

цинкования легированных кремнием сталей, за счет контроля активности взаимодействия расплава цинка с насыщаемой поверхностью. Дополнительный защитный эффект от легирования проявляется при формировании в поверхностной зоне легированного диффузионного слоя защитных пленок продуктов коррозии, являющихся более устойчивыми к коррозионному воздействию окружающей среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Знаменский Ю.П. Цинкование погружением [Электронный ресурс] /PDFfile, 2012. Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/2088821/> Дата доступа: 23.10.2017.
2. Kania, H. and Liberski, P. (2012) Synergistic Influence of Al, Ni, Bi and Sn Addition to a Zinc Bath upon Growth Kinetics and the Structure of Coatings. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 35, Article ID: 012004. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/35/1/012004>
3. Katofiris, N. and Papadimitriou, G. (1996) Effect of the Sn Addition Was Investigated. Surface and Coatings Technology, 78, 185-195.
4. Improvement the Corrosion Resistance for the Galvanized Steel by Adding Sn / Z. Abdel Hamid [et al.] // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2016, № 6. – P. 58-71.

УДК 539.8:669.01

Н.В. Мальцева<sup>1</sup>, В.А. Головин<sup>1,2</sup>, Е.Н. Грибов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

<sup>2</sup> Новосибирский Государственный университет (НГУ), 630090, Россия г. Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, д. 2

### **ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Решение энергетических проблем может быть достигнуто с помощью разработки альтернативных источников энергии и эффективных систем ее хранения. В качестве источников энергии широкое применение получили топливные элементы (ТЭ), а в качестве систем хранения – суперконденсаторы (СК). В качестве электродов для ТЭ и СК широко используется углеродные материалы (УМ) с развитой системой пор.

В настоящее время, многие компании видят целесообразным использование ТЭ в качестве замены двигателя внутреннего сгорания

в автомобилях. Основной проблемой ТЭ является низкая стабильность Pt/C катализаторов, входящих в их состав. Быстрая деградация катализаторов вызвана агрессивными условиями в ТЭ, которые возникают из-за одновременного присутствия кислорода (воздуха) и водорода в анодном отделении, при запуске и/или остановке двигателя, при этом значение потенциала на катоде может возрасти до 1.5 В [1]. При таком потенциале происходит электрохимическое окисление УМ, что приводит к снижению срока службы ТЭ. Поэтому исследование стабильности УМ для Pt катализаторов является необходимым условием для дальнейшего улучшения ТЭ. В случае использования УМ как электрода суперконденсатора, одним из главных требований является его высокое значение удельной емкости. В настоящее время были достигнуты значения емкости 100-200 Ф/г в водном электролите на электродах с активированным углем [2]. Это соответствует удельной энергии 20-40 Вт\*ч/кг при напряжении 1.2 В, что ниже, чем удельная энергия для аккумуляторов. Таким образом, актуальной задачей является увеличение емкостных свойств УМ.

В данной работе было исследовано влияние поверхностной концентрации кислорода на удельную емкость и стабильность УМ. В ходе работы была приготовлена серия образцов на основе высокоповерхностной сажи KetjenBlackDJ 600 EC (KB) путем модификации в U-образном реакторе при температуре 600°C в потоке воздуха (скорость потока – 1 мл/с). Образцы обозначены: KB-10, KB-20, KB-30, где цифра указывает время модификации в минутах. Данные о пористой структуре и поверхностном составе синтезированных образцов были получены с помощью низкотемпературной адсорбции азота и РФЭС – анализа (см. табл. 1).

**Таблица 1 – Данные о поверхностном составе и пористой структуре для синтезированных образцов.**

Образец	C, атм %.	O, атм %.	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>микропор.</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>пор.</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор.</sub> , нм
KB	95.8	4.2	1420	0	2.58	7.3
KB-10	93.3	6.7	1610	0.04	4.15	10
KB-20	91.5	8.5	1280	0.04	3.06	9.5
KB-30	90.0	10.0	1070	0.02	2.08	7.8

Для определения удельной емкости полученных образцов использовали электрохимические методы: циклическую вольтамперометрию (ЦВА) со скоростью развертки 0.05 В/с и гальваностатический тест (ГТ) при токе зарядки 2 А/г. Электрохимические измерения

проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке в растворе фонового электролита при  $T=25^{\circ}\text{C}$ . В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный стержень. Электродом сравнения служил обратимый водородный электрод, противозлектродом – платиновая фольга. Для расчета значений удельной емкости использовали формулы 1 (ЦВА) и 2 (ГТ).

$$C_{\text{инт.}} = \frac{\oint i_{\text{изм.}} dE}{2\Delta E \omega m}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{инт.}}$  - интегральная емкость, рассчитанная из ЦВА кривой (Ф/г);  $i_{\text{изм.}}$  - измеряемый в ходе эксперимента ток (А);  $m$  – масса углерода;  $\Delta E$  и  $\omega$  – диапазон циклирования и скорость развертки, в нашем случае 1.2 В и 0.05 В/с, соответственно.

$$C = I_0 \frac{\int E dt}{m \int E dE}, \quad (2)$$

где  $C$  – электрохимическая емкость (Ф/г);  $I_0$  – ток зарядки (А);  $E$  – изменение потенциала (В);  $m$  – масса углерода.

Для определения стабильности УМ использовали протокол, предложенный в работе [3]. Рабочий электрод поляризовали сигналом треугольной формы в диапазоне 1.0–1.5 В отн. ОВЭ со скоростью развертки 0.5 В/с при  $25^{\circ}\text{C}$ . Запись кривых ЦВА проводили после определенного количества циклов. Стабильность образца определяли по изменению эффективного сопротивления, который рассчитывали по формуле 3 [4]:

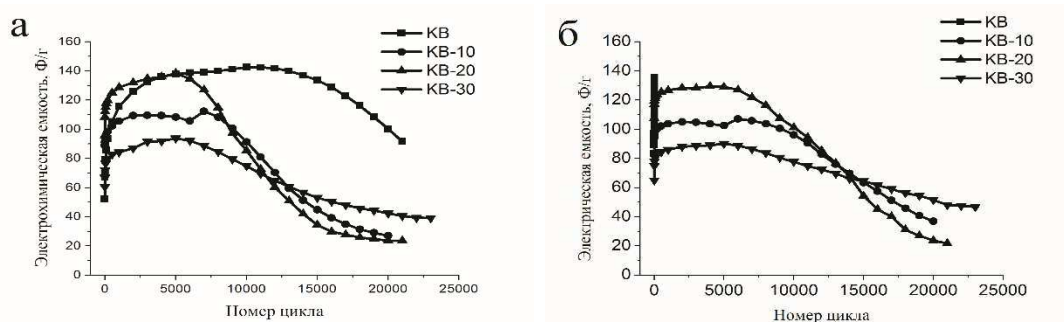
$$R = \frac{\Delta E - 0,028}{i_a - i_k}, \quad (3)$$

где  $R$  - эффективное сопротивление образца (Ом),  $\Delta E$ ,  $i_a$  и  $i_k$  – разница между катодным и анодным потенциалами на ЦВА (В), анодный и катодный токи (А), соответствующие хинон/гидрохинонным переходам (ХГХ).

В ходе работы было исследовано влияние времени модификации УМ на его удельную поверхность, поверхностный состав и удельную емкость. Как видно из табл. 1 при увеличении времени модификации значения  $S_{\text{уд.}}$  и  $V_{\text{пор.}}$  растут, достигают максимума и далее падают. Такое поведение можно объяснить следующим образом. На начальном этапе модификации окисление идет по всей доступной поверхности УМ - рост  $S_{\text{уд.}}$  и  $V_{\text{пор.}}$ . Дальнейшая модификация приводит к тому, что углеродная стенка для части мезопор исчезает вследствие окисления УМ, и данные мезопоры разрушаются – уменьшение  $S_{\text{уд.}}$  и

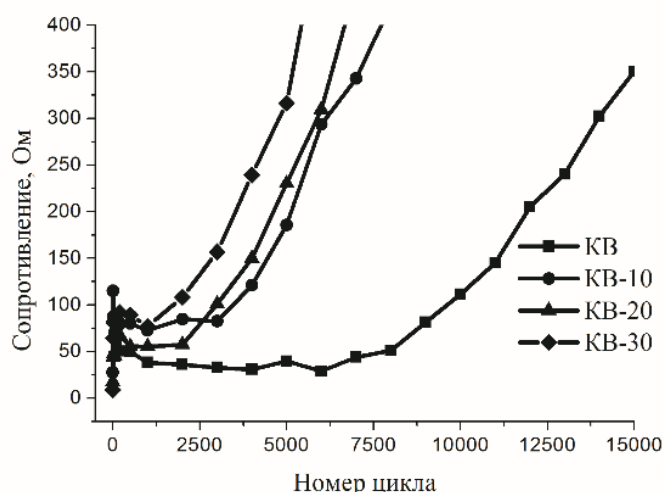
$V_{пор}$ . Согласно данным РФЭС-анализа при увеличении времени модификации увеличивается количество поверхностного кислорода, что в свою очередь хорошо согласуется с данными ЦВА, которые наглядно демонстрируют и увеличение удельной емкости при увеличении времени модификации.

На рис. 1 представлены графики зависимости изменения удельной емкости образцов в ходе «Старт/Стоп» циклирования. На первом этапе циклирования наблюдается увеличение удельной емкости образцов. Данное повышение связано с ростом псевдоемкости, из-за увеличения концентрации ХГХ групп, и с ростом двойнослойной емкости, из-за увеличения поверхности образца. При дальнейшем циклировании емкость достигает максимума и не изменяется в течение некоторого времени. Это можно объяснить протеканием 2 параллельных процессов: разрушения поверхности (падение емкости) и повышение концентрации ХГХ групп (рост псевдоемкости). Дальнейшее падение емкости связано с полным окислением УМ. В ходе работы было показано, что значения удельной емкости, полученные с помощью ЦВА, хорошо коррелируют со значениями ГТ. К тому же, электрохимическое циклирование потенциала позволяет повысить емкость УМ более чем в 2 раза, чего не удалось достигнуть газофазным окислением образца в реакторе.



**Рисунок 1 – Зависимость удельной емкости образцов KV, модифицированных кислородом от номера цикла при «Старт-стоп» циклировании, полученная из кривых ЦВА (а) и из кривых ГТ (б), емкость рассчитана по формулам 1 и 2 соответственно.**

На рис. 2 продемонстрировано изменение эффективного сопротивления при циклировании образцов. При увеличении времени модификации наблюдается более быстрый рост сопротивления, что согласно [4] связано с более ранним началом разрушения образца.



**Рисунок 2 –Зависимость эффективного сопротивления R, рассчитанного по формуле (3) от количества циклов при «Старт-стоп» циклировании, для образцов КВ, активированных воздухом в течении 0-30 мин.**

Таким образом, в работе было показано, что газофазная модификация УМ кислородом приводит к незначительному увеличению удельной емкости и существенному снижению стабильности. Однако в работе было найдено, что электрохимическое циклирование потенциалов от 1 до 1.5 В отн. ОБЭ приводит к увеличению емкости УМ более чем в 2 раза, что является перспективным методом для повышения удельной емкости материалов суперконденсаторов.

*Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО  
в рамках проекта № 0303-2015-0007.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Young A.P., Stamper J., Gyenge E. // Journal of electrochemical society 2009 vol. 156, p. 913 .
2. Fernández J.A., Morishita T., Toyoda M., Inagaki M., Stoeckli F., Centeno T.A. // J. Power Sources, 2008, vol. 175, p. 675.
3. Ohma, A., Shinohara, K., Iiyama, A., Yoshida, T., Daimaru, A. // ECS Trans. 2011. vol. 41, p. 775.
4. Gribov, E.N., Maltseva, N.V., Golovin, V.A., Okunev, A.G. //Int. J. Hydrogen Energy, 2016, vol. 41, p. 18207.