

На правах рукописи



**НЕЧИТАЙЛОВ**  
Андрей Алексеевич

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И АКТИВНЫЕ СЛОИ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ  
МЕМБРАНОЙ: ТЕХНОЛОГИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (химическая технология)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Санкт-Петербург  
2015

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

Официальные оппоненты:

Тупик Виктор Анатольевич  
доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратур федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Лукиянов Геннадий Николаевич  
доктор технических наук, профессор, декан инженерно-физического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Пщелко Николай Сергеевич  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и технической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Ведущая организация – ОАО «Центральный научно-исследовательский институт материалов», Санкт-Петербург

Защита состоится «23» июня 2015 г. в 15<sup>30</sup> часов в аудитории на кафедре РСТ на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д.21.230.07 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГТИ(ТУ) и на официальном сайте по ссылке: <http://technolog.edu.ru/ru/documents/file/2034-2015-03-03-08-10-42.html>

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 494-93-75; факс: (812) 712-77-91; e-mail: [dissowet@technolog.edu.ru](mailto:dissowet@technolog.edu.ru)

Автореферат разослан «\_\_» мая 2015 г.

Ученый секретарь совета  
доктор технических наук,  
профессор



И.Б. Пантелеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертации

В силу своих особенностей воздушно-водородные топливные элементы (ТЭ) являются перспективными устройствами, как для массового потребления, так и для специального назначения. Они малозумные, имеют высокий КПД, водород имеет высокую удельную энергоемкость. Открытие в 1838 году кислородно-водородного ТЭ принадлежит английскому ученому У. Грову. История ТЭ характерна взлетами и падениями интереса общества к ним. Это обусловлено как техническими и технологическими прорывами, так и социально-политическими причинами.

Одним из таких достижений в технологии (и конструкции) ТЭ является создание в 1960 гг. протонпроводящей мембраны Nafion (Walther Grot, DuPont), позволившей существенно уменьшить размеры мембранно-электродного блока (МЭБ) и повысить удобство эксплуатации ТЭ.

Создание нового типа электродных материалов – дисперсная платина на углеродном носителе взамен платиновой черни, используемой в начале развития ТЭ, позволило говорить о возможности массового использования ТЭ в качестве источников электроэнергии.

При жесткой конкуренции источников электропитания и высоких требованиях, предъявляемых к ним, для внедрения устройств на основе ТЭ в повседневный быт необходимо проделать большой путь. Он состоит из набора ключевых задач, без решения которых невозможно на данное время изготовить ТЭ с конкурентной себестоимостью и надлежащими техническими и эксплуатационными характеристиками. Необходимо обеспечить требования надежности, безопасности, длительности работы, энергоемкости, эффективности преобразования энергии.

Большая группа задач концентрируется в области электродных материалов и активных слоев (АС), так как от их эффективности зависят такие важные параметры как стабильность работы МЭБ, удельная мощность, эффективность электрокатализа, удельная нагрузка платины, долговечность работы.

Фактическим стандартом на данное время являются электродные материалы, состоящие из платинированной углеродной сажи и нафiona. Разряд кислорода и водорода происходит на поверхности активной составляющей – платины, транспорт электронов осуществляется по углеродной составляющей, транспорт протонов по протонпроводящему полимеру нафionу, транспорт реагентов (кислород, водород), продукта электрохимической реакций (вода), сопутствующих веществ (азот, углекислый газ и пр.) по пористой системе материала.

Основным промышленным методом получения таких материалов является химическое платинирование углеродной сажи в заданных условиях с последующей промывкой продукта. Нафion вводится в материал на стадии формирования АС.

Минимизация загрузки платины необходимой для достижения заданной плотности электрической мощности - один из путей снижения себестоимости изделий. Особенно остро эта проблема встает при массовом производстве изделий на ТЭ и при увеличении их мощности, как, например, в автомобильном транспорте при переводе двигателей внутреннего сгорания на двигатели на ТЭ. По данным Fuel Cell Today именно такой процесс наблюдается в последнее время в мире.

По данным US DOE 4/18/2013 доля электродного материала (катализатора) в общей стоимости батареи ТЭ с протонпроводящей мембраной при относительно небольшом объеме выпуска 1000 единиц в год составляет 12 %. При увеличении объема выпуска до 500 000 единиц в год, что уже является промышленным масштабом эта доля возрастает до 46 %. Таким образом, увеличение эффективности электродного материала и АС на его основе является сильным инструментом снижения себестоимости и является весьма актуальным.

Деятельность мировых исследовательских центров (Nissan, Daimler, Ford, Honda) направлена на повышение эффективности электродных материалов. Снижение удельной загрузки платины и увеличение ресурса работы МЭБ - приоритетная задача этих фирм.

Актуальность данных исследований подчеркивает тот факт, что только правительство США (DOE) планировало потратить на исследование ТЭ (в основном АС) \$38 000 000 и \$37 500 000 в 2013 и 2014 гг. соответственно.

### **Степень разработанности проблемы**

Современная тенденция развития электродных материалов для ТЭ состоит из трех магистральных направлений:

1. Снижение загрузки платины на 1 кВт электроэнергии;
2. Снижение содержания платины в единицы площади поверхности активного слоя;
3. Увеличение ресурса работы.

На данное время загрузка платины при работе ТЭ при комнатной температуре и атмосферном давлении составляет ~1 г/кВт при ее содержании в АС около 0.4 мг/см<sup>2</sup>. Авторы по-разному оценивают срок службы воздушно-водородных ТЭ в рабочем режиме для различных технических приложений. На сегодняшний день долговечность ТЭ составляет 3000-5000 часов.

Исследования в своей основе сводятся к повышению степени использования поверхности платины и организации оптимального водного обмена в активном слое мембранно-электродного блока посредством оптимизации состава активного слоя. Для достижения этих целей в мировой литературе прослеживаются следующие основные пути: использование сплавов платины с неплатиновыми металлами, замена платины на неплатиновые металлы, их органические соединения, использование носителя платины с высокоразвитой поверхностью (>1000 м<sup>2</sup>/г). Используется способность углей с большой удельной площадью поверхности и нанометровыми порами изолировать частицы платины и сохранить их высокую поверхность [H. Iden et al., The 51th Battery Symposium in Japan, 10340, (2010); Y. Furuyaetal., Meet. Abstr. - Electrochem. Soc. 1201 1522 (2012)].

Исследования по созданию составных катализаторов с низким содержанием Pt, структурированных активных слоев и ТЭ проводятся в ведущих мировых научных центрах: National Renewable Energy Laboratory, Brookhaven National Laboratory, Los Alamos National Laboratory, Center for Electrochemical Engineering University of South Carolina, Columbia.

Вместе с тем, несмотря на активную научно-техническую деятельность в разработке и исследовании новых электродных материалов, достигнутой их эффективности недостаточно для широкого внедрения в энергетику. Для решения перечисленных проблем необходим системный подход. Необходимо проведение работ, как в области фундаментальных

знаний, так и работ прикладного – технического и технологического характера. Необходимы взаимоувязанные систематические исследования технологических процессов, методов характеристики, свойств электродных материалов и АС, особенностей их функционирования в МЭБ и построение системы знаний на основе этих исследований.

Диссертация выполнена в рамках следующих основных программ: ФЦП 2007-9-2.7.00-30, 2007-2008 гг.; ФЦП ГК № 02.740.11.0051, 2009-2011 гг.; ФЦП ГК 16.516.11.6135, 2011-2012 гг.; НШ-2951.2008.2; НШ-3306.2010.2; НШ-3008.2012.2.

Таким образом, направление исследований диссертации совпадает с тенденциями мирового научно-технического сообщества, состоящими в развитии электродных материалов для топливных элементов.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

Разработка научно-технологических основ новых классов электродных материалов для активных слоев твердополимерных ТЭ с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками, создание базы методов контроля основных характеристик разработанных материалов и АС, расширение базы фундаментальных знаний о технологии, материалах и процессах в АС МЭБ воздушно-водородных ТЭ с протонпроводящей мембраной.

Для достижения поставленной цели были решены следующие основные задачи:

1. Провести теоретический анализ факторов, определяющих эффективность ТЭ, обобщить современные представления о механизме катодного каталитического процесса в кислородно-водородном ТЭ, рассмотреть возможности решения комплекса проблем повышения его эффективности и разработать технические решения, состоящие в управлении характеристиками электродных материалов и АС, обосновать схему исследования.

2. Дополнить и развить методы исследования характеристик состава, структуры, физико-химических и электрохимических характеристик разрабатываемых материалов и АС.

3. На основе метода магнетронного совместного распыления платины и графита разработать научно-технологические основы двумерных наноструктур, содержащих плотно посаженные не агломерирующие частицы платины, имеющие высокую монодисперсность с характерным размером 2-4 нм, исследовать особенности и возможности использования созданного электродного материала в трехмерных активных слоях МЭБ.

4. Разработать технологию электродов на основе макропористого кремния с равномерной пористостью и с двумерной (гладкой) поверхностью в качестве носителя двумерного активного слоя МЭБ ТЭ, разработать метод характеристики пористой структуры электродов.

5. Провести исследование электрокинетических характеристик электродных материалов, содержащих Red-Ox активные функциональные добавки.

6. Провести исследование пористости и анализ основных массо- и теплообменных процессов, определяющих работу АС МЭБ, таких как обеднение воздушной смеси кислородом и конденсация паров воды в активных слоях, содержащих структурирующие добавки УНТ.

7. Исследовать стабильность и динамику характеристик разрабатываемых материалов при термическом и электрохимическом воздействии.

8. Исследовать механизм влияния Red-Ox активатора на катодную реакцию.

9. Сконструировать топливную ячейку с улучшенными характеристиками, сочетающими минимальные электрические потери при токосъеме с электродов МЭБ, эффективный массообмен в АС и стабильность характеристик во времени при функционировании.

10. Исследовать особенности работы МЭБ с разработанными электродными материалами с высокой каталитической активностью в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха на катоде.

11. Проанализировать и обобщить полученные результаты.

#### **Научные положения, выносимые на защиту**

- Принципы создания электродных материалов и АС двумерной и трехмерной архитектуры с управляемыми характеристиками на основе метода магнетронного совместного распыления Pt и графита, и структур, содержащих наночастицы платины на углеродной саже и функциональные добавки, обладающие Red-Ox и структурирующей активностью.

- Новый класс электродных материалов на основе магнетронно сораспыленных платины и углерода.

- Новый класс электродных материалов на основе платинированной углеродной сажи, УНТ с Red-Ox активной компонентой и нафiona.

- Методическая база для аттестации новых электродных материалов.

- Механизм реакции восстановления кислорода в присутствии Red-Ox активной компоненты.

- Механизм стабилизации функционирования МЭБ ТЭ на высоком уровне мощности и эффективности.

- Механизм деградации электродного материала системы Pt/C-УНТ при электрохимическом воздействии.

- Конструкция топливного элемента.

- Системный подход при разработке МЭБ ТЭ.

#### **Научная новизна**

Получены новые знания об особенностях формирования, структурных, физико-химических и электрохимических характеристиках электродного материала, полученного методом магнетронного индивидуального и совместного распыления графита и платины.

Создан новый спектрофотометрический метод оценки степени превращения пленок материала при отжиге их в вакууме.

Разработан новый экспрессный и неразрушающий метод спектрофотометрического определения компонентного состава пленок на основе аморфного углерода и Pt, полученных методом магнетронного напыления. Метод позволяет определять элементный состав в следующих пределах: Pt от  $0.07 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> ( $Sr = 0.26$ ),  $\alpha$ -C от  $3 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> ( $Sr = 0.15$ ).

Впервые разработаны приемы модифицирования протонной проводимости и структуры для улучшения эксплуатационных характеристик электродного материала и АС системы  $\alpha$ -C-Pt, заключающиеся в химической модификации матрицы  $\alpha$ -C сульфогруппами и создании композиционных материалов на основе  $\alpha$ -C-Pt и таких наноструктурированных углеродных материалов, как углеродная сажа и

многостенные УНТ, что позволило увеличить эффективность использования платины и плотность мощности МЭБ.

Впервые предложен механизм влияния кислородно-модифицированных углеродных материалов на кинетику электровосстановления кислорода на платине, который заключается во включении хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия в процесс восстановления кислорода. При этом электрически связанные с платиной углеродные материалы восстанавливают (за счет гидрохинонных групп) адсорбированный на ней кислород.

Установлена причина и предложен механизм резкого изменения характеристик электродного материала в начале электрохимического воздействия. Уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины и количества углеродного материала, появление групп атомов, принимающих участие в хинон-гидрохинонном окислительно-восстановительном процессе, связано с полидисперсностью платиновых наночастиц. Наиболее мелкодисперсная часть платины, имеющая большую площадь контакта с углеродным носителем сильно ускоряет процесс его окисления, сопровождающийся появлением хинон-гидрохинонных групп, окислением части углеродного материала, местным разрушением его структуры и потерей механического и электрического контакта с наиболее мелкой частью платиновых частиц.

#### **Методология и методы исследования**

В основу технологической части положены следующие главные методы:

- магнетронное распыление на постоянном токе в среде аргона для разработки электродных материалов системы а-С-Pt;
- электрохимическое анодное травление кремния для получения электродов с гладкой поверхностью и поперечными макропорами;
- химическое и плазмохимическое (высокочастотная плазма) окислительное модифицирование для функционализации углеродных материалов;
- метод пульверизации (спрей-метод) для изготовления АС МЭБ;

В основу измерительной части положены следующие главные методы: спектрофотометрия, дифференциально-термический анализ, сорбционная спектроскопия удельной поверхности материалов, гелиевая пикнометрия, циклическая вольтамперометрия и вольтамперометрия с прямой разверткой потенциала, метод дискового стационарного и дискового вращающегося электрода, метод электрохимического импеданса.

При использовании перечисленных методов были разработаны соответствующие измерительные методики, приведенные в главах диссертации.

#### **Степень достоверности результатов**

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 химии и интерпретированы при использовании общепризнанных и устоявшихся научных положений и моделей. Результаты, полученные различными методами, согласуются между собой. Большое внимание в работе уделено сопоставлению теоретических результатов с экспериментальными данными. Результаты работы опубликованы в

авторитетных реферируемых российских и международных журналах, докладывались на ведущих конференциях и симпозиумах по теоретическим и экспериментальным исследованиям материалов для топливных элементов, их физических, физико-химических, технологических, материаловедческих и электрохимических проблем.

Практическая значимость и реализация результатов работы заключается в создании научно-технологических основ и разработке новых электродных материалов для воздушно-водородных ТЭ с высокой эффективностью.

Разработана технология и получен новый класс электродных материалов и АС на основе системы а-С-Pt с модифицированной протонной проводимостью (Патенты РФ № 2358359 и № 2421849). Материал предназначен для ТЭ с небольшой плотностью мощности и высокой эффективностью использования платины (эффективность использования Pt на аноде 0.3 г/кВт при плотности мощности 80 мВт/см<sup>2</sup> и КПД ~50% для слоя а-С – Pt толщиной 150 нм, содержащего 30% ат. Pt).

Разработана технология и получен новый класс электродных материалов и АС на основе системы Pt/С-кислородно-модифицированные УНТ-нафион (Патент РФ № 2456717). Материал предназначен для ТЭ с большой плотностью мощности и высокой эффективностью использования платины (эффективность использования Pt на воздушном катоде 0.5 г/кВт при плотности мощности 200 мВт/см<sup>2</sup> и КПД ~50%).

Созданы методы характеристики новых электродных материалов и МЭБ на их основе по основным параметрам.

Разработана конструкция топливной ячейки с улучшенной эффективностью токосъема и стабильностью характеристик (Патент РФ № 2496186).

Разработан практический подход при создании МЭБ воздушно-водородных ТЭ и организации их эффективного функционирования.

**Личный вклад автора** заключается в формулировке и обосновании цели, постановке задач диссертации, научном руководстве и проведении основных исследований, по результатам которых написана диссертация, в участии в теоретических и экспериментальных исследованиях, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные положения работы доложены и обсуждены на научных конференциях: Всесоюзном Советании по Высокотемпературной Сверхпроводимости, Харьков, 1988; Всесоюзном совещании по проблемам диагностики материалов ВТСП, Черноголовка, 1989; Всесоюзном совещании по высокотемпературной сверхпроводимости, Харьков, 1991; Межгосударственной конференции: Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников, Харьков, 1993; Proceedings of SPIE Solid State Crystals: Growth and Characterization, Zakopane, Poland, 1996; First International Workshop "Nucleation and Non-Linear Problems in the First-Order Phase Transitions" (NPT'98) St. Petersburg (Russia), 1998; Optics days 2001, Tampere, Finland Proceedings Finish Optical Society Tampere University of Technology, 2001; Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика 2003», Санкт-Петербург, 2003; International Symposium and Summer School in Saint Petersburg, Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter 2 Meeting "NMR in Life Sciences", 2005; Четвертой международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2005», 2005 г; 5th International Conference



Porous semiconductors – science and technology Sitges-Barcelona, Spain, 2006; Международном Форум «Водородные технологии для производства энергии», Москва 2006; 3-ей, 4-ой, Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт – Петербург, 2006; Политехническом Симпозиуме «Молодые ученые промышленности Северо-Западного региона» Санкт-Петербург, 2006; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 2007; V международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2007», Санкт Петербург, 2007; 5th International Conference Porous semiconductors – science and technology. Sa Coma-Mallorca, Spain, 2008; 14th International Conference on Solid Films and Surfaces, Trinity College Dublin, Ireland, 2008; XI Международной конференции «Физика диэлектриков», Санкт –Петербург, 2008; на 9 Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионки твердого тела», Черноголовка, 2008; I 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; Первом Российском Молодежном Инновационном Конвенте, Москва, 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, 2012; Международном симпозиуме по водородной энергетике, Москва, 2009; Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2010; Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2013; 9-ой Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 2013; 4-ой Международной научно-практической конференции «Научные аспекты инновационных исследований», Самара, 2013.

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; в научно-производственную деятельность и программу подготовки молодых высококвалифицированных специалистов в области методов количественного анализа и при ознакомлении студентов и аспирантов, проходящих практику на предприятии ООО «Русал ИТЦ»; Научно-производственную деятельность Межлабораторного опытного участка водородных технологий по производству компактных источников тока, Научно-Образовательный Центр «Водородная Энергетика»; Научно-производственную деятельности компании ООО «Солнечный поток».

Работа удостоена Премий Отделения Твердотельной Электроники ФТИ 2007 и 2013.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 84 научные работы, из них - 1 монография, 27 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 4 патента. Результаты работы доложены и обсуждены на 30 международных и российских конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, приложения. Список цитированной литературы состоит из 301 наименований. Объем диссертации составляет 283 страницы машинописного текста, объем приложения составляет 7 страниц машинописного текста. Диссертация содержит 21 таблицу и 123 рисунка. Приложение содержит 8 рисунков.

### **ОСНОВНОЕ 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** рассмотрены особенности электродного катализа воздушно-водородных ТЭ с протонпроводящей мембраной, показана определяющая роль катода в общей эффективности ТЭ, эффективность работы которого определяется тремя основными параметрами: активностью электродного материала, диффузионными свойствами активных слоев МЭБ и долговременностью работы. Показаны основные пути повышения эффективности электродных материалов и АС, состоящие в разработке новых электродных материалов: использовании сплавов и наноструктур платины с неблагородными металлами, использование неуглеродных носителей катализатора, функциональных добавок на основе модифицированных углеродных материалов и УНТ.

Рассмотрены возможности решения одной из ключевых проблем – повышения эффективности ТЭ и предложены технические решения, состоящие в управлении характеристиками электродных материалов и АС.

Сформулированы два принципиальных подхода к структуре электродных материалов и архитектуре АС: экстремально тонкие АС с двумерной структурой, нанесенные на гладкую поверхность и АС относительно большой толщины с трехмерной структурой.

При необходимости повышения эффективности использования платины, но при отсутствии требования высокой плотности электрохимической мощности, необходимо минимизировать диффузионные потери в АС и создать условия для максимальной эффективности использования платины (двумерные АС). В случае же создания энергетических систем с высокой удельной мощностью необходимо обеспечить высокую плотность мощности в АС МЭБ (трехмерные АС), что, как правило, происходит при снижении эффективности использования платины за счет диффузионных потерь и за счет потерь активной поверхности платины.

К наиболее перспективным методам при реализации концепции двумерных слоев отнесен метод магнетронного распыления, позволяющий легко контролировать технологический процесс и получать в

промышленном масштабе слои, содержащие плотно посаженные наноразмерные частицы Pt с высокой степенью монодисперсности без внесения примесей.

В качестве носителя с гладкой поверхностью для двумерных АС перспективны различные виды пористого кремния, сочетающего в себе необходимые качества для реализации этой концепции.

Для реализации концепции трехмерных слоев перспективны материалы на основе композитов платинированной углеродной сажи со структурирующими и Red-Ox функциональными добавками: УНТ, полианилин.

Для обеспечения новых электродных материалов и АС комплексом методов контроля, обеспечивающих системный подход при их разработке и исследовании, необходимо развитие известных методов исследования.

**Во второй главе** описаны основные материалы, измерительное и технологическое оборудование, методы и условия экспериментов, на основе которых была выполнена работа. Эксперимент составляет основу диссертации и состоит из двух частей: технологической, посвященной разработке технологии и приготовлению новых электродных материалов, АС на их основе и МЭБ; измерительной, посвященной измерениям характеристик состава, структуры, физических, физико-химических и электрохимических характеристик электродных материалов и АС, и электрохимических характеристик топливных ячеек.

**Третья глава** посвящена разработке методов экспрессной оценки активности электродных материалов и целевых характеристик АС МЭБ. Предложены: метод оценки электродной активности металлоуглеродного материала по кинетике его термического окисления и метод динамических разрядных кривых для исследования АС МЭБ.

Показана возможность использования термогравиметрического анализа процесса термического окисления на воздухе углеродного материала системы металл на углеродном носителе для экспресс-оценки его электрокаталитической активности по отношению к реакции восстановления кислорода в кислородно-водородном ТЭ.

Исследованы возможности метода динамических разрядных кривых для раздельного исследования активности катализатора и диффузионных свойств АС.

Исследовали образцы следующих типов Pt/C; Pt<sub>3</sub>Ni/C; Pt<sub>3</sub>Co/C с содержанием металлической фазы 24±4 %. В качестве углеродного носителя во всех случаях использовалась углеродная сажа типа Vulcan XC-72. Средний размер частиц металла в катализаторах, рассчитанный на основании данных рентгеноструктурного анализа для всех материалов составил D<sub>111</sub>=10±2 нм.

TG кривые дериватограмм исследованных материалов (рисунок 1) характеризуются тремя участками: начальный и конечный горизонтальные, средний - участок падения массы (горение углеродного материала). DTG имеют соответствующие участки, характеризующие скорость убыли массы.

С использованием метода формально-кинетического анализа определены температурные интервалы, соответствующие протеканию окисления углерода в кинетической области, и значения эффективной энергии активации процесса окисления. Кинетические параметры

определяли исходя из уравнения Аррениуса  $k = A * e^{-\frac{E}{RT}}$  и уравнения

$$v = -\frac{dm}{d\tau} = k * m$$

для скорости реакции химической реакции,  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации процесса окисления,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $v$  – скорость окисления углеродного материала,  $m$  – текущая масса.

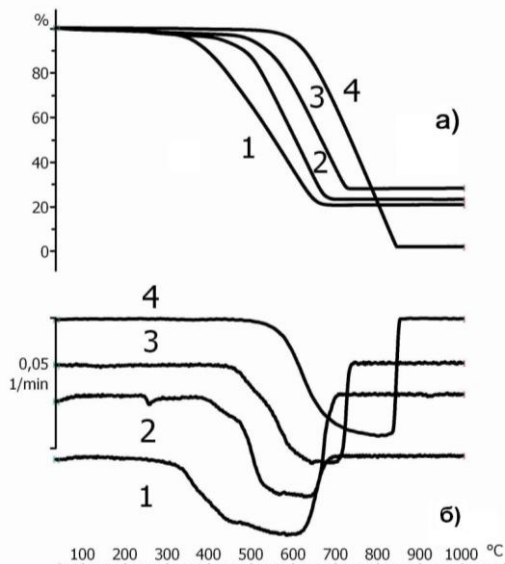


Рисунок 1 – Дериватограммы материалов: а) Нормализованная TG кривая; б) Нормализованная DTG кривая; 1 – Pt/C; 2 – Pt<sub>3</sub>Co/C; 3 – Pt<sub>3</sub>Ni/C; 4 – Vulcan XC-72

Известным способом вычисляли энергию активации реакции окисления. На рисунке 2 приведена характерная кинетическая кривая окисления материала.

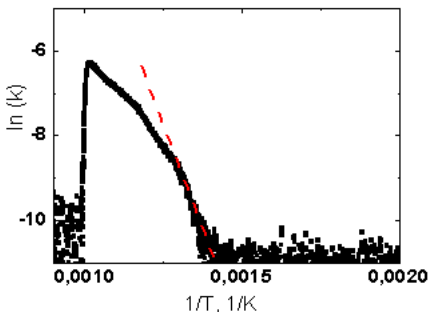


Рисунок 2 – Кинетическая кривая окисления электродного материала Pt<sub>3</sub>Ni/C

На рисунке 3 представлены разрядные и мощностные кривые кислородно-водородного МЭБ с АС на основе исследуемых материалов (площадь АС 1 см<sup>2</sup>), а в таблице 1 сведены полученные результаты.

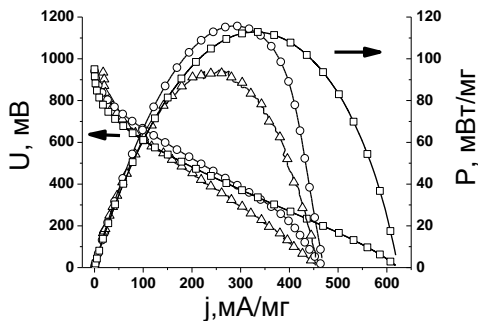


Рисунок 3 – Разрядные и мощностные характеристики МЭБ (приведенные к 1 мг Pt в АС) на основе исследованных катализаторов при температуре 23-24 °С; ○ – Pt/C; □ – Pt<sub>3</sub>Co/C; Δ – Pt<sub>3</sub>Ni/C

Таблица 1– Характеристики активности материалов в реакции термического окисления и в составе МЭБ ТЭ

Образец	Содержание		Темперный интервал, °С	E, кДж*моль <sup>-1</sup>	Максимальная удельная мощность, отнесенная к массе активного компонента, мВт/мг
	металла, %	Pt, %			
Pt/C	20	20	326-368	90.0	115
Pt <sub>3</sub> Co/C	23	20	376-426	131	112
Pt <sub>3</sub> Ni/C	28	25	431-490	169	93

Таким образом, массовая каталитическая активность платины металлической составляющей катализатора, проявляющаяся в реакции термического окисления углеродного материала (носителя) соответствует электродокаталитической активности материала при работе его в МЭБ. Метод, основанный на измерении энергии активации и температуры начала термического окисления углеродного носителя при прочих равных условиях может быть использован для сравнительной экспресс-оценки электродокаталитической активности материала в МЭБ ТЭ.

Исследованы возможности метода динамических разрядных кривых для раздельного исследования активности катализатора и диффузионных свойств АС, которые во многом определяют характеристики источника тока на основе воздушно-водородных ТЭ.

При переходе в динамический режим регистрации разрядной кривой в классическом уравнении поляризационной кривой появляются дополнительные члены: токи заряжения ДЭС и псевдоемкости адсорбированных на поверхности катализатора атомов; ток Red-Ox процесса поверхностных групп атомов на углеродном материале. Кроме того появляется псевдодиффузионный ток за счет отклонения приповерхностной концентрации реагентов от стационарной.

Из экспериментальных данных об удельной площади поверхности компонентов АС, их характерной концентрации в АС МЭБ, пористости АС оценены плотности дополнительных токов при снятии разрядной кривой в

динамическом режиме при скорости поляризации 500 мВ/с для АС: 0.3 мг Pt, 1.2 мг Vulcan XC-72, 1.8 мг Нафийон в  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности.

Емкостные токи: заряд ДЭС,  $i = 20 \text{ mA}$ ; Десорбции кислорода с Pt,  $i = 105 \text{ mA}$ ;  $i$  хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия:  $\leq 3.5 \text{ mA}$ .

«Диффузионные» токи:  $i$  кислорода, запасенного в порах АС толщиной  $\sim 20 \text{ мкм}$ , при пористости 70% 400 мА.

Таким образом, при переходе в динамический режим с увеличением скорости поляризации вклад диффузионной составляющей ВАХ уменьшается, в то время как вклад реакции на поверхности катализатора (реакционной составляющей) возрастает, появляются дополнительные составляющие – токи, связанные с емкостями (рисунок 4). Плотность мощности в стационарном режиме коррелирует с таковой в динамическом режиме (рисунок 5).

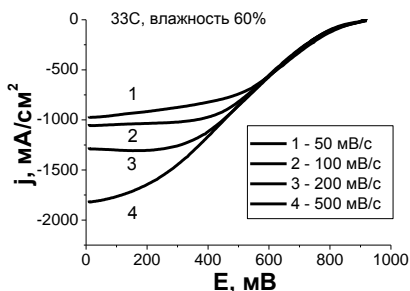


Рисунок 4 – Поляризационные кривые МЭБ в системе  $\text{O}_2/\text{H}_2$ ; толщина катодного АС 30 мкм

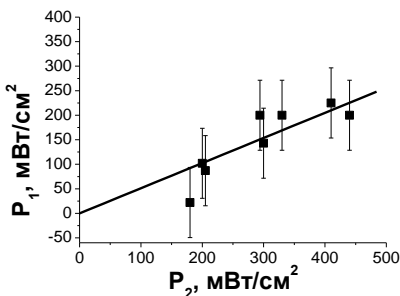


Рисунок 5 – Зависимость мощности в потенциостатическом режиме при  $E=500 \text{ мВ}$  -  $P_1$  от максимальной мощности при скорости поляризации  $v=10 \text{ мВ/с}$   $P_2$ ; система воздух/ $\text{H}_2$

Таким образом метод динамических разрядных кривых имеет следующие особенности.

1. По  $I$ - $\eta$  зависимостям, снятым в динамическом режиме при разных скоростях поляризации можно судить о каталитической активности и диффузионных свойствах АС. При увеличении скорости поляризации увеличивается вклад каталитической активности АС в ВАХ. Чем больше чувствительность ВАХ к скорости поляризации, тем больше диффузионное сопротивление АС.

2. Плотность мощности МЭБ, измеренная в динамическом режиме, коррелирует с таковой, измеренной в статическом режиме, что позволяет проводить ускоренные испытания МЭБ.

3. При регистрации I-η зависимости в динамическом режиме появляются добавочные токи, связанные с емкостным током смещения двойного электрического слоя, десорбции поверхностных атомов, окислением или восстановлением поверхностных групп атомов углеродной компоненты.

4. Вклад емкостных токов в ВАХ, снятых в динамическом режиме, зависит от состава и диффузионных свойств АС. Соотношение плотностей тока реакции восстановления молекулярного кислорода на катоде, диффузионного тока и емкостных токов зависит от содержания платины в материале, диффузионного сопротивления АС и концентрации групп атомов, способных принимать участие в электрохимическом процессе. При уменьшении доли платины в материале возрастает вклад емкостных токов в измеряемую плотность тока.

**Четвертая глава** содержит результаты, полученные при развитии метода магнетронного сораспыления платины и графита для создания нового электродного материала на основе наноразмерных частиц платины в матрице аморфного углерода.

Слои аморфного углерода а-С получали из графитовой мишени методом магнетронного напыления на постоянном токе в атмосфере аргона на промышленной установке ОИНИ-7-006 “Оратория 5”. Установка оснащена планетарным механизмом, который осуществляет вращение держателей с подложками вокруг двух осей перпендикулярных друг другу. Такое вращение позволяет обеспечить равномерный по плоскости подложки рост слоя. Для введения платины в аморфный углерод, т.е. для получения композита а-С – Pt, производилось совместное распыление графита и платины с тем, чтобы на целевой подложке осаждался композит. Изменение концентрации вводимой в углеродные пленки платины осуществлялось за счет изменения соотношения площадей графитовой и платиновой мишени. В распылительной камере предварительно создавался вакуум  $10^{-6}$  мм.рт.ст. Осаждение пленок производилось при давлении аргона  $10^{-2}$  мм.рт.ст. и плотности ионного тока  $0.1 \text{ А/см}^2$ . Скорость роста слоев зависела от площади платиновой мишени и составляла 2-25 нм/мин. При необходимости наработки некоторого количества материала напылялись слои относительно большей толщины. После напыления слоя толщиной 1 – 2 мкм на стеклянную пластину или фторопластовую пленку порошок материала снимали методом соскабливания.

Для отработки технологических режимов напыления для возможности получения материала заданного состава было проведено исследование скоростей напыления отдельных компонентов (рисунок 6).

Удельные скорости напыления углерода ( $v_{a-C}$ ) и платины ( $v_{Pt}$ ) в исследованном интервале постоянны во времени и составляют  $5.43 \cdot 10^{-5}$  и  $1.18 \cdot 10^{-2}$  мкг/с соответственно, при этом скорость напыления платины существенно выше:  $v_{Pt}/v_{a-C} = 217$ . Следствием постоянства скорости напыления является возможность расчета параметров процесса получения слоев заданного состава.

Экспериментальная зависимость поверхностной концентрации платины от площади платиновой мишени и времени напыления (рисунок 7) имеет

линейный характер. Это позволяет планировать эксперимент для получения материала с заданными свойствами.

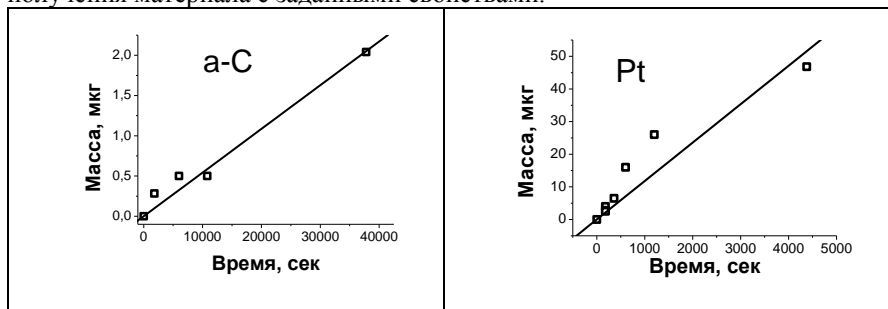


Рисунок 6 – Зависимость количества напыляемого компонента на  $1 \text{ см}^2$  подложки с  $1 \text{ см}^2$  мишени от времени

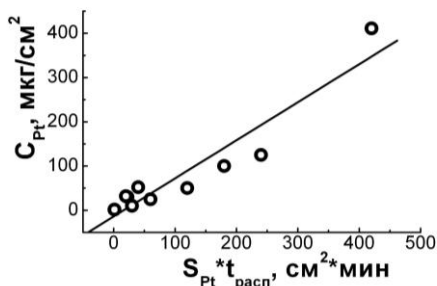


Рисунок 7 – Зависимость концентрации платины в слое от произведения времени напыления и площади мишени

Изучены морфология композитов а-С–Pt и некоторые закономерности формирования пористых слоев. Выявлена связь химического состава композита с его пористостью. Композиты а-С–Pt представляют собой пористые слои, имеющие столбчатую структуру (рисунок 8 б). На рисунке 8 а) приведена характерная ПЭМ фотография материала а-С–Pt, осажденного по вышеприведенной технологической схеме на поверхности монокристалла кремния ориентации (100), и соответствующие кольца электронной дифракции. Дифракционные кольца свидетельствуют о кристаллической природе наночастиц. Межплоскостные расстояния, полученные из эксперимента, соответствуют справочным данным для платины, что идентифицирует ее в образце.

На изображениях кластеров платины отчетливо видны рефлексии от плоскостей кристаллической решетки. Каждый кластер ориентирован по-своему. Это позволяет утверждать, что в данном случае отсутствуют проекции одних кластеров на другие, и что видимый размер соответствует размеру индивидуального кластера. Это также свидетельствует о том, что материал состоит из индивидуальных (не агломерированных) частиц Pt.

Обработка ПЭМ пленок различной толщины при выборке ~100 нанокластеров платины показала, что характерный размер частиц платины менялся от 2 до 4 нм при изменении толщины от десятков до сотен нм. При этом для каждой толщины наблюдалось узкое распределение частиц по



размеру: доля частиц размером ( $2 \pm 0.28$ ) нм для толщины пленок в десятки нм и ( $4 \pm 0.6$ ) нм для толщины пленок в сотни нм составила около 90%.

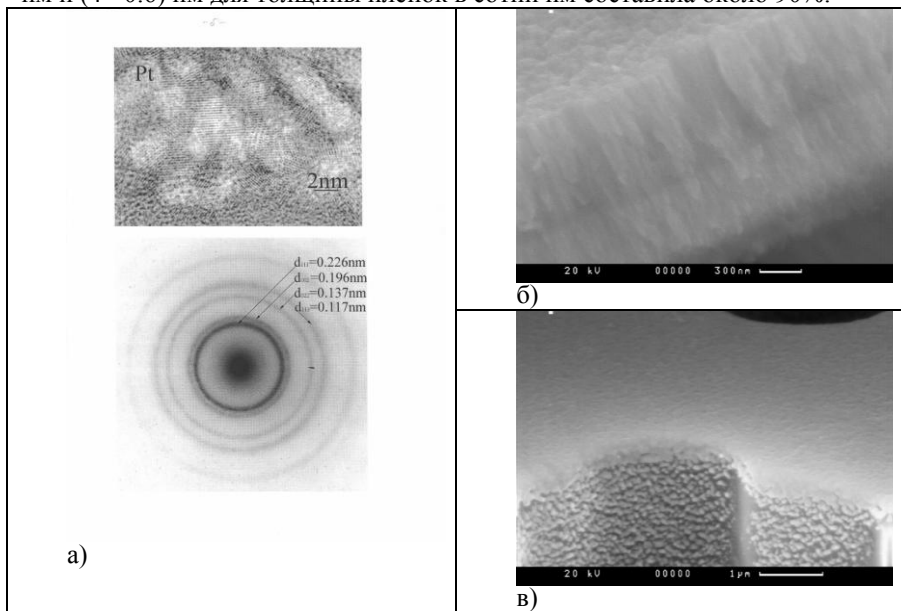


Рисунок 8 – а) характерное ПЭМ изображение и дифракционные кольца слоя а-С – Pt на монокристалле кремния ориентации (100); площадь Pt = 2 см<sup>2</sup>, время напыления = 90 мин, толщина слоя 360 нм, ~70% Pt в композите; б) Характерное СЭМ изображение поперечного среза слоя а-С-Pt на монокристалле кремния, и в) в пористом кремнии ориентации (100)

По данным сорбционной спектроскопии размеры пор в слоях а-С–Pt с поверхностной концентрацией Pt, равной 400 мкг/см<sup>2</sup>, составляли 3,5 нм, при этом удельная площадь поверхности пор равнялась 124 м<sup>2</sup>/г. На рисунке 8 в) показан тонкий слой а-С-Pt на поверхности пористого кремния. Нижний и верхний край рисунка соответствует части поры в кремнии. Некоторое количество материала проникло на внутреннюю поверхность макропор, однако плотность покрытия в этом случае существенно меньше, чем на открытой поверхности. Это согласуется с особенностями метода и свидетельствует о необходимости наличия гладкой поверхности носителя для формирования равномерных слоев.

Плотность пленок α-С–Pt (рисунок 9) в начале формирования слоя (при малых толщинах) имеет тенденцию к росту с насыщением. При проведении напыления с постоянной площадью платиновой и графитовой мишеней происходит увеличение плотности получаемых композитов по мере увеличения их толщины. Учитывая постоянные скорости напыления, можно сделать вывод об увеличении плотности не за счет состава, а за счет структуры, т.е. о формировании более плотных структур композита по мере увеличения толщины. Пористость по мере роста слоя соответственно падает, выходя на постоянное значение. При изменении отношения Pt : α-С в слое происходят также структурные изменения, приводящие к изменению пористости с максимумом при Pt:а-С = 0.55.

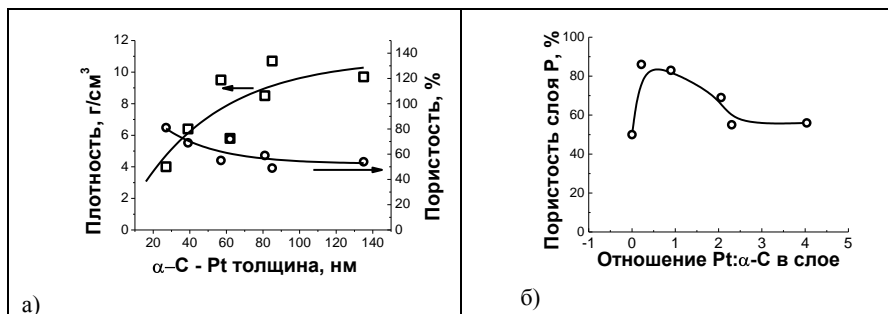


Рисунок 9 – Зависимости а) плотности и пористости слоев  $\alpha$ -C-Pt от толщины при отношении в слое Pt :  $\alpha$ -C = 2.3 и б) пористости от состава

По данным ИКС материал имеет следующий состав: C-C и C=C, большое количество полос, соответствующих связям CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-гибридизации, что говорит о присутствии в распыленных пленках большого количества водорода.

Структурные характеристики материала сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Структурные характеристики а-С-Pt

Параметр	Значение
$\delta=600$ нм, Pt/C=0.87, 400 мкг(Pt)/см <sup>2</sup> ; ВЖН, ВЕТ	
Средний $\bar{\phi}$ пор, нм	1.3-3.5
$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	79-124
V пор, см <sup>3</sup> /г (для d 1.7-300 нм)	0.022-0.031
$\bar{\delta}$ от 10 до 600	
доля частиц размером (2±0.28) нм для толщины пленок в десятки нм, %	90
доля частиц размером (4 ±0.6) нм для толщины пленок в сотни нм, %	90

По данным ДТА (рисунок 10) введение в матрицу а-С наночастиц платины приводит к уменьшению термической стабильности материала, как в окислительной, так и в инертной атмосфере. Температура начала термического окисления на воздухе имеет следующие значения: а-С ~180 С, а-С-Pt (30% Pt) ~ 130 С, а-С-Pt (80% Pt) ~100 С, температура горения (выход скорости окисления на первый максимум): а-С ~302 С, а-С-Pt (30% Pt) ~ 239 С, а-С-Pt (80% Pt) ~175 С. В инертной среде наблюдается агломерация наночастиц платины с характерной температурой 110 С для содержания Pt 30%, и соответственно разрушение структуры, сопровождающееся экзотермическим эффектом, равным 400 Дж/г (Pt). Верхний температурный предел возможного использования электродного материала системы а-С-Pt находится около 100 С, это соответствует области использования низкотемпературных топливных элементов.

Слои  $\alpha$ -C без платины являются практически изолирующими ( $\rho > 10^8$  Ом·см), что соответствует литературным данным. Введение металла уменьшает сопротивление на несколько порядков, вплоть до 10<sup>-1</sup> Ом·см.

Уменьшение пористости сильно снижает электрокаталитическую (кажущуюся) активность платины (рисунок 11). Зависимость активности от пористости можно объяснить улучшением внутренней диффузии газов в более пористом слое.

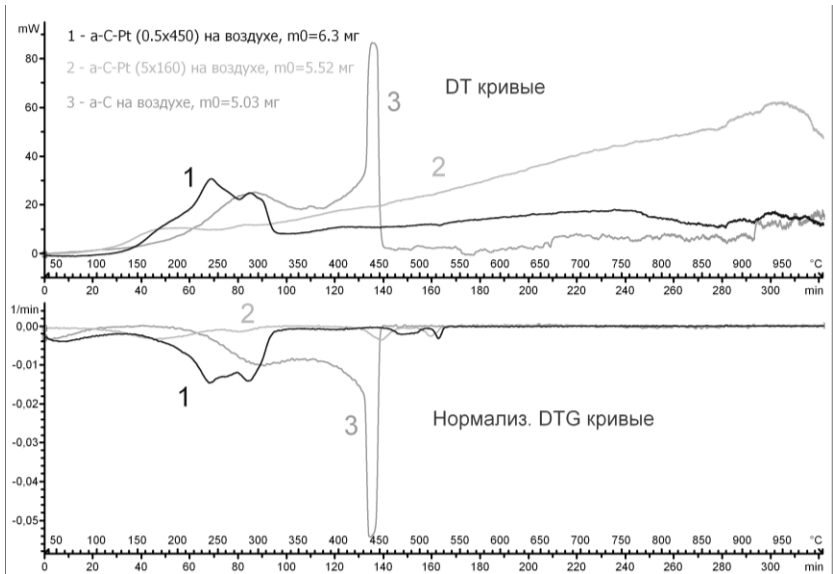


Рисунок 10 – ДТА а-С – Pt: на воздухе: 1 – содержание Pt ~30%; 2 – содержание Pt ~80%; 3 – а-С без Pt

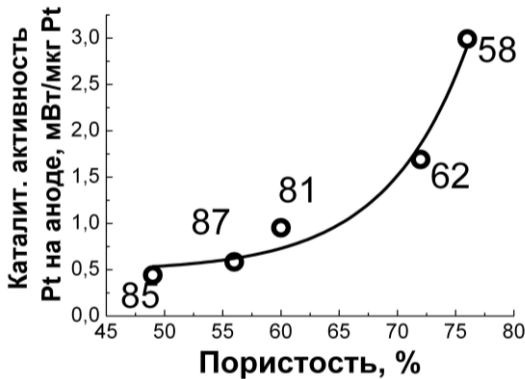


Рисунок 11 – Зависимость кажущейся каталитической активности платины в слое композита а-С – Pt на аноде от его пористости (рядом с точками толщина слоя в нм)

Максимально достигнутая удельная мощность при использовании тонких слоев на анодной стороне составила  $80 \text{ мВт/см}^2$  при активности равной  $3 \text{ мВт/мкг}$  для слоя а-С – Pt толщиной  $150 \text{ нм}$ , содержащего  $30\%$  ат. Pt в композите. Удельная мощность, снимаемая с тонких слоев при использовании их в качестве катода существенно меньше, чем при использовании на аноде. Этот факт можно объяснить высоким диффузионным сопротивлением слоев.

При переходе к трехмерным АС на основе а-С-Pt решены задачи: модифицирования протонной проводимости за счет сульфирования матрицы а-С в  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1 при повышенной температуре;

обеспечения хорошей диффузии и полноты использования поверхности Pt за счет добавления в композит функциональной добавки УНТ (рисунок 12), обеспечивающих создание транспортных пор и пространственную защиту поверхности платины от блокирующего действия нафтона.

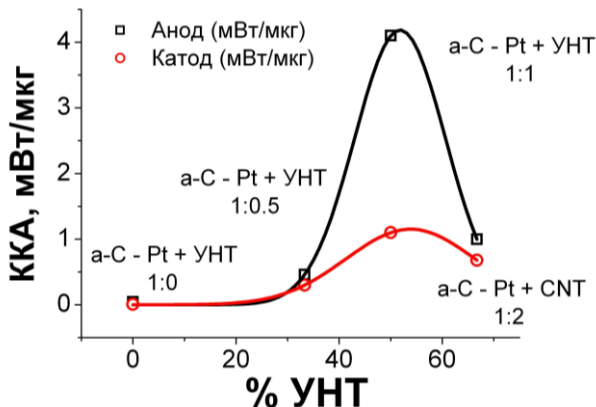


Рисунок 12 – Зависимость каталитической активности от содержания УНТ в электродном материале в кислородно-водородном ТЭ

Модификация матрицы а-С сульфогруппами привела к повышению мощности, с одного мкг платины в  $\sim 1.5$  раза, до  $\sim 1.4$  и  $0.7$  мВт/мкг для анода и катода соответственно при плотности мощности достигающей  $\sim 80$  и  $40$  мВт/см<sup>2</sup> (активного слоя).

Эффективность использования платины в композите а-С – Pt (80% Pt) + УНТ при массовом соотношении компонентов 1:1 позволяет получить активность платины при работе слоя в кислородно-водородном ТЭ: на аноде не меньше  $4.1$  мВт/мкг; при работе слоя на катоде  $1.1$  мВт/мкг. При этом плотность мощности достигает  $>240$  и  $123$  мВт/см<sup>2</sup> (АС) для анода и катода соответственно.

Для изучения компонентного состава тонких пленок аморфного углерода (а-С), Pt и композитов а-С–Pt разработан новый метод спектрофотометрического анализа в диапазоне длин волн 350-1000 нм. Метод позволяет, используя оптические плотности пленки при 350 и 1000 нм, на основании простых математических уравнений вычислять содержание а-С, Pt и отношение а-С:Pt. Спектры поглощения пленок а-С и Pt (рисунок 13) имеют различную степень увеличения поглощения при смещении в фиолетовую область. Используя эту зависимость нетрудно вывести алгебраические соотношения (1-4), позволяющие по оптическим плотностям исследуемых пленок, измеренным при 350 и 1000 нм определять их компонентный состав.

Введем обозначения:  $D$  – оптическая плотность пленки при длине волны 350 нм;  $C_{Pt}$  – количество мкг Pt в 1 см<sup>2</sup> пленки, мкг/см<sup>2</sup>;  $C_{a-C}$  – количество мкг углерода в 1 см<sup>2</sup> пленки, мкг /см<sup>2</sup>;  $\epsilon_{Pt}$  – оптическая плотность пленки, содержащей 1 мкг Pt в 1 см<sup>2</sup>;  $\epsilon_{a-C}$  – оптическая плотность пленки, содержащей 1 мкг а-С в 1 см<sup>2</sup>;  $A_{Pt}$  – массовая доля Pt в пленке;  $A_{a-C}$  – массовая доля а-С в пленке.

По градуировочным графикам, построенным заранее, определяют необходимые для вычислений данные:  $A_{Pt}$ ,  $\epsilon_{Pt}$ ,  $\epsilon_{a-C}$ .

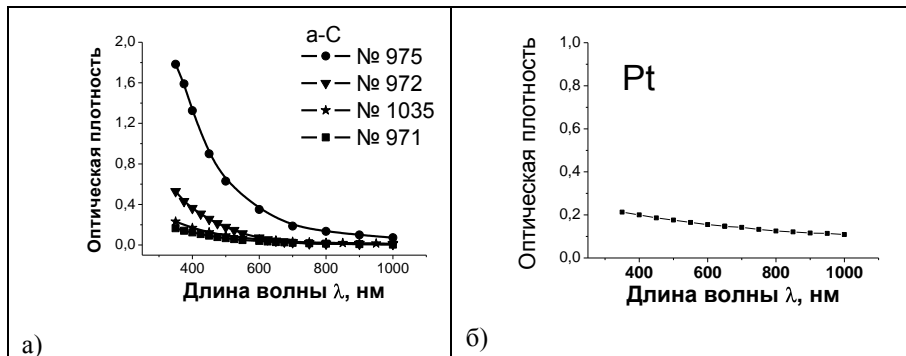


Рисунок 13 – Спектры поглощения пленок: а) α-C б) Pt

Примем  $C_{Pt}$  за  $x$ , а  $C_{\alpha-C}$  за  $y$ . Тогда получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$D = x * \varepsilon_{Pt} + y * \varepsilon_{\alpha-C} \quad (1)$$

$$A_{Pt} = \frac{x}{x + y} \quad (2)$$

После решения этой системы уравнений и подстановки вместо  $x$   $C_{Pt}$ :

$$C_{Pt} = \frac{A_{Pt} * D}{A_{Pt} (\varepsilon_{Pt} - \varepsilon_{\alpha-C}) + \varepsilon_{\alpha-C}} \quad (3)$$

Для вычисления  $C_C$  можно воспользоваться следующим соотношением:

$$C_C = \frac{D - \varepsilon_{Pt} * x}{\varepsilon_{\alpha-C}} \quad (4)$$

Таким образом, по оптическим плотностям пленки, измеренным при двух длинах волн – 350 и 1000 нм, определяют соотношение компонентов слоя (долю Pt), вычисляют содержание платины и аморфного углерода.

Метод проверен при анализе образцов заданного состава.

**В пятой главе** рассмотрены особенности электрохимического получения кремнепористых материалов, разработана технология макропористых кремниевых электродов, предназначенных для двумерных АС и метод их характеристики.

Решена задача получения материала с равномерными пористостью и механической прочностью за счет выравнивания потенциала на обратной стороне пластины путем формирования  $n^+$ -слоя и уменьшения диаметра окна подсветки  $D_l$  таким образом, чтобы оно было меньше, чем диаметр уплотнительного кольца  $D_f$  :  $D_f - D_l = \delta > 0$  (рисунок 14).

Отработан процесс глубокого диффузионного легирования, позволяющий получать электроды с удельным сопротивлением пористой части 0.01 – 0.001 Ом\*см без искривления электрода. Разработан режим диффузии фосфора с минимальным содержанием кислорода на этапе загонки. Разгонка примеси производится в инертной атмосфере. Это позволило полностью устранить изгиб пористого электрода.

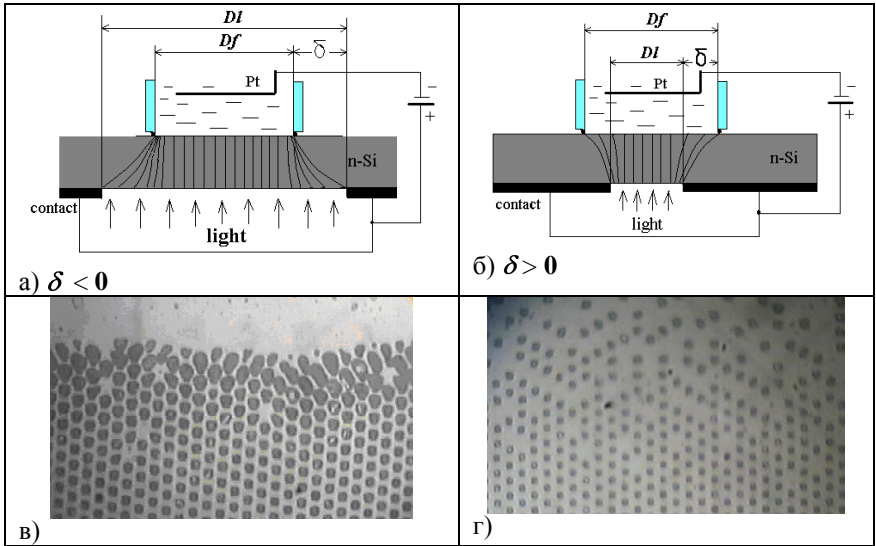


Рисунок 14 – Краевой эффект в n-Si при травлении в ячейке: а, б – распределение силовых линий электрического поля в кремнии, в – повышенная плотность пор на краю травления в ячейке а); г – пониженная плотность пор на такой же границе в ячейке б).

Для контроля качества пористых электродов разработан простой неразрушающий метод контроля таких важных характеристик, как площадь внутренней поверхности, средний диаметр пор, средний период решетки пор, пористость. Основная идея метода заключается в подходе, основанном на формировании тонкой оксидной пленки на поверхности пор при условиях изотропного окисления кремния (выше  $900^{\circ}\text{C}$ ) и определении поверхности и других целевых параметров через массу оксида на основании простых геометрических соотношений (5-10):

$$S = \frac{m_{ox} - m}{\rho_{SiO_2} t} - 2 \left( \frac{M}{\rho_{Si} L} - \frac{\pi D^2}{4} \right) \quad (5)$$

$$P = \frac{\frac{lM}{L} - m}{0.25\pi D^2 \rho_{Si} t} \quad (6)$$

$$S_v = \frac{4S}{\pi D^2 l} \quad (7)$$

$$\bar{d} = \frac{4P}{S_v} \quad (8)$$

$$N = \frac{S_v}{\pi d} \quad (9)$$

$$a = 3.77 \frac{\sqrt{P}}{S_v} \quad (10)$$

где  $S$  – площадь поверхности;  $m_{\text{ОХ}}$  – масса окисленного образца;  $m$  – масса после удаления оксида в  $\text{HF}$ ;  $\rho_{\text{SiO}_2}$  и  $\rho_{\text{Si}}$  – плотности оксида и кремния соответственно;  $t$  – толщина оксида кремния;  $M$  – масса исходного образца;  $L$  – толщина исходного образца;  $l$  – толщина после вскрытия пор полировкой;  $D$  – диаметр пористой части;  $P$  – пористость;  $S_v$  – объемная удельная площадь поверхности;  $\bar{d}$  – средний диаметр пор;  $N$  – плотность пор;  $a$  – средний период пор.

Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать образцы, имеющие  $S_{\text{уд}}$  порядка  $10^3 \text{ см}^2/\text{см}^3$  при площади пористой части  $\sim 1 \text{ см}^2$  и толщине  $\sim 100 \text{ мкм}$ .

**В шестой главе** рассмотрены современные представления о механизме катодного каталитического процесса в кислородно-водородном ТЭ, проанализированы основные факторы, замедляющие катодную реакцию, и главные направления повышения эффективности катализа. Разработаны технические решения, позволяющие повысить эффективность электродного материала за счет одновременного увеличения скорости разряда кислорода и создания пористой структуры, обеспечивающей эффективный массовый транспорт.

Принятая на сегодняшний день модель катодного поведения кислорода на платине позволяет выработать приемы повышения эффективности разряда молекулярного кислорода. Одно из крупных направлений современных исследований заключается в повышении степени использования поверхности платины за счет борьбы с кислородсодержащими адсорбатами на ее поверхности.

Для увеличения эффективности АС необходим системный подход. Кроме повышения эффективности разряда кислорода необходимо обеспечить эффективный массообмен в АС, определяемый его структурой.

В диссертации с целью уменьшения энергии активации разряда кислорода на катоде использован прием введения в электродный материал Red-Ox активаторов – функциональных добавок, обладающих электрохимической активностью и отвечающих требованиям: высокая обратимость Red-Ox процесса при высоком значении  $E^0$  и нахождении его в области рабочих потенциалов; инертность по отношению к иономеру.

Диффузионные потери минимизированы за счет введения в структуру трехмерного АС материала с относительно небольшой удельной площадью поверхности для создания развитой структуры транспортных пор и увеличения общей пористости АС.

В качестве дополнительного деполяризатора использованы кислородно-модифицированные УНТ. Модификацию проводили путем частичного окисления с использованием низкотемпературной плазмы, термического и электрохимического окисления. Исследованы различные типы УНТ – одностенные, многостенные, длинные (волокна длиной несколько мкм (многостенные УНТ типа Таунит и одностенные УНТ производства Черноголовки)) и короткие многостенные УНТ (длиной  $\sim 200 \text{ мкм}$ ) фирмы Плазмас. По результатам окислительной модификации и способности к диспергированию наилучшим материалом оказались короткие многостенные УНТ типа Плазмас. Также исследовали углеродные

наноматериалы, модифицированные полианилином (изготовлены И. Ю. Сапуриной) путем окислительной полимеризации анилина на поверхности углеродного материала.

Короткие УНТ типа Плазмас (удельная площадь поверхности  $13 \text{ м}^2/\text{г}$ ) получены методом дугового разряда с последующей плазмохимической модификацией, в результате которой УНТ в своем составе имели кислородсодержащие группы атомов.

Материалы характеризовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, EDAX, адсорбционно-структурного анализа и гелиевой пикнометрии, FTIR-спектроскопии. Электрохимическое поведение исследовали на дисковом стеклоуглеродном электроде в среде 0.5 М серной кислоты.

При исследовании использовали разработанный и опробованный ранее прием для малых количеств образца. Основные подходы при аттестации микроколичеств материала при невозможности измерить эти количества с достаточной достоверностью, заключаются в измерении того или иного аналитического сигнала материала, связанного с его количеством, и нормировании измеряемой величины на величину этого сигнала. В качестве такого сигнала (параметра) в диссертации использовали электрохимически активную площадь поверхности платины, поляризационную емкость ДЭС материала, пропорциональную его площади электрохимически активной поверхности.

Red-Ox активность обеспечивалась в первом случае за счет хинон-гидрохинонного равновесия, а в материале с полианилином за счет его окислительно-восстановительных свойств.

Наличие хинонных групп фиксировали по данным циклических вольтамперограмм и характерным полосам поглощения на ИК-спектрах. Наличие кислорода и азота также фиксировали методом EDAX.

На рисунке 15 показаны ЦВА этих материалов. Red-Ox процесс в случае кислородно-модифицированных УНТ более обратим, кроме того в случае полианилина наблюдается быстрая деградация, что видно по уменьшению токов при многократном циклировании электродного потенциала.

Кинетику электровосстановления молекулярного кислорода исследовали на дисковом вращающемся электроде с использованием известных соотношений Коутецкого – Левича.

Результаты измерений показали существенное увеличение кинетической плотности тока восстановления кислорода в случае введения Red-Ox активных добавок (таблица 3).

Таблица 3 – Плотности кинетических токов на разных материалах

Катализатор	Удельная плотность тока, $\text{мА}/\text{см}^2$ (истинной поверхности Pt) при 450 мВ
Е-ТЕК	0.23
Е-ТЕК+УНТ, 1:1	0.37
Е-ТЕК + Полианилин/С, 1:1	0.54

На основании теоретических представлений и экспериментальных данных были определены важные структурные параметры АС со структурирующими добавками УНТ – пористость и характерный размер пор, определяющие диффузионные характеристики пористого электрода, и оценен коэффициент диффузии газа.



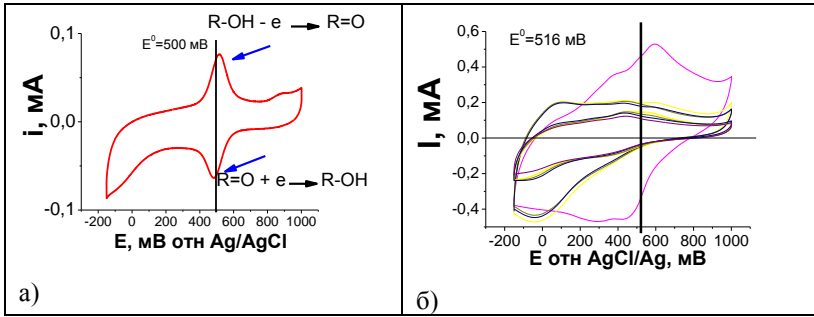


Рисунок 15 – ЦВА УНТ: а) плазмохимически модифицированных; б) модифицированных полианилином.

Исходя из характерных размеров частиц компонентов АС проведена оценка характерного размера пор.

Составим систему уравнений (11) и решим ее относительно  $d$  (12).

$$\frac{\pi d^2 l}{4} = Vf_g$$

$$\pi dl = S \quad (11)$$

$$d = \frac{4Vf_g}{S} \quad (12)$$

где  $d$  – средний диаметр пор;  $l$  – суммарная длина пор в объеме  $V$ ;  $V$  – объем АС, содержащего 1 г электродного материала;  $f_g$  – объемная доля пор;  $S$  – площадь поверхности электродного материала в объеме  $V$ .  $S$  и  $V$  вычисляли по соотношениям (13, 14), где  $m_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента электродного материала;  $S_{sp., i}$  – удельная площадь поверхности  $i$ -го компонента электродного материала;  $\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента электродного материала.

$$S = \sum_{i=1}^n m_i S_{sp., i} \quad (13)$$

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{1 - f_g} \quad (14)$$

Экспериментально, на основании измерений нагрузок компонентов и толщин АС, установлено влияние УНТ на пористость АС. Она линейно зависит от содержания УНТ (рисунок 16) по закону (15), где  $\omega$  – массовая доля УНТ в электродном материале.

$$f_g = 0.57 + 0.037\omega \quad (15)$$

С учетом (13) и (14), и экспериментальной зависимости (15) вычислим характерный диаметр пор для АС с разным содержанием УНТ.

Теоретически при изменении содержания УНТ от  $\omega = 0$  до 0.4 происходит увеличение  $d$  от 14 до 55 нм.

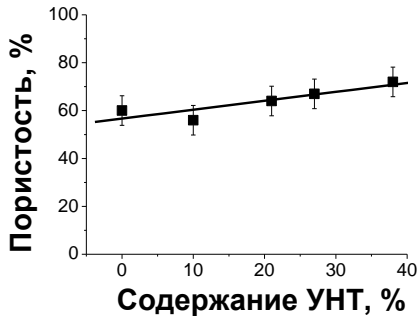


Рисунок 16 – Зависимость пористости АС системы Pt/C-УНТ от содержания УНТ для толщин слоев в диапазоне 3-39 мкм

Измерения размеров пор на микрофотографиях срезов АС показали, что введение 11% УНТ приводит к увеличению как плотности пор, так и их размера. Так для исследованного диапазона 18-1000 нм средний диаметр увеличился от 32 до 73 нм, а максимальный от 800 до 1000 нм.

Учитывая размер пор, эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  вычисляли по закону аддитивности (16). С учетом соотношения (17) получаем (18).

$$\frac{1}{D^*} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D} \quad (16)$$

$$D_k = \frac{dv}{3} (d \approx 2 - 50nm)$$

$$D = \frac{v\lambda}{3} (d \geq 100nm) \quad (17)$$

$$D^* = \frac{d}{d + \lambda} D \quad (18)$$

где  $D_k$  и  $D$  – коэффициенты диффузии;  $v$  – средняя скорость молекул газа;  $\lambda$  – длина свободного пробега молекулы.

Оценка изменения эффективного коэффициента диффузии для  $\lambda=90$  нм показывает его увеличение  $\sim 1.8$  раза в случае содержания УНТ 11%.

Исследовали влияние концентрации хинонных групп на степень покрытия поверхности платины кислородом –  $\theta$  и кинетическую (реакционную) плотность тока восстановления молекулярного кислорода. Степень покрытия поверхности платины кислородом  $\theta$  вычисляли как отношение заряда, пошедшего на десорбцию кислорода  $Q_{Od}$  (катодная ветвь) за вычетом заряда, пошедшего на восстановление хинонных групп  $Q_{hin}$ , к удвоенному заряду, пошедшему на десорбцию водорода  $Q_{Hd}$ .  $Q_{hin}$  вычисляли по ответному пику на анодной ветви.

Оценка величины поверхностной концентрации хинонных групп путем деления заряда, пошедшего на окисление гидрохинонных групп (анодная ветвь), на поляризационную емкость материала (область заряжения ДЭС) (19), показала что эти величины составляют для УНТ и сажи 3.7 и 0.12 мкМ/Ф соответственно.

$$C_{\text{хин}} = \frac{Q}{C_{\text{ДЭС}} * \bar{e} * A}; \quad (19)$$

где  $C_{\text{хин}}$  – поверхностная концентрация хинонных групп, выраженная как количество молей групп на 1 Ф поляризационной емкости материала в области заряжения ДЭС;  $Q$  – заряд, пошедший на окисление гидрохинонных групп, Кл;  $C_{\text{ДЭС}}$  – емкость двойного электрического слоя материала, Ф;  $\bar{e}$  – заряд электрона;  $A$  – число Авогадро.

Исследование динамики ЦВА УНТ показало, что при циклировании электродного потенциала чистых УНТ хинонные пики уменьшаются и их потенциал имеет тенденцию к уменьшению (рисунок 17).

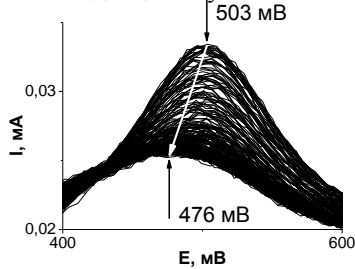


Рисунок 17 – Динамика анодного пика УНТ при циклировании электродного потенциала

Оценка динамики поверхностной концентрации хинонных групп в процессе циклирования электродного потенциала показала, что для УНТ их концентрация в начале циклирования несколько увеличивается с последующим падением до 0,78 мкМ/Ф после 235 циклов. При этом потенциал анодного максимума сдвигается в сторону меньших значений (от 503 до 476 мВ). В случае углеродной сажи концентрация хинонных групп несколько растет и потенциал анодного пика составляет около 470 мВ и не меняется в процессе циклирования. Это свидетельствует о процессах деструкции УНТ в результате циклирования электродного потенциала, приводящих к аморфизации УНТ.

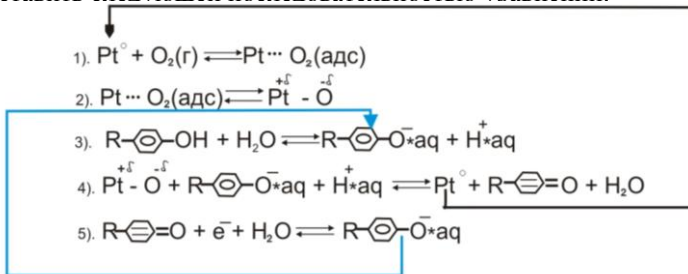
При длительном циклировании электродного потенциала увеличивалось количество хинонных групп в образце, о чем свидетельствовало увеличение заряда соответствующего Red-Ox процесса. Таким образом можно было проследить влияние количества (концентрации) хинонных групп, выраженной через отношение заряда ( $Q_{\text{hin}}$ ) к площади активной поверхности платины ( $S_{\text{Pt}}$ ), на плотность кинетического тока восстановления кислорода (таблица 4).

Таблица 4 – Изменение характеристик электродного композита E-ТЕК+УНТ при многократном циклировании электродного потенциала (-150 – 1000 мВ).

N, номер цикла	$Q_{\text{hin}}/S_{\text{Pt}}$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$j_{\text{к}}$ , мА/см <sup>2</sup> (Pt) (восстановление кислорода воздуха, E = 600 мВ)	$\theta$
94	18	0.023	0.42
571	33	0.024	0.39
4736	46	0.032	0.38

Увеличение концентрации хинонных групп приводит к увеличению плотности кинетического тока восстановления кислорода и уменьшению  $\theta$ .

Исходя из экспериментальных данных можно предположить, что механизм влияния кислородно-модифицированных УНТ на кинетику электровосстановления кислорода на платине заключается во включении хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия в процесс восстановления кислорода. При этом электрически связанные с платиной УНТ восстанавливают (за счет гидрохинонных групп) адсорбированный на ней кислород. Это находит отражение в экспериментально наблюдаемом уменьшении степени покрытия платины кислородом. Механизм можно представить следующей последовательностью уравнений:



Стабильность электродного материала изучали путем измерения характеристик при многократном циклировании электродного потенциала. Также исследовали термическую стабильность на воздухе методом ДТА.

При длительном циклировании электродного потенциала происходит некоторое уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины (рисунок 18). За ~5000 циклов площадь уменьшилась на 35 %. Такое уменьшение площади характерно для некоторых платино-углеродных катализаторов.

Характер зависимости на рисунке 18 – кривая с насыщением, говорит в пользу наличия в катализаторе части вещества с повышенной реакционной способностью, например, мелкодисперсной фракции платиновых частиц, обладающих большей (по отношению к более крупным частицам) поверхностной энергией и площадью контакта с углеродным носителем.

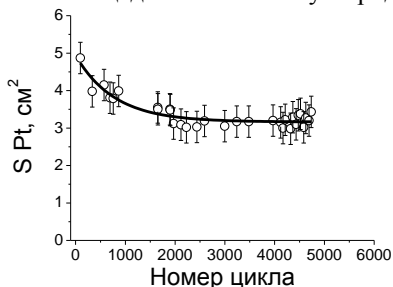


Рисунок 18 – Зависимость площади электрохимически активной поверхности платины от номера цикла

Изменения дифференциальной электрической емкости ДЭС электрода, характеризующее изменение общей площади поверхности материала, и изменение заряда, пошедшего на окисление гидрохинонных групп в процессе циклирования электродного потенциала, представленные на рисунке 19, свидетельствуют об уменьшении количества материала в процессе электрохимического воздействия и увеличении количества групп

атомов, способных принимать участие в хинон-гидрохинонном Red-Ox равновесии.

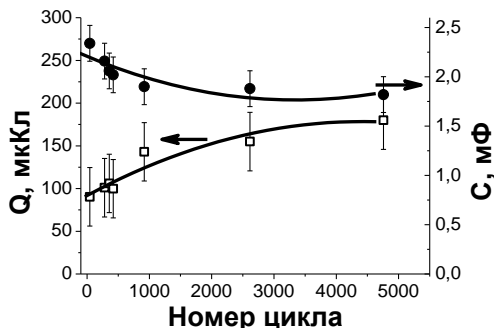


Рисунок 19 – Зависимости заряда пошедшего на электроокисление гидрохинонных групп и емкости ДЭС от количества циклов

Такое поведение углеродного материала принято связывать с окислением части углерода до  $\text{CO}_2$  и с электрохимической функционализацией (частичное окисление углеродного материала с появлением кислородсодержащих групп атомов на его поверхности).

Зависимости всех трех характеристик: площадь электрохимически активной поверхности платины, емкость ДЭС и количество хинон-гидрохинонных групп атомов (рисунки 18 и 19) от количества циклов имеют характер кривых с насыщением и похожую форму кривых. Это свидетельствует о тесной связи между этими процессами.

Вместе с тем исследование термического окисления на воздухе композита и его отдельных компонентов методом ДТА показывает наличие в случае платинированной углеродной сажи и композита (рисунок 20 а) резкой ступеньки на термогравиметрических кривых и соответствующего минимума на дифференциально-термогравиметрических кривых в начале окисления материала. Убыль массы сопровождается соответствующим экзотермическим эффектом (на рисунке указаны стрелочками), что свидетельствует о том, что она вызвана процессом горения. Характер термического окисления материала показывает наличие в нем части активной дисперсной фазы. Отдельные же углеродные компоненты композита (углеродная сажа и УНТ, рисунок 20 б) не имеют таких особенностей при термическом окислении, что позволяет связать эти особенности с присутствием платины.

Сопоставляя данные электрохимических измерений с результатами ДТА катализатора, можно сделать вывод о присутствии в материале части более мелких частиц платины, которые обеспечивают быстрое окисление углерода при термическом окислении и являются ответственными за процессы быстрого изменения характеристик катализатора на начальном этапе при электрохимическом воздействии. При этом на первом этапе представляется наиболее вероятным процесс потери контакта части наиболее мелких частиц платины с углеродным носителем в силу его окислительного разрушения.

При циклировании электродного потенциала активность электрода в целом практически не изменилась (кривая 1, рисунок 21). Тогда как активность поверхности платины увеличилась на 39% (кривая 2, рисунок 21).

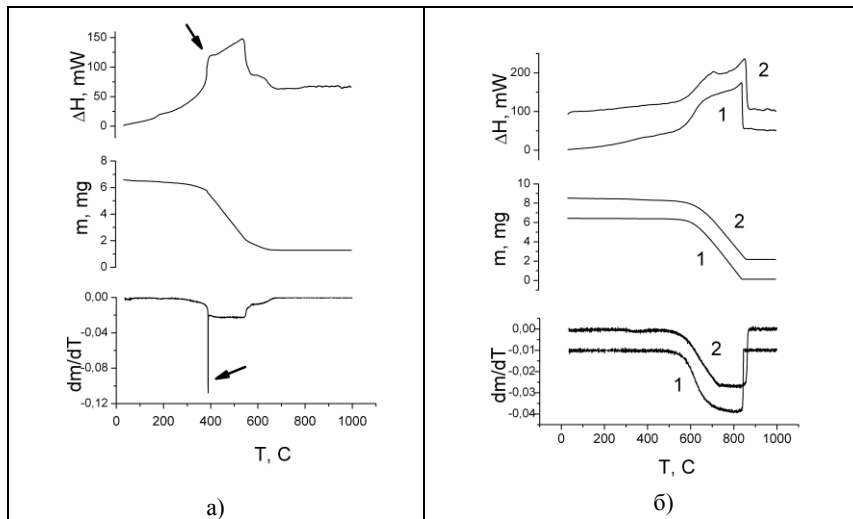


Рисунок 20 – Результаты ДТА электродных материалов; а) композит Pt/C-УНТ; б) 1 – Vulcan XC-72 и 2 – УНТ (Плазмас); кривые смещены друг относительно друга в вертикальном направлении.

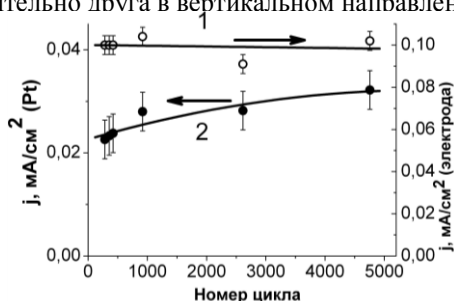


Рисунок 21 – Зависимости кинетической плотности тока восстановления кислорода воздуха при 600 мВ от количества циклов

Увеличение электрокаталитической активности поверхности платины практически компенсирует уменьшение площади ее поверхности и сохраняет активность электрода практически на первоначальном уровне.

Увеличение каталитической активности поверхности Pt можно связать с увеличением концентрации групп атомов, принимающих участие в хинон-гидрохинонном Red-Ox процессе, и увеличивающих активность катализатора.

С точки зрения эволюции характеристик при электрохимическом воздействии все рассмотренные материалы подвержены процессам деградации. Однако при этом для УНТ наблюдалась стабилизация характеристик Red-Ox равновесия с участием хинонных групп на довольно высоком уровне. Система с полианилином продемонстрировала довольно быстрый процесс деградации характеристик и показала стабилизацию на низком уровне. Кроме того, короткие УНТ с относительно небольшой удельной площадью поверхности играют одновременно роль структурирующего компонента, что делает их наиболее перспективными

для использования в композитных электродных материалах на основе платинированной углеродной сажи.

**Седьмая глава** посвящена оптимизации конструкции топливной ячейки АС и исследованию особенностей работы МЭБ с разработанными электродными материалами с высокой каталитической активностью.

С целью повышения эффективности токосъема сконструирована топливная ячейка с улучшенными характеристиками, сочетающими минимальные электрические потери при токосъеме с электродов МЭБ, эффективный массообмен в АС и стабильность характеристик во времени при функционировании. Конструкция включает специальную упругую прокладку из инертного материала – силикона, граффлекса и специальные вентиляционные канавки на катодной пластине (рисунок 22). В результате прижатия сборки по периметру происходит упругое вытекание прокладки по центру, что обеспечивает нивелирование колебаний толщины МЭБ и стабильный электрический контакт во время его работы.

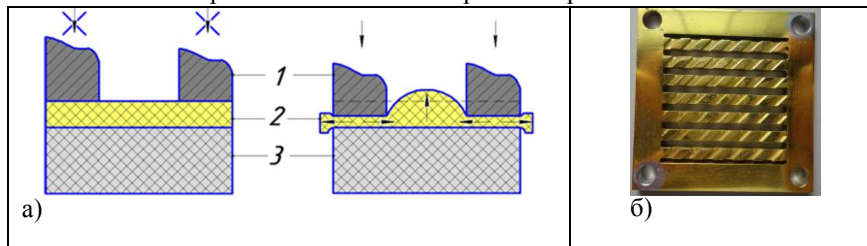


Рисунок 22 – Конструкция с поджимающей прокладкой; а) деформация прокладки при прижатии: 1 – периметр крышки, 2 – прокладка, 3 – основа, стрелочки – усилие прижатия; б) катодная пластина

МЭБ изготавливали методом аэрографии на лабораторной технологической установке. Была отработана технология равномерных по толщине АС и проведена оптимизация АС по составу (содержанию УНТ).

Увеличение содержания УНТ в АС до некоторого предела способствует увеличению электрохимически активной удельной площади поверхности Pt. Это очевидно связано со структурным влиянием УНТ, они механически защищают поверхность Pt от блокирования нафиемом в композите. Однако зависимость имеет характер кривой с максимумом в районе содержания УНТ 10%. Массовая каталитическая активность Pt от содержания УНТ в АС имеет наивысшие значения также при 10% УНТ.

Для исследования особенностей функционирования была изготовлена серия МЭБ с различной загрузкой Pt в АС. Измерения проводили в режимах закрытого и открытого катода. Анодное пространство продували в течение 1 с каждые 100 с.

МЭБ с различной предысторией и при различных выходных напряжениях продемонстрировал близкие значения стационарной плотности тока при различных начальных ее значениях (рисунок 23 а) с выходом плотности тока на стационарный режим через колебания с уменьшением амплитуды. Работа МЭБ сопровождается выделением воды, поэтому кривые  $j(t)$  характеризуют связь  $j$  с влажностью АС, а максимум на кривых соответствует оптимальной влажности. Разность максимальной и стационарной плотностей тока характеризует концентрационное перенапряжение, вызванное присутствием воды. Близкие величины стационарных плотностей тока для разных напряжений свидетельствуют о

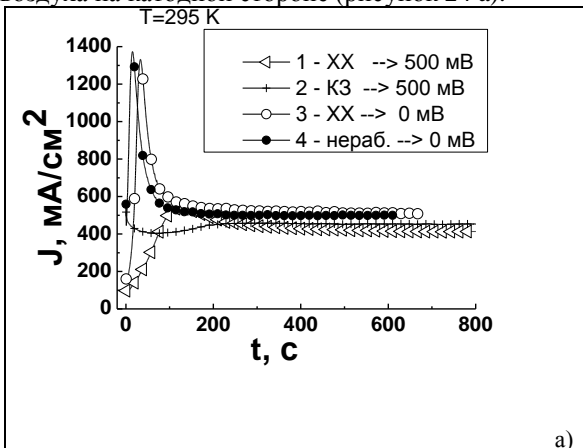
диффузионном контроле работы МЭБ, связанном с водным массообменом уже при 500 мВ. При продувке анодного пространства стабильно работающего МЭБ визуально наблюдался выход воды, увеличивающийся при росте плотности тока, что характеризует протекание процесса с избытком воды. Характер изменения плотности тока свидетельствует о реализации механизма саморегулирования связанного, по-видимому, с установлением стационарного водного массообмена.

Приведенные на рисунке 23 а) зависимости характерны и для других исследованных МЭБ с той разницей, что стабилизация плотности тока происходит на разном уровне, который зависит от параметров АС (рисунок 23 б). Один и тот же МЭБ при этом показывал стабилизацию на более высоком уровне плотности тока, когда катодным АС был слой меньшей толщины, что говорит об ограничениях мощности на катодном АС.

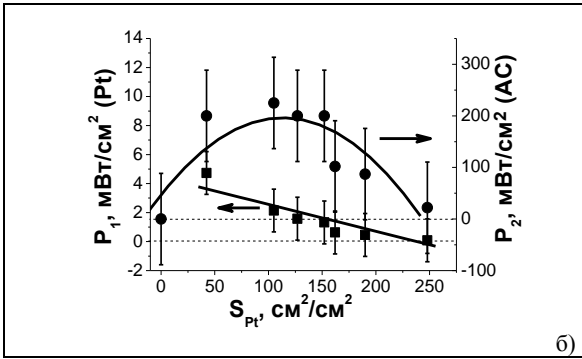
На рисунке 23 б) кривые  $P_1$  и  $P_2$  иллюстрируют изменение кинетики электрохимического процесса в МЭБ при изменении загрузки Pt.  $P_1$  характеризует эффективность использования Pt. Левая ветвь кривой  $P_2$  характеризует область, где скорость процесса ограничена скоростью реакции на поверхности катализатора, правая – область диффузионного контроля, средняя часть – область смешанной кинетики. При этом, как видно из рисунка, эффективность использования Pt ( $P_1$ ) обратно пропорциональна ее количеству.

Обобщая экспериментальные результаты можно сказать, что стабильная работа исследованных МЭБ с широким диапазоном характеристик (толщина АС 6-54 мкм; загрузка Pt 0.1-1 мг/см<sup>2</sup>) на относительно высоком уровне плотности мощности наблюдалась в случае избытка воды с периодическим ее выбросом при продувке анодного пространства. При изучении функционирования ТЭ при разной влажности воздуха был зафиксирован ее нижний порог, равный 10%, при котором удельная мощность стабилизировалась на уровне нескольких мВт/см<sup>2</sup>.

С целью установления вклада внешнего транспорта кислорода к поверхности АС в кинетику электрохимического процесса в МЭБ исследовали функционирование ТЭ в условиях различной интенсивности конвекции воздуха на катодной стороне (рисунок 24 а).



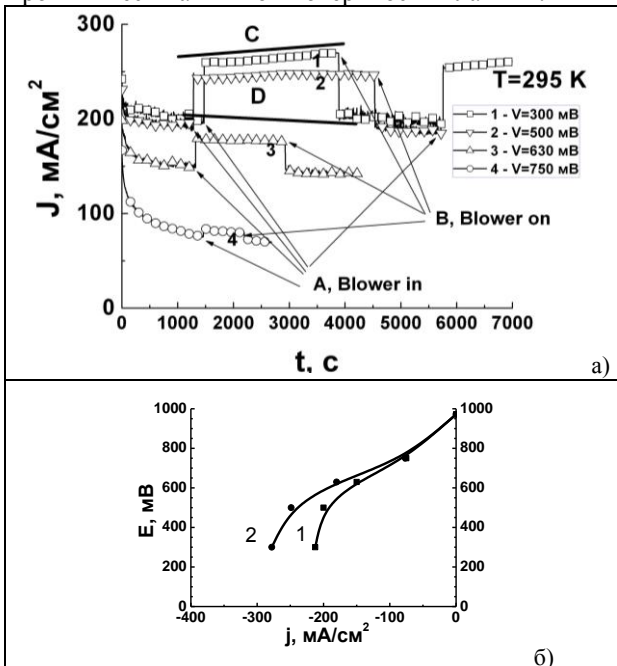




б)

Рисунок 23 – Характеристики МЭБ в режиме принудительной конвекции воздуха; а) Временные зависимости плотности тока; кривая 1,3 и 2– включение напряжения после 10 минут работы в режиме холостого хода и 10 с работы в режиме короткого замыкания соответственно; кривая 4- после выдержки источника тока 12 часов в неработающем состоянии;

б) Стационарные мощностные зависимости МЭБ;  $P_2$  – удельная мощность и  $P_1$  удельная мощность отнесенная к площади электрохимически активной поверхности платины в зависимости от площади электрохимически активной поверхности платины.



б)

Рисунок 24 – Характеристики МЭБ при работе в ячейке с открытым катодом; а) Временные зависимости плотности тока с и без дополнительной обдувки катода, С, (D) – аппроксимация наклона кривой 1

при условии включенного (выключенного) дополнительного вентилятора;

б) Стационарные вольтамперные характеристики МЭБ при наличии (кривая 2) и отсутствии (кривая 1) дополнительного обдува катода

Обдув катода при всех  $V$  приводит к скачку силы тока от 4% ( $V=750$  мВ) до 35 % ( $V=300$  мВ) и к изменению наклона кривой  $j(t)$ . При больших  $j$  (рисунок 24 а), кривые 1, 2), и соответственно большим выделением воды, при обдуве величина  $j$  начинает даже возрастать (кривая С для  $V=300$  мВ). Это связано с улучшением снабжением АС кислородом и смещением водного баланса в сторону большей интенсивности испарения воды. При меньших значениях  $j$  (рисунок 24 а), кривые 3, 4) смещение водного баланса и ограничивающая роль внешней диффузии проявляется в меньшей степени.

На стационарных ВАХ МЭБ при напряжениях более 750 мВ зависимости с обдувом и без обдува практически совпадают, и то есть, по крайней мере, до величин плотности тока  $\approx 100$  мА/см<sup>2</sup> отсутствуют внешние диффузионные ограничения. По мере роста плотности тока появляются ограничения, связанные с внешним транспортом воздуха.

В общей сложности исследована работа более 100 МЭБ в температурном интервале 22-80 С при подаче газов различной влажности.

Исследованные МЭБ показывали устойчивую работу с саморегулированием в потенциостатическом режиме (с обратимым изменением электрических характеристик при изменении внешних условий – температура, влажность и конвекция воздуха) при подаче сухого (относительная влажность  $\sim 2-5\%$ ) водорода с периодической продувкой анодного пространства, и при относительной влажности воздуха в диапазоне от 10% и до, по крайней мере, 60% с принудительной или естественной конвекцией. Более высокие температуры приводят к стабилизации удельной мощности на более высоком уровне.

В случае более сухого воздуха происходило резкое падение плотности тока, и, соответственно мощности практически до нуля. Это очевидно связано с испарением воды из системы, влекущее уменьшение протонной проводимости нафтона и прекращение процесса образования двойного электрического слоя на электродах.

Таким образом, показана возможность стационарной работы ТЭ простой конструкции на основе воздушно-водородных МЭБ с саморегулированием мощности на уровне 200-250 мВт/см<sup>2</sup> и 100 мВт/см<sup>2</sup> при работе в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха соответственно, при КПД  $\sim 50\%$  и загрузке платины в катодном АС  $\approx 0.1-0.2$  мг/см<sup>2</sup>, что находится на уровне мировых достижений. Это дает возможность создания отечественных воздушно-водородных источников электроэнергии конкурентно способных с зарубежными аналогами.

Устойчивое функционирование с саморегуляцией возможно при положительном материальном балансе по воде. Механизм стабилизации заключается в создании условий для положительного материального баланса по воде, выведении ее в жидкую фазу в анодном пространстве с периодическим выбросом избытка в атмосферу. Избыток воды обесценивает сглаживание колебаний внешних условий.

### **Заключение**

1. На основе системного подхода и теоретического анализа сформулированы требования к электродным материалам и АС для создания эффективных воздушно-водородных ТЭ. Проанализированы подходы

создания каталитических систем с увеличенной эффективностью электрокатализа. Разработана концепция двух типов (двумерных и трехмерных) АС в зависимости от назначения ТЭ. Созданы научно-технологические основы новых классов электродных материалов и АС для твердополимерных ТЭ с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками. Разработана конструкция топливной ячейки с улучшенными эксплуатационными характеристиками – с повышенной стабильностью электрических характеристик в процессе функционирования МЭБ за счет использования специальной электрохимически инертной прокладки (силикон, графлекс), обеспечивающей равномерный по площади и постоянный по времени токосъем с минимальными потерями энергии.

2. Создан электродный материал системы а-С-Pt, получаемый методом магнетронного совместного распыления графита и платины, наиболее эффективный в АС с двумерной архитектурой. Метод высокотехнологичен и позволяет формировать АС как на различных гладких подложках, например кремниевых пористых электродах с полированной поверхностью, так и непосредственно на протонпроводящей мембране. Метод легко управляем, легко автоматизируется, технически обеспечен модельным рядом типовых установок магнетронного распыления различной производительности. Метод позволяет формировать АС заданного состава и структуры, имеет высокий коэффициент использования платины.

Установлено, что максимальная эффективность электрокатализа в воздушно-водородном ТЭ наблюдается для двумерных слоев толщиной 150 – 250 нм в слоях с содержанием платины в композите а-С – Pt около 30% ат. В слоях меньшей толщины снижается удельная мощность в силу уменьшения поверхностной концентрации платины. В более толстых слоях эффективность падает за счет диффузионных ограничений и увеличения протонного сопротивления. Максимально достигнутая удельная мощность при использовании тонких слоев на анодной стороне составила 80 мВт/см<sup>2</sup> при эффективности использования Pt равной 3 мВт/мкг для слоя а-С – Pt толщиной 150 нм, содержащего 30% ат. Pt в композите. Удельная мощность, снимаемая с тонких слоев при использовании их в качестве катода существенно меньше, чем при использовании на аноде.

3. Создан электродный материал системы Pt/C-УНТ (деполяризатор) - Нафюн, содержащий дополнительный деполяризатор и структурирующую составляющую, наиболее эффективный в АС с трехмерной архитектурой. Такие АС обладают наряду с увеличенной скоростью реакции на поверхности электрода хорошими диффузионными характеристиками, что обеспечивает высокую плотность мощности в сочетании с высокой эффективностью использования Pt. Для формирования АС этого типа предложен метод аэрографии, лабораторная реализация которого позволила достигнуть степени использования электродного материала 75%. Метод позволяет формировать АС заданного состава и структуры.

Показана возможность стационарной работы источника электроэнергии простой конструкции на основе АС с разработанным электродным материалом с саморегулированием мощности на уровне 200-250 мВт/см<sup>2</sup> и 100 мВт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре и атмосферном давлении, при работе в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха соответственно, при КПД ~50% и загрузке платины в катодном АС ≈0.1-0.2 мг/см<sup>2</sup>, что превышает уровень мировых достижений. Это дает

возможность создания отечественных воздушно-водородных источников электроэнергии конкурентно способных с зарубежными аналогами.

4. Разработана технология электродов на основе макропористого кремния с гладкой поверхностью, отвечающих требованиям равномерности пористой структуры и прочностных характеристик, имеющих низкое электрическое сопротивление.

Разработана технологическая цепочка получения электродов на основе макропористого кремния для кремниевых микротопливных элементов, включающая в качестве основных этапов процессы анодирования, вскрытия пор и глубокого диффузионного легирования. Разработан метод, позволяющий получать однородные структуры с обратным краевым эффектом. Отработан процесс глубокого диффузионного легирования, позволяющий получать электроды с удельным сопротивлением пористой части  $0.01 - 0.001 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  без искривления электрода.

5. Создана база методов контроля основных характеристик разработанных материалов и АС, развиты существующие и создан ряд новых методов аттестации материалов и изделий в технологии ТЭ.

а) Метод сравнительной оценки электродокаталитической активности электродных материалов ТЭ по кинетике термического окисления;

б) Метод динамических разрядных кривых для исследования ТЭ воздушно-водородного источника тока. Метод использован для раздельного исследования активности электродных материалов и диффузионных свойств АС посредством измерения динамических разрядных кривых МЭБ с различной скоростью поляризации.

в) Спектрофотометрический неразрушающий метод исследования магнетронно-сораспыленных пленок  $\alpha\text{-C} - \text{Pt}$

г) Метод окислительной порометрии для аттестации кремниевых пористых электродов для измерения площади внутренней поверхности, среднего диаметра пор, среднего периода решетки пор, пористости (метод позволяет характеризовать образцы, имеющие удельную внутреннюю поверхность порядка  $10^3 \text{ см}^2/\text{см}^3$  при площади пористой части  $\sim 1 \text{ см}^2$  и толщине  $\sim 100 \text{ мкм}$ ).

6. Обобщен большой экспериментальный материал по разработке и аттестации электродных материалов и АС для низкотемпературных ТЭ с протонпроводящей мембраной. Получены новые фундаментальные знания о технологии электродных материалов и АС, о физико-химических и электрохимических свойствах новых электродных материалов, о механизме катодного процесса с участием разработанных электродных материалов, содержащих дополнительный деполяризатор, материалах и процессах в АС МЭБ воздушно-водородных ТЭ с протонпроводящей мембраной. Установлены фундаментальные закономерности, связывающие состав, структуру, технологию материалов и частей ТЭ с их ключевыми физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

Предложен механизм процесса восстановления кислорода в присутствии Red-Ox активной компоненты, заключающийся во включении хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия в процесс восстановления кислорода. При этом электрически связанные с платиной углеродные наноматериалы восстанавливают (за счет гидрохинонных групп) адсорбированный на ней кислород.

Исследован механизм деградации электродного материала системы Pt/C-УНТ при электрохимическом воздействии. Уменьшение площади

электрохимически активной поверхности платины и количества углеродного материала, появление групп атомов, принимающих участие в хинон-гидрохинонном окислительно-восстановительном процессе, связано с полидисперсностью платиновых наночастиц. Наиболее мелкодисперсная часть платины, имеющая большую площадь контакта с углеродным носителем сильно ускоряет процесс его окисления, сопровождающийся появлением хинонных групп, окислением части углеродного материала, местным разрушением его структуры и потерей механического и электрического контакта с наиболее мелкой частью платиновых частиц.

На основании теоретических представлений и экспериментальных данных были определены важные структурные параметры АС со структурирующими добавками УНТ – пористость и характерный размер пор, определяющие диффузионные характеристики пористого электрода, и оценен коэффициент диффузии газа. Введение УНТ в состав электродного материала способствует увеличению пористости и размера пор активного слоя на его основе. Введение УНТ способствует улучшению диффузии в АС за счет увеличения эффективного коэффициента диффузии.

Исследованы особенности работы МЭБ с разработанными электродными материалами в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха на катоде. МЭБ показывали устойчивую работу с саморегулированием в потенциостатическом режиме (с обратимым изменением электрических характеристик при изменении внешних условий – температура, влажность и конвекция воздуха) при подаче сухого (относительная влажность ~2-5%) водорода с периодической продувкой анодного пространства, и при относительной влажности воздуха в диапазоне от 10% и до, по крайней мере, 60% при комнатной температуре. Более высокие температуры приводят к стабилизации удельной мощности на более высоком уровне.

В случае более сухого воздуха происходило резкое падение плотности тока, и, соответственно, мощности практически до нуля. Это связано с испарением воды из системы, влекущее уменьшение протонной проводимости нафiona и прекращение процесса образования ДЭС. Определяющую роль в механизме стабилизации электрических характеристик ТЭ играет водный баланс. Механизм стабилизации заключается в функционировании ТЭ с положительным материальным балансом по воде, выведении ее в жидкую фазу в анодном пространстве с периодическим выбросом в атмосферу. Избыток воды обеспечивает сглаживание колебаний внешних условий.

Для стабилизации источника тока на высокой удельной мощности с саморегуляцией необходимо обеспечить выполнение ряда требований к АС МЭБ, конструкции источника тока и режиму его работы:

а) АС МЭБ кроме наличия высокой каталитической активности должны эффективно работать при относительной влажности газов близкой к 100%, для этого необходимо минимизировать толщину АС, снизить их диффузионное сопротивление (увеличение пористости);

б) конструкция источника тока должна обеспечивать эффективную вентиляцию катодной газораспределительной пластины для испарения воды и позволять эффективно удалять избыток воды при продувке анодного объема;

в) необходимо организовать функционирование источника тока в режиме избытка воды с эффективным ее отводом из зоны

электрохимической реакции, подобрать оптимальный режим конвекции воздуха (кислорода) на катоде и алгоритм продувок анодного объема.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Пат. Российская Федерация 2496186, МПК H01M8/10. Топливный элемент и батарея топливных элементов / Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Кошкина Д.В.; заявитель и патентообладатель ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 2012115647/07; заявл. 19.04.2012; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29. 12 с.:ил.
2. Пат. Российская Федерация 24567176, МПК H01M4/88. Способ формирования каталитического слоя твердополимерного топливного элемента / Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Томасов А. А., Тербукова Е.Е., Филиппов А.К.; заявитель и патентообладатель ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 2011115431/07; заявл. 19.04.2011; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. 13 с.:ил.
3. Пат. Российская Федерация 2421849, МПК H01M4/88; B82B 1/00. Способ изготовления каталитического материала для топливного элемента / Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.; заявитель и патентообладатель ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 2009145306/07; заявл. 07.12.2009; опубл. 20.06.2011, Бюл. № 17. 12 с.:ил.
4. Пат. Российская Федерация 2358359, МПК H01M4/88; H01M8/10. Способ получения каталитического слоя топливного элемента / Нечитайлов А.А., Хамова Т.В., Звонарева Т.К., Шилова О.А., Астрова Е.В., Сресели О.М.; патентообладатель ООО «НИК «НЭП» № 2007148183/09; заявл. 26.12.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16. 8 с.
5. Нечитайлов А.А. Каталитические слои для топливных элементов на основе полианилина и композитных слоев  $\alpha$ -C < Pt >, полученных магнетронным распылением / А.А. Нечитайлов, Е.В. Астрова, Д.Н. Горячев, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.Д. Ременюк, И.Ю. Сапурина, О.М. Сресели, В.А.Толмачев // ПЖТФ. 2007. т. 33, вып. 13. С. 9 – 14
6. Нечитайлов А.А. Электрокаталитические свойства полианилина на примере кислород-водородного топливного элемента / Е.В. Астрова, Д.Н. Горячев, А.А.Нечитайлов, О.М. Сресели, Ю.И. Сапурина. // Альтернативная энергетика и экология 2007. №2. С. 124-125
7. Нечитайлов А.А. Каталитические слои на основе нанокompозита  $\alpha$ -C – Pt, полученные методом магнетронного сораспыления / Д.Н. Горячев, О.С. Ельцина, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, Ю.А. Николаев, О.М. Сресели, Е.И. Тербуков, А.А. Нечитайлов // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №2. С. 126-127
8. Нечитайлов А.А. Каталитические свойства композитных слоев аморфный углерод-платина в топливных элементах / А.А. Нечитайлов, Т.К. Звонарева, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, Д.Н. Горячев, О.С. Ельцина, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // ФТП. 2008. Т. 42, вып. 10. С. 1268-1273
9. Нечитайлов А.А. Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия полных протонпроводящих мембран микротопливных элементов / А.В. Анкудинов, Н.В. Глебова, Е.В. Гущина, А.А. Нечитайлов, Е.Е. Тербукова, Л.П. Боброва, С.В. Тимофеев // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 79-82
10. Нечитайлов А.А. Спектрофотометрический неразрушающий экспресс-метод аттестации пленок a-C, Pt, a-C–Pt по компонентному составу / А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 93-97

11. Нечитайлов А.А. Спектроскопические исследования протонпроводящих материалов, формируемых золь-гель методом / А.А. Нечитайлов, Т.В. Хамова, А.Д. Ременюк, О.А. Шилова, А.А. Томасов // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 98-101

12. Нечитайлов А.А. Электрокатализ на углеродно-богатых композитах  $\alpha$ -C-Pt, полученных методом магнетронного распыления / А.А. Нечитайлов, Т.К. Звонарева, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, О.Ю. Шевченко, В.И. Иванов-Омский // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 136-140

13. Нечитайлов А.А. Термическая стабильность протонпроводящих силикофосфатных материалов, формируемых золь-гель методом / А.Д. Ременюк, Т.В. Хамова, А.А. Нечитайлов, О.А. Шилова, А.А. Томасов, И.Н. Трапезникова // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 5. С. 645 – 650

14. Нечитайлов А.А. Свойства протонпроводящих материалов, формируемых золь-гель методом / А.А. Нечитайлов, Т.В. Хамова, А.Д. Ременюк, О.А. Шилова, А.А. Томасов // ЖПХ. 2009. Т. 82, № 6. С. 931-934

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

16. Нечитайлов А.А. Физико-химические свойства углеродных материалов, предназначенных в качестве компонента каталитического нанокompозита, для низкотемпературных топливных элементов / Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов // Журнал "Перспективные материалы", специальный выпуск "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества". 2010. № 9. С. 71-77

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

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

19. Нечитайлов А.А. Физико-химические превращения при термическом воздействии на наноструктурированный углеродный материал, полученный магнетронным распылением графита / Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов // Журнал «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2010. Т. 53, №. 10. С. 44-48

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

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

22. Нечитайлов А.А. Исследование композитной структуры магнитоупорядоченный материал – полупроводник на основе пористого кремния и кобальта / А. Lashkul, И. В. Плешаков, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Ю.И. Кузьмин, В.В Матвеев, Е.Н. Пятыхшев, А.Н. Казакин, А.В. Глуховской // ПЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 14. С. 40-46

23. Нечитайлов А.А. Структура и особенности термического окисления углеродных наноструктурированных материалов / А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов // ЖПХ. 2011. Т.84, № 10. С. 1618-1624

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

25. Нечитайлов А.А. Новый метод экспресс-оценки активности металлуглеродных катализаторов для топливных элементов / Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Д.В. Леонтьева, А.Б. Куриганова, Н.К. Зеленина, А.А. Томасов, Д.В. Кошкина, И.Н. Леонтьев, Н.В. Смирнова // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 12. С. 73-75

26. Нечитайлов А.А. Оптимизация катодного каталитического слоя воздушно-водородного топливного элемента / А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, Д.В. Кошкина, А.А. Томасов, Е.Е. Терукова // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 1 (105). С. 134-138

27. Нечитайлов А.А. Воздушно-водородные топливные элементы с эффективным электрокатализом / А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 5 - 06 (109-110). С. 17-21

28. Нечитайлов А.А. Особенности функционирования мембранно-электродного блока в составе воздушно-водородного топливного элемента / А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, Д.В. Кошкина, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина, Е.Е. Терукова // ПЖТФ. 2013. Т. 39, вып. 17. С. 15-26

29. Нечитайлов А.А. Возможности метода динамических разрядных кривых при исследовании топливных элементов для воздушно-водородного источника тока / А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина // Научное приборостроение. 2013. Т. 23, № 4. С. 54-62

30. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. УНТ-содержащие композиты для топливных элементов // LAP LAMBERT Academic Publishing. Монография. 2014. С. 157. ISBN 978-3-659-52056-3

31. Ryzhov V.A., Pleshakov I.V., Nechitailov A.A., Glebova N.V., Pyatyshev E.N., Malkova A.V., Kiselev I.A., Matveev V.V. Magnetic study of nanostructural composite material based on cobalt compounds and porous silicon // Applied Magnetic Resonance. V. 45, № 3. P. 339-352

32. Нечитайлов А.А., Глебова Н.В. О механизме влияния кислородно-модифицированных углеродных нанотрубок на кинетику электровосстановления кислорода на платине // Электрохимия. 2014. Т.50. С. 835-840