.

** Одномерная проводимость реализуется в случае наличия делокализации носителей тока только в одном направлении. В двух других направлениях носители тока двигаться не могут. Обычно это одномерные цепочки атомов или молекул. В случае карбина — вдоль оси карбина.

В связи с обнаружением одномерных структур для образцов № 2 и № 3 становится ясно, что зависимость $1/T_{SL}$ от температуры в этом случае будет существенно более ослаблена по сравнению со случаем трехмерных структур [6]. Это приведет к более слабой зависимости ширины сигнала ЭПР от температуры для образцов № 2 и № 3, по сравнению со случаем трехмерных структур. Заметно большее значение H для образца № 3 по сравнению с образцом № 2, вероятно, связано с большей концентрацией носителей для образца № 3. Это объясняет более слабую температурную зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР образца № 2, поскольку в таком случае структурное равновесие $C \leftrightarrow S$ сдвинуто вправо (типа химического обмена) и в целом для этой системы реализуется что-то типа парамагнетизма Паули, что приводит к слабой зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР от температуры.

Результаты работы позволяют сделать вывод о том, что характеристика АУМ только по элементному составу и характеристикам, полученным на основе анализа изотерм адсорбции азота, будет не полной. В процессе образования АУМ из ароматических предшественников с различными функциональными группами в условиях термокаталитического синтеза при различных времени и температуре карбонизации образуется углеродный материал, обладающий как одномерной, так и трехмерной проводимостью. Одномерная проводимость, по-видимому, связана с образованием карбина, как промежуточной стадии образования АУМ при низких температурах (700 °С), либо при температуре 900 °С и небольшом (до 15 минут) времени карбонизации. При равном содержании платины в катоде (0,02–0,09 мг/см²) и размере частиц платины 2–4 нм выходная мощность топливного элемента, который использует в качестве носителя катализатора АУМ-1, оказалась выше, чем при использовании углеродных нановолокнистых материалов различного строения и стандартного носителя Vulcan XC-72R, по-видимому, из-за одномерной проводимости аморфного углеродного материала, к которой оказались чувствительны реакции на катоде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Сеит-Аблаева С.К. и др. Нефтехимия, 2004, № 6, с. 436–439.
2. Русанов А.И. Ж. общей химии, 2002, № 4, с. 532–549.
3. Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С.К., Козлов А.П. и др. Патент РФ № 2206394, 2003.
4. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Shikina N.V. e. a. Catal. Today, 2005, v. 102–103, p. 58–66.
5. Равилов Р. Г. Дисс.... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1980.
6. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Васильева Л.М. Доклады АН СССР, 1971, т. 200, № 5, с. 1165.
7. Hasegawa H. Progr. Theor. Phys., 1959, v. 21, № 4, p. 483–500.
8. Hirst L.L., Schafer W. Phys. Rev., B, 1973, v. 8, № 1, p. 64.
9. Gossard A.C., Heugar A.J., Wernick J.H. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 1, p. 12–51.
10. Демидов С.В., Пронин А.А., Глушков В.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 2003, № 8, с. 984–993.
11. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Crit. Revs Solid State Mat. Sci., 2002, v. 27(3/4), p. 227–356.
12. Сладков А.М. Карбины — третья аллотропная форма углерода. Отв. редактор Ю.Н. Бубнов. М.: Наука, 2003, 151 с.