

УДК 541.13 + УДК 544.478.1

**ПИРОЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА****Е. С. Давыдова, А. Ю. Рычагов, И. И. Пономарёв<sup>1</sup>, Ив. И. Пономарёв<sup>1</sup>,  
Д. Ю. Разорёнов<sup>1</sup>, М. Р. Тарасевич***Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*<sup>1</sup>*Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

E-mail: elena.s.davydova@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.13 г.

В работе методом электроспиннинга получены нановолокнистые маты полиакрилонитрила (ПАН). Методами элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено влияние температуры карбонизации ПАН на объёмный и поверхностный состав пирополимеров. Методами вращающегося дискового электрода и вращающегося дискового электрода с кольцом определены каталитические свойства пирополимеров ПАН, синтезированных в температурном интервале 600–1200 °С, а также композитных катализаторов ПАН/сажа, пиролизированных при температуре 900 °С, в реакции электровосстановления O<sub>2</sub> в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KOH. Методами циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и гальваностатической поляризации охарактеризованы ёмкостные свойства пирополимеров ПАН.

Предложена эквивалентная электрическая схема, моделирующая электрохимический отклик пирополимеров ПАН в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Высказано предположение о связи каталитической активности пирополимеров ПАН с наличием в конденсированной паркетной ароматической структуре азот-углеродных связей. Подтверждена ключевая роль атомов железа при синтезе высокоактивных катализаторов реакции восстановления O<sub>2</sub>, селективных в отношении прямой реакции с образованием H<sub>2</sub>O. Показана возможность синтеза катализаторов реакции электровосстановления O<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> без использования металлоорганических прекурсоров. Установлена корреляция между каталитической активностью пирополимеров ПАН и их поляризационной ёмкостью в растворе 0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Определено, что оптимальная температура карбонизации ПАН лежит в интервале от 750 до 950 °С. Показана принципиальная возможность использования пирополимеров ПАН в качестве отрицательного электрода в электрохимическом конденсаторе с сернокислым электролитом.

*Ключевые слова:* полиакрилонитрил, карбонизация, углеродные материалы, топливный элемент, катализ, ёмкость, суперконденсатор.

In the current paper electrospun nanofiber mats were derived from polyacrylonitrile (PAN). The temperature influence on the volumetric and surface composition of the resulting pyropolymers was studied by means of elemental analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Rotating disc electrode (RDE) and rotating ring disc electrode (RRDE) methods were used to determine the catalytic properties of PAN pyropolymers, derived at carbonization temperature interval of 600–1200 °C, as well as composite PAN/support catalysts, carbonized at 900 °C, in the oxygen reduction reaction in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH solutions. The methods of cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic polarization were utilized to characterize the charge capacitive properties. An equivalent scheme modeling the electrochemical response of PAN pyropolymer in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was proposed. An assumption was made of interrelation between the PAN-T catalytic activity and the occurrence of condensed parquet aromatic structure comprising of nitrogen-carbon bonds. Evidence was given that Fe atoms play the key role in the synthesis of active non-precious catalysts with high selectivity towards the 4-electron O<sub>2</sub> reduction. The possibility of the catalysts synthesis for 2-electron ORR without the use of metal precursors was evidently shown. Prominent correlation of capacitive and catalytic properties for these materials was observed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The optimal PAN pyropolymers synthesis temperature was determined to be in the range of 750–950 °C. The mats of PAN-T were shown to be feasible as the negative electrodes of supercapacitors.

*Key words:* polyacrylonitrile, carbonization, carbon material, fuel cell, catalysis, capacity, supercapacitor.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в условиях всевозрастающего энергопотребления чрезвычайно актуальной является проблема создания эффективных и недорогих электрохимических источников тока, в частности топливных элементов и электрохимических конденсаторов. Как эффективность, так и стоимость разрабатываемых источников тока во многом определяется материаловедческой составляющей. Так, например, мощностные характеристики и минимальный ценовой предел для H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> топливных элементов (ТЭ) ограничены применением дорогостоящих платиновых катализаторов как на анодах, так и на катодах. В отличие от других компо-

нентов ТЭ (мембран, биполярных пластин и др.), стоимость которых снижается по мере увеличения производства ТЭ, стоимость платины будет только возрастать вследствие постепенного исчерпывания запасов платины. Поэтому разработка катализаторов (прежде всего, катодных) без использования металлов платиновой группы является одной из важнейших задач в области создания H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ТЭ. Основное направление исследований неплатиновых катализаторов реакции восстановления O<sub>2</sub> в настоящее время включает разработку недорогих углеродных дисперсных материалов, полученных при пиролизе доступных азотсодержащих органических соединений. В данной работе в качестве азотсодер-

жащего прекурсора использованы электроспиннинговые волокна полиакрилонитрила.

Синтез полиакрилонитрила в промышленных масштабах был начат ещё в 1950-е гг. Лабораторный синтез высокочистых углеродных волокон на основе ПАН впервые был проведён в 1961 г. Shindo [1]. Первый патент на технологию синтеза углеродных волокон, получаемых пиролизом ПАН, был опубликован W. Watt с соавторами в 1964 г. [2]. В настоящее время карбонизация ПАН широко применяется для промышленного синтеза углеродных волокон, используемых для изготовления композиционных конструкционных материалов [3, 4]. Процесс синтеза углеродных волокон из ПАН включает стадию карбонизации при температуре  $> 1500^\circ\text{C}$  (чаще  $> 2000^\circ\text{C}$ ), и предшествующую ей стадию окисления на воздухе при температуре  $200\text{--}350^\circ\text{C}$ . Пиролиз ПАН в температурном интервале от  $350$  до  $1500^\circ\text{C}$  не нашёл промышленного применения. Однако термообработка в указанном интервале температур представляет интерес для электрохимического материаловедения.

В конце 1980-х гг. S. Gupta с соавторами [5] провели пионерские исследования электрохимических свойств композитных катализаторов на основе ПАН, солей железа и/или кобальта, адсорбированных на дисперсном углеродном носителе и карбонизированных в широком температурном интервале от  $300$  до  $1000^\circ\text{C}$ . В работе была показана потенциальная возможность применения материалов, полученных при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , в качестве катализаторов электровосстановления  $\text{O}_2$  в растворах кислот и щелочей.

На настоящий момент имеется довольно небольшой круг работ [6–11], в которых исследованы электрокаталитические свойства композитных катализаторов на основе ПАН, пиролизированных при температуре  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , применительно к реакции восстановления  $\text{O}_2$  в кислых, щелочных, а также апротонных средах. Указанные работы охватывают изучение свойств композитных катализаторов с высокоразвитой поверхностью на базе ПАН и соединений переходных металлов (ПМ), соадсорбированных на дисперсный носитель [6, 7], а также исследование композитных катализаторов ПАН/ПМ, чаще в виде волокон, без применения углеродного носителя [8–11].

Имеющиеся публикации рассматривают электрокаталитические свойства пирополимеров ПАН только в составе композитов с металлами и не затрагивают каталитических свойств собственно пирополимеров.

Интерес к пирополимерам на основе ПАН не ограничивается только вопросами катализа. Например, в работах P. Goueres с соавторами [12], K.-P. Wang и H. Teng [13], C. O. Ania с соавторами [14] проведены исследования ёмкостных свойств различных материалов на основе полиакрилонитрила, карбонизованного при  $850\text{--}900^\circ\text{C}$ . Wang и H. Teng [13] изучали коммерческие активированные волокна ПАН с удельной поверхностью  $\sim 1600\text{ м}^2/\text{г}$  и ёмкостью  $\sim 300\text{ Ф/г}$  в растворе кислоты, что эквивалентно удельной ёмкости  $17\text{--}24\text{ мкФ/см}^2$ . Goueres с соавторами [12] проводили пиролиз и активацию плёнок ПАН для получения микропористых вспененных плёнок. При этом удельная поверхность пирополимеров возрастала от  $\sim 80$  для неактивированного ПАН до  $\sim 600\text{ м}^2/\text{г}$  для активированного (ёмкость последнего  $\sim 170\text{ Ф/г}$  в растворе щёлочи, что соответствует величине удельной ёмкости  $\sim 28\text{ мкФ/см}^2$ ). Наиболее значительные удельные поверхности ( $> 1600\text{ м}^2/\text{г}$ ) и соответственно ёмкости ( $\sim 340\text{ Ф/г}$ ) в водных растворах удалось получить C. O. Ania и соавторами [14] благодаря использованию вытравливаемой цеолитной матрицы, в поры которой адсорбировали ПАН.

Поляризационная ёмкость собственно пирополимеров ПАН во многом определяется присутствием гетероатомов [14]. Однако для увеличения удельной массовой ёмкости (посредством развития микропористой структуры) чаще всего проводят активацию пирополимеров. Активация приводит к снижению удельной ёмкости пирополимеров до  $20\text{--}30\text{ мкФ/см}^2$  [12–14] по сравнению с неактивированными материалами (на примере пирополимеров полианилина), ёмкости которых могут превышать  $100\text{ мкФ/см}^2$  [15, 16]. Таким образом, большинство известных нам работ исследуют ёмкостные свойства только активированных пирополимеров ПАН и практически не затрагивают ёмкостные свойства собственно пирополимеров.

В литературе также имеется ряд работ, в которых предлагается использовать пирополимеры ПАН, карбонизованные при температурах  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ , как носители для платиновых катализаторов и газодиффузионные слои топливных элементов [17, 18].

## ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

Целью данной работы является исследование изменения электрохимических свойств (ёмкостных свойств и каталитической активности в реакции восстановления  $\text{O}_2$ ) пирополимеров ПАН при повышении температуры карбонизации от  $600$  до  $1200^\circ\text{C}$ . Настоящая работа, как и предыдущая [19], рас-

считывает возможность применения пирополимеров ПАН как электродного материала для суперконденсаторов, так и катодного катализатора для ТЭ. Особенностью данной работы в вопросе исследования электрокаталитических свойств пирополимеров ПАН является постепенный переход от конденсированных грубодисперсных материалов, получаемых при пиролизе полимера, к композитам ПАН/носитель с развитой поверхностью и, далее, к металлсодержащим композитам.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика синтеза

В работе синтезирован ряд материалов на основе пиролизированного полиакрилонитрила, отличающихся методом формования, температурой карбонизации, составом и дисперсностью.

*Методика синтеза матов ПАН-Т.* Нетканые материалы на основе нановолокон полиакрилонитрила (гомополимер ПАН,  $M = 150000$  г/моль, Sigma Aldrich) были получены методом электроспиннинга на стандартной лабораторной капиллярной установке [20] или установке Nanospider™ L200 (Чехия). Маты нановолокон ПАН толщиной 10–180 мкм и диаметром волокон 50–400 нм (рис. 1) были подвергнуты окислительному прогреву на воздухе при 250 °С в течение 6 ч, а затем карбонизации в вакууме  $10^{-5}$  Торр в интервале температур 600–1200 °С в течение 1–2 ч. В работе карбонизированный ПАН обозначен как ПАН-Т, где Т — температура карбонизации в °С.

Маты ПАН-Т представляют собой низкодисперсные, карбонизованные и неактивированные электроспиннинговые волокна ПАН.

*Методика синтеза композитных катализаторов.* Синтез композитных материалов К1 и К2 (табл. 1) включал пропитку сажи Ketjenblack EC-600 (Akzo Nobel) раствором ПАН в ДМФА при ультразвуковом перемешивании в течение одних суток

с последующим выпариванием растворителя; окислением на воздухе при 250 °С и пиролизом в вакууме при 900 °С. Для синтеза К2 в раствор ПАН в ДМФА вводили необходимое количество диацетилферроцена.

Катализаторы К1 и К2 представляют собой высокодисперсные карбонизованные, неактивированные композитные порошки, полученные методом пропитки сажи раствором ПАН.

*Элементный анализ (ЭА).* Элементный состав (С, Н, N) матов ПАН-Т определяли с помощью Elemental Analyser 1106 (Carlo Erba).

*Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).* Состав поверхности матов ПАН-Т определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на Оже-микроскопе (Vacuum Generators), снабжённом приставкой CLAM2. Вакуум в камере анализатора был лучше  $10^{-8}$  Торр. Источником излучения служил Al-анод с энергией К $\alpha$ -линий 1486.6 эВ. Калибровку шкалы прибора проводили по пикам  $Cu_{2p_{3/2}} = 932.6$  эВ и  $Au_{4f_{7/2}} = 84.0$  эВ металлических образцов, очищенных ионным травлением. Положение наблюдаемых пиков стандартизировали по положению пика углерода C1s с энергией связи 285.0 эВ. Толщина анализируемого слоя не более 10 нм. Точность измерений положения максимума пика составляет  $\pm 0.3$  эВ.

*Измерение электропроводности.* Измерения электрической проводимости матов ПАН-Т осуществляли с помощью четырёхконтактного цифрового измерителя LCR E7-8. Электропроводность порошков, полученных из матов ПАН-Т для электрохимических измерений в трёхэлектродной электрохимической ячейке, не измеряли.

Микрофотографии матов получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Nova Nano SEM.

*Методика электрохимических измерений.* Измерения каталитической активности и определение селективности катализаторов в реакции электрохимического восстановления  $O_2$  были проведены по

Таблица 1

Состав и условное обозначение композитных катализаторов

Условное обозначение	Качественный состав	Количественный состав, мас.%
К1	ПАН	~40
	Ketjenblack EC-600	~60
К2	ПАН	~38
	Ketjenblack EC-600	~60
	ДАФ	~2

трёхэлектродной схеме. Гальваностатическую поляризацию (заряд-разряд) проводили в двухэлектродной ячейке, моделирующей работу электрохимического конденсатора. Циклические вольтамперограммы измеряли в двух- и трёхэлектродной ячейках. Импедансные измерения проводили в двухэлектродной ячейке.

*Измерения в трёхэлектродной электрохимической ячейке.* Эксперименты проводили в стеклянной трёхэлектродной термостабируемой электрохимической ячейке с разделёнными пространствами рабочего и вспомогательного электродов. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку. Электродом сравнения в кислых растворах служил ртутносльфатный электрод  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  с потенциалом  $+0.695\text{ В}$  (о. в. э.); в щелочных растворах — ртутнооксидный электрод сравнения  $\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{M KOH}$  с потенциалом  $+0.925\text{ В}$  (о. в. э.).

Исследуемый электрод готовили нанесением суспензии материала на дисковый электрод из пирографита (площадь  $0.2\text{ см}^2$ ) или углесталла ( $0.125\text{ см}^2$ ) в количестве  $200\text{ мкг}/\text{см}^2$ . Такая загрузка была выбрана, основываясь на полученных нами ранее данных [21], исходя из соображений электрохимической равнодоступности слоя материала. Суспензию готовили ультразвуковым диспергированием навески ( $2\text{ мг}$ ) мата или порошка в  $1\text{ мл}$  этанола с добавлением связующего Nafion в количестве  $5\%$  от массы навески. Для образца ПАН-600 готовили две суспензии: суспензию самого ПАН-600, как описано выше, и суспензию с добавлением сажи Vulcan XC72 в количестве  $20\text{ мас.}\%$  от массы ПАН-600.

*Измерения в двухэлектродной ячейке.* Исследования проводили в ячейке фильтр-прессной конструкции [22] с углеродными токоотводами и сепаратором типа «Grase» (полипропилен с силикагелем,  $200\text{ мкм}$ ). В качестве токоотводов использована беспористая фольга, изготовленная из терморасщеплённого графита и подвергнутая вакуумной пропитке полимером. Электроды и сепараторы вырубали в виде компактного диска диаметром  $0.2\text{ см}$  для электродов и  $0.22\text{ см}$  для сепараторов. Измерения проводили относительно потенциала вспомогательного электрода — активированного угля марки СН-900 (Япония) с потенциалом  $+0.5\text{ В}$  (о. в. э.). Ёмкость вспомогательного электрода примерно в  $50\text{--}100$  раз превосходила ёмкость рабочего электрода. Перед сборкой ячейки вспомогательный электрод и сепаратор замачивали в электролите в течение нескольких суток для глубокого смачивания пористой структуры, стабилизации стационарных потенциалов и удаления примесей. Сборку ячейки проводили на воздухе.

После сборки ячейку подвергали циклической формировке. Собранный конденсатор представлял собой электрохимическую систему матричного типа, в которой электролит отсутствует в свободном состоянии, т. е. находится только в порах электрохимической группы — электродов и сепаратора. Измерения проводили в  $0.5\text{M}$  или  $5\text{M H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре.

*Циклическая вольтамперометрия.* Циклические вольтамперограммы (ЦВА) измерены при скоростях развёртки потенциала  $0.005\text{--}0.1\text{ В}/\text{с}$  в интервале потенциалов  $0\text{--}1.0$  (или  $1.2$ ) В (о. в. э.) с использованием потенциостата IPC-Pro-3A.

*Электрохимическая импеданская спектроскопия.* Для измерения спектров импеданса использовали установку, включающую потенциостат Solartron 1286 с частотным анализатором Solartron 1255. Спектры импеданса измеряли в частотном диапазоне от  $100\text{ кГц}$  до  $0.1\text{ Гц}$  с амплитудой  $10\text{ мВ}$ . Перед измерением спектра в течение  $100\text{ с}$  проводили стабилизацию потенциала, позволяющую снизить остаточный ток до величин, не превышающих  $10\text{--}20\text{ мкА}$ .

*Метод вращающегося дискового электрода.* Поляризационные кривые восстановления  $\text{O}_2$  измерены в потенциодинамическом режиме на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при скоростях  $150\text{--}660\text{ об.}/\text{мин}$  и скоростью развёртки потенциала  $1\text{ мВ}/\text{с}$ . Измерения проводили в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  и  $1\text{M KOH}$  при температуре  $60^\circ\text{C}$  с помощью потенциостата IPC-Pro-3A в трёхэлектродной ячейке.

*Метод вращающегося дискового электрода с кольцом.* Селективность реакции восстановления  $\text{O}_2$  (выход  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) определена методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) с помощью бипотенциостата Pine Instrument. Дисковый электрод выполнен из стеклоглерида, кольцевой — из платинированной Pt. Диаметр стеклоглериодного диска  $0.5\text{ см}$ ; внутренний и внешний диаметры Pt-кольца —  $0.65$  и  $0.75\text{ см}$  соответственно. Геометрическая поверхность дискового электрода составляет  $\sim 0.2\text{ см}^2$ . Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  и  $1\text{M KOH}$  при температуре электролита  $25^\circ\text{C}$ . Экспериментальное значение коэффициента эффективности  $N$  определено по методике, описанной в [23] с применением  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , и было равно  $0.25$ .

Расчёт выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводили по формуле

$$\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Величины предельного диффузионного тока  $I_{\text{lim}}^d$  при переносе четырёх электронов, рассчитывали по

уравнению Левича:

$$I_{lim}^d = 0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}c_{O_2} \quad (2)$$

с использованием следующих литературных данных [24] для 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 °С: растворимость кислорода  $c_{O_2} = 1.1$  моль/м<sup>3</sup>; коэффициент диффузии молекулярного кислорода  $D_{O_2} = 1.4 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с; вязкость раствора электролита  $\nu = 1.0 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Расчётные величины предельного диффузионного тока в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 150 и 660 об./мин составляют 1.3 и 2.7 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Для 1M КОН при 25 °С:  $c_{O_2} = 0.89$  моль/м<sup>3</sup>;  $D_{O_2} = 1.6 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с;  $\nu = 0.952 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [25]. В 1M КОН  $I_{lim}^d$  при 660 об./мин равна 2.4 мА/см<sup>2</sup>.

Все значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**СЭМ.** На рис. 1 представлена микрофотография исходного электроспиннингового мата ПАН. Видно, что волокна ПАН разупорядочены. Диаметры волокон лежат в интервале от 50 до 400 нм, средний диаметр составляет 100–150 нм. Длины волокон могут достигать нескольких десятков микрон.

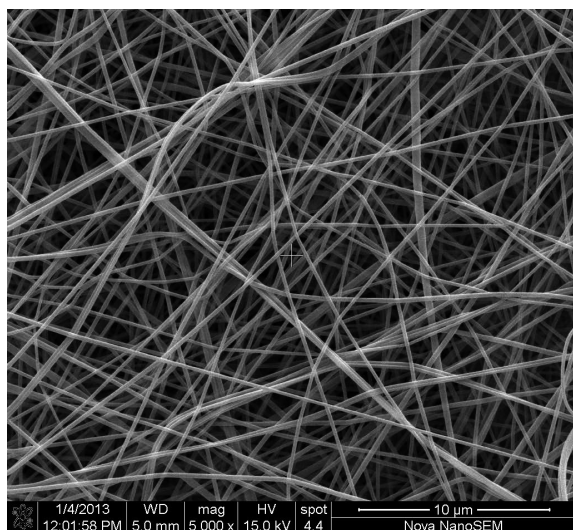


Рис.1. СЭМ волокон ПАН, полученных методом электроспиннинга на Nanospider™ L200

**ЭА.** На рис. 2, а–в показана зависимость состава ПАН-Т, определённого с помощью элементного анализа, от температуры карбонизации. В состав исходного гомополимера ПАН  $(-CH_2-CH(CN)-)_n$  входят 67.9 мас.% углерода; 26.4 мас.% азота и 5.7 мас.% водорода. Окислительная обработка на воздухе при 250 °С приводит к циклизации полимера с частичным дегидрированием и окислением

[3]. При увеличении температуры пиролиза происходит карбонизация — обогащение образцов углеродом — за счёт снижения содержания азота, водорода, а также частично кислорода, вошедшего в состав полимера на стадии окисления. Содержание углерода в ПАН-Т растёт от 68–70 мас.% при 600 °С до 92–96 мас.% при 1200 °С.

**Удельная электропроводность.** На рис. 2, г показан рост удельной электропроводности матов ПАН-Т по мере увеличения температуры пиролиза. В интервале температур 600–750 °С наблюдается резкий скачок электропроводности матов (на три порядка): от ~2 мСм/см до ~2 См/см. Как будет показано ниже, величина удельной электропроводности во многом определяет электрохимические свойства ПАН-Т, являясь, в свою очередь, функцией структуры и состава.

**РФЭС.** На рис. 3, а приведён обзорный спектр РФЭ, на рис. 3, б–г показаны спектры отдельных уровней отдельных элементов для ПАН-900 — одного из наиболее интересных с точки зрения электрохимических свойств образцов. В табл. 2 приведён состав поверхности ПАН-600, ПАН-900 и ПАН-1050 по данным РФЭС. В состав поверхностного слоя ПАН-Т входят атомы углерода, азота и кислорода. Линию C1s можно разложить на три наиболее интенсивных пика C1 (285.0±0.3), C2 (286.3±0.3) и C3 (287.2±0.3) эВ. Для ПАН-1050 также можно выделить линию невысокой интенсивности с более высокой энергией связи: C4 (291.2±0.3) эВ. Согласно литературным данным, C1 соответствует атому углерода в sp<sup>3</sup>-гибридизации [26]; C2 — атому углерода в sp<sup>2</sup>-гибридизации, связанному с атомом азота N (-C=N-) или углерода (-C=C-) [27]; C3 — карбонильной и / или хинонной группе (-C=O) [28]; C4 обусловлено π-π\*-взаимодействием бензольных колец и определяет «степень ароматичности» [29]. Отсутствие линии 284.4 эВ, по-видимому, свидетельствует о том, что при карбонизации в интервале температур 600–1050 °С не образуется фаза графита, что согласуется с литературными данными [4]. (По данным Рамановской спектроскопии, результаты которой в данной работе не представлены, термообработка даже при температуре 2800 °С приводит к образованию неупорядоченного турбостратного углерода.) Линии N 1s для всех исследованных образцов ПАН-Т состоят из двух пиков: N1 (398.7±0.3) эВ и N2 (401.0±0.3) эВ. Линия с меньшей энергией связи N1 относится к атому азота в шестичленном гетероцикле на боковой грани графенового листа (пиридиновая форма). N2 смещён относительно N1 на ΔE = 2–2.7 эВ, ΔE увеличивается с ростом температуры пиролиза. N2, вероятно, может относиться либо к графитовой форме (азот в шестичленном

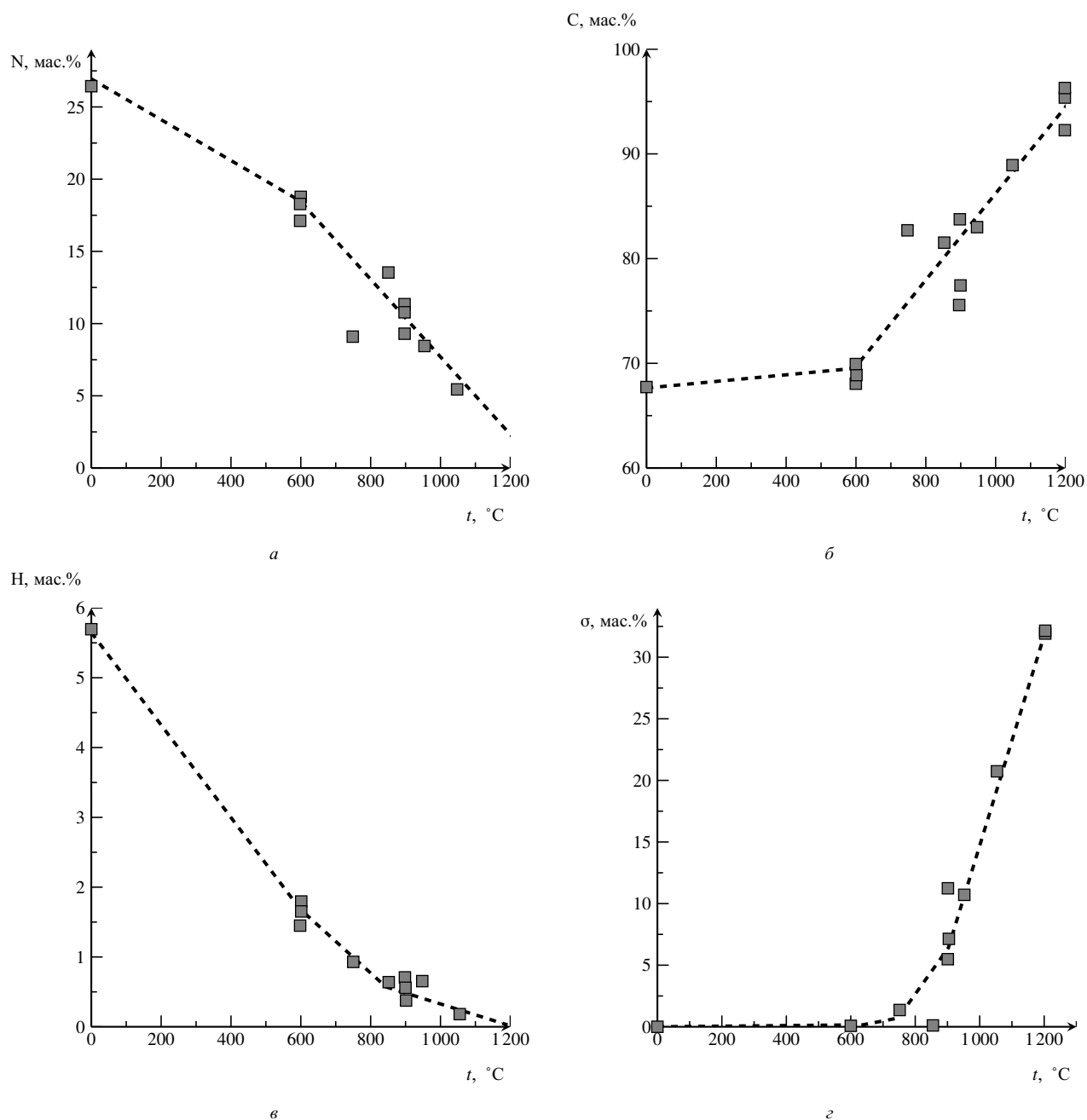


Рис. 2. Зависимость содержания азота (а), углерода (б), водорода (в) по данным ЭА и удельной электропроводности матов ПАН-Т (г) от температуры карбонизации

гетероцикле на базальной поверхности графенового листа), либо к аминной форме (азот в шестичленном гетероцикле на боковой грани графенового листа, связанный с атомом водорода) [27].

Концентрация атомов кислорода должна быть близка к концентрации С3, что подтверждается экспериментальными данными. Концентрация С1 связана с содержанием неэлектропроводной углеродной фазы и снижается при увеличении температуры кар-

бонизации, что, в свою очередь, приводит к увеличению электропроводности (см. рис. 2, г). С ростом температуры наблюдается снижение общей концентрации азота и рост отношения N2/N1: от ~1 при 600 °С до ~4.7 при 1050 °С. Относительное обеднение поверхности N1 и обогащение N2 можно объяснить, согласно [27], меньшей устойчивостью азота в краевых положениях (пиридиновая форма) по сравнению с азотом в центральных положениях

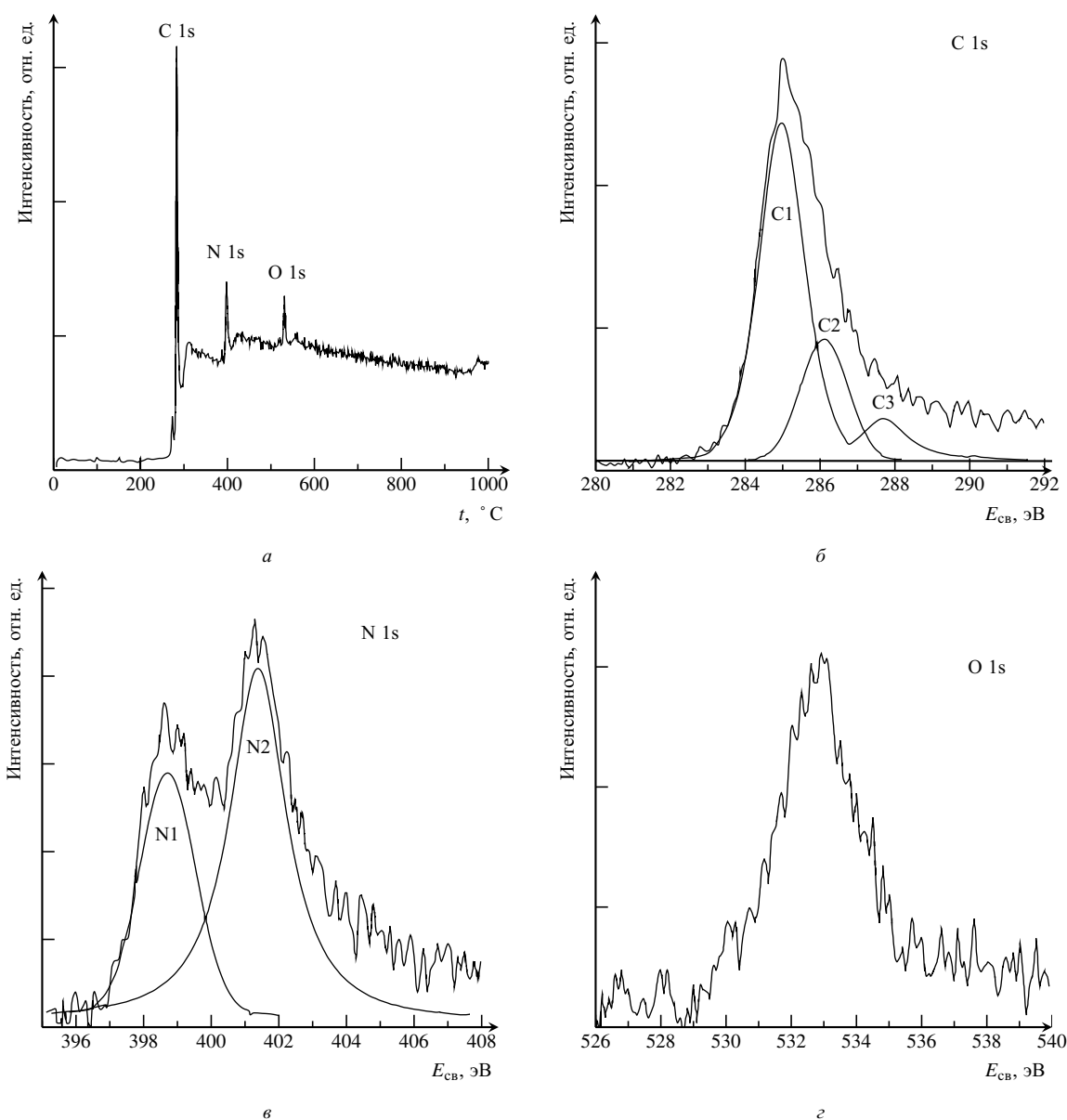


Рис. 3. РФЭ-спектр ПАН-900: а – обзорный спектр; б – линия C 1s; в – линия N 1s; г – линия O1s

(графитовая форма). Из сопоставления концентрации N1+N2 с величиной C2 видно, что рост температуры карбонизации сопровождается снижением интенсивности связей  $-C=N-$  и увеличением интенсивности  $-C=C-$ .

**Импедансная спектроскопия.** Исследование ПАН-900 в сернокислом электролите методом импедансной спектроскопии проводили в широком диапазоне потенциалов от  $-0.8$  В до  $0.0$  В с шагом  $0.1$  В. Спектры импеданса, представленные в виде диаграммы Найквиста (рис. 4), имеют вид, внешне напоминающий спектры традиционных углеродных материалов (саж, активированных углей, др.). Как правило, для достаточно тонких угле-

родных электродов с высокоразвитой поверхностью спектры хорошо описываются эквивалентной схемой типа  $R_s(CPE_f(R_f))(CPE_{dl}(R_{ct}Z_W))$  [30]. В растворах кислот, обладающих высокой электропроводностью, членом  $(CPE_f(R_f))$  можно пренебречь, а член  $(CPE_{dl}(R_{ct}Z_W))$  может быть упрощён до  $C_{dl}Z_W$ . Возможность такого упрощения основана на предположении, что ёмкость заряжения двойного слоя не шунтируется сопротивлением переноса заряда, а скорость перестройки двойного слоя очень высока и почти не влияет на импеданс высокочастотной области. Однако в случае ПАН-900 (несмотря на внешнюю схожесть спектров с традиционными углеродными электродами) такие схемы не позво-

Таблица 2

Результаты РФЭС для матов ПАН-Т

Образец	Линия	$E_{св}$ , эВ	Обозначение	$c$ , ат.%	$c_{\Sigma}$ , ат.%	Форма
ПАН-600	C 1s	287.2	C3	4.19	80.84	Карбонилы или хиноны –C=O
		286.2	C2	11.52		$sp^2$ –C=C–; –C=N–
		285.0	C1	65.13		$sp^3$ –C–C–
	N 1s	400.8	N2	6.94	13.96	Графитовая или аминная форма
		398.8	N1	7.02		Пиридиновая форма
	O 1s	531.8	–	5.2	5.2	Карбонилы или хиноны –C=O
ПАН-900	C 1s	287.4	C3	5.78	85.49	То же
		286.4	C2	19.88		
		285.1	C1	60.53		
	N 1s	401.4	N2	6.49	9.95	
		398.7	N1	3.46		
	O 1s	532.9	–	4.56	4.56	
ПАН-1050	C 1s	291.1	C4	4.65	88.68	$\pi$ - $\pi^*$ -взаимодействием бензолных колец
		288.0	C3	6.8		Карбонилы или хиноны –C=O
		286.3	C2	21.96		$sp^2$ –C=C–; –C=N–
		285.0	C1	55.27		$sp^3$ –C–C–
	N 1s	401.6	N2	3.86	4.69	Графитовая или аминная форма
		398.9	N1	0.83		Пиридиновая форма
	O 1s	532.6	–	6.64	6.64	Карбонилы или хиноны –C=O

ляют надёжно описывать спектры импеданса. Анализ данных импедансной спектроскопии позволил подобрать эквивалентную схему, которая с высокой точностью описывает экспериментальные спектры в широком интервале частот и потенциалов (рис. 5). Важным преимуществом схемы является отсутствие формальных элементов (CPE), что позволяет дать достаточно определённую трактовку физического смысла элементов и разделить ёмкостную составляющую по частотному признаку. Исходя из предположения о внутренней электроактивности ПАН-900, элементы схемы определяют следующее:  $R_1$  включает в себя сопротивление электролита, электронные и контактные сопротивления токоотводов;  $R_2$  – сопротивление переноса заряда через межфазную границу;  $C_1$  – ёмкость высокочастотных процессов (заряжения межфазной границы);  $C_2$  – ёмкость низкочастотных процессов (заряжение твёрдой фазы пирополимера); элемент Варбурга  $W$  определяет частотную распределённость ёмкости  $C_2$  (значения элементов приведены в табл. 3). Как было показано выше, величины удельных ёмкостей для активированных электродов на основе ПАН с высокоразвитой поверхностью лежат в интервале от ~300 до

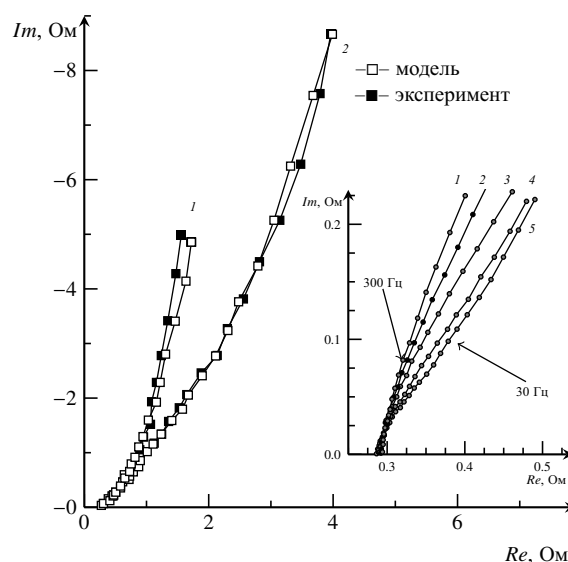


Рис. 4. Экспериментальные и модельные спектры импеданса (диаграмма Найквиста) в интервале частот от 10 кГц до 0.1 Гц для электрода ПАН-900 с массой 2.1 мг в растворе 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах: 1 – –0.4 В; 2 – 0.1 В. На вставке высокочастотная область спектров для разных потенциалов: 1 – 0.3 В; 2 – 0.2 В; 3 – 0.1 В; 4 – 0.2 В; 5 – 0.5 В

~400 Ф/г [12–14]. В нашем случае для неактивированного ПАН-900 с низкой удельной поверхно-



Таблица 3

Величины элементов эквивалентной схемы ПАН-900 в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для различных потенциалов. Масса электрода 2.1 мг

$U, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}$	$R_2, \text{Ом}$	$C_1, \text{Ф}$	$C_2, \text{Ф}$	$W$
-0.5	0.280	0.050	0.070	0.46	0.66
-0.4	0.280	0.050	0.087	0.46	0.66
-0.3	0.280	0.060	0.100	0.44	0.60
-0.2	0.280	0.060	0.120	0.42	0.51
-0.1	0.275	0.068	0.190	0.39	0.40
0	0.268	0.117	0.330	0.35	0.32
0.1	0.266	0.388	0.430	0.30	0.27
0.2	0.256	0.885	0.150	0.23	0.22
0.3	0.248	1.830	0.080	0.16	0.18

стью достигнуты величины ёмкости, превышающие 200 Ф/г, что не может быть объяснено только с позиции заряжения межфазной границы. На рис. 6 показаны зависимости величин элементов  $C_1$ ,  $R_2$  и  $W$  (схема 1) от потенциала электрода. Наиболее интересным является экстремальный характер зависимости ёмкости  $C_1$ , проходящей через несимметричный максимум с величиной, в несколько раз превышающей среднюю величину  $C_1$ . Спад ёмкости при смещении потенциала в положительную область имеет выраженную связь с ростом сопротивления  $R_2$ . Форма максимума высокочастотной ёмкости  $C_1$  для ПАН-900 оказывается близкой с формой низкочастотной ёмкости, наблюдаемой для активированной углеродной ткани, длительное время выдержанной в растворе серной кислоты [31].

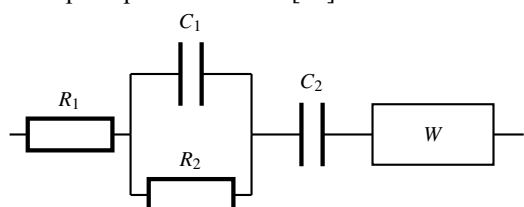


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема, моделирующая работу электрода ПАН-900

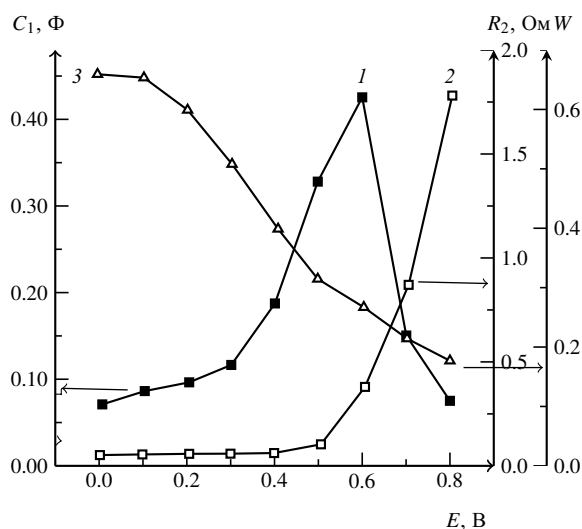


Рис. 6. Зависимость значений  $C_1$  (1),  $W$  (2) и  $R_2$  (3), рассчитанных по эквивалентной схеме (см. рис. 5), от потенциала

На рис. 7 показано сравнение поляризационной ёмкости (из данных циклической вольтамперометрии) и расчётных обратимых ёмкостей (из данных импедансометрии). Для удобства сравнения величины ёмкости отложены в анодную и катодную стороны, что не противоречит физическому смыслу, поскольку принцип измерения импеданса основан на анодно-катодной поляризации электрода. Кривая 2 (см. рис. 7) получена расчётом ёмкости  $C$  для частоты  $f = 0.1$  Гц по уравнению  $Z = (fC)^{-1}$ , где  $Z$  — мнимая составляющая импеданса. Ёмкость на кривой 3 (см. рис. 3) соответствует величине обратимой ёмкости  $C_2$ , рассчитанной для схемы 1. Сравнение ёмкостных характеристик, полученных разными методами, показывает, что поляризационная ёмкость (кривая 1, рис. 7) близка к величине обратимой низкочастотной ёмкости  $C_2$  (кривая 3, рис. 7). В нашем случае величина обратимой ёмкости, рассчитанной по уравнению  $Z = (fC)^{-1}$ , значительно возрастает при снижении частоты  $f$ . Как видно из сравнения кривых 2 и 3 (см. рис. 7), ёмкость, реализуемая при частоте

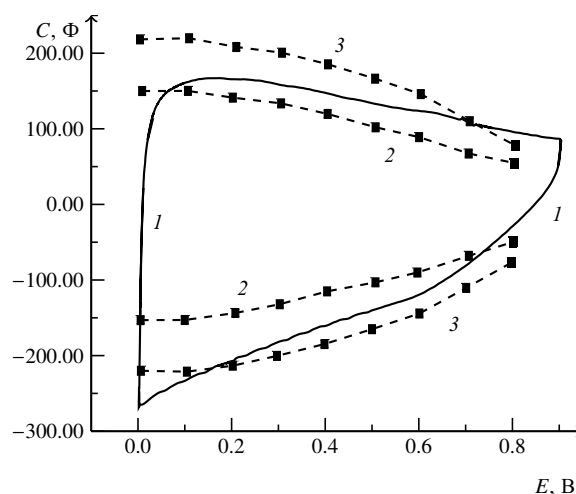


Рис. 7. Ёмкостные (вольтфарадные) зависимости для электрода ПАН-900 с массой 2.1 мг в растворе 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученные разными методами: 1 — из данных ЦВА при скорости развёртки 5 мВ/с; 2 — из данных импеданса при частоте 0.1 Гц; 3 — ёмкость  $C_2$  (см. табл. 2), рассчитанная по эквивалентной схеме (см. рис. 5)

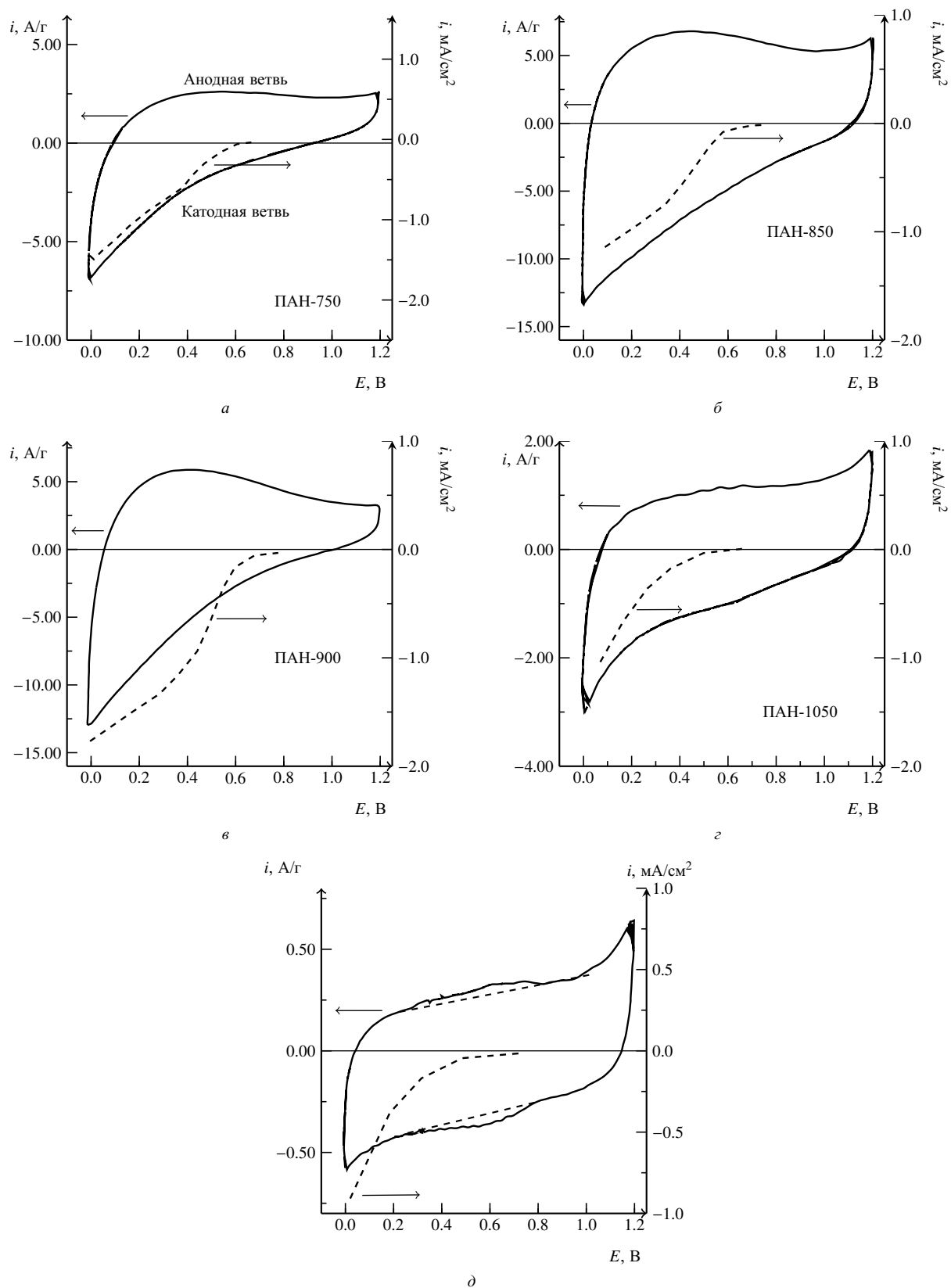


Рис. 8. ЦВА и поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на ПАН-750 (а); ПАН-850 (б); ПАН-900 (в); ПАН-1050 (г); ПАН-1200 (д). Условия измерения ЦВА:  $0.5M H_2SO_4$ , Ar, 100 мВ/с,  $60^\circ C$ . Условия измерения поляризационных кривых восстановления  $O_2$ : ВДЭ,  $0.5M H_2SO_4$ ,  $O_2$ , 1 мВ/с,  $60^\circ C$ , 660 об/мин. Загрузка  $200 \text{ мкг/см}^2$

0.1 Гц, оказывается в 1.5 раза ниже предельно достижимой ёмкости, определяемой величиной  $C_2$ . Наиболее рациональным объяснением такого поведения ПАН-900 является предположение о связи низкочастотной ёмкости с твёрдофазной диффузией допирующего противоиона. По всей видимости, основным фактором, оказывающим влияние на снижение ёмкости  $C_2$  в области положительных потенциалов, является потеря электропроводности твёрдой фазы, определяемой концентрацией носителей заряда.

**Циклическая вольтамперометрия.** Из рис. 8, *a, б* следует, что рост температуры пиролиза (от 600 до ~850 °С) сопровождается увеличением тока, измеряемого методом циклической вольтамперометрии. Это визуально легко проследить по выбранным масштабам токовой оси. Дальнейший рост температуры (от 900 до 1200 °С) приводит к снижению измеряемого тока (рис. 8, *в, г*). При повышении температуры синтеза до 1200 °С (рис. 8, *д*) обратимость ЦВА увеличивается, и кривые по характеру приближаются к форме ЦВА традиционных углеродных материалов [32]. На циклической вольтамперограмме ПАН-1200 видны пологие обратимые максимумы, появление которых обычно связывают с наличием на поверхности кислородсодержащих функциональных групп [32]. На рис. 9 приведена зависимость удельного массового количества электричества  $q$ , рассчитанного по формуле  $q = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{1.2} IdE}{v}$  в интервале потенциалов 0–1.2 В (о. в. э.), от температуры карбонизации для ПАН-Т в кислом электролите.

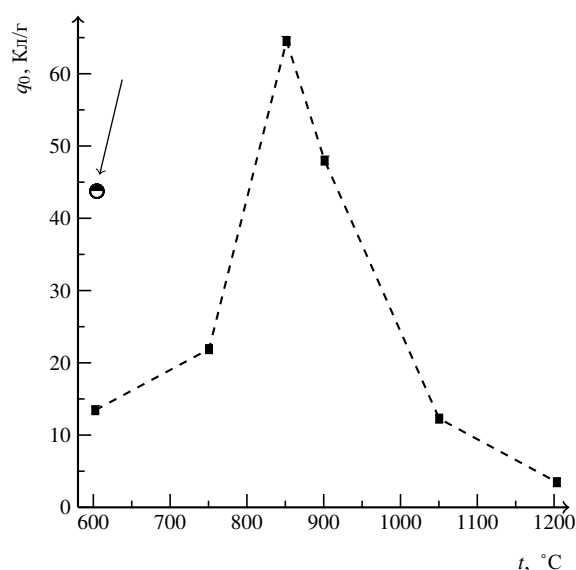


Рис. 9. Зависимость усреднённых значений количества электричества  $q$  на ПАН-Т от температуры карбонизации. ВДЭ, 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Аг, 100 мВ/с, 60 °С. Стрелкой указано значение  $q$  для смеси ПАН-600+20 мас.% Vulcan XC72

Из рисунка следует, что для получения наиболее высоких ёмкостных характеристик пиролиз ПАН следует проводить при температуре ниже 900 °С, предпочтительно при 850–900 °С.

Циклические вольтамперограммы на образцах ПАН-600, ПАН-750, ПАН-850 и ПАН-900 имеют вид (см. рис. 8, *a–в*), отличающийся сильной зависимостью поляризационной ёмкости от потенциала и общей асимметрией, не характерной для традиционных углеродных материалов в кислых электролитах. Eliad с соавторами [33] получили аналогичную зависимость  $i-E$  в сернокислом электролите на углеродных волокнах на основе целлюлозы. Авторы объясняют это стерической затруднённостью хемосорбции объёмных (по сравнению с H<sup>+</sup>) анионов в микропорах углеродных материалов при потенциалах, положительнее п. н. з. Схожий характер кривых наблюдали М. Kawaguchi с соавторами [34] на продуктах пиролиза производных тетраэзанафталена в кислом электролите, N. Gavrilov с соавторами [15] на пирополимерах полианилина в щелочном электролите. Авторы предполагают, что форма ЦВА определяется псевдоёмкостными свойствами азотсодержащих функциональных групп, а не стерическим фактором. М. Kawaguchi с соавторами [34] предложили схему возможного фарадеевского (псевдоёмкостного) процесса протонирования пиридинового азота. Полагаем также, что в нашем случае стерический фактор не должен оказывать значительного влияния на характер заряжения, поскольку, как неоднократно показано в литературе [12, 14, 35], общая удельная поверхность неактивированных карбонизованных пирополимеров (именно к таким материалам относятся образцы ПАН-Т) мала вследствие низкого вклада микропор.

Температура карбонизации, оптимальная с точки зрения каталитической активности и поляризационной ёмкости матов ПАН-Т, лежит в интервале 850–900 °С. Для того чтобы понять причину появления оптимальной температуры, следует обратиться к структурным данным. Из рис. 2, *г* видно, что удельная электропроводность непрерывно растёт с ростом температуры от 600 до 2800 °С. Также непрерывно по мере увеличения температуры возрастают степень упорядоченности и размеры кристаллитов в углеродном материале (по данным Рамановской спектроскопии). Содержание азота в ПАН-Т имеет обратную зависимость: рост температуры, как видно из рис. 2, *а*, приводит к постепенному и непрерывному снижению концентрации азота как в объёме, так и на поверхности ПАН-Т.

По-видимому, температурный интервал 850–900 °С является компромиссным между величиной

удельной электропроводности и степенью разупорядоченности, с одной стороны, и содержанием азота, с другой. Однако здесь нужно отметить, что каталитические и ёмкостные свойства полупроводниковых пирополимеров типа ПАН-Т следует объяснять не столько химическими или геометрическими факторами, сколько электрофизическими свойствами образующегося твёрдого тела. С этой точки зрения зависимость ёмкости от потенциала в первую очередь определяется концентрацией электронов проводимости, в случае ПАН-Т снижающейся при смещении потенциала в положительную область. Такой характер электрохимического поведения показывает сходство данной группы материалов с проводящими полимерами [36].

**ВДЭ.** Исследование каталитической активности образцов ПАН-Т представляет интерес с точки зрения разработки неметаллических катализаторов, допированных азотом. Из рис. 8, *a-d* видно, что потенциал начала восстановления  $O_2$  для ПАН-600, ПАН-750, ПАН-850, ПАН-900, ПАН-1050 и ПАН-1200 составляет 0.63, 0.67; 0.74; 0.77; 0.65 и 0.7 В соответственно. Значения потенциала начала восстановления близки к величине равновесного потенциала реакции  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ , а для наиболее активных образцов (ПАН-850, ПАН-900) потенциал смещён в положительную сторону. По-видимому, на ПАН-850 и ПАН-900 начинает протекать также реакция до воды  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  с преобладанием реакции до  $H_2O_2$ . Ниже на примере ПАН-900 в кислом электролите с помощью метода ВДЭК показано, что выход  $H_2O_2$  ниже 100%.

Каталитическая активность ПАН-Т в реакции восстановления  $O_2$  в растворе 0.5M  $H_2SO_4$ , определённая для двух значений потенциала (0.45 и 0.6 В о. в. э.), в зависимости от температуры обработки проходит через максимум при  $\sim 900^\circ C$ , как показано на рис. 10.

**ВДЭК.** Композитные катализаторы К1 и К2 были синтезированы при температуре  $900^\circ C$ , обеспечивающей максимальную каталитическую активность и поляризационную ёмкость матов ПАН-Т. Однако следует отметить, что эта температура может не являться оптимальной для образцов К1 и К2. Электрокаталитические свойства К1 и К2 были исследованы методом ВДЭК в растворах 0.5M  $H_2SO_4$  и 1M КОН. Полученные результаты представлены на рис. 11 и 12.

На рис. 11 показаны поляризационные кривые восстановления  $O_2$  ( $I_D$ ) на ПАН-900, К1 и К2 в 0.5M  $H_2SO_4$  при скорости вращения электрода 150 об./мин. Предельный диффузионный ток  $I_{lim}^d$ , рассчитанный по уравнению Левича для  $n = 4$ ,

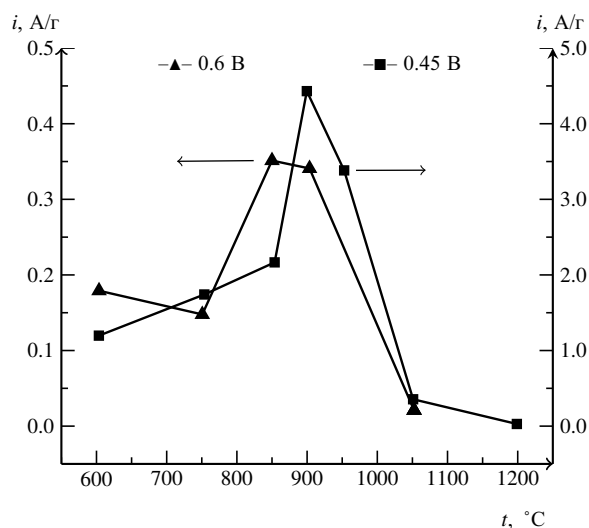


Рис. 10. Зависимость каталитической активности в реакции восстановления  $O_2$  на ПАН-Т от температуры карбонизации. ВДЭ, 0.5M  $H_2SO_4$ ,  $O_2$ ,  $60^\circ C$

при этой скорости вращения равен  $1.3 \text{ mA/cm}^2$ . Эта величина обозначена на рис. 11 штриховой линией. На положительной полуоси ординат отложены значения токов окисления  $H_2O_2$  ( $I_R$ ) на кольцевом электроде, отнесённые к значению коэффициента эффективности  $N = 0.25$  и площади поверхности дискового электрода ( $0.2 \text{ cm}^2$ ). Величина  $I_R/N$  отражает величину тока, расходуемого на окисление всего  $H_2O_2$ , образующегося в единицу времени. Деление  $I_R/N$  на площадь дискового электрода является формальной операцией приведения значения токов к единым координатам —  $\text{mA}$  на  $1 \text{ cm}^2$  геометрической поверхности диска.

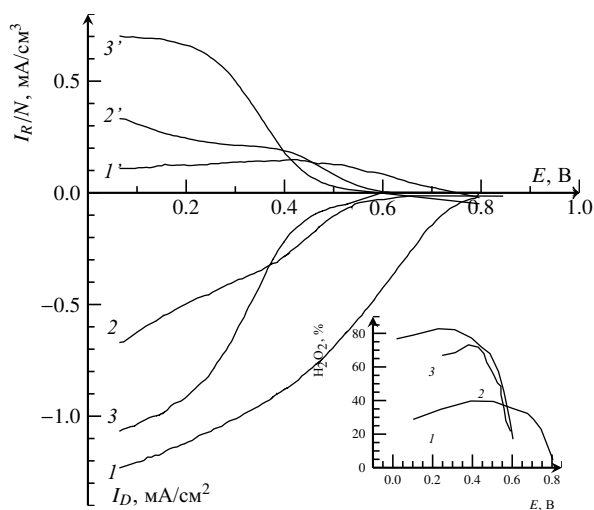


Рис. 11. Поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на дисковом электроде ( $I_D$ ) и токи окисления образовавшегося  $H_2O_2$  на платиновом кольце ( $I_R$ ). 1, 1' — 38 мас.%ПАН-900+2 мас.%Fe/сажа (К2); 2, 2' — ПАН-900; 3, 3' — 40 мас.%ПАН-900/сажа (К1). ВДЭК, 0.5M  $H_2SO_4$ ,  $O_2$ , 1 мВ/с,  $25^\circ C$ , 150 об./мин, загрузка 200 мкг/см<sup>2</sup>. На вставке зависимость выхода  $H_2O_2$  от потенциала электрода для тех же материалов

В случае, если реакция восстановления  $O_2$  протекала без образования  $H_2O_2$ , значение  $I_R/N$  было бы близко к нулю во всей области потенциалов, а значение  $I_D$  было бы равно  $I_{lim}^d$  для  $n=4$  в диффузионной области потенциалов. С другой стороны, если бы реакция протекала только через образование  $H_2O_2$  (без дальнейших превращений), то значения  $I_R/N$  и  $I_D$  были бы равны во всей области потенциалов. Из рис. 11 видно, что на всех трёх образцах (ПАН-900, К1, К2)  $I_R/N$  ниже  $I_D$ , а  $I_D$  ниже  $I_{lim}^d$  в диффузионной области, т. е. реакция восстановления  $O_2$  протекает по параллельно-последовательному механизму [37].

Сравнение кривых 2 (2') и 3 (3') на рис. 11 в кинетической области потенциалов показывает, что переход от ПАН-900 к композиту К1 приводит к незначительному снижению удельной каталитической активности, отнесённой к массе катализатора: от 1.2 до 0.8 А/г при потенциале 0.45 В (о. в. э.). Однако при пересчёте на массу продукта пиролиза ПАН активность К1 при том же потенциале оказывается выше, чем для ПАН-900 (3.6 против 2.5 А/г). Отличие величины каталитической активности ПАН-900, полученной на рис. 11 (1.2 А/г) от приведённой на рис. 10 (3.3 А/г), связано с проведением измерений при разных температурах. Площадь предельного тока на К1 носит диффузионный характер. Величины  $I_D$  и соответственно  $I_R$  на катализаторе зависят от скорости вращения электрода в отличие от ПАН-900. Появление плато предельного тока на ПАН-900, вероятно, связано с тем, что скорость реакции ограничена числом доступных активных центров.

Сопоставление кривых 1 и 3 рис. 11 показывает, что введение в состав композита К2 двух мас.% Fe приводит к значительному смещению поляризационных кривых в сторону положительных потенциалов. Восстановление  $O_2$  на катализаторе К2 начинается при потенциале  $\sim 0.85$  В (о. в. э.). Если для ПАН-900 и К1 выход  $H_2O_2$  достигает 80% (см. вставку рис. 11), то в случае К2 резко возрастает селективность реакции в отношении прямой реакции с образованием воды, и выход  $H_2O_2$  снижается до 40%. Измерения были проведены при количестве катализатора  $200 \text{ мкг/см}^2$ . Из литературных [38], а также наших собственных данных [21] известно, что для неплатиновых катализаторов выход  $H_2O_2$  снижается при увеличении количества и толщины слоя катализатора. Активность катализатора составляет  $\sim 0.5\text{--}0.8$  А/г при 0.8 В (или  $\sim 1.4\text{--}1.8$  А/г при 0.76 В). Эти данные показывают эволюцию каталитической активности при пошаговом переходе от грубодисперсных волоконных материалов к высокотдисперсным композитам.

На рис. 12 приведены поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на ПАН-900, саже Ketjenblack EC-300, композитах К1 и К2, а также соответствующие токи окисления  $H_2O_2$ , полученные в 1М КОН. Графики построены в таких же координатах, что и рис. 11. Штриховыми линиями на рис. 12 показаны величины предельного диффузионного тока при переносе двух ( $1.2 \text{ мА/см}^2$ ) и четырёх ( $2.4 \text{ мА/см}^2$ ) электронов. Кривые 1 и 1' измерены на К2 методом ВДЭК. Кривые 2–4 измерены методом ВДЭ, а штриховые кривые 2'–4' схематичны, первая полуволна получена умножением  $I_D$  на коэффициент эффективности  $N$ . Подобный приём является правомерным, поскольку из литературных данных по углеродным материалам известно [39], что в области первой поляризационной волны реакция восстановления  $O_2$  в сильно щелочных электролитах протекает по последовательному механизму через образование  $H_2O_2$ . Из данных ВДЭ на рис. 12 (кривые 2–4) видно — такой механизм справедлив для ПАН-900, сажи и композита К1, о чём свидетельствует формальный признак — появление двух полуволн, высота которых равна половине предельного диффузионного тока для  $n=4$ , а также равенство значений  $I_R/N$  и  $I_D$  в области первой полуволны. Поляризационная кривая, измеренная на ПАН-900

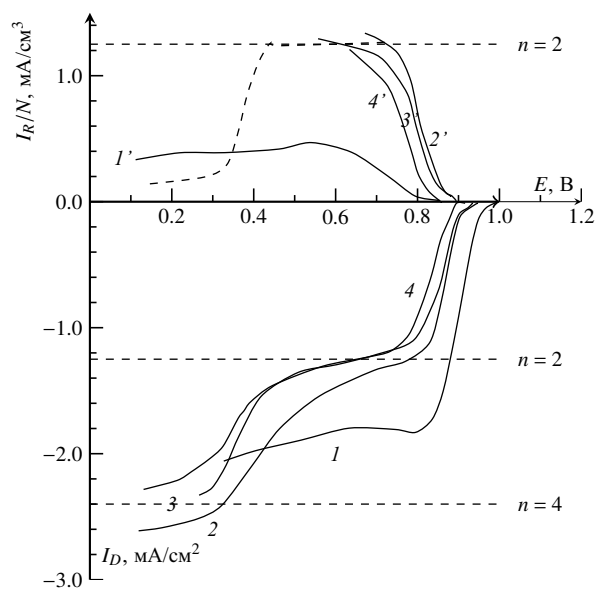


Рис. 12. Поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на дисковом электроде ( $I_D$ ) и токи окисления образовавшегося  $H_2O_2$  на платиновом кольце ( $I_R$ ) для 1, 1' — композита 38 мас.%ПАН-900+2 мас.%Fe/сажа (К2), 2, 2' — композита 40 мас.%ПАН-900/сажа (К1), 3, 3' — сажи Ketjenblack EC-600, 4, 4' — ПАН-900. ВДЭК, 1М КОН,  $O_2$ , 1 мВ/с, 25 °С, 660 об./мин, нагрузка  $200 \text{ мкг/см}^2$ . Штриховыми линиями (кривые 2'–4') схематично показаны токи окисления  $H_2O_2$ . Для удобства  $I_D$  и  $I_R$  приведены в мА на  $1 \text{ см}^2$  геометрической поверхности дискового электрода

(кривая 4) практически описывает контуры поляризационной кривой, полученной на подложке — вращающемся дисковом электроде из углесталла с рабочей площадью  $0.125 \text{ см}^2$ . Таким образом, группа катализаторов ПАН-Т неактивна в реакции восстановления  $\text{O}_2$  в растворе  $1 \text{ М КОН}$ . Низкая активность неметаллических углеродных волокон на основе ПАН была также отмечена в работе В. Jeong с соавторами [10]. Среди исследованных материалов только композит К2 имеет высокую каталитическую активность (до  $3 \text{ А/г}$  при потенциале  $0.98 \text{ В о. в. э.}$ ) и селективен в отношении прямой реакции восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  в  $1 \text{ М КОН}$ . При количестве катализатора  $200 \text{ мкг/см}^2$  выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  на композите К2 достигает  $40\%$ .

**Эффект допирования серной кислотой.** На рис. 13 приведены ЦВА, измеренные в двухэлектродной (конденсаторной) ячейке на образце ПАН-900 в растворе  $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ . Как видно из рисунка, в зависимости от времени выдержки образца ПАН-900 в составе электрохимической группы собранного конденсатора происходит изменение формы ЦВА. Изменение выражено в значительном росте ёмкости и общем повышении обратимости кривых. Скорость и глубина таких изменений зависит от концентрации электролита. Если для  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  заметные изменения наблюдаются только через 2–3 суток, то для  $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  изменения ЦВА стабилизируются уже за первые 15–20 часов. Полагаем, что наблюдаемый эффект связан с допированием ПАН-900 серной кислотой, приводящим к росту электропроводности. Это позволяет сделать предположение об электрохимической активности объёма твёрдой фазы ПАН-900.

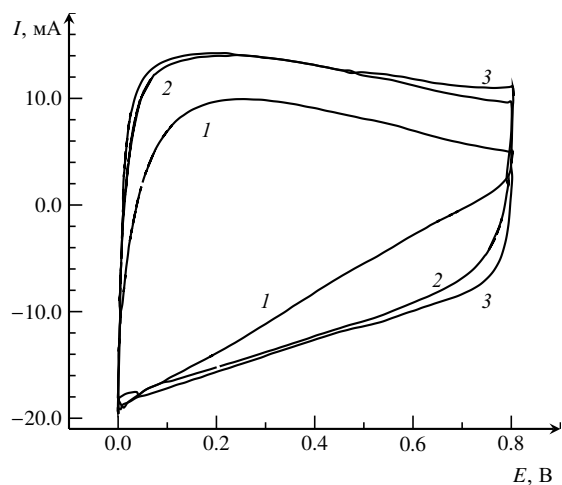


Рис. 13. Циклические вольтамперограммы для электрода ПАН-900 с массой  $4 \text{ мг}$  в растворе  $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  при скорости развёртки  $20 \text{ мВ/с}$  для разных времён выдержки в электролите: 1 — час после сборки ячейки; 2 — 18 ч после сборки ячейки; 3 — 42 ч после сборки ячейки

**Введение электропроводной добавки.** Среди исследованных материалов ПАН-600 обладает наименьшей удельной электропроводностью (см. рис. 2, з). В то время как в области температур  $750\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  удельная электропроводность матов ПАН-Т растёт в интервале от 2 до  $35 \text{ См/см}$  (см. рис. 2, з), электропроводность матов ПАН-600 не превышает  $2 \text{ мСм/см}$ . Столь низкая электропроводность обуславливает появление эффекта, наблюдаемого на рис. 14.

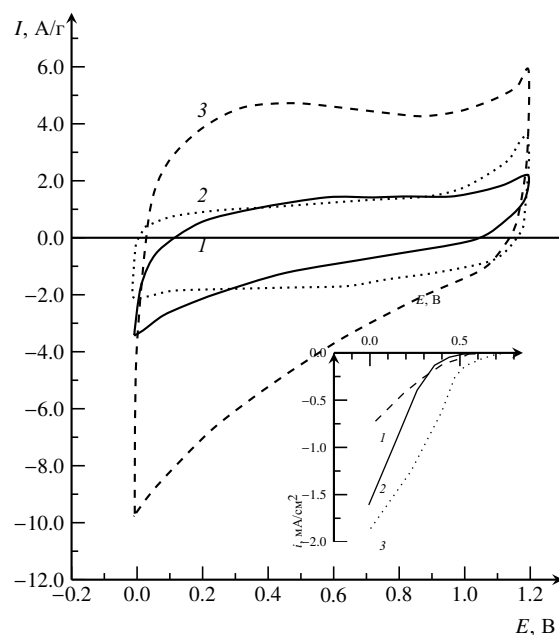


Рис. 14. ЦВА на: 1 — ПАН-600 ( $300 \text{ мкг/см}^2$ ), 2 — сажа Vulcan XC72 ( $100 \text{ мкг/см}^2$ ) и 3 — смеси ПАН-600 ( $300 \text{ мкг/см}^2$ ) и сажи Vulcan XC72 ( $60 \text{ мкг/см}^2$ ).  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ , Ar,  $100 \text{ мВ/с}$ ,  $60^\circ\text{C}$ . Отношение масс ПАН-600/Vulcan XC72 в смеси 5/1. Вставка — поляризационные кривые восстановления  $\text{O}_2$  на тех же материалах. ВДЭ,  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $1 \text{ мВ/с}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $660 \text{ об./мин}$

Рис. 14 иллюстрирует изменение электрохимических свойств ПАН-600 при введении электропроводной добавки сажи Vulcan XC72 с удельной электропроводностью  $\sim 5 \text{ См/см}$  [40]. Ёмкость и каталитическая активность ПАН-600 неаддитивно возрастают при введении в смесь сажи. На рис. 14 видно, что токи, измеренные на смеси ПАН-600 + XC72, более чем в 2–2.5 раза выше, чем на ПАН-600 и XC72 по отдельности. На рис. 9 показано (указано стрелками), что количество электричества, расходуемое на зарядку смеси ПАН-600 +  $20 \text{ мас. \% XC72}$  и отнесённое на единицу массы ПАН-600 ( $\sim 37 \text{ Ф/г}$ ), в 2–3 раза выше, чем поляризационные ёмкости ПАН-600. Усреднённая величина ёмкости для интервала потенциалов  $0\text{--}1.2 \text{ В}$  для ПАН-600 составляет  $\sim 11 \text{ Ф/г}$ ; для сажи XC72 —  $\sim 15 \text{ Ф/г}$ . Добавление сажи приводит к снижению перенапряжения реакции восстановления  $\text{O}_2$  в  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  на  $50\text{--}150 \text{ мВ}$

(в зависимости от потенциала), при этом каталитическая активность ПАН-600 при 0.6 В возрастает более чем в семь раз (от 0.03 до 0.26 А/г). Отчасти наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что ПАН-600, являясь полупроводником, как и весь ряд ПАН-Т [41], содержит электропроводные области полисопряжения, изолированные непроводящими участками (не гомогенная проводимость). Введение высокодисперсной электропроводной добавки обеспечивает электрический контакт областей полисопряжения, снимая ограничения по электропроводности. Следует отметить, что для других образцов ПАН-Т введение в суспензию сажи не приводит к заметному изменению ЦВА и поляризационных кривых восстановления  $O_2$ .

**Гальваностатическая поляризация (заряд-разряд) ПАН-900.** На рис. 15, а, б показаны гальваностатические кривые заряд-разрядного цикла ПАН-900 в области потенциалов работы отрицательного электрода. Одним из наиболее важных параметров работы ЭХК является его энергетическая эффективность (КПД), которая рассчитывается из отношения зарядных и разрядных энергий конденсатора (или отдельного электрода). Основными факторами, определяющими энергетический КПД двойнослойного ЭХК, являются омические и поляризационные потери. Однако для реальных систем, включающих в себя псевдоёмкостную составляющую, необходимо учитывать степень обратимости процессов, определяющих зарядание электрода.

Для отрицательного электрода ПАН-900 наблюдается высокий энергетический КПД (рис. 15), позволяющий рассматривать такой тип электродных материалов как альтернативу традиционным двойнослойным электродам (активированный уголь и др.).

Энерго-мощностные характеристики перезаряжаемых химических источников тока чаще всего представляют в виде диаграммы Рагоне как зависимость удельной мощности от удельной энергии. Поскольку в условиях исследования отдельного электрода отсутствует возможность относить измеряемые характеристики к массе готового изделия, нами построена диаграмма, отнесённая к массе сухого электрода (рис. 16). Такой подход оправдан тем, что оптимизация современных ЭХК требует индивидуального подхода при выборе отдельных электродов. Систематизация подобной информации об электродных материалах позволяет прогнозировать энерго-мощностные характеристики ЭХК на стадии разработки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённой работы можно сделать следующие выводы.

Температура пиролиза полиакрилонитрила является одним из важнейших факторов, определяющих состав, электропроводность и, как следствие, электрохимические свойства получаемых пирополи-

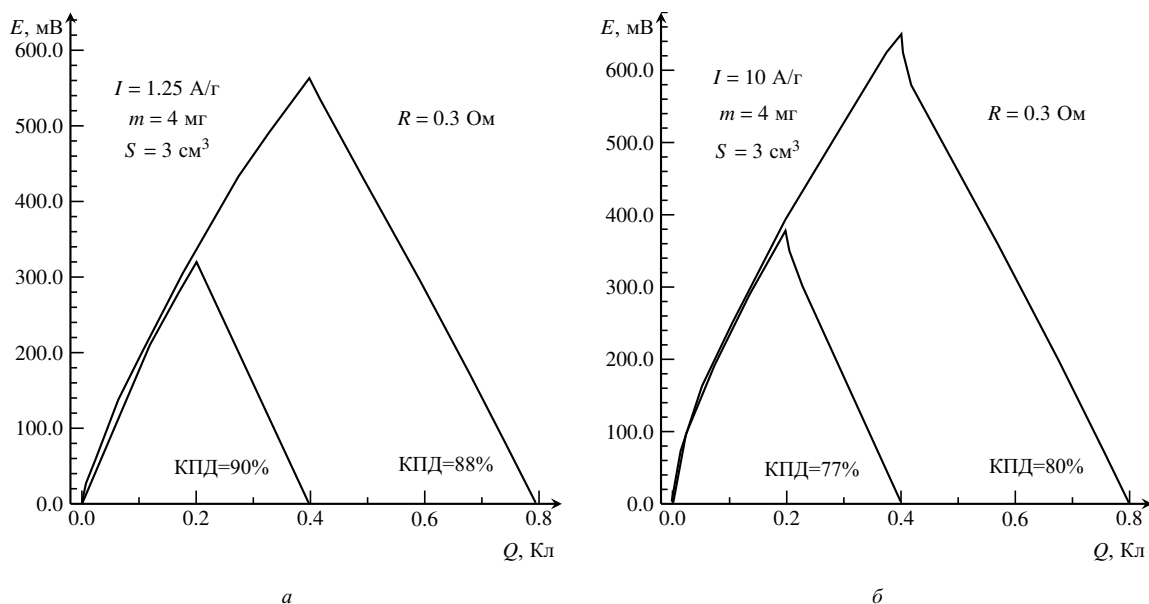


Рис. 15. Заряд-разрядная гальваностатическая поляризация электрода ПАН-900 в растворе 5 М  $H_2SO_4$  при воспроизводимом циклировании ячейки для разной глубины поляризации и плотности тока. Характерные времена полного цикла: а – 5 и 10 с; б – 40 и 80 с. Потенциалы приведены относительно угольного противоиэлектрода

меров. Найдена оптимальная температура пиролиза (750–950 °С), соответствующая максимуму поляризационной ёмкости и каталитической активности пирополимера.

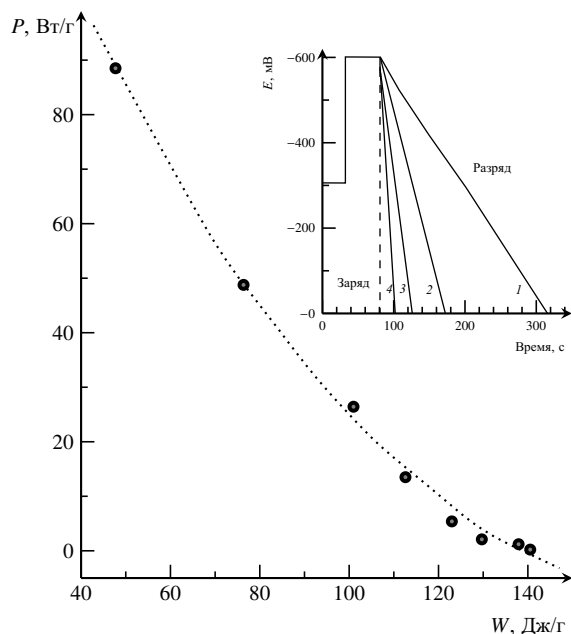


Рис. 16. Диаграмма Рагоне для электрода ПАН-900 в растворе 5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На вкладке показан принцип измерения энерго-мощностных характеристик при разных плотностях разрядного тока: 1 – 0.5 А/г; 2 – 1.25 А/г; 3 – 2.5 А/г; 4 – 5 А/г. Потенциалы приведены относительно угольного противозэлектрода

Синтез широкого температурного ряда пирополимеров позволил подтвердить необходимость и достаточность присутствия азота для формирования активных центров реакции восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}_2$  с участием двух электронов в кислом электролите. В данной работе приведены экспериментальные данные, служащие дополнительным подтверждением того факта, что синтез высокоактивных катализаторов, селективных в отношении четырёх-электронного процесса восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{OH}^-$  в случае щелочного электролита), требует обязательного использования металлсодержащего прекурсора.

Обнаружена корреляция ёмкостных и каталитических свойств, определяемая количеством конденсированных гетероциклических углерод-азотных связей и долей электропроводных областей полисопряжения.

Показана зависимость поляризационной ёмкости пирополимеров ПАН от потенциала электрода в кислом электролите. Максимум ёмкости наблюдается при отрицательных потенциалах, что не характерно для традиционных углеродных материалов. Сделано предположение о том, что пиролизированный ПАН относится к электроактивным материалам (к

материалам, электрохимические свойства которых определяются свойствами не только поверхности, но также и объёма).

Пиролизированный полиакрилонитрил и композиты на его основе могут быть использованы в качестве электродных материалов для электрохимических конденсаторов и катодов топливных элементов.

Авторы выражают благодарность профессору, доктору химических наук Л. П. Казанскому за проведение измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00317-а, 11-03-12115-офм).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shindo A. Studies on graphite fibers. Osaka: Reports of the Government Industrial Research Institute, 1961. Report № 317.
2. Pat. 1110791-A United Kingdom, 161/176 X. The production of carbon fibres / Johnson W., Phillips L. N., Watt W. Publ. 24.04.1968.
3. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. М.: Изд-во Варшавский, 2007.
4. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton, London; New York, Singapore: Taylor & Francis Group, 2005.
5. Gupta S., Tryk D., Bae L., Aldred W., Yeager E. // J. Appl. Electrochem. 1989. Vol. 19. P. 19–27.
6. Martins Alves M. C., Dodelet J.-P., Guay D., Ladouceur M., Tourillon G. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 10898–10905.
7. Ohms D., Herzog S., Franke R., Neumann V., Wiesener K., Gamburcev S., Kaisheva A., Iliev I. // J. Power Sources. 1992. Vol. 38. P. 327–334.
8. Wu J., Higgins D., Chen Z. // ECS Trans. 2012. Vol. 50. P. 1807–1814.
9. Wu J., Park H. W., Yu A., Higgins D., Chen Z. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 9427–9432.
10. Jeong B., Uhm S., Lee J. // ECS Trans. 2010. Vol. 33. P. 1757–1767.
11. Nakagawa N., Abdelkareem M. A., Takino D., Ishikawa T., Tsujiguchi T. // ECS Trans. 2011. Vol. 41. P. 2219–2229.
12. Gourec P., Miousse D., Tran-Van F., Dao L. H. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 1996. Vol. 2. P. 221–226.
13. Wang K.-P., Teng H. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3218–3225.
14. Ania C. O., Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Parra J. B., Beguin F. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 1828–1836.
15. Gavrilov N., Pasti I. A., Mitric M., Travas-Sejdic J., Citic-Marjanovic G., Mentus S. N. // J. Power Sources. 2012. Vol. 220. P. 306–316.
16. Gavrilov N., Pasti I. A., Vujkovic M., Travas-Sejdic J., Citic-Marjanovic G., Mentus S. N. // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3915–3927.
17. Ye S., Vijn A. K., Dao L. H. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. L7–9.
18. Пономарёв И. И., Пономарёв Ив. И., Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Разорёнов Д. Ю., Волкова Ю. А., Жигалина О. М., Жигалина В. Г., Гребенёв В. В., Киселёв Н. А. // Докл. АН. 2013. Т. 448, № 6. С. 1–5.
19. Давыдова Е. С., Рычагов А. Ю., Пономарёв Ив. И., Пономарёв И. И. // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 10. С. 1127–1128.
20. Gulyaev A. I., Rykunov V. A., Tenchurin T.Kh., Filatov Yu. N. // Plast. Massy. 2009. № 10. P. 29–33.



21. Давыдова Е. С. // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 8. С. 1–9.
22. Рычагов А. Ю., Вольфович Ю. М. // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 2. С. 323–331.
23. Schmidt T. J., Gasteiger H. A. // Handbook of fuel cells — Fundamental. Technology and Application. West Sussex : John Wiley & Sons, 2003. Vol. 2. P. 316–333.
24. Borja-Arco E., Jimenez Sandoval O., Escalante-Garcia J., Sanoval-Gonzalez A. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2011. Vol. 36. P. 103–110.
25. Davis R. E., Horvath G. L., Tobias C. W. // Electrochim. Acta. 1967. Vol. 112. P. 287–297.
26. Нефёдов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М : Химия, 1984.
27. Soto G., Samano E. C., Machorro R., Castillon F. F., Farias M. H., Cota-Araiza L. // Superficies y Vacío. 2002. Vol. 15. P. 34–39.
28. Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 785–796.
29. Ye S., Vijn A. K., Dao L. H. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 1. P. 90–95.
30. Mendoza-Sanchez B., Rasche B., Nicolosi V., Grant P. S. // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 337–346.
31. Рычагов А. Ю., Вольфович Ю. М. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 11. С. 1343–1349.
32. Andreas H. A., Conway B. E. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 6510–6520.
33. Eliad L., Salitra G., Pollak E., Soffer A., Aurbach D. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 10615–10623.
34. Kawaguchi M., Itoh A., Yagi S., Oda H. // J. Power Sources. 2007. Vol. 172. P. 481–486.
35. Gouerec P., Talbi H., Miousse D., Tran-Van F., Dao L. H., Lee K. H. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A94–A101.
36. Ofer D., Crook R. M., Wrighton M. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 7869.
37. Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E. // Comprehensive treatise of electrochemistry / eds B. E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S. U.M. Khan, R. E. White. New York : Plenum Press, 1983. Vol. 7. P. 301–398.
38. Biddinger E. J., von Deak D., Singh D., Marsh H., Tan B., Knapke D. S., Ozkan U. S. // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158. P. B402–409.
39. Tryk D. A., Cabrera C. R., Fudjishima A., Spataru N. // Fundamental understanding of electrode processes in memory of professor Ernst B. Yeager / eds J. Prakash, D. Chu, D. Scherson, M. Enayetullah, I. Tae Bae. Pennington, New Jersey, 2005. P. 45–57.
40. Park J. H., Ju Y. W., Park S. H., Jung H. R., Yang K. S., Lee W. J. // J. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39. P. 1229–1236.
41. Магзунов М. А. // Успехи химии. 1981. Т. L., вып. 11. С. 2106–2131.