

На правах рукописи



**Глебова Надежда Викторовна**

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ  
ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ПРЯМЫМ ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ  
ЭНЕРГИИ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор  
**Гурин Владимир Николаевич**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и химии  
**Старцев Юрий Кузьмич**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации»

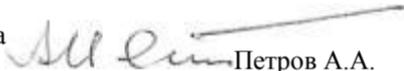
Доктор физико-математических наук, зав. лаб. физики анизотропных материалов  
**Кумзеров Юрий Александрович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет»

Защита состоится “24” мая 2012 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Автореферат разослан “20” апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук  Петров А.А.

## **Актуальность работы**

Одной из важнейших характеристик систем преобразования и накопления энергии является их эффективность. В топливных элементах (ТЭ), электролизерах, суперионных конденсаторах важнейшим структурным элементом, во многом определяющим эффективность их работы, являются активные электродные слои. От эффективности процессов, протекающих на поверхности и в объеме электродных слоев, зависят такие важнейшие характеристики устройств как удельная мощность, КПД, массогабаритные характеристики, расход драгоценных металлов – катализаторов.

В твердополимерных топливных элементах работа электродных слоев имеет свои особенности, заключающиеся, например, в протекании окислительно-восстановительных каталитических реакций в области раздела фаз на поверхности катализатора. Эффективность протекания электродных реакций определяется не только собственно активностью катализатора, не только структурой слоя, в частности, наличием транспортных пор, но и организацией взаимного расположения и соотношения площадей активных поверхностей протонпроводящей фазы (Нафион), металлических частиц катализатора (платина) и электронпроводящей фазы (углеродная сажа). Оптимизация активных слоев обычно состоит в выборе такой структуры, у которой максимальное число металлических частиц катализатора одновременно контактирует с газовой фазой, электронпроводящей и протонпроводящей средой.

Повышение эффективности работы катода топливных элементов позволит не только снизить количество платиновых металлов, но также позволит уменьшить массогабаритные параметры устройства при той же электрической мощности, увеличить длительность работы за счет устойчивости к процессам деградации, улучшить стабильность работы, сократить время выхода на режим, расширить диапазон климатических условий эксплуатации, а также оптимизировать некоторые другие показатели работы.

Одним из подходов к повышению эффективности работы катода топливных элементов является использование в структуре активных слоев углеродных нанотрубок (УНТ). Чаще всего УНТ используются в качестве носителя металлических наночастиц катализатора, однако их функции могут быть значительно шире. Работы по использованию УНТ в активных слоях топливных элементов находятся в начальной стадии и для эффективного развития необходимо проведение фундаментальных исследований.

В диссертационной работе решена одна из ключевых проблем, связанных с твердополимерными топливными элементами – проблема повышения эффективности катодного процесса. Для этого выбрана оптимальная структура УНТ, осуществлена их модификация, разработаны нанокompозиты с УНТ, платинированной сажой и перфторированным сульфополимером (Нафионом) для катодных слоев, что привело к существенному повышению эффективности катодного процесса. На основе полученных результатов изготовлены готовые приборы – мембранно-электродные блоки топливных элементов, проведены исследования их электрических характеристик и продемонстрирована высокая эффективность преобразования энергии в этих приборах.

Таким образом, актуальность выполненной работы заключается в решении такой важной проблемы как повышение эффективности преобразования энергии на катоде твердополимерного топливного элемента.

**Цель работы.** Разработка физических основ технологии нанокompозитов на основе платины и углеродных нанотрубок для топливных элементов с повышенной эффективностью преобразования энергии.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить ряд **задач**:

1. Разработать и адаптировать методики исследования физических характеристик композитов на основе УНТ и активных слоев мембранно-электродных блоков твердополимерных топливных элементов

2. Провести теоретический анализ процесса преобразования энергии в мембранно-электродном блоке твердополимерного топливного элемента с протонпроводящей мембраной, сформулировать критерии и оценить степень влияния отдельных факторов, определяющих эффективность преобразования энергии

3. Разработать лабораторную технологию модифицирования углеродных нанотрубок кислородсодержащими группами атомов

4. Изготовить образцы нанокompозитов и исследовать скорость переноса электрона на молекулу кислорода при использовании композита на катоде

5. Разработать лабораторную технологию наноструктурированных композитов, содержащих платину и углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительной модификации

6. Оптимизировать катод мембранно-электродных блоков твердополимерных топливных элементов по составу

7. Построить модель катодного процесса в твердополимерных топливных элементах, содержащих платину и углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительной модификации

8. Изготовить действующие приборы - мембранно-электродные блоки воздушно-водородных топливных элементов

9. Исследовать электрические характеристики изготовленных приборов

### **Основные методы исследования**

В работе использовали методы: регистрации вольтамперных характеристик (ВАХ), дифференциально-термического анализа (ДТА), адсорбционно-структурного анализа (АСА), гелиевой пикнометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (EDAX), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

**Научная новизна** работы состоит в получении новых знаний о физической природе катодного процесса на новом материале – нанокompозите на основе углеродных нанотрубок, подвергнутых предварительной модификации, а также в создании основ технологии катода с повышенной эффективностью.

1. Впервые установлено существенное увеличение скорости переноса заряда на катоде на поверхности платины в присутствии модифицированных углеродных нанотрубок. Установлено, что эффект связан с наличием в структуре нанотрубок кислородсодержащих групп атомов, принимающих участие в переносе электронов.

2. Установлено, что УНТ в катодном слое играют роль структурообразующего элемента, уменьшающего диффузионное сопротивление слоя за счет образования структуры транспортных пор, увеличивающего порог конденсации паров воды, защищающего поверхность платины от блокирования Нафионом.

3. Исследованы диффузионные свойства активных слоев и доказано, что добавление УНТ улучшает диффузионные свойства, что, в свою очередь, позволяет изготавливать катод со слоями большей толщины (20 – 40 мкм) по сравнению с традиционной (до примерно 10 мкм), и достигать большую удельную электрическую мощность при работе прибора.

4. Впервые продемонстрирована возможность повышения эффективности использования платины в катодном слое за счет применения модифицированных многостенных углеродных нанотрубок. Показана возможность изготовления на их основе мембранно-электродных блоков воздушно-водородных топливных элементов с удельной мощностью до  $425 \text{ мВт/см}^2$  ( $24 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и до  $580 \text{ мВт/см}^2$  ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при большей (до 3 раз) эффективности использования платины.

#### **Достоверность научных результатов работы**

Экспериментальные результаты получены на современном оборудовании с использованием общепризнанных методов измерения и исследования.

Научные результаты, полученные при выполнении диссертации, основаны на использовании фундаментальных законов физики и интерпретированы при использовании общепризнанных и устоявшихся научных положений и моделей. Результаты, полученные различными методами, согласуются между собой. Экспериментальные результаты согласуются с результатами моделирования.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке физических основ технологии нанокompозитов на основе платины и УНТ для прямого преобразования энергии с повышенной эффективностью. Результаты, полученные при выполнении диссертации, являются ключом к созданию эффективных источников тока, построенных на ТЭ. Такие устройства позволят не только эффективно преобразовывать энергию водорода в наиболее универсальный вид энергии – электрическую, но и будут способствовать снижению себестоимости этих устройств при производстве. Полученные результаты готовы к внедрению в промышленное производство новых источников тока.

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

1. Скорость переноса заряда на катоде на поверхности платины в присутствии модифицированных углеродных нанотрубок существенно выше, чем на платине без углеродных нанотрубок.

2. Кислородсодержащие группы атомов на модифицированных углеродных нанотрубках принимают участие в процессе переноса заряда на катоде на поверхности платины.

3. УНТ в катодном слое играют роль структурообразующего элемента, уменьшающего диффузионное сопротивление слоя, увеличивающего порог конденсации паров воды, защищающего поверхность платины от блокирования протонпроводящим полимером (Нафион).

4. За счет применения модифицированных многостенных углеродных нанотрубок в катодном слое показана возможность изготовления мембранно-электродных блоков воздушно-водородных топливных элементов с удельной мощностью до 425 мВт/см<sup>2</sup> (24 °С) и до 580 мВт/см<sup>2</sup> (80 °С) при большей (до 3 раз) эффективности использования платины.

#### **Личный вклад автора**

Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве. Автор принимала участие в формулировке цели и задачи работы, выборе методов исследования, выполняла основную экспериментальную часть работы, проводила анализ полученных результатов. Автором лично проведены работы по модификации углеродных нанотрубок, адаптации методик измерения, в том числе циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с дисковым вращающимся электродом, работы по измерению количества присоединенных к УНТ групп атомов методом ДТА. Автором выполнено приготовление образцов для измерений и сняты вольтамперные характеристики УНТ и композитов на основе УНТ и платинированной углеродной сажи. Исследование образцов при помощи просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и выполнение модельных расчетов выполнено совместно с сотрудниками ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Общий объем диссертации составляет 169 страниц, включая 41 рисунок, 11 таблиц, списка использованных источников из 159 наименований и 3 приложений.

**Апробация работы.** Основные положения работы доложены и обсуждены на научных конференциях: Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2008; Международной Научно-практической Конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2008; Международной конференции «Водородная энергетика будущего: регионы и отрасли», Москва, 2008; Всероссийской межвузовской научной конференции студентов и аспирантов, неделя науки СПбГПУ, Санкт-Петербург, 2008; Первом Российском Молодежном Инновационном Конвенте, Москва, 2008; Всероссийской Молодежной Конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники, Санкт-Петербург, 2008; На «Политехническом симпозиуме: Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона», Санкт-Петербург, 2008; Международном Форуме по Нанотехнологиям, Москва, 2008 и 2011; Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, 2009; Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 2009, 2010, 2011; Международном симпозиуме по водородной энергетике, Москва, 2009; Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2010.

Результаты работы неоднократно демонстрировались на выставках и удостоены диплома участника выставки научно-технического творчества молодежи Санкт-Петербурга, 2008 и дипломов Роснано 2009, 2010, 2011 г.

Результаты внедрены в учебный процесс кафедр «Химическая технология высокомолекулярных соединений, органическая, физическая и коллоидная химия» и «Технология электрохимических производств» Южно-Российского государственного технического университета.

Работа удостоена Премии молодых ученых ФТИ «за лучшую научную работу», 2010; Премии правительства Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, 2009, 2010, 2011; Премии Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга XIV Конкурса бизнес-идей, научно-технических разработок и научно-исследовательских проектов под девизом «Молодые, дерзкие, перспективные», 2011.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 35 научных работ, из них - 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патента. Результаты работы доложены и обсуждены на 25 международных и российских конференциях.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи диссертации, основные методы исследования, отражена научная новизна, приведены основные положения, выносимые на защиту, практическая значимость и достоверность полученных результатов, отображен личный вклад автора, структура и объем диссертации, приведены апробация работы и публикации.

**В первой главе** проведен аналитический обзор состояния исследований и разработок в области топливных элементов и источников тока на их основе, современных представлений об особенностях электродных процессов в кислородно-водородных топливных элементах, технологии катализаторов и активных слоев твердополимерных топливных элементов (ТПГЭ), методов характеристики структуры электродных слоев и катализаторов.

Рассмотрены механизмы катодного процесса в кислородно-водородном топливном элементе, проанализированы основные факторы, замедляющие катодную реакцию и главные направления повышения ее эффективности. Наиболее эффективным активным составляющим катализатора все еще остается платина.

Для повышения эффективности катодного процесса необходимо создать материал, ускоряющий реакцию ионизации  $O_2$  по 4-х электронному механизму, а также обладающего устойчивостью к отравляющим кислород-содержащим адсорбатам и монооксиду углерода.

Для решения задачи повышения эффективности электродных процессов необходимо обеспечить три условия:

- высокую скорость переноса заряда на электродах;
- оптимальный состав активных слоев, обеспечивающий сочетание хороших электронной и ионной проводимости при большой площади удельной поверхности и хорошо развитой поверхности контакта фаз;
- оптимальную структуру активных слоев, позволяющую эффективно протекать массо- и теплообменным процессам, структуру, обеспечивающую, с одной стороны, низкое диффузионное сопротивление для газов (большое количество транспортных пор), и, с другой стороны, обеспечивающую развитую поверхность активного слоя (наличие мезо- и нанопор).

Одним из перспективных направлений, использованных в диссертации, является использование в составе катодных слоев нанокомпозитов, содержащих УНТ.

На рисунке 1 представлена схема мембранно-электродного блока воздушно-водородного топливного элемента с разработанным в диссертационной работе катодом на основе модифицированных углеродных нанотрубок.

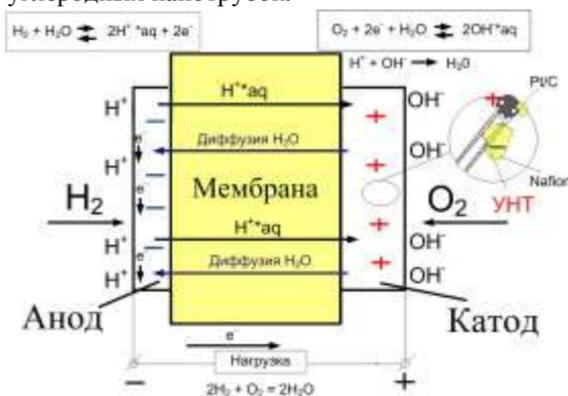


Рисунок 1 – Схема МЭБ с катодным активным слоем, содержащим УНТ

На рисунке показаны основные структурные элементы мембранно-электродного блока: положительный электрод – катод, отрицательный электрод – анод, и объединяющая их протонпроводящая мембрана.

В терминологии топливных элементов

катодом принято называть положительный электрод. На врезке показана структура катодного активного слоя, состоящая из углеродных нанотрубок, платиновых наночастиц на углеродной саже и протонпроводящей фазы – Нафион, необходимой для транспорта протонов.

Посредством модификации УНТ можно сообщить им активность в катодном процессе, при этом УНТ играют также и структурообразующую роль в работе активного слоя, что позволяет повысить эффективность катода.

Для технологического контроля и характеристики при изготовлении воздушно-водородных топливных элементов на сегодняшний день существуют физические и физико-химические методы, позволяющие контролировать состав, структуру и электрические параметры материалов и готовых изделий. Однако для эффективного применения известных методов необходима их адаптация и доработка в соответствии с конкретными условиями, что и было сделано диссертантом.

**Во второй главе** описаны методики измерения характеристик композитов, содержащих УНТ, и мембранно-электродных блоков, созданных на основе таких композитов. Поскольку в работе разработан новый материал, для исследования его физических характеристик необходимо было адаптировать существующие методы измерения.

Разработанный комплекс методик позволяет исследовать такие характеристики нанокомпозитов с углеродными нанотрубками и приборов на их основе как: удельная площадь поверхности платины, средний радиус платиновых наночастиц в нанокомпозите и дисперсия размеров частиц, плотность токов катодного и анодного разряда, термическая устойчивость, степень модифицирования, степень открытости УНТ, удельная нагрузка платины в активном слое топливного элемента, вольтамперные характеристики мембранно-электродных блоков ТПТЭ.

**В третьей главе** на основании современных представлений о работе МЭБ ТПТЭ проведен теоретический анализ факторов, влияющих на его характеристики, сформулированы критерии, определяющие эффективность его работы, оценена степень влияния отдельных факторов на эффективность преобразования энергии. В настоящее время главным и эффективным средством оценки МЭБ является измерение его вольтамперных характеристик (ВАХ). В диссертации для снятия ВАХ использованы специально адаптированные методики. Вольтамперную характеристику мембранно-электродного блока можно записать следующим образом:

$$E_{Cell} = E_{Theor} - \eta_{ir} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con}$$

$$E_{Cell} = E_{Theor} - \eta_{ir} - \left( -\frac{R^*T}{\alpha * n * F} \ln(I_0) + \frac{R^*T}{\alpha * n * F} \ln(I) \right) - I * R_{ohm} - \frac{R^*T}{n * F} \ln \left( 1 - \frac{I}{I_{Lim}} \right)$$

где  $E_{Theor}^0$  - теоретически возможная величина ЭДС;  $\eta_{ir}$  - необратимая поляризация;  $\eta_{act}$  - активационная поляризация;  $\eta_{ohm}$  - омическая поляризация;  $\eta_{con}$  - концентрационная поляризация;  $R$  – газовая постоянная (8,314 Дж/моль\*К);  $T$  – температура, К;  $0 \leq \alpha \leq 1$  – коэффициент переноса (коэффициент пропорциональности между изменением энергии активации и изменением теплового эффекта реакции, позволяющий оценить механизм электродных реакций);  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль);  $I_0$  – плотность тока обмена при динамическом равновесии при напряжении холостого хода, равна величине плотности тока прямой (обратной) электрохимической реакции;  $\eta$  – перенапряжение (поляризация)  $\eta = (E_{ocv} - E)$ ;  $E_{ocv}$  – напряжение холостого хода;  $E$  – напряжение на электродах;  $I$  – плотность тока;  $R_{ohm}$  – омическое сопротивление;  $I_{Lim}$  – величина плотности тока в случае равной нулю поверхностной концентрации реагентов.

Каждое из четырех слагаемых в приведенном выражении даёт вклад во всем диапазоне ВАХ, но основной и определяющий вклад в ВАХ, как правило, эти слагаемые дают на соответствующих четырех участках. Так начальный участок необратимых потерь связывают с кроссовером водорода через мембрану. Участок активационных потерь определяется активностью катализатора, участок резистивных потерь характеризует качество сборки прибора и электрическое сопротивление МЭБ в целом. Участок концентрационных потерь, связан с процессами заливки, либо пересыхания активного слоя, либо с нехваткой реагентов. Изготовленные приборы аттестовывались путем регистрации и анализа его ВАХ.

**Четвертая глава** посвящена исследованию различных типов УНТ для использования в качестве компонента активных слоев ТЭ. Крайне важным для обеспечения близких величин локальных плотностей токов в активном слое МЭБ ТПТЭ является его структурная однородность. Для обеспечения этой однородности необходимо, чтобы композит, используемый для формирования активного слоя, был структурно однороден, и, кроме того, имел высоко развитую область контакта фаз с электронной, ионной проводимостью, платины, нано-, микро- и макропор. Для обеспечения необходимых структурных характеристик

разрабатываемого нанокompозита из большого числа УНТ был проведен отбор наиболее подходящих. По способности образовывать устойчивые однородные дисперсии выбраны УНТ Плазмас, полученные электродуговым методом с последующей плазмохимической модификацией. Такая склонность УНТ типа Плазмас к образованию устойчивых дисперсий объясняется особенностями их структуры (см. рис. 2). Микроструктурные характеристики различных УНТ, полученные на основании анализа ПЭМ фотографий, приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, углеродные нанотрубки типа Плазмас имеют короткие структурные элементы в противоположность УНТ типа Таунит.

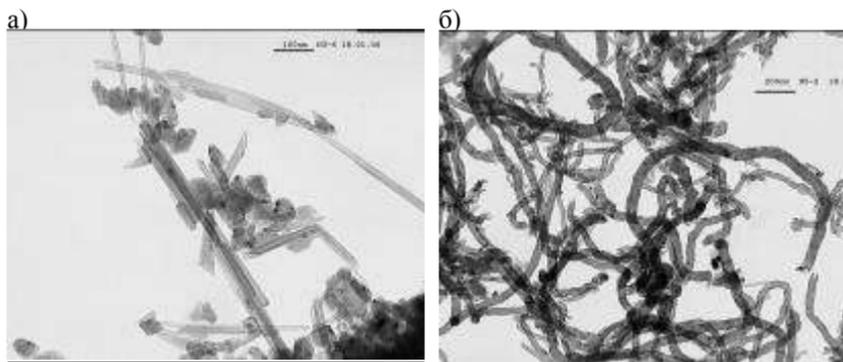


Рисунок 2 – ПЭМ фотографии УНТ: а) Плазмас, б) Таунит

Таблица 1 - Микроструктурные характеристики углеродных материалов

Характеристика	Значение	
	Плазмас	Таунит
средняя длина	от 150 до 350 нм	2 и более мкм
средний внешний диаметр	от 6 до 10 нм	15÷40 нм
средний внутренний диаметр	от 1,8 до 2,9 нм	5÷8 нм
среднее число слоев	от 7 до 11	
межслоевое расстояние	от 0,34 до 0,35 нм	
удельная площадь поверхности	13 м <sup>2</sup> /г	151 м <sup>2</sup> /г

**В пятой главе** приведены результаты разработки технологии получения углеродных нанотрубок, модифицированных кислородсодержащими группами атомов. Методом дифференциально-термического анализа проведено исследование процесса модификации многостенных углеродных нанотрубок. Исследовано два способа – термическое окисление при 230 °С и окисление в растворах кислот. Показано, что исходные нанотрубки уже имеют кислородсодержащие группы на своей поверхности, в нашем случае их количество составило около 4%. Во всех вариантах проведения модификации поверхность нанотрубок обогащалась группами атомов, однако в случае термического окисления и окисления растворами кислот на поверхность присоединяются

различные группы. В случае кислотной обработки, азотная кислота в используемом режиме дала наибольшее количество кислородсодержащих групп (убыль массы на дериватограмме составила около 9%) (рис. 3).

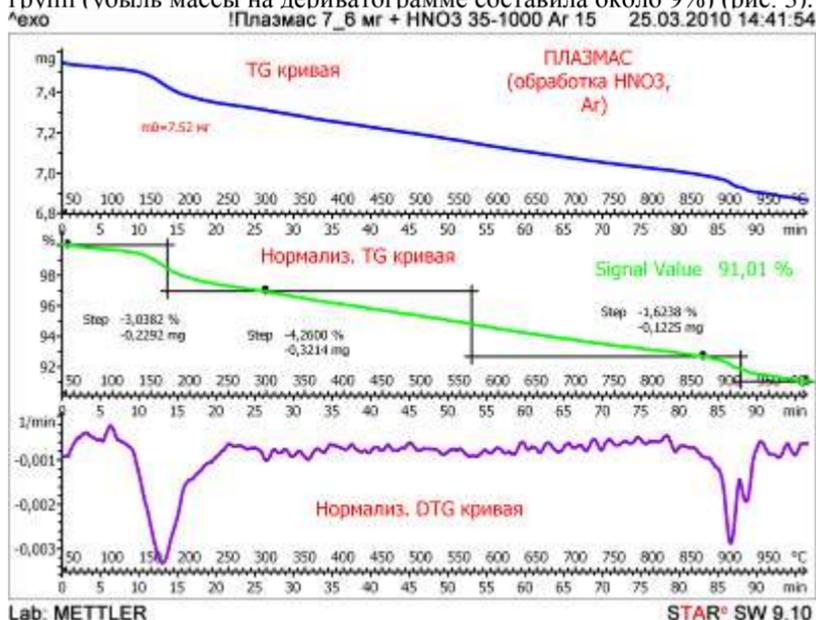


Рисунок 3 – ДТА в аргоне УНТ Плазмас, после обработки в азотной кислоте

Обработка в жестких условиях (смесь серной и азотной кислот) привела к разрушению структуры нанотрубок (рис. 4).

С целью установления влияния различных типов обработки УНТ на структуру получаемого материала проведены пикнометрические исследования в гелиевом пикнометре. Учитывая высокую проникающую способность гелия, этот метод позволяет оценить степень открытия концов УНТ. УНТ не подвергнутые плазмохимической активации имеют минимальную плотность, что свидетельствует о закрытых концах. После обработки УНТ только азотной кислотой их плотность увеличилась до  $1.936 \text{ г/см}^3$ , что доказывает прохождение процесса «вскрытия» УНТ. Аналогичный эффект наблюдается и после плазмохимической активации – плотность  $2.196 \text{ г/см}^3$  совсем близка к плотности графита ( $2.25 \text{ г/см}^3$ ). То есть по пикнометрической плотности можно судить о степени открытия УНТ. Эти данные вполне согласуются с результатами, полученными посредством ПЭМ (на микрофотографиях обработанных УНТ видны открытые концы).

Таким образом, посредством методов ПЭМ, гелиевой пикнометрии и ДТА установлен механизм плазмохимической и химической модификации углеродных нанотрубок, заключающийся в открытии концов нанотрубок и в присоединении кислородсодержащих групп атомов. Элементный состав УНТ до и после кислотной модификации контролировали методом EDAX. Суммарное содержание примесей Al и Fe

уменьшилось на порядок (от 3.57 до 0.34 %), то есть в процессе модификации происходит очистка материала.

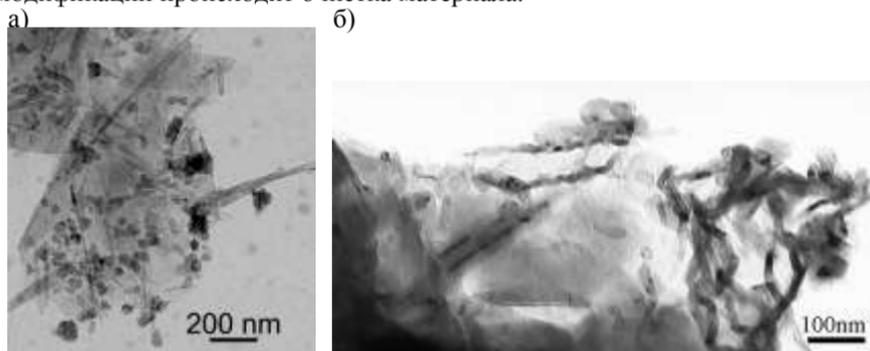
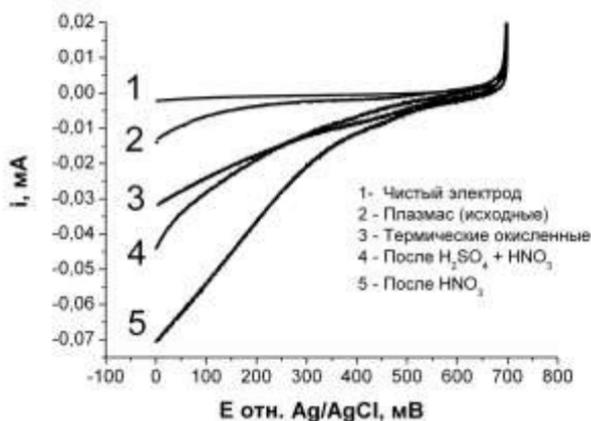


Рисунок 4 – ПЭМ УНТ типа Плазмас, обработанных а) в азотной; б) в смеси серной и азотной кислот

В шестой главе показано, что кислородсодержащие поверхностные группы атомов на УНТ принимают участие в переносе электрона на молекулу кислорода, причем скорость переноса заряда тем больше, чем больше концентрация этих групп. Разработана лабораторная технология наноструктурированных композитов, содержащих платину и углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительной модификации кислородсодержащими группами атомов. Изготовлены образцы нанокомпозитов и исследована скорость переноса электрона на молекулу кислорода при использовании композита на катоде. Впервые установлено существенное увеличение скорости переноса заряда на катоде на поверхности платины в присутствии модифицированных углеродных нанотрубок. Эффект связан с наличием кислородсодержащих групп атомов, принимающих участие в переносе электронов.

На рисунке 5 приведены ВАХ катодного процесса переноса электрона на кислород воздуха на поверхности поразному модифицированным УНТ Плазмас.

Рисунок 5 – ВАХ катодного процесса (раствор кислорода воздуха) на УНТ при скорости вращения дискового электрода 6000 об/мин.



Отметим, что катодные токи в данном случае гораздо меньше предельных диффузионных токов и форма вольтамперных характеристик не имеет областей насыщения, то есть токи являются кинетическими.

Как следует из рисунка, активность УНТ возрастает в ряду: исходные → термически окисленные → обработанные в  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  → обработанные в  $\text{HNO}_3$ .

Общим для всех УНТ является наличие на циклических вольтамперограммах характерных пиков токов разной степени выраженности в анодной и катодной областях (рис. 6), (показано сплошными стрелочками на примере одной кривой). Пики соответствуют процессу переноса электронов от углеродного материала (анодная ветвь) и на углеродный материал (катодная ветвь). Анодная и катодная ветви симметричны, высоты анодных и соответствующих катодных пиков для разных скоростей развертки потенциала практически равны. Высота пиков для всех образцов линейно зависит от скорости развертки потенциала (по крайней мере, в пределах 10 – 500 мВ/с). Однако при увеличении скорости развертки потенциала, пик немного сдвигается в направлении, соответствующему направлению развертки потенциала. Эти факты свидетельствуют о том, что процесс переноса заряда обратимый. Пики

связывают с наличием =O; -OH поверхностных групп. Наибольшая выраженность этих пиков наблюдалась у УНТ, обработанных в  $\text{HNO}_3$ .

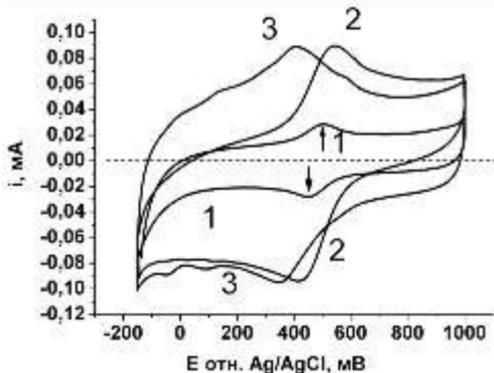


Рисунок 6 – ЦВА УНТ, модификация: 1 – плазмохимическая; 2 – в  $\text{HNO}_3$ ; 3 – в  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; стационарный дисковый электрод, скорость развертки потенциала 50 мВ/с, 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на воздухе

Для вычисления плотностей катодных токов переноса электрона на молекулу кислорода на разных образцах использовали ВАХ процесса, снятые при разной скорости вращения дискового электрода. В данной системе имеет место три последовательных процесса: внешняя диффузия кислорода из объема раствора к электроду, внутренняя диффузия кислорода в слое образца на электроде и реакция на поверхности образца. Скорости отдельных стадий, выраженные через плотности тока, принято связывать соотношением (1)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_l} \quad (1)$$

где:  $j$  – суммарная плотность тока;  $j_k$  – плотность кинетического тока;  $j_d$  – плотность внешнедиффузионного тока;  $j_l$  – плотность внутريدиффузионного тока.

На рис. 7 построены в координатах Левича кинетические кривые процесса переноса электрона на молекулы кислорода, полученные на основании ВАХ, в соответствии с уравнением (2).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{BnC_0\sqrt{\omega}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

где:  $B = 0.62FD^{2/3}\nu^{-1/6}$  (F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии кислорода,  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора); n – число электронов в электрохимической реакции;  $C_0$  – концентрация кислорода в объеме раствора;  $\omega$  – угловая скорость вращения электрода.

Кривые приведены для образца на основе плазмохимически обработанных УНТ, для остальных образцов они имеют аналогичный характер. Пунктирной линией показана обратная предельная плотность внешнедиффузионного тока. Прямые имеют наклон, соответствующий 4х-

электронному процессу. При экстраполяции прямых на бесконечную скорость вращения электрода вычислены значения плотностей внутридиффузионных (при 100 мВ) и кинетических (при 450 мВ) токов (таблица 2).

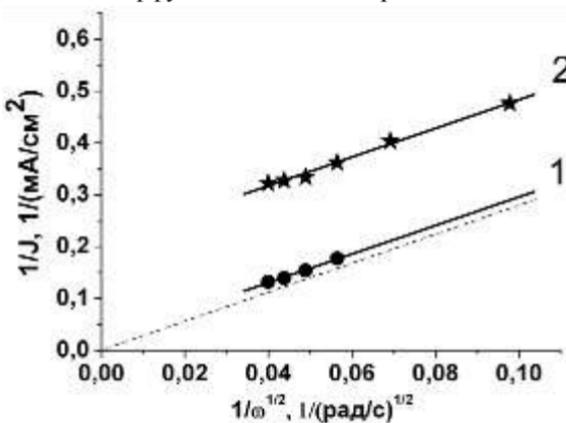


Рисунок 7 – Кинетические кривые восстановления кислорода на образце E-ТЕК + Плазмас; 1 – при 100 мВ; 2 – при 450 мВ

Таблица 2 – Электрокинетические характеристики восстановления кислорода

№	Материал	Удельная плотность тока, мА/см <sup>2</sup> (истинной поверхности Pt)	
		100 мВ	450 мВ
1	Е-ТЕК	0.17	0.052
2	Е-ТЕК+Плазмас, 1:1	0.90	0.091
3	Е-ТЕК+Плазмас (HNO <sub>3</sub> ), 1:1	1.8	0.22
4	Е-ТЕК+Плазмас (HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 1:1	0.96	0.057

При катодном переносе заряда в случае УНТ, модифицированных в HNO<sub>3</sub>, при количестве углеродных нанотрубок таком же, что и в композите с Е-ТЕК (табл. 2, № 3), содержащем 1см<sup>2</sup> Pt, величина кинетического тока составляет 0.0083 мА. То есть, при совместном присутствии УНТ и Pt кинетический ток электровосстановления кислорода, отнесенный к 1 см<sup>2</sup> Pt, (0.22 мА) больше, чем сумма кинетических токов на отдельных

компонентах (0.0083+0.052=0.060 мА), таким образом, имеет место эффект синергизма.

В седьмой главе с использованием основных принципов термодинамики и теории пористых сред, уравнения теплопроводности, и имеющихся экспериментальных данных проведено моделирование структуры катодного активного слоя воздушно-водородного твердополимерного топливного элемента, теплового и массового (кислород, вода) баланса.

Анализ структуры активных слоев показал, что добавление УНТ в эти слои приводит к существенному повышению пористости структуры (рис. 8), что, в свою очередь, в значительной мере ослабляет влияние эффекта конденсации паров воды в слое (рис. 9) и позволяет увеличить плотность тока в МЭБ ТПТЭ. Таким образом, теоретически (по результатам моделирования) установлено, что УНТ в активных слоях играют роль структурообразующего элемента, уменьшающего диффузионное сопротивление слоя за счет образования структуры транспортных пор и увеличивающего порог конденсации паров воды. Это позволяет изготавливать слои большей толщины, что позволяет снимать с 1 см<sup>2</sup> поверхности активного слоя МЭБ большую мощность.

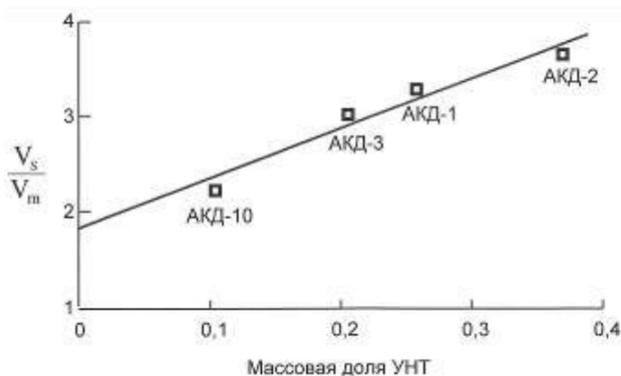


Рисунок 8 – Зависимость отношения объема слоя к объему твердой фракции слоя от содержания УНТ.

Используя выведенные уравнения для распределения температуры в активном слое (3) и зависимости

давления паров воды от температуры (4 и 5) построены диаграммы относительной влажности по поперечному сечению слоя в зависимости от внешних условий и толщины слоя (рис. 9).

$$T = T_{ext} + \frac{\varepsilon I}{2(1-f_g)\lambda_T L} L^2 - z^2 \dots\dots\dots(3)$$

где  $T_{ext}$  - температура слоя на границе активного и газораспределительного слоев;  $\lambda_T$  – средняя по объему слоя теплопроводность,  $\varepsilon$  - энергетический выход реакции в расчете на одну молекулу воды, который равен  $\varepsilon = 3,8 \cdot 10^{19}$  Дж,  $L$  – толщина активного слоя;  $I$  – плотность потока протонов в МЭБ ТПТЭ,  $f_g$  – объемная доля газовых каналов;  $\lambda_T$  – средняя по объему слоя теплопроводность,  $z$  - координата.

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^{ext} + \frac{\tau_g I}{4ef_g D_{H_2O}^* L} (L^2 - z^2) \quad \dots\dots\dots(4)$$

где  $n_{H_2O}^{ext}$  - плотность паров воды на границе активного и газораспределительного слоев;  $e$  - заряд электронов;  $\tau_g$  - извилистость газовых каналов;  $D_{H_2O}^*$  - коэффициент диффузии воды

$$n_{H_2O}^S = 5.7 \cdot 10^{21} T \exp -3336/T - 2.95 \cdot 10^5 / T^2 \text{ см}^{-3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

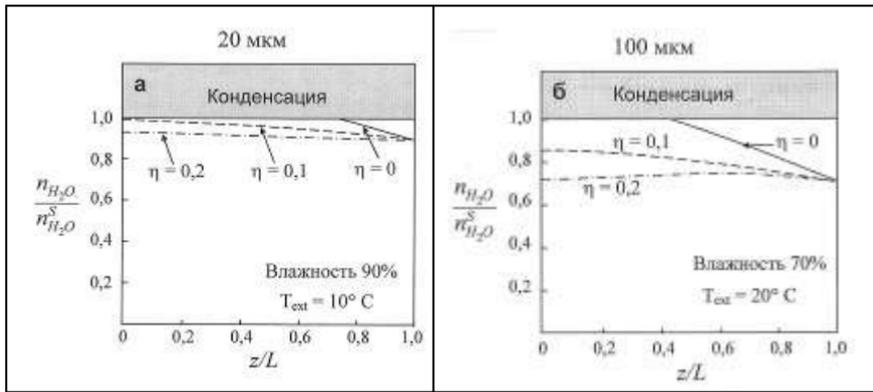


Рисунок 9 – Распределение относительной влажности по толщине катодного слоя для разных толщин, внешних условий (температура, влажность) и доли УНТ ( $\eta$ )

**Восьмая глава**

посвящена оптимизации структуры катода воздушно-водородного топливного элемента и исследованию электрических характеристик изготовленных приборов.

На основании модельных расчетов, результаты которых приведены в главе 7, проведена оптимизация катода МЭБ ТПТЭ по составу, изготовлены действующие приборы воздушно-водородного топливного элемента и исследованы их электрические характеристики. Построена модель катодного процесса в твердополимерных топливных элементах, содержащих платину и углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительной модификации.

Установлено, что:

1. Собственная скорость переноса заряда на катоде с композитом играет существенную роль в эффективности преобразования энергии, однако ее влияние уменьшается по мере увеличения толщины слоя.
2. Экспериментально установлено, что УНТ в активных слоях играют роль структурообразующего элемента, защищающего поверхность платины от блокирования Нафиемом и уменьшающего диффузионное сопротивление слоя.
3. Оптимальным содержанием УНТ с точки зрения обеспечения максимального защитного эффекта поверхности платины и с точки зрения эффективности ее использования, является содержание равное 10 %.

4. Содержание Нафiona в слое следует выбрать равным 20 %.
5. Оптимальной является загрузка платины 0.3 мг/см<sup>2</sup>.
6. Добавление УНТ улучшает диффузионные свойства активного слоя, что, в свою очередь, позволяет изготавливать слои большей толщины (20 – 40 мкм) по сравнению с традиционной (до примерно 10 мкм), и достигать большую удельную электрическую мощность при работе мембранно-электродного блока с таким слоем, что подтверждает результаты моделирования.
7. Оптимизированный активный слой показал следующие характеристики: удельную электрическую мощность до 2.4 раза выше, чем в случае традиционного материала – при 24 °С 425 мВт/см<sup>2</sup> и при 80 °С 580 мВт/см<sup>2</sup> при в 3 раза большей эффективности использования платины (рис. 10).

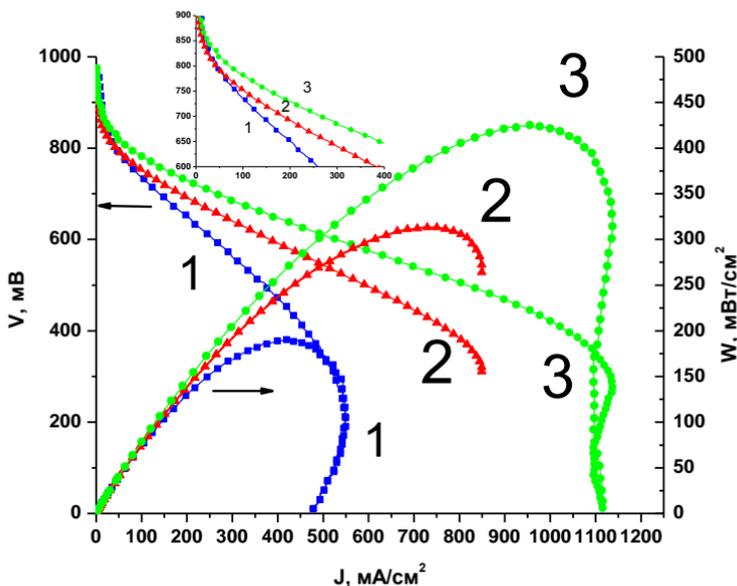


Рисунок 10 –Электрические характеристики МЭБ, изготовленных на основе традиционного материала и композита с УНТ, T=24 °С; H<sub>2</sub> – влажность 5 %, воздух – влажность 50 %; v=10 мВ/с; МЭБ1- ■ - E-ТЕК (20 % Pt) + Нафion; МЭБ2 - ▲ - E-ТЕК (20 % Pt) + Нафion + УНТ (плазмохим. обработка); МЭБ3 - ● - E-ТЕК (20 % Pt) + Нафion + УНТ (модифицированные)

8. Присутствие УНТ влияет как на кинетический, так и на диффузионный фактор. Увеличение скорости переноса заряда на поверхности катодного активного слоя связано с участием кислородсодержащих групп атомов непосредственно в процессе переноса

электрона на молекулу кислорода и/или в механизме очистки поверхности платины от адсорбированных промежуточных продуктов восстановления кислорода до воды, а также других ингибиторов. Роль диффузионного фактора сводится к улучшению снабжения катализатора кислородом и увеличению порога конденсации воды.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. На основе известных методов ВАХ, ДТА и гравиметрии разработан комплекс методик исследования физических и физико-химических характеристик материалов и готовых мембранно-электродных блоков кислородно-водородных ТЭ с протонпроводящей мембраной.

Разработанный комплекс методик позволяет исследовать такие характеристики нанокompозитов с углеродными нанотрубками и приборов на их основе как: удельная площадь поверхности платины, средний радиус платиновых наночастиц в нанокompозите и дисперсия размеров частиц, плотность токов катодного и анодного разряда, термическая устойчивость, степень модифицирования, степень открытости УНТ, удельная нагрузка платины в активном слое топливного элемента, вольтамперные характеристики мембранно-электродных блоков ТПТЭ.

2. На основании современных представлений о работе МЭБ ТПТЭ проведен теоретический анализ факторов, влияющих на его характеристики, сформулированы критерии, определяющие эффективность его работы, оценена степень влияния отдельных факторов на эффективность преобразования энергии.

3. Проведено исследование различных типов УНТ для использования в качестве компонента активных слоев ТЭ. По способности образовывать устойчивые дисперсии выбраны УНТ Плазмас, полученные электродуговым методом с последующей плазмохимической модификацией.

4. Изучены приемы модифицирования и разработана лабораторная технология углеродных нанотрубок с кислородсодержащими группами.

Методом ДТА проведено исследование процесса модификации многостенных углеродных нанотрубок. Азотная кислота в используемом режиме дала наибольшее количество кислородсодержащих групп (убыль массы на дериватограмме составила около 9%).

Посредством методов ПЭМ, гелиевой пикнометрии и ДТА установлен механизм плазмохимической и химической модификации УНТ, заключающийся в открытии концов нанотрубок и в присоединении кислородсодержащих групп атомов.

5. Разработана лабораторная технология наноструктурированных композитов, содержащих платину и углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительной модификации. Изготовлены образцы композитов и исследована скорость переноса электрона на молекулу кислорода при использовании композита на катоде.

Кислородсодержащие поверхностные группы атомов на УНТ принимают участие в переносе электрона на молекулу кислорода, причем скорость переноса заряда тем больше, чем больше концентрация этих групп.

Впервые установлено существенное увеличение скорости переноса заряда на катоде на поверхности платины в присутствии

модифицированных углеродных нанотрубок. Эффект связан с наличием кислородсодержащих групп атомов, принимающих участие в переносе электронов.

6. С использованием основных принципов термодинамики и теории пористых сред, уравнения теплопроводности, и имеющихся экспериментальных данных проведено моделирование структуры катодного активного слоя воздушно-водородного твердополимерного топливного элемента, теплового и массового (кислород, вода) баланса.

Установлено, что добавка УНТ улучшает диффузионные свойства активного слоя, увеличивает порог конденсации паров воды, позволяет увеличить толщину слоя.

7. Оптимизирован катодный активный слой МЭБ ТПТЭ по составу: содержание УНТ - 10%, Нафiona – 20%, загрузка платины -  $0.3 \text{ мг/см}^2$ .

8. Построена модель катодного процесса в ТПТЭ, содержащих платину и углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительной модификации.

УНТ играют роль структурообразующего элемента, уменьшающего диффузионное сопротивление слоя за счет образования структуры транспортных пор, увеличивающего порог конденсации паров воды, защищающего поверхность платины от блокирования Нафиеоном.

Добавление УНТ улучшает диффузионные свойства активного слоя, что, в свою очередь, позволяет изготавливать слои большей толщины (20 – 40 мкм) по сравнению с традиционной (до примерно 10 мкм), и достигать большую удельную мощность при работе мембранно-электродного блока с таким слоем, что подтверждает результаты моделирования.

Присутствие УНТ влияет как на кинетический, так и на диффузионный фактор. Увеличение скорости переноса заряда на поверхности катодного активного слоя связано с участием кислородсодержащих групп атомов непосредственно в процессе переноса электрона на молекулу кислорода и/или в механизме очистки поверхности платины от адсорбированных промежуточных продуктов восстановления кислорода до воды, а также других ингибиторов. Роль диффузионного фактора сводится к улучшению снабжения катализатора кислородом и увеличению порога конденсации воды.

9. Изготовлены действующие мембранно-электродные блоки воздушно-водородного топливного элемента.

10. Исследованы электрические характеристики изготовленных МЭБ.

Оптимизированный активный слой показал следующие характеристики: удельную электрическую мощность до 2.4 раза выше, чем в случае традиционного материала – при  $24 \text{ }^\circ\text{C}$   $425 \text{ мВт/см}^2$  и при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$   $580 \text{ мВт/см}^2$  при в 3 раза большей эффективности использования платины.

Таким образом, все поставленные в работе задачи решены, а цель достигнута.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА. Патент РФ № 2421849, приоритет от 07.12.2009.

2. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Томасов А. А., Тербукова Е.Е., Филиппов А.К., СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА. Разрешение на выдачу патента от 12.12.11. Заявка № 2011115431/07(022926) приоритет от 19.04.2011.

3. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Гурин В.Н. Особенности электровосстановления кислорода на нанокompозите платинированная углеродная сажа – функционализированные углеродные нанотрубки // ПЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 14. С. 32-38

4. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В. Исследование термического окисления углеродных наноматериалов // ПЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 9. С. 97-104

5. Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Тербукова Е.Е., Тербуков Е.И., Томасов А.А., Зеленина Н.К. Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок // ПЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 23. С. 98 – 105

6. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. Функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок // ПЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 1. С. 8-15

7. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. Электрокаталитическая активность поверхностных атомов платины на кремнии // ПЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 2. С. 24-31

8. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Тербукова Е.Е., Тербуков Е.И., Кукушкина Ю.А., Филиппов А.К. Углеродные наноструктурированные материалы для активных слоев электрохимических преобразователей энергии // Журнал Альтернативная энергетика и экология. 2011. №9. С. 83-91

9. Анкудинов А.В., Глебова Н.В., Гущина Е.В., Нечитайлов А.А., Тербукова Е.Е., Боброва Л.П., Тимофеев С.В. Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия поливных протонпроводящих мембран микротопливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 79-82

10. Нечитайлов А.А., Глебова Н.В. Спектрофотометрический неразрушающий экспресс-метод аттестации пленок  $\alpha$ -C, Pt,  $\alpha$ -C-Pt по компонентному составу // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 93-97