

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ
ХИМИИ РАН**

На правах рукописи

КРАСИКОВА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА


**СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОБУМАГИ С
ИНКОРПОРИРОВАННЫМ В УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ АЗОТОМ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ**

04.06.01 – Химические науки

1.4.4 – Физическая химия

Научный доклад

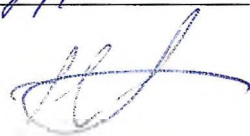
об основных результатах научно-квалификационной работы

Научный руководитель  / докт. ф.-мат. наук, вед. научный сотрудник

Крестинин Анатолий Васильевич

Рецензент  / докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией

Джардималиева Гульжиан Искаковна

Рецензент  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Конев Дмитрий Владимирович

Черноголовка, 2024

Актуальность работы

Благодаря таким международным соглашениям, как Киотский протокол или Парижское соглашение об изменении климата, происходит постепенный переход на альтернативные источники энергии, использующие экологичные и возобновляемые ресурсы.

Водород-воздушный топливный элемент является одной из наиболее экологичных и перспективных технологий. В отличие от традиционных генераторов электроэнергии, таких как двигатели внутреннего сгорания или турбины, работающие на углеродсодержащем сырье, водород-воздушные топливные элементы преобразуют химическую энергию реакции напрямую в электричество, тепло и воду, без выброса побочных загрязняющих веществ. Хотя опасения по поводу воздействия двуокиси углерода на климатические изменения не являются однозначными, опасность сопутствующих газов, таких как метан, оксиды азота, гидрофторуглерод, оксиды и гексафториды серы и др. очевидна. Такие устройства обладают высокой энергоэффективностью, и могут быть использованы в электромобилях, беспилотных летательных аппаратах, стационарных установках электропитания и др.

Электростанции, использующие такие источники, как солнце и ветер, зависят от климатических условий и времени, а значит работают в прерывистом режиме. Следовательно, для их бесперебойной работы необходимы системы накопления энергии. Короткий срок службы свинцово-кислотных батарей, низкая плотность энергии в суперконденсаторах, низкая безопасность натрий-серных элементов и высокая стоимость литий-ионных аккумуляторов ограничивают их применение для крупномасштабного хранения энергии. Проточные батареи имеют особенность конструкции, которая позволяет покрывать пиковую мощность генераторов в каждый конкретный момент. Добавляя или убирая дополнительные стеки резервуаров с электроактивным материалом можно практически

неограниченно изменять емкость этих устройств. Сравнительно недавно возник интерес к гибридным водородно-ванадиевым проточным батареям. Такие системы могут быть полностью разряжены, а затем сравнительно быстро перезаряжены за счет быстрой кинетики водородной реакции.

Рост интереса к новым электрохимическим устройствам сопровождается потребностью в эффективных, но экономически доступных функциональных и конструкционных материалов. Углеродные нанобумаги часто используют в качестве электродов в проточных батареях или газодиффузионных слоев в топливных ячейках благодаря их высокой электропроводности и пористости. Существует целый ряд стратегий по улучшению их характеристик, в частности, введение поверхностных функциональных групп. Производство таких материалов в России практически отсутствует, поэтому разработка композитной углеродной нанобумаги, допированной азотом, с широким спектром потребительских свойств, пригодной для применения в электрохимических приложениях, является актуальной задачей. Такие материалы должны помочь повысить производительность устройств, и продлить срок их службы.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель данной работы заключалась в разработке методики синтеза композитной углеродной нанобумаги, с инкорпорированным в углеродную матрицу азотом для электрохимических приложений.

Задачи данной работы состояли в следующем:

- 1) Разработка полимерной основы нанокompозитной углеродной бумаги на основе меламин (M) –резорцин (R) –формальдегидного (F) ксерогеля с содержанием азота не менее 4%.
- 2) Разработка нанокompозитной углеродной бумаги на основе таких типов каркаса, как: углеродные нанотрубки, углеродное волокно,

углеродная вуаль и углеродный мат с содержанием углеродного материала не менее 20%.

- 3) Изучение механизма влияния метода получения нанобумаги на ее физико-механические свойства.
- 4) Испытание наиболее перспективных образцов нанобумаги в электрохимической ячейке.

Научная новизна

- 1) Разработан метод получения углеродной нанобумаги, допированной азотом, который отличается от известных в литературе подбором условий золь-гель синтеза.
- 2) Синтезированы и изучены образцы углеродной нанобумаги, допированной азотом, которая была применена в качестве газодиффузионного слоя в водородно-воздушной топливной ячейке.
- 3) Синтезированы и изучены образцы углеродной нанобумаги, допированной азотом, которая была применена в качестве электродного материала в водородно-ванадиевой проточной батарее.

Теоретическая и практическая значимость

Синтезированы и исследованы образцы нанобумаги на основе таких типов каркаса, как: углеродные нанотрубки, углеродное волокно, углеродная вуаль и углеродный мат; и меламин-резорцин-формальдегидного ксерогеля в качестве связующего. Нанобумага обладает высокой электропроводимостью (около 7 Сим/см), низкой плотностью (около 0,2 г/см³), удельной поверхностью мезопор около 50-100 м²/г. Разработанная методика получения нанобумаги пригодна для получения других типов композитных материалов.

Физико-механические свойства наиболее перспективных образцов позволяют использовать их в качестве газодиффузионного слоя в водородно-воздушной топливной ячейке и электродного материала в водородно-ванадиевой проточной батарее, а также других электрохимических приложений.

Личный вклад автора

Совместно с научным руководителем докт. ф.-мат. наук, вед. научным сотрудником Крестининым А. В. аспирантом Красиковой М. С. были сформулированы цель и основные задачи исследования, и разработаны методики проведения эксперимента. Красиковой М. С. был проведен поиск и анализ литературных данных по теме исследования. Результаты, приведенные в данной работе, были получены автором или при её непосредственном участии.

Автор был задействован на этапе синтеза и подготовки образцов углеродной нанобумаги, обработки и обсуждении полученных результатов. Изучено влияние метода получения бумаги на ее физико-механические свойства, в частности, толщину и плотность бумаги, гидравлическое сопротивление. Была проведена интерпретация данных, полученных в результате элементного анализа образцов и исследования методом БЭТ. Также были проанализированы данные электрохимических испытаний (вольтамперометрия, измерение омического сопротивления элементов ячейки, гальваностатическое заряд-разрядное циклирование).

Изучение площади поверхности методом БЭТ провела в.н.с., к.х.н. Кнерельман Евгения Иосифовна (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). СЭМ – микрофотографии - с.н.с., к.ф.-м.н. Дрёмовой Надеждой Николаевной (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН РАН). Элементный анализ проведен ст. инж. Гусевой Галиной Васильевной (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН РАН).

Исследование образцов в качестве газодиффузионного слоя водородно-воздушной топливной ячейки было проведено с.н.с., к.х.н. Герасимовой Екатериной Владимировной (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование образцов в качестве электродов в водород-ванадиевой проточной батарее проведено совместно с с.н.с., к.х.н Коневым Дмитрием Владимировичем (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи работы. Определены научная новизна и практическая значимость исследования.

Первая глава является литературным обзором отечественных и зарубежных источников по тематике работы. Определены основные критерии и параметры, которых необходимо достичь, чтобы получить качественный продукт с широким спектром потребительских свойств. Для того, чтобы нанобумага способствовала улучшению энергоэффективности устройств, в которой она используется, необходимо обеспечить максимизацию площади её поверхности, повысить активность в отношении протекающей на ней электрохимической реакции, обеспечить доступность поверхности для подвода и отвода электроактивного вещества. Рассмотрены методы модификации поверхности углеродной бумаги, обоснован выбор мономеров для приготовления ксерогеля. Показана необходимость изучения корреляции между параметрами синтеза углеродной нанобумаги и её физико-химическими и электрохимическими свойствами.

Во второй главе перечислены используемые в работе вещества и материалы. Приводится описание методики золь-гель синтеза нанобумаги на основе таких типов каркаса, как: углеродные нанотрубки, углеродное волокно, углеродная вуаль и углеродный мат; и меламин-резорцинформальдегидного ксерогеля в качестве связующего. Обозначены методы

характеризации образцов, методик измерения и обработки полученных данных. Количество азота в исследуемых образцах определялось методом элементного анализа. Площадь поверхности нанобумаги охарактеризовывалась методом БЭТ. Измерение проводимости происходило с помощью четырехточечного метода. Для изучения материала в электрохимических приложениях использовали метод вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разрядного циклирования.

В третьей главе представлена информация о взаимосвязи между параметрами синтеза углеродной нанобумаги и ее физико-химическими свойствами.

В первой части главы описан процесс оптимизации толщины и плотности образцов, полученных с помощью нанотрубок, путем подбора таких параметров, как соотношение растворитель:полимер, доля катализатора, режим диспергирования, условия доотверждения, режим карбонизации. Так же было выявлено влияние методики синтеза на содержание азота в получаемой нанобумаге (таблица 1).

Суммируя полученные данные, была выявлена оптимальная методика синтеза полимерной основы композитного материала, которая позволяет получить около 4,5 масс. % азота. Массовая доля мономеров в растворителе должна составлять 40%; $R/F = 1/10$; $M/R = 1/1$; $R/cat = 300$. Диспергирование на 1 этапе, с охлаждением – 8 минут, диспергирование на 2 этапе, без охлаждения – 6 минут. Доотверждение в ступенчатом режиме: 50°C – 30 минут, 90°C – 30 минут, 120°C – 1 час, 180°C – 6 часов. Было выявлено, что изменение температуры карбонизации в интервале 750 (± 50) °C не оказывает существенного влияния на качество нанобумаги.

Полученный по этой методике образец с использованием углеродных нанотрубок был с ровной, без изъянов поверхностью, однородный по толщине и электропроводности. Однако он обладал слишком большим гидравлическим сопротивлением, что препятствует использованию такой бумаги в электрохимических устройствах.

№	Масс. соотношение вода : полимер	Мольн. доля М в полимере	Мольн. доля F в полимере	Мольн. доля R в полимере	Режим доотверждения температура, °С время, час.	Толщина, мм	Плотность, г/см ³	Доля азота в образце, %	Содержание углеродного материала, %	Доля азота в пересчёте на полимер, %
1	6:1	0,08	0,83	0,08	180-6	0,31	0,12	0,91	69	2,7
2					50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-2	0,22	0,12	2,01	43	3,1
3					50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-4	0,25	0,12	2,45	51	4,3
4					50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-6	0,27	0,11	2,20	44	4,7
5*	4:1	0,06	0,63	0,31	180-6	-	-	-	-	-
6					50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-4	0,30	0,06	0,85	45	1,5
7					50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-6	0,30	0,15	1,16	53	2,1
8**					12:1	0,27	0,17	-	-	-
9	6:1	0,06	0,74	0,20	50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-2	0,20	0,13	0,98	59	1,4
10					50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-6	0,25	0,11	0,81	54	1,5
11	12:1	0,07	0,70	0,23	50-0,5+90-0,5+ +120-1+180-6	0,30	0,08	0,73	52	1,8

* Смесь полимеризовалась в объёме

** Нет результатов анализа, брак поверхности

Таблица 1 - Влияние параметров метода получения нанобумаги на содержание азота

Во второй части главы описывается, что для снижения гидравлического сопротивления в качестве углеродного каркаса матрицы композита были предложены углеродные волокна длины 10, 5 и 2 мм. Однако используя имеющееся оборудование не получилось создать однородный по толщине образец без видимых изъянов поверхности.

В третьей части главы описывается, что в качестве углеродного каркаса матрицы композита были предложены такие материалы, как углеродная вуаль и углеродный мат различной толщины. Было показано, что таким способом можно получить ровную нанобумагу, отвечающую заданным критериям качества. Кроме того, дополнительный этап пропитки позволяет увеличить содержание ксерогеля в готовой нанобумаге на 10% относительно образца, полученного без этого этапа, без значимого изменения толщины и плотности. Это позволяет увеличить долю азота в конечном продукте. Наиболее перспективные образцы были изучены методами СЭМ и БЭТ, и переданы на электрохимические испытания.

В четвертой главе были проанализированы результаты испытания нанобумаги в качестве электродного материала водородно-ванадиевой проточной батареи и газодиффузионного слоя водородно-воздушной топливной ячейки.

В первой части главы представлены измерения в водородно-воздушной топливной ячейке Electrochem, которые вели при 30 °C при 100% влажности без избыточного давления. Размер газодиффузионного слоя 1 см². Вольтамперные и мощностные характеристики с различными видами газодиффузионных слоев представлены на рисунке 1.

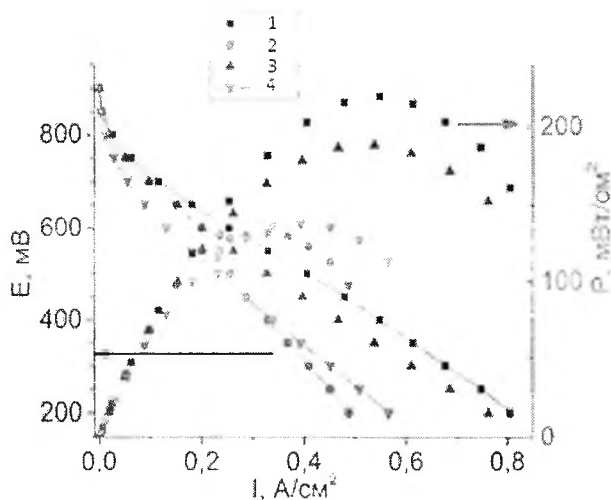


Рисунок 1 - Вольтамперные и мощностные характеристики образцов в топливной ячейке, где:

- 1 - Freudenberg H23C8,
- 2 –пористость 81%,
- 3 –пористость 86%,
- 4 –пористость 91%

Из рисунка видно, что только образец со средней пористостью обеспечивает близкие к коммерческому газодиффузионному слою характеристики. При напряжениях более 0,6 В, образцы 2 и 3 работают практически идентично и близко к коммерческому образцу, но при больших токах характеристики 2 образца значительно хуже других. Можно предположить, что такое поведение мембранно-электродного блока связано с неоптимальным водным балансом, т.е. при больших токах происходит затопление пор газодиффузионного слоя жидкой водой, и, как следствие, падение характеристик топливной ячейки из-за ухудшения подвода кислорода к катализатору. Таким образом, можно заключить, что у образцов 2 и 4 присутствуют дополнительные потери, связанные с водным балансом.

На рисунке 2а представлены мощностные характеристики при 0.6В. Из этих рисунков видно, что полученная нанобумага работает хуже, чем коммерческий образец Freudenberg H23C8. Для определения причин этого явления были произведены измерения электрохимического импеданса в среде водорода, и было выяснено, что у всех экспериментальных образцов вклад в омическую составляющую сопротивления выше чем у коммерческого, что и приводит к снижению мощностных характеристик (рисунок 2б).

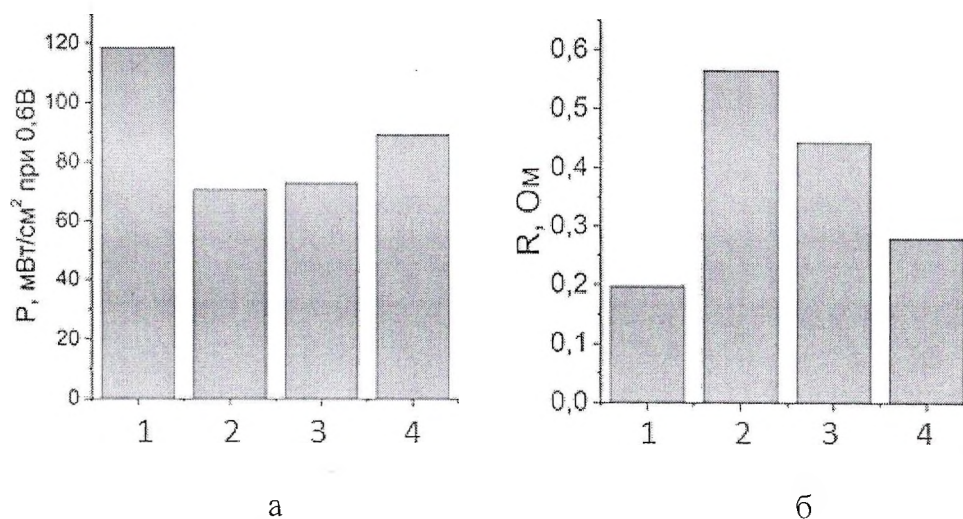


Рисунок 2 – Мощность (а) и омическое сопротивление (б) ячейки с различными газодиффузионными слоями при 0.6В

Таким образом, экспериментальные ГДС работают в некоторых режимах сравнимо с коммерческими образцами, но нужно дорабатывать пористую структуру, возможно вводить дополнительную гидрофобизацию, чтобы побороть проблему затопления на переходных режимах работы.

Во второй части главы представлены измерения в водородно-ванадиевой проточной батарее. Образец 2 см^2 был использован в качестве электрода в ячейке, в которую был интегрирован электрод сравнения с капилляром Луггина, при помощи которого проводилось измерение вкладов поляризации электродов каждой полуреакции в общую поляризацию мембранно-электродного блока.

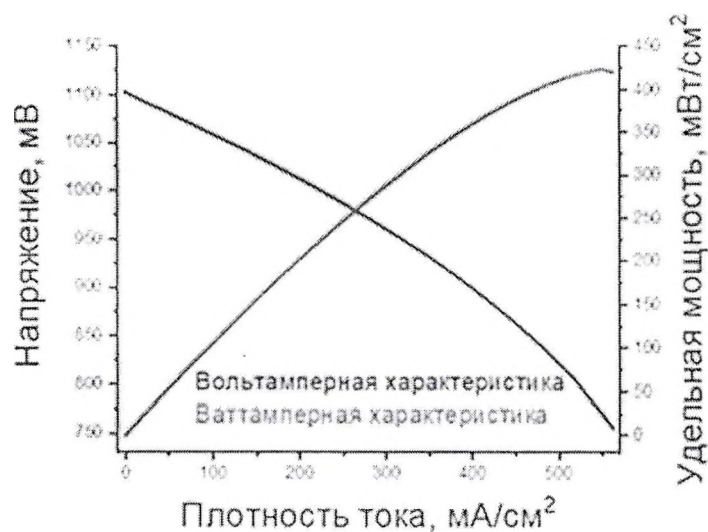


Рисунок 3 - Вольтамперные и мощностные характеристики ячейки водородно-ванадиевой проточной батареи после 10 циклов заряд-разряд.

Было показано, что образец может быть успешно использован в такой ячейке в качестве электродного материала. Омическое сопротивление до проведения заряд-разрядного циклирования равно 1.32 Ом, после 1.46 Ом. Максимальная удельная мощность с электролитом на очищенном ванадиевом сырье равна 274 мВт/см². Циклирование проводилось при плотности тока 150 мА/см². Для улучшения эффективности ячейки рекомендовано подобрать толщину бумаги, чтобы после сбора ячейки произошло сжатие не более чем на 30%.

Выводы

- 1) Выявлены закономерности, которые обуславливают оптимальную методику создания полимерной основы нанобумаги. При соблюдении ряда условий золь-гель синтеза, а именно: соотношение вода:полимер не менее 6:1; содержание резорцина не менее 20%; диспергирование в течение 6 мин. с без охлаждения на; температурный режим доотверждения: 0.5 ч при 50 °С, 0.5 ч при 90

°С, 1 ч при 120 °С, 6 ч при 180 °С обеспечивает содержание атомов азота в ксерогеле на уровне 4,5%.

- 2) Была разработана методика синтеза нанобумаги, на основе таких типов каркаса, как: углеродные нанотрубки, углеродная вуаль и углеродный мат; и меламин-резорцин-формальдегидного ксерогеля в качестве связующего. Методика позволяет регулировать плотность и пористость получаемых образцов, и может быть применена для получения других композитных материалов.
- 3) Бумага на основе углеродной вуали и углеродного мата пригодна для электрохимических приложений, и зарекомендовала себя в качестве электрода в водород/ванадиевой проточной батарее или газодиффузионного слоя в водород/воздушной топливной ячейке. Однако необходима дальнейшая работа по улучшению характеристик материала, в частности, снижение удельного сопротивления, нанесение дополнительного микропористого слоя и варьирование толщины нанобумаги для нужд конкретной ячейки.