

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна»

На правах рукописи

Марценюк Вадим Владимирович

**РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНО- И ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ
КОМПОЗИТОВ С ФТОРПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ СЛОЁВ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Асташкина Ольга Владимировна

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	6
ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1. Непрерывно- и дисперсно-наполненные композиционные материалы с углерод-углеродной и углерод-полимерной структурой применяемые в водородных топливных элементах	15
1.1 Виды топливных элементов и их применение	16
1.2 Конструкция топливного элемента с протонообменной мембраной	23
1.3 Протонообменная мембрана	25
1.4 Каталитический слой	27
1.5 Биполярные пластины	29
1.6 Газодиффузионные слои	32
1.6.1 Назначение и функции газодиффузионных слоёв	32
1.6.2 Применение фторполимеров в технологии газодиффузионных слоёв	33
1.6.2.1 Применение фторполимеров одновременно в качестве гидрофобизирующего агента и матрицы	33
1.6.2.2 Применение фторполимеров в качестве гидрофобизирующего агента	34
1.6.3 Технологии производства газодиффузионных слоёв	36
1.6.3.1 Газодиффузионные слои на основе дисперсных материалов	36
1.6.3.2 Газодиффузионные слои на основе углеродных тканей и нетканых материалов	37
1.6.3.3 Газодиффузионные слои на основе углеродных бумаг	40
1.6.4 Промышленно-выпускаемые газодиффузионные слои	46
1.7 Микропористый слой	51
Глава 2. Характеристика объектов и методов исследования	56
2.1 Материалы и реактивы	56
2.1.1 Углеродные ткани и нетканые материалы (наполнители)	56
2.1.2 Углеродные волокна (наполнители)	56
2.1.3 Газодиффузионные слои (аналоги)	57

2.1.4 Углеродные дисперсные материалы	58
2.1.5 Фторполимеры.....	58
2.2 Методы исследования	60
2.2.1 Определение толщины материалов	60
2.2.2. Определение поверхностной и объёмной плотности материалов	60
2.2.3 Определение истинной плотности и общей пористости материалов.....	61
2.2.4 Определение удельного электрического сопротивления материалов.....	62
2.2.5 Определение гидрофобности материалов.....	63
2.2.6 Определение объёма сорбционного пространства материалов	63
2.2.7 Характеристика пористой структуры материалов	64
2.2.8 Сканирующая электронная микроскопия	64
2.2.9 Хемостойкость материалов.....	64
2.2.10 Вязкость растворов фторполимеров	64
2.2.11 Насыпная плотность дисперсий	65
2.2.12 Определение вольт-амперных характеристик	65
Глава 3. Разработка непрерывно-наполненных углерод-полимерных композитов с фторполимерными матрицами – газодиффузионных слоёв для водородных топливных элементов.....	66
3.1 Исследование углеродных волокнистых материалов – наполнителей для композиционных материалов	66
3.1.1 Исследование удельного электрического сопротивления углеродных материалов.....	67
3.1.2 Исследование основных характеристик аналогов.....	71
3.2 Разработка схем получения углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных наполнителей различной структуры и фторполимерных связующих	72
3.2.1 Отработка технологии совмещения фторполимерных связующих и углеродного волокнистого наполнителя	73
3.2.2 Технологические блок-схемы получения углерод-полимерных газодиффузионных слоёв	77

3.3 Получение и исследование свойств газодиффузионных слоёв на основе углеродной ткани и углеродного нетканого материала	82
3.3.1 Влияние содержания фторполимерной матрицы на удельное электрическое сопротивление углерод-полимерных газодиффузионных слоёв	82
3.3.2 Влияние содержания фторполимерной матрицы на общую пористость углерод-полимерных газодиффузионных слоёв	87
3.3.3 Влияние содержания фторполимерной матрицы на гидрофобность углерод-полимерных газодиффузионных слоёв	92
3.3.4 Влияние введения углеродных частиц на удельное электрическое сопротивление углерод-полимерных газодиффузионных слоёв.....	96
3.3.5 Влияние введения углеродных частиц на общую пористость углерод-полимерных газодиффузионных слоёв.....	100
3.3.6 Исследование морфологии поверхности углерод-полимерных газодиффузионных слоёв	103
3.3.7 Исследование хемостойкости углерод-полимерных газодиффузионных слоёв.....	110
3.4 Получение углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг	113
3.4.1 Получение настилов из резаных углеродных волокон для бумаг	114
3.4.2 Получение углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг	117
3.4.3 Исследование свойств углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг	118
3.4.4. Морфология углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг	121
Глава 4. Разработка дисперсно-наполненных углерод-полимерных композитов с фторполимерной матрицей – микропористых слоёв для газодиффузионных слоёв	122

4.1 Исследование углеродных дисперсных материалов, применяемых для создания микропористых слоёв	122
4.2 Получение микропористых слоёв и отработка режимов изготовления газодиффузионных слоёв с микропористым слоем	123
4.3. Нанесение микропористого слоя на углерод-полимерных газодиффузионные слои различной структуры	128
Глава 5. Исследование вольт-амперных характеристик углерод-полимерных газодиффузионных слоёв	135
5.1 Условия испытаний и влияние структуры углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на вольт-амперные характеристики	136
5.2 Модифицирование фторполимерной матрицы углеродными дисперсиями	140
5.3 Влияние микропористого слоя на вольт-амперные характеристики	142
5.4 Сравнение вольт-амперных характеристик разработанных углерод-полимерных газодиффузионных слоёв с аналогами и исследование импеданса	144
Заключение	148
Список использованных источников.....	151
Приложение А Основные характеристики газодиффузионных слоёв с микропористым слоем различного состава при температурах прессования от 60 до 90 °С	189
Приложение Б Исследования пористой структуры микропористых слоёв	191
Приложение В Патент на изобретение №2804329 «Способ получения углеродного волокнистого электропроводящего материала и материал на его основе»	195
Приложение Г Акт внедрения от ООО «НПК «Композит».....	196
Приложение Д Акт внедрения от ООО «Инэнерджи».....	198
Приложение Е Акт внедрения от ООО «НПК «Полимерпродукт».....	199

Список сокращений и условных обозначений

БП – биполярная пластина;

ВАХ – вольт-амперные характеристики топливного элемента, включающие напряжение (В), плотность тока (A/cm^2) и удельную мощность ($Вт/cm^2$) в топливной ячейке при испытаниях;

ГДС – газодиффузионный слой, представляющий собой углеродную основу в виде ткани, нетканого материала или бумаги с полимерной или углеродной матрицей;

ГДС-УУКМ – газодиффузионный слой в виде углеродной бумаги (на основе нетканого материала) с углеродной матрицей и без гидрофобизации;

ГДС-Freudenberg – промышленно-выпускаемый газодиффузионный слой в виде углеродной бумаги с углеродной матрицей, с гидрофобизацией, содержащий на одной стороне МПС;

ГДС-Toray – промышленно-выпускаемый газодиффузионный слой в виде углеродной бумаги с углеродной матрицей и с гидрофобизацией;

ГЦ-прекурсор – прекурсор для углеродного волокна на основе гидратцеллюлозного (вискозного) волокна;

ДМФА – N,N-Диметилформамид;

КС – каталитический слой;

КТТО – конечная температура термообработки;

МПС – микропористый слой;

МЭБ – мембранно-электродный блок;

ОСП – объём сорбционного пространства по толуолу;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПАН-1 – углеродный ровинг марки UMT45-12K-EP;

ПАН-2 – углеродный ровинг марки ZOLTEK PX35;

ПАН-прекурсор – прекурсор для углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ПОД-прекурсор – прекурсор для углеродного волокна на основе полиоксадиазольного волокна (поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазол);

ПОМ – протонообменная мембрана;
ПОМТЭ – топливный элемент с протонообменной мембраной;
ПТФЭ – политетрафторэтилен;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТО – термообработка;
ТУ – технический углерод;
ТЭ – топливный элемент;
УБ – углеродная бумага из графитированных углеродных волокон;
УВ – графитированное углеродное волокно;
УКМ – углеродный композиционный материал;
УНМ – графитированный углеродный нетканый материал;
УНТ – углеродные нанотрубки;
УПГДС – газодиффузионный слой в виде углерод-полимерного композиционного материала;
УПГДС с МПС – газодиффузионный слой в виде углерод-полимерного композиционного материала с нанесённым микропористым слоем;
УПКМ – углерод-полимерный композиционный материал;
УТ – графитированная углеродная ткань;
УТ-ГЦ – углеродная графитированная ткань на основе ГЦ-прекурсора;
УТ-ПОД – углеродная графитированная ткань на основе ПОД-прекурсора;
УУКМ – углерод-углеродный композиционный материал;
УЭС – удельное электрическое сопротивление;
Ф-2М (ФП-1) – модифицированный поливинилиденфторид, являющийся частично фторированным фторполимером;
Ф-4Д (ФП-2) – водная суспензия наночастиц полностью фторированного фторопласта-4 (политетрафторэтилена);
Ф-42В (ФП-3) – сополимер тетрафторэтилена и фтористого винилидена, обладающий способностью к растворению в органических растворителях (частично фторированный фторполимер).

ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика является одним из развивающихся направлений мировой промышленности, а водородные источники энергии сегодня представляют собой одно из самых актуальных направлений развития энергетики [1]-[4]. Их применение существенно уменьшает зависимость человечества от нефти и газа, снижает уровень выбросов углекислого газа, который является одним из основных виновников глобального потепления, и в целом улучшает экологическую обстановку планеты.

Среди водородных источников энергии особое место занимают электрохимические генераторы (топливные элементы) с протонообменной мембраной. Данные устройства отличаются высокой экологичностью (единственным продуктом электрохимической реакции является дистиллированная вода), бесшумностью работы и исключительно высоким коэффициентом полезного действия (до 80%).

Топливные элементы находят широкое применение в качестве стационарных и резервных источников электропитания. Они используются в автомобильной промышленности для питания электродвигателей автомобилей, автобусов и погрузочной техники; в оборонном комплексе — в качестве энергоустановок на подводных лодках; в авиационной отрасли — для беспилотных летательных аппаратов; а также в радиоэлектронике — для обеспечения работы портативных устройств, таких как мобильные телефоны, средства связи, ноутбуки и другое оборудование. [5]-[10].

Наиболее важными компонентами в ТЭ являются: ПОМ, которая проводит протоны с анода на катод, КС на котором происходит окисление водорода и восстановление кислорода и ГДС, отвечающий за транспортировку водорода и кислорода к катализатору и отвод воды. Для равномерного подвода и распределения реагентов к КС и отвода побочных продуктов (воды) от них, для обеспечения электропроводности и поддержания заданной влажности ГДС изготавливают в виде гидрофобных УКМ. Дополнительным материалом,

повышающим эффективность работы ГДС является МПС, который изготавливают в виде дисперсно-наполненного КМ из гидрофобных фторопластовых связующих и токопроводящих углеродных дисперсных наполнителей. МПС в МЭБ снижает контактное сопротивление между ГДС и КС и повышает равномерность подвода газов-реагентов к катализатору.

Разработка технологии получения ГДС для ТЭ – комплексная и сложная задача, так как к ГДС предъявляются строгие требования: равномерная и малая толщина (около 300 мкм), низкое электрическое сопротивление (десятки миллиом), высокая общая пористость (более 50%), гидрофобность, механическая прочность, хемостойкость, теплопроводность. Работы над улучшением свойств ГДС пользуются спросом и разработки в данном направлении для увеличения производительности и долговечности ТЭ чрезвычайно важны.

Наиболее широкое применение для ГДС нашли электропроводящие пористые КМ, состоящие, чаще всего, из полимерного или углеродного связующего (матрицы) и токопроводящего наполнителя. Основой (непрерывным наполнителем) таких композитов является углеродный материал (ткань, нетканый материал, бумага), а матрица может быть, как полимерной, например, фторопластовой, так и углеродной (карбонизованный или графитированный термореактивный полимер). Поэтому в зависимости от типа матрицы различают ГДС в виде УПКМ и УУКМ. Каждый из этих композитов имеет свои преимущества и недостатки. Технология УПКМ является менее ресурсо- и энергозатратной, так как при получении УПГДС исключаются стадии высокотемпературной термообработки (карбонизация и графитация термореактивного полимера), а образование высокопористой, токопроводящей структуры происходит на стадии формирования углеродной основы. При этом стадии пропитки связующим и гидрофобизации, в случае использования фторопластов, совмещены, что позволяет сократить количество технологических операций. Именно разработке таких ГДС в виде УПКМ посвящена данная работа. За основу были взяты успешно внедренные в производство результаты многолетних исследований кафедры наноструктурных,

волокнистых и композиционных материалов им А.И. Меоса СПбГУПТД по получению ГДС в виде УУКМ.

Степень разработанности темы диссертации. Известно применение токопроводящих пористых КМ, как с углеродной матрицей, так и с полимерной, в качестве ГДС в ПОМТЭ. Например, налажен промышленный выпуск импортных ГДС компаниями Toray, Freudenberg, Sigracet, Avcarb и т.д. В Российской Федерации такие материалы разрабатывались учёными из СПбГУПТД (Лысенко А.А., Михалчан А.А., Сальникова П.Ю., Лысенко В.А.), НИИ Графит, ФИЦ ПХФимХ РАН, Курчатовского института, Крыловского государственного научного центра, однако технологии были частично ориентированы на использование импортных материалов и базировались на изготовлении энергозатратных УУКМ. Разработанные УПКМ могут быть изготовлены с использованием полностью отечественного сырья (углеродных волокнистых материалов и фторполимеров) по ресурсосберегающей технологии без стадий карбонизации и графитации.

Цель диссертационной работы

Разработка и исследование свойств непрерывно- и дисперсно-наполненных композитов с фторполимерными матрицами для создания газодиффузионных слоёв водородных топливных элементов в том числе с микропористым слоем.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование свойств различных углеродных непрерывных и дисперсных наполнителей, используемых для получения углерод-полимерных композитов;
2. Разработка способа получения углерод-полимерных композитов на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей – газодиффузионных слоёв с фторполимерными матрицами;
3. Получение и исследование свойств углерод-полимерных композитов на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей в виде ткани, нетканого материала и бумаги с фторполимерными матрицами;

4. Разработка состава, изучение свойств и способа нанесения микропористого слоя на углерод-полимерные композиты различной структуры с фторполимерной матрицей;

5. Проведение испытаний углерод-полимерных композитов на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей – газодиффузионных слоёв, в том числе с микропористым слоем, в единичном топливном элементе с протонообменной мембраной.

Научная новизна работы состоит в том, что

- экспериментально установлена и научно обоснована совокупность факторов (тип волокнистого углеродного наполнителя, химическая природа фторполимера, его содержание в композите и способ нанесения), позволяющих получать композиционный материал с необходимыми свойствами для применения в качестве УПГДС, исключив стадии карбонизации и графитации.
- Выявлен экстремальный характер зависимости общей пористости композиционных материалов на основе тканого углеродного наполнителя от содержания в них фторполимеров с максимумом при 15 масс %.
- Экспериментально доказано, что высокая гидрофобность композитов при сохранении электропроводящих свойств углеродной волокнистой основы обеспечивается формированием на поверхности углеродных филаментов шаровидных наночастиц полностью фторированного фторполимера, объединенных за счёт термического спекания.

Тема, цель и содержание работы соответствует паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в части п. 2 «Полимерные материалы и изделия: композиты и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом» и п. 6 «Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств».

Теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о механизме увеличения общей пористости УПКМ на основе тканых структур за счёт введения строго определенного количества фторполимерного связующего при формировании композита, а также в обосновании механизма повышения гидрофобности за счёт использования в качестве связующего полностью фторированного фторполимера при сохранении электропроводящих свойств композита.

Практическая значимость заключается в том, что в работе применяются новые подходы к получению КМ с фторполимерными матрицами. Разработанная технология УПГДС для водородных ПОМТЭ является ресурсосберегающей и импортозамещающей благодаря отсутствию стадий высокотемпературной обработки матрицы, при сохранении характеристик на уровне мировых аналогов и для изготовления композитов используется только отечественное сырьё и оборудование. Отработана технология получения настилов из резаных углеродных волокон методом аэродинамического формования, обеспечивающая изготовление бумаг с фторполимерными матрицами. Получены 3 акта внедрения о наработке в промышленных условиях разработанных УПГДС. Новизна подтверждена патентом Российской Федерации на изобретение № 2804329 от 04.07.2022 г. «Способ получения углеродного волокнистого электропроводящего материала и материал на его основе» и грантом Фонда содействия инновациям от 26.12.2022 г. по теме: «Разработка газодиффузионных электродов на основе углерод-полимерных композитов для топливных элементов водородной энергетики».

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использованы гостированные методы определения характеристик КМ (толщина, поверхностная и объёмная плотности, истинная плотность и общая пористость, удельное электрическое сопротивление вдоль и поперёк плоскости материала, гидрофобность, вязкость растворов фторполимеров, насыпная плотность дисперсных наполнителей). Удельную площадь поверхности и размеры пор определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, морфологию УПКМ методом сканирующей электронной микроскопии, объём сорбционного

пространства по сорбции паров толуола, хемостойкость по изменению геометрических и электрофизических свойств УПКМ при выдерживании их в кислой среде, а испытания УПГДС с определением вольт-амперных характеристик проводили в единичном ПОМТЭ.

Достоверность полученных результатов подтверждается их согласованностью с имеющимися на данный момент литературными источниками, с теоретическими и практическими достижениями мирового уровня, а также использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследований, воспроизводимостью статистически обработанных результатов с использованием современных методов и сертифицированных средств измерений.

Положения, выдвигаемые на защиту:

1. Результаты исследований влияния различной структуры волокнистых углеродных непрерывных и комбинированных наполнителей на свойства УПГДС с фторполимерными матрицами;
2. Экстремальный характер влияния содержания фторполимера на общую пористость УПГДС на основе тканого углеродного наполнителя для обеспечения максимальной общей пористости композита;
3. Достижение высокой гидрофобности УПГДС при сохранении электропроводящих свойств углеродных волокнистых основ, обеспеченных формированием на поверхности углеродных филаментов шаровидных наночастиц полностью фторированного фторполимера, объединенных за счёт термического спекания.

Личный вклад автора. На всех этапах выполнения работы автор совместно с научным руководителем принимал личное участие в разработке стратегии планирования и в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке материалов для патентования и опубликования статей в научных изданиях. Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при непосредственном его участии.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы изложены в 3-х статьях в журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science, в 3-х статьях в журналах, входящих в «Перечень ВАК ... », в 1-й статье в журнале, индексируемом в РИНЦ, в 6-ти тезисах сборников материалов 6-ти международных и всероссийских конференций, получены 3 акта внедрения, 1 патент Российской Федерации на изобретение.

Структура и объём работы: Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы (291 библиографических наименований), 6 приложений. Работа изложена на 200 страницах машинописного текста, включает 74 рисунка, 30 таблиц.

Глава 1. Непрерывно- и дисперсно-наполненные композиционные материалы с углерод-углеродной и углерод-полимерной структурой применяемые в водородных топливных элементах

Композит (композитный материал, композиционный материал) [11] – это сплошной продукт, состоящий из двух или более материалов, отличных друг от друга по форме и/или фазовому состоянию и/или химическому составу и/или свойствам, скрепленных, как правило, физической связью и имеющих границу раздела между обязательным материалом (матрицей) и ее наполнителями, включая армирующие наполнители. Материал, в котором используется матрица, образованная из термопластичных или термореактивных полимеров, или эластомеров – называется полимерным композиционным материалом [12].

По типу структуры ПКМ можно разделить на две большие группы: непрерывно- и дисперсно-наполненные КМ [13], [14]. К первой группе КМ относятся материалы, наполнитель для которых может быть изготовлен непрерывной (бесконечной) длины, например, волокно, ровинг, нить, ткань, нетканый материал, лента, плёнка и др. Ко второй группе КМ, называемой дисперсно-наполненными, относятся материалы, наполнитель в которых имеет ограниченную длину и чаще всего является сыпучим. Причём, многообразие дисперсно-наполненных КМ больше, чем непрерывно-наполненных [15].

Очевидно, что возможны варианты применения способов получения одновременно непрерывно-наполненных и дисперсно-наполненных ПКМ, тогда КМ принято называть – с комбинированным наполнителем. Например, необходимость применения таких приёмов обусловлена тем, что путём использования непрерывного наполнителя можно достичь высоких прочностных свойств КМ, а за счёт дисперсного наполнителя – придания функциональных свойств [16]-[19].

Именно благодаря сочетанию свойств матрицы и наполнителя, а также их усилению, например, за счёт модификации [20], [21], ПКМ находят широкое применение практически во всех областях деятельности человечества:

строительство [22], [23], авто- и авиастроение [24]-[27], космонавтика [28]-[30], медицина [31], [32], нанотехнологии [33], [34], электроника [35], [36] и энергетика [37]-[40], биология и агрономия [41]-[43], товары общего и хозяйственного назначения [44], [45], а также новые направления умных материалов [46], [47].

В настоящей работе разработаны непрерывно-наполненные КМ на основе углеродных волокнистых непрерывных наполнителей (УТ, УНМ, УБ) и полимерной матрицы (фторопластовой) и комбинированного наполнителя, включающего непрерывный волокнистый наполнитель (УТ, УНМ, УБ) и дисперсный наполнитель (ТУ или УНТ), которые апробированы для использования в качестве ГДС в ПОМТЭ и показана эффективность полученных УПГДС. Дисперсно-наполненные КМ получены как дополнительный материал (МПС), наносимый на ГДС, с получением слоистого КМ, для улучшения свойств УПГДС при работе в ТЭ и представляют собой углерод-полимерный композит, в котором матрицей является также фторполимер, а наполнителем – углеродная дисперсия.

1.1 Виды топливных элементов и их применение

Принцип работы ТЭ основан на непосредственном преобразовании химической энергии топлива в электрическую. Он был открыт в 1839 г. английским ученым У. Гроувом, который исследовал процесс разложения воды на водород и кислород посредством электрического тока [48], [49]. Ученый сделал вывод о том, что водород и кислород можно объединять в молекулы воды, не используя процесс горения, и при этом с выделением тепла и электрического тока. Изобретённое У. Гроувом устройство, названное им «газовой батареей», по своей сути стало первым в мире топливным элементом. Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, преобразующее энергию химической реакции непосредственно в постоянный электрический ток [50]. В 1894 году В. Оствальд предпринял попытку получения электроэнергии с помощью топливного элемента, работающего на природном угле [51]. Последующие исследования показали, что создание элементов для прямого окисления природных видов топлива является

чрезвычайно трудоёмкой задачей. Более перспективным направлением оказалась разработка элементов, использующих в качестве топлива непосредственно газообразный водород. Работы в этой области начались ещё в XIX веке (например, водородно-кислородный элемент П. Н. Яблочкова, созданный в 1887 году) [52]. Однако первые стабильно функционирующие лабораторные образцы водородно-кислородных топливных элементов были созданы П. Спиридоновым и О. К. Давтяном лишь в начале 1940-х годов. В 1947 году О. К. Давтян опубликовал первую в мире монографию, посвящённую данной технологии [53]. Первое практическое применение топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) на основе сульфированного полистирола нашли в космических программах — на кораблях «Джемини», «Аполлон» и «Спейс Шаттл» [54]. Этот период ознаменовал начало интенсивного этапа исследований и разработок в области твердополимерных топливных элементов, а также инициировал масштабные работы по поиску материалов для полимерных электролитических мембран. В 1988 году в Советском Союзе были созданы топливные элементы для космического корабля «Буран» [55].

С практической точки зрения, ТЭ схож с обычной гальванической батареей. Отличие заключается в том, что изначально гальваническая батарея заряжена. В процессе работы «заряд» расходуется, и батарея разряжается, а ток передаётся на полезную нагрузку. В отличие от гальванической батареи, для производства электрической энергии ТЭ использует топливо (водород и кислород в случае ПОМТЭ), подаваемое от внешнего источника (генератора, баллона и т.п.). Основу ТЭ составляют два электрода (анод и катод), или даже как принято говорить, области (анодная область и катодная область), разделённые, в случае ПОМТЭ, твёрдым электролитом (мембраной). Топливо (водород) и окислитель (кислород) подаются в полости, граничащие с электродами. На поверхности раздела «электролит — электрод» в присутствии катализатора происходят реакции окисления и восстановления в анодной и катодной областях соответственно [56].

Классификация ТЭ преимущественно осуществляется по типу электролита, выполняющего функцию среды для внутреннего переноса ионов. В современной

практике принято выделять пять основных типов ТЭ [57]: твердополимерные, щелочные, фосфорнокислотные, карбонатные и твердооксидные. Альтернативным критерием классификации служит рабочая температура. Подбор топлива и окислителя для подачи в ТЭ обусловлен их электрохимической активностью, стоимостью, а также технологическими возможностями эффективной подачи реагентов и отвода продуктов реакции. Электрическая энергия в ТЭ генерируется в результате реакции окисления топлива — водорода, монооксида углерода, метана и/или других простых веществ. В качестве окислителя, как правило, выступает кислород воздуха, поступающий после механической фильтрации.

- Твердополимерные ТЭ. Электролитом служит полимерная протонообменная мембрана. В качестве топлива используется водород или метанол. Рабочая температура не превышает 100°C , поскольку, нагрев приводит к деструкции полимерной мембраны.
- Щелочные ТЭ. Электролит представляет собой концентрированный раствор гидроксида калия, закреплённый в химически стойкой и инертной асбестовой матрице. Топливом является водород. В зависимости от концентрации щёлочи данные ТЭ функционируют в температурном диапазоне от 65 до 250°C .
- Фосфорнокислотные ТЭ. В этих элементах, также использующих водородное топливо, перенос протонов от анода к катоду осуществляется в высококонцентрированном растворе фосфорной кислоты (85-100 об. %), нанесённом на пористую подложку из карбида кремния. Рабочая температура $150\text{-}220^{\circ}\text{C}$ обеспечивает высокую протонную проводимость электролита, однако для её поддержания требуется дополнительный внешний подогрев.
- Карбонатно-расплавные ТЭ. Электролит представляет собой расплав смеси карбонатов щелочных металлов, удерживаемый в керамической матрице из LiAlO_2 . При температуре $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$ данный расплав обладает высокой проводимостью для карбонат-ионов. К особенностям относится необходимость предварительного разогрева до высоких температур, что

обуславливает не мгновенный запуск (требуется время для расплавления электролита). В качестве топлива применяется синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода) либо чистый метан.

- Твердооксидные ТЭ. Электролит выполнен в виде плотной керамической мембраны из оксидов металлов, например, диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Для достижения достаточной ионной проводимости керамики необходим нагрев до 600-1000°C, что делает данный тип ТЭ наиболее инерционным при запуске (процесс может занимать от одного часа). В качестве топлива, аналогично карбонатным ТЭ, используется синтез-газ или метан.

Преимущества ПОМТЭ в качестве замены двигателя внутреннего сгорания определяются его низкой рабочей температурой (от 60 до 80 °C), высоким коэффициентом полезного действия и относительно простой конструкцией [58]. Кроме того, генерируемая мощность (размер блока ТЭ) и продолжительность действия (размеры бака для хранения водорода) не ограничены конструкцией ТЭ, что позволяет оптимизировать каждый из них для конкретного применения.

К настоящему времени известно множество примеров реализации установок на водородных ТЭ. Были разработаны и продемонстрированы автомобили на ТЭ, например, Honda Clarity, Toyota Mirai, GM ZH2 и Hyundai Tucson [59]. В частности, Toyota выпустила свой первый автомобиль с ПОМТЭ в 2017 году. В стационарных системах применение ПОМТЭ в первую очередь ориентировано на небольшие мощности (50-250 кВт для децентрализованного использования и <10 кВт для домашнего) [60]. Также, например, компании Arcola Energy и IMS ECUBES решили создать совместное предприятие по разработке решений в области водородной энергетики на ТЭ для Европы и Юга Азии [61]. Toyota Tsusho Corporation станет дистрибьютором продукции Ballard на ТЭ в Японии [62]. Ballard Power Systems и Zhongshan Broad-Ocean Motor Co., Ltd. объявили о сотрудничестве в Китае, заключающееся в развитии рынка водородной энергетики и разработку материалов для транспорта на ТЭ, в том числе для автобусов и легкового транспорт [63].

Компания Ceres Power Holdings PLC подписала новое соглашение о совместной работе с Honda R&D Co. Ltd., чтобы разработать ПОМТЭ с применением технологий компании Ceres Power [64]. Компании PowerCell Sweden и Swiss Hydrogen также начали сотрудничество в области продаж систем ТЭ на основе стеков PowerCell как для мобильных (например, автомобили) и стационарных (аварийное питание) областей применения [65]. US Hybrid и Sumitomo Corp ведут сотрудничество в целях расширения производственных мощностей по выпуску ТЭ для коммерческого производства двигателей на ПОМТЭ и интегрированных технологий в транспортные средства [66]. Hyundai представил автобусы с установками (электрохимическими генераторами), разработанными специально для ТЭ в конце 2017 года [67]. Министр финансов Южной Кореи объявил, что правительство намерено заменить около 26000 автобусов на сжатом природном газе по всей стране на автобусы Hyundai на ПОТМЭ, заменяя по 2000 ежегодно [68]. Toyota с начала 2017 года продаёт автобусы на ТЭ. Более 100 автобусов Toyota FC Buses были введены в эксплуатацию к Олимпийским и Паралимпийским играм 2020 года в Токио [69]. Грузовики компании Nikola™ Motor были представлены на базе ТЭ с нулевым уровнем выбросов под маркой Nikola One™, работающие на специально разработанном ПОМТЭ 800-V, для рынков США и Канады [70]-[72]. Швеция поставила прототип 100 кВт ПОМТЭ PowerCell S3 европейской транспортной компании для использования в грузовиках [73]. Интерес к технологии ПОТМЭ растет и в Китае. Plug Power вместе с китайской компанией Zhangjiagang Furu Special Equipment Co., производителем грузовых промышленных автомобилей, разрабатывают новые ТЭ и решения по их заправке. Два прототипа грузовиков, для коммерческих перевозок, оснащенных двигателями на ПОМТЭ с технологией ProGen от Plug Power, были произведены в 2020 году [74]. Компания Plug Power также сообщила, что один из их американских клиентов, Newark Farmers Market, разместил третий по счёту заказ на 96 установок нового поколения GenDrive® на ТЭ для собственных автомобилей. В настоящее время Newark Farmers Market располагает парком грузовиков на ПОМТЭ, состоящим из 240 установок GenDrive® [75]. Дочерняя компания Boeing Company,

получила прототипы модулей ПОМТЭ от Protonex, дочерней компании Ballard Power Systems, для использования в гибридно-электрической версии своего беспилотного летательного аппарата (БПЛА) ScanEagle [76]. ПОМТЭ также применяются в кораблестроении, так, например, корабли с нулевым выбросом под названием «ZEMSHIP». Они были выпущены 29 августа 2008 г. Корабль поступил в строй на озеро Альстер в Гамбурге [77].

В России разработки, направленные на развитие водородных технологий (получение, переработка, использование) соответствуют распоряжению Правительства РФ от 5 августа 2021 г. №2162-р, по утверждению концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации до 2035 г.

Одной из приоритетных задач ОАО «РЖД» [78] является модернизация существующего парка тепловозов для работы с использованием водородного топлива, с установками мощностью около 100 МВт.

В РФ аналогичные работы по внедрению ТЭ в небольшом объеме проводятся в ОАО «АвтоВАЗ». Однако для массового применения в автотранспорте стоимость ТЭ должна быть снижена до 50-100 долл./кВт [79].

Научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт (НАМИ) показал водородный автомобиль NAMI Hydrogen, построенный на базе Aurus. Машину представили на выставке «Иннопром. Центральная Азия» в Ташкенте. Мощность каждого электромотора в машине составляет 250 кВт (всего их три). С 2025 года планируется начать разработку водородной и электрической версий внедорожника Aurus Komendant [80].

Руководство АО «Трансмашхолдинг» заинтересовалось созданием поездов на ПОМТЭ. В начале сентября 2019 г. на Восточном экономическом форуме компании ОАО «РЖД», Росатом, Трансмашхолдинг и руководство Сахалинской области заключили соглашение о намерении объединения усилий для создания отечественного электроподвижного состава на водородных ТЭ [81]. Данной тематикой также занимается АО «ВНИИЖТ», которое разработало действующий образец железнодорожной энергетической установки на ТЭ для электропитания путевой техники [82].

В Центре компетенций НТИ МГТУ им. Баумана создали дрон для работы в условиях Арктики. Применяя водородные ТЭ можно получить большую автономность по сравнению с БПЛА с обычными аккумуляторами. Также дополнительным плюсом применения ТЭ является их работоспособность при отрицательных температурах, в которых разрядка аккумулятором происходит практически в пять раз быстрее. Станция позволяет заправить топливный баллон БПЛА водородом с давлением до 350 бар менее чем за пять минут [83].

Серьёзным препятствием на пути широкого распространения ПОМТЭ является высокая стоимость получаемой с их помощью электроэнергии (применяются катализаторы из платины и её сплавов), однако в настоящее время благодаря многочисленным исследованиям удалось снизить количество применяемой платины в катализаторе, содержание которой в ТЭ в настоящее время составляет 0,2-0,3 мг/см² [84]-[86].

Однако катализатор является не самым дорогостоящим компонентом ПОМТЭ. Около 60% стоимости ПОМТЭ составляет ГДС [87], представляющий собой КМ, обладающий либо углерод-углеродной, либо углерод-полимерной структурой. Высокая стоимость изготовления УВ, которые составляют основу ГДС обуславливает дороговизну данного компонента ТЭ. Тем не менее, обладая уникальными качествами, ПОМТЭ имеют широкие области применения [88]. Главным ограничением широкого использования ПОМТЭ в РФ является отсутствие промышленно-выпускаемых компонентов ТЭ, в том числе, ГДС.

Чтобы сделать ТЭ более конкурентоспособными на коммерческом рынке, они должны работать с более высокой энергоэффективностью и производиться с меньшими затратами [89]. Поэтому для снижения стоимости ТЭ можно уменьшать количество платины, применяемой в катализаторе. Так же увеличение производительности ТЭ может быть достигнуто за счёт улучшения массопереносных свойств различных слоёв, в частности ГДС и МПС, ПОМТЭ, чтобы элемент мог работать при более высоких плотностях тока [90], но надо учитывать тот факт, что при высокой плотности тока скорость расхода реагента становится выше.

1.2 Конструкция топливного элемента с протонообменной мембраной

ПОМТЭ имеет многоуровневую структуру, которую можно рассмотреть на примере единичного МЭБ, состоящую из анодной (подача кислорода) и катодной (подача водорода) областей, как схематично показано на рисунке 1.1, причём анодная и катодная стороны разделены ПОМ.

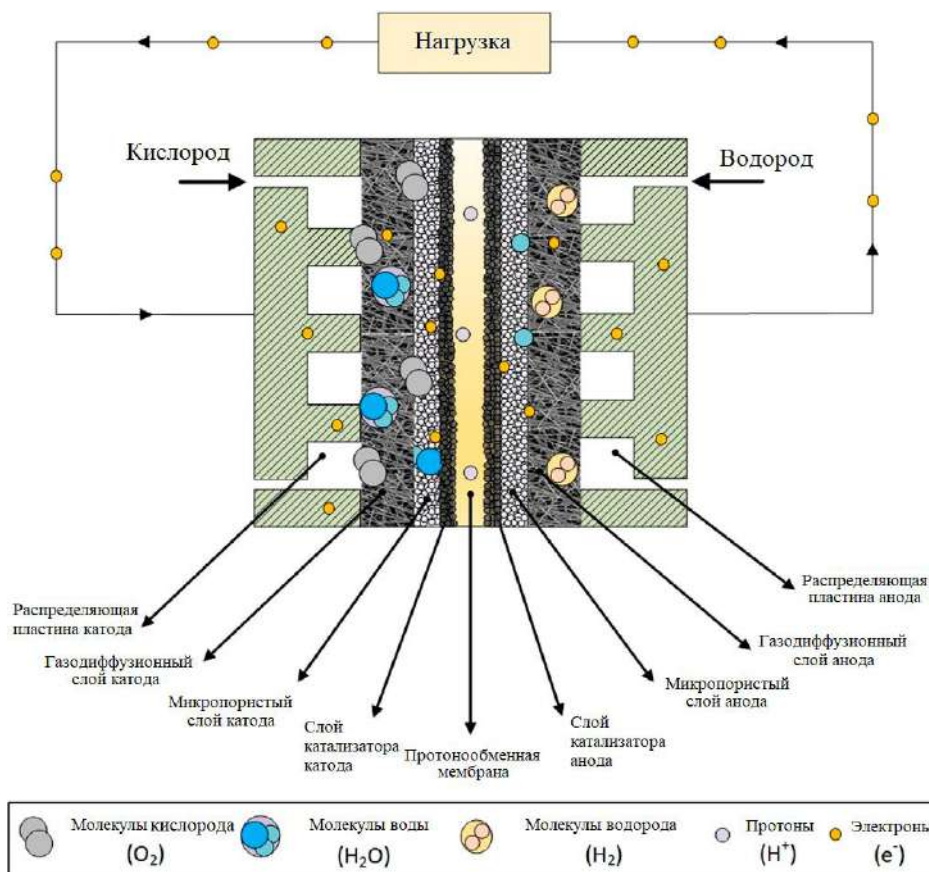


Рисунок 1.1 –Схема топливного элемента с протонообменной мембраной и принцип его работы

Мембрана главным образом отвечает за транспортировку протонов от анода к катоду. Кроме того, мембрана действует как барьер, который предотвращает попадание реагентов и побочных продуктов, а также электронов на катод. Слой катализатора состоит из электрохимически активных наночастиц (обычно платины), распределенных на более крупных частицах углерода [91], и все эти частицы окружены иономером так, чтобы слой катализатора обеспечивал

одновременно транспортировку реагентов и продуктов реакции, заряженных частиц (электронов и протонов) [92].

В результате конвекции водород и кислород переносятся через соответствующие ГДС, а затем диффундируют в КС, где происходят реакции окисления водорода (анодная часть) и восстановления кислорода (катодная часть). Генерируемые электроны последовательно проходят через электропроводящие наночастицы катализатора, через ГДС и через БП, чтобы достичь внешней цепи. Электрохимические реакции на аноде и катоде описаны в таблице 1.1 [93].

Таблица 1.1 – Реакции, протекающие на катоде и аноде

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	Реакция окисления водорода с образованием электронов, протекающая на аноде. Водород подается на анод
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + heat$	Реакция восстановления с поглощением электронов, образованных анодом. На катод подается кислород, который взаимодействует с катионом водорода и свободными электронами, в результате реакции образуются продукты реакции: вода и тепло.
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + heat$	Общая реакция взаимодействия водорода и кислорода с образованием воды и тепла.

Данный процесс схож и протекает как со стороны анода, так и стороны катода, при этом протоны последовательно проходят через иономерный слой на катализаторе (аноде), затем через протонообменную мембрану и снова через иономерный слой на катализаторе (катоде). Протоны, проходящие через мембраны, также уносят с собой молекулы воды. Этот механизм известен как «электроосмотическое сопротивление» [94]. Однако определенное количество воды на границе раздела мембрана-катодный слой катализатора может диффундировать от катода к аноду через мембраны из-за гидравлического сопротивления, разницы давлений или высокой концентрации воды между катодом

и анодом. Это явление называется «обратной диффузией» [95] и является нежелательным процессом.

Образующееся тепло является еще одним побочным продуктом, в результате электрохимической реакции в МЭБ. Тепло, выделяющееся внутри ячейки, выводится преимущественно за счёт примыкающей к ячейке охлаждающей пластине (радиатор), и в меньшей степени отводится увлажненными потоками газов-реагентов [96].

Вода имеет решающее значение для работы ТЭ, поскольку для того, чтобы мембрана стала ионопроводящей или протонообменной (могла переносить протоны от анода к катоду), мембрана должна быть гидратированной. В дополнение к образованию воды на катоде, газы-реагенты увлажняются, чтобы гарантировать гидратацию мембраны даже при работе с низкой плотностью тока.

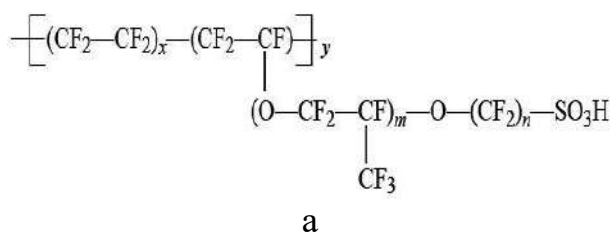
Любое образование «сухих» областей внутри МЭБ из-за неэффективного управления водным потоком приводит к заметному увеличению сопротивления мембраны, ухудшая производительность ТЭ, стабильность и долговечность [97]. Поэтому поддержание требуемой влажности в топливной ячейке имеет решающее значение. Установление баланса между гидрофобными и гидрофильными свойствами в мембрано-электродном блоке является важной задачей. Если материалы (мембрана, катализатор, газодиффузионный слой) окажутся слишком гидрофильными, произойдет ухудшение работоспособности ячейки, что приведёт к так называемому «затоплению» ячейки [98].

1.3 Протонообменная мембрана

Ключевым компонентом низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) является протонпроводящая (протонообменная) мембрана. Совместно с катализатором она формирует основную часть стоимости элемента. Функция мембраны заключается в обеспечении направленного переноса протонов от анода к катоду под действием градиента химического потенциала.

К материалам, используемым для изготовления мембран, предъявляются строгие требования. Они должны обладать низкой электронной проводимостью, высокой химической стойкостью, а также оптимальными барьерными свойствами по отношению к газам и воде [99], [100].

Наиболее распространённым материалом для низкотемпературных ТЭ служат перфторированные сульфокатионные мембраны, например, марки Nafion. Данные мембраны представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного винилового эфира, содержащего сульфогруппу (рисунок 1.2). Их структура образована перфторированными углеродными цепями с присоединёнными ионообменными группами $-\text{SO}_3\text{H}$.



б

а – формула элементарного звена [101];

б – внешний вид мембраны Nafion® #115 [102]

Рисунок 1.2 – Формула элементарного звена перфторированной сульфокатионной мембран и её внешний вид

К числу преимуществ данных мембран относятся их термическая и химическая стабильность, высокая ионная проводимость и селективность [103]. Благодаря этим свойствам, мембраны Nafion сохраняют доминирующее положение при эксплуатации как водород-воздушных, так и метанольных топливных элементов, несмотря на высокую стоимость и монопольное производство компанией DuPont [104].

К недостаткам перфторированных мембран, помимо отмеченной высокой стоимости, относится значительное снижение ионной проводимости в условиях низкой влажности внутри МЭБ. При нагреве свыше 70-90°C происходит дегидратация мембраны, что и приводит к падению проводимости. Данное ограничение исключает их применение в топливных элементах, работающих при повышенных температурах, и сокращает эксплуатационный ресурс материала.

Существенной проблемой также является деградация мембран, обусловленная воздействием кислородсодержащих радикалов. Эти радикалы образуются в результате взаимодействия пероксида водорода с катионами переходных металлов, входящих в состав катализаторов и конструкционных материалов топливного элемента [105].

1.4 Каталитический слой

В низкотемпературных ПОМТЭ в качестве катализатора, несмотря на высокую стоимость, практически повсеместно применяется платина или её сплавы, демонстрирующие максимальную эффективность в электрокаталитических реакциях. Хотя ведутся исследования по замене платины более доступными переходными металлами, деградация таких материалов в контакте с мембраной приводит к быстрому отравлению электролита и существенному сокращению общего ресурса элемента [106].

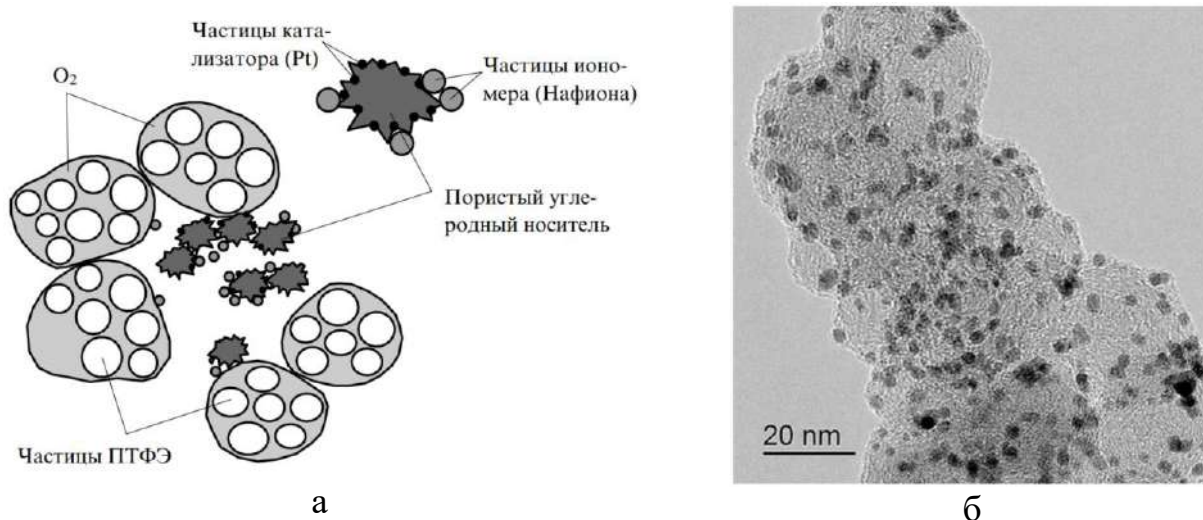
Каталитическая активность напрямую зависит от размера частиц платины. Оптимальный диаметр частиц для обеспечения высокой эффективности как анодных, так и катодных процессов составляет от 2,5 до 4 нм [107].

Наиболее распространённой стратегией для интенсификации реакций на электродах является использование сплавов платины и специальных носителей с промотирующими свойствами. Например, применение сплава Pt-Ru значительно ускоряет процессы на аноде [108]. С аналогичной целью используются и более экономичные сплавы платины с другими переходными металлами, а также

синтезируются платиносодержащие катализаторы на основе модифицированных и легированных углеродных носителей [109].

Эффективность катализатора также определяется свойствами токопроводящего носителя, который должен быть химически инертным. В низкотемпературных ТЭ в этой роли чаще всего выступают углеродные наноматериалы, такие как сажа, обладающая высокой удельной поверхностью и электропроводностью [110].

Каталитическое действие платины в ТЭ осуществляется на так называемых тройных границах раздела фаз платина-носитель-иономер (рисунок 1.3). В этой конфигурации иономер обеспечивает подвод протонов, а углеродный носитель – подвод электронов к активным центрам, где протекает электрохимическая реакция.



а – схематическое изображение структуры КС катода ПОМТЭ [111];
б – фотографии СЭМ фрагментов поверхности электрокатализатора РМ40 компании ООО «Прометей РД» [112]

Рисунок 1.3 – Схематическое изображение тройного контакта в КС и фотографии СЭМ наночастиц катализатора

Однако платина в ходе работы катализирует окисление не только водорода, но и углеродного носителя. Это приводит к постепенному выгоранию углеродной основы, преимущественно в областях тройных контактов (рисунок 1.3). Указанный процесс вызывает дезактивацию катализатора, отслоение наночастиц платины от носителя и, как следствие, снижение общей эффективности топливного элемента [113].

Для повышения стабильности углеродного носителя применяется его допирование гетероатомами. Перспективным направлением является внедрение атомов азота в углеродную матрицу. Сходство атомных радиусов азота (≈ 70 пм) и углерода (≈ 77 пм) облегчает изоморфное замещение и эффективное вхождение азота в структуру материала [114].

В традиционных ПОМТЭ в качестве носителя, как правило, используется коммерческая углеродная сажа Vulcan XC-72, на которую в процессе приготовления катализатора наносятся наночастицы платины [115].

Применение би- и триметаллических наночастиц на основе платины, закреплённых на высокодисперсном углеродном носителе, позволяет снизить содержание благородного металла в катализаторе. При этом сохраняется или даже повышается стабильность его работы в ходе длительной электрохимической реакции [116].

В ряде исследований для создания композиционных носителей использовали метод электроосаждения олова или совместного электроосаждения олова с никелем на высокодисперсную сажу Vulcan XC-72. Массовая доля олова и никеля в полученных материалах составляла от 14 до 35 масс. % по отношению к основному платиновому катализатору. Синтез конечных катализаторов, содержащих наночастицы олова и никеля, осуществляли методом жидкофазного химического восстановления платины [117].

1.5 Биполярные пластины

Изготавливаемые и разрабатываемые биполярные пластины подразделяются на два основных типа: пластины на основе углеродных композитов и металлические пластины. Каждый из типов обладает определёнными преимуществами и недостатками [118].

С точки зрения экономичности и потенциала для массового производства наиболее перспективной считается технология штамповки биполярных пластин из

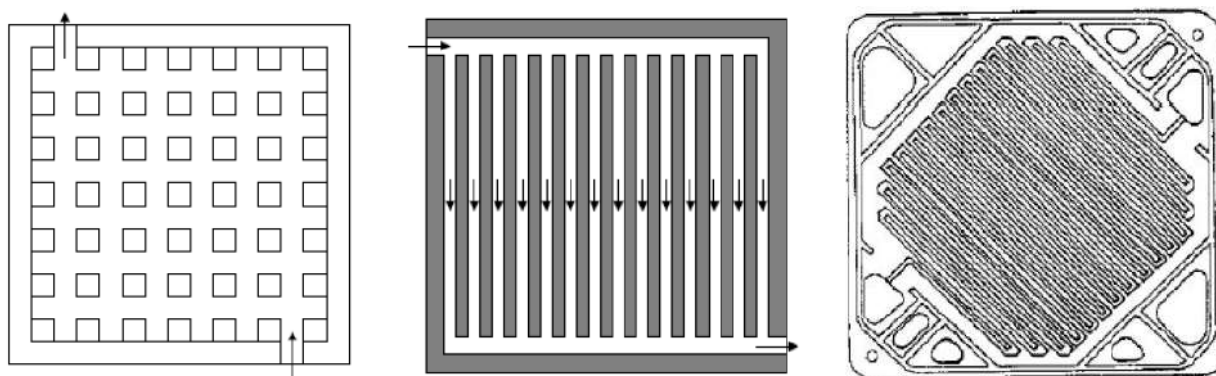
металлической фольги. Однако её внедрению препятствует проблема коррозии материала пластины в агрессивной рабочей среде топливного элемента.

Данный недостаток отсутствует у биполярных пластин на основе углеродных композитов, которые характеризуются высокой коррозионной стойкостью и химической инертностью. Именно эти свойства обуславливают их широкое применение в ПОМТЭ. Углеродные композиты устойчивы к воздействию пероксида водорода и высокоактивных кислородсодержащих радикалов, образующихся на катоде МЭБ [119].

Основной функцией БП в батарее (стеке) топливных элементов является подвод рабочих газов (водорода и кислорода) и их равномерное распределение по всей активной поверхности электродов [120]. БП обеспечивают раздельную подачу топлива (водорода) и окислителя (кислорода, в том числе содержащегося в воздухе) к каждому МЭБ, предотвращая их смешение [121].

В случае использования в качестве окислителя не чистого кислорода, а воздуха, необходимо обеспечить его непрерывный поток и перемешивание перед подачей в топливный элемент. Это требуется для поддержания постоянной и однородной концентрации кислорода на рабочей поверхности мембраны. Для реализации этих задач на рабочей поверхности биполярной пластины формируется сеть газораспределительных каналов. Их дизайн (геометрия) рассчитывается индивидуально для конструкции каждого конкретного ПОМТЭ [122] в соответствии с условиями его эксплуатации.

В [123] представлены исследования, посвящённые оптимизации геометрии газовых каналов как на анодной, так и на катодной стороне биполярной пластины, и анализу её влияния на общую эффективность топливного элемента. Некоторые варианты конфигурации таких каналов приведены на рисунке 1.4.



а – каналы точечного типа; б – каналы линейного типа; в – спиральные и змеевидные каналы

Рисунок 1.4 – Различные геометрические варианты газопроводящих каналов БП

Следующей ключевой функцией БП является обеспечение съёма электрического тока с каждого МЭБ в составе стека. Для этого БП должны формировать надёжный электрический контакт с ГДС и обладать минимальным собственным электрическим сопротивлением в поперечном направлении (сквозь толщу материала) [124]. Выполнение этих требований обуславливает необходимость использования для изготовления БП материалов с высокой объёмной электропроводностью и низким контактным сопротивлением, что делает углеродные композиты одним из наиболее эффективных решений.

Третьей, не менее важной, функцией БП является управление водным балансом (поддержание заданного уровня влажности). Пластины должны эффективно отводить продукционную воду, образующуюся на катоде в результате электрохимической реакции, и одновременно поддерживать необходимую для работы ПОМ влажность на анодной стороне. Данная задача требует сочетания гидрофобных и гидрофильных свойств материала БП, что обязательно учитывается при проектировании геометрии газораспределительных каналов [125].

Материал биполярной пластины должен обладать высокой теплопроводностью для решения нескольких задач: поддержания рабочей температуры МЭБ в диапазоне 60-80°C, характерном для ПОМТЭ; обеспечения быстрого прогрева на старте; и эффективного отвода избыточного тепла для предотвращения локального перегрева и осушения мембраны [126].

Кроме того, материал БП должен обеспечивать механическую прочность и жёсткость всей конструкции топливного элемента. Для этого необходимы: достаточная плотность для создания герметичности при циркуляции газов под давлением; сохранение механических свойств при рабочих температурах ПОМТЭ; и низкий коэффициент теплового расширения для предотвращения разрушения стека в процессе термоциклирования (запуск, нагрев, остановка, охлаждение) [127].

Коррозия биполярных пластин под действием побочных продуктов реакций в ПОМТЭ представляет серьёзную проблему, так как приводит к разрушению их поверхности. Следствием этого является резкое возрастание переходного сопротивления и увеличение омических потерь [128]. Данный недостаток в той или иной степени присущ как композитным, так и металлическим БП. В случае коррозии металлических пластин (например, содержащих железо, никель или медь), ионы металлов мигрируют в активную зону МЭБ, вызывая отравление катализатора. Этот процесс ускоряет деградацию не только протонообменной мембраны, но и каталитических слоёв [129].

1.6 Газодиффузионные слои

1.6.1 Назначение и функции газодиффузионных слоёв

Газодиффузионный слой – пористая подложка, помещенная между слоем катализатора и БП, которая обеспечивает электрический контакт, доступ реагентов в слой катализатора и удаление продуктов реакции [130]. ГДС водонепроницаемы, при этом являются пористыми материалами. Чаще всего ГДС изготавливают из углеродных материалов (ткани, нетканые материалы, бумаги, сажи, пористые фольги) и используют в ТЭ благодаря их высокой газопроницаемости, высокой хемостойкости и стабильности (инертности), высокой электропроводности и возможности контролирования пористой структуры [131]. Таким образом ГДС изготавливают как из дисперсных структур, так и из непрерывных структур, в частности, волокнистых.

В зависимости от морфологии структуры ГДС и МПС характеристики этих КМ (например, электропроводность) демонстрируют значительные различия как в плоскостном (вдоль плоскости материала), так и в сквозном направлениях (поперек плоскости материала) [132]. Из чего следует, что при математическом моделировании структуры, а также при расчёте гидро- и газодинамики нужно рассматривать структуру таких композитов как изотропную [133]-[135]. Больше всего эта изотропия заметна на удельном электрическом сопротивлении (электропроводности) вдоль и поперек плоскости материала, которая может различаться на порядок и обычно составляет единицы-десятки миллиом вдоль плоскости материала и десятки-сотни миллиом поперек плоскости материала [136], [137].

1.6.2 Применение фторполимеров в технологии газодиффузионных слоёв

1.6.2.1 Применение фторполимеров одновременно в качестве гидрофобизирующего агента и матрицы

ГДС могут быть изготовлены в виде УПКМ или УУКМ. В обоих случаях возможно применение фторполимерных материалов. Для первых (УПКМ) фторопласты могут применяться в качестве матрицы КМ и одновременно в качестве гидрофобизатора [138]. Сами по себе КМ с фторопластовой матрицей являются достаточно распространенными [139]-[142]. Для двух этих целей используют большой диапазон массового содержания ПТФЭ или другого фторполимера, а именно от 5 до 30 масс. % [143]-[150].

В общем случае, для получения КМ, при использовании в качестве основы волокнистых материалов, фторполимер чаще всего наносят окунанием в водную суспензию полностью фторированного ПТФЭ или низкоконцентрированный раствор частично фторированного фторопласта, с последующей сушкой и термообработкой [151]. Сушку всегда проводят для удаления остатков воды или растворителя, а режимы термообработки подбираются для каждого фторполимера

индивидуально. Так, например, термообработку ПТФЭ проводят при температуре 370-380 °С [152]-[155] при которой наночастицы [156], [157] полностью фторированного фторопласта спекаются между собой, без их полного расплавления. В технологии, для получения устойчивой суспензии ПТФЭ (коммерческой название Ф-4Д) применяют добавки ПАВ [158]. Например, ООО ТД «ГалоПолимер» для Ф-4Д в качестве ПАВ применяет ОП-7 [159]. Поэтому обязательной стадией, для получения равномерного гидрофобного фторопластового покрытия, является отжиг ПТФЭ от ПАВ. Обычно, температуры 300 °С достаточно для этого [160], [161]. Температуры термообработки других плавких фторопластов или их сополимеров (частично фторированных) определяют исходя из значений температуры плавления. Чаще всего, в технологии полимерных материалов и ПКМ температуру переработки, поддерживают на 10-20 °С выше температуры плавления [162].

Помимо метода окунания волокнистого материала в суспензию или раствор фторопласта используют метод распыления [163] или нанесения лака [164]. Каждый из названных методов несомненно имеет свои преимущества и недостатки, а их применение обусловлено технологическими операциями при получении КМ.

Таким образом, названные выше методы нанесения фторполимерных связующих и способы их переработки (температурные режимы термообработки) возможно применить как к КМ в целом, так и к УПКМ, которыми являются УПГДС. Также, в случае применения сыпучих наполнителей фторопласты используются как связующее с гидрофобными свойствами для создания паст (суспензий), являющихся основой ГДС [165].

1.6.2.2 Применение фторполимеров в качестве гидрофобизирующего агента

Для вторых (УУКМ) – фторполимеры используются только в качестве гидрофобизатора. Так как для эффективной работы катализатора необходим постоянный подвод реагентов (газообразные водород и кислород) и отведение продукта реакции (вода), а образующаяся вода в зоне реакции затрудняет

диффузию газов, следовательно, КС должен сочетать в себе как гидрофобные, так и гидрофильные свойства [166]. Например, некоторые исследователи совместно с применяемой Nafion смолой для протонной проводимости от КС к ПОМ дополнительно применяли гидрофобизацию ПТФЭ [167], что показало перспективность такого подхода.

Применение того или иного количества фторопласта с целью придания гидрофобности определяется производителем самостоятельно и может составлять от 1 до 50 масс. % (таблица 1.2) [168]. Чаще всего фирмы-производители ГДС ориентируются на ПТФЭ, как наиболее термо- и хемостойкий фторполимер за счёт своей химической структуры [169].

Таблица 1.2 – Содержание фторопласта в ГДС

Компания-производитель	Марка ГДС	Содержание ПТФЭ, масс. %
Avcarb Material Solutions	Avcarb® MGL370	5, 10, 20, 30, 40 и 50
	Avcarb® EP40T	5, 10, 20, 30, 40 и 50
	Avcarb® P75T	5, 10, 20, 30, 40 и 50
Toray Industries	TGP-H-030	от 1 до 50
	TGP-H-060	от 1 до 50
	TGP-H-090	от 1 до 50
	TGP-H-120	от 1 до 50
SGL Carbon	SGL SIGRACET 10BA	5
	SGL SIGRACET 10CA	10
	SGL SIGRACET 10DA	20
	SGL SIGRACET 10EA	30

Стоит отметить, что в таблице 1.2 представлены не все марки выпускаемых ГДС названных производителей, а только те, для которых в источнике указано содержание фторопласта. Практически все компании-производители ГДС имеют материалы, без обработки ПТФЭ, то есть, без гидрофобизации.

В ходе протекания электрохимической реакции в ПОМТЭ, образующимся побочным продуктом является дистиллированная вода. Как было указано ранее, если эта вода накапливается в катодной области, то при подаче газообразных реагентов, могут возникнуть значительные диффузионные затруднения, а данное

явление называется затоплением ТЭ, поэтому ГДС делают гидрофобными, чтобы избежать затопления МЭБ [170].

Хотя углеродные материалы (ткань, нетканый материал, бумага) из УВ, используемые в качестве основ для ГДС, являются сами по себе гидрофобными материалами, однако они не обладают объёмной гидрофобностью [171]. Использование фторполимеров в качестве гидрофобизирующих агентов необходимо как для придания объёмной, так и поверхностной гидрофобности ГДС. Вместе с этим, фторполимеры обладают высокой химической устойчивостью, которая превосходит хемостойкость УВ, поэтому обработку углеродных волокнистых материалов фторполимерами также проводят с целью увеличения стабильности свойств ГДС во время работы ПОТМЭ [172]. Причем и анодная, и катодная части МЭБ должны быть гидрофобизированы.

1.6.3 Технологии производства газодиффузионных слоёв

1.6.3.1 Газодиффузионные слои на основе дисперсных материалов

Существует достаточно большое количество работ, посвященных разработке ГДС на основе углеродных дисперсий.

В работе [173] авторы предлагают изготовить ГДС заливкой пористой электропроводящей сетки суспензией электропроводящего материала. ГДС совмещен с дополнительным гидрофобным слоем. В работах [174]-[177] авторы предлагают для создания ГДС использовать дисперсный токопроводящий наполнитель – сажу, например, ацетиленовую детонационную сажу, ТУ, сажу Kerjen Black. В качестве связующего предлагается суспензия фторопласта Ф-4Д [178]. ГДС получают последовательным холодным и горячим пресованием. Разработка данной технологии в Советском Союзе началась еще в 70-ые годы 20-го века [179], где уже для создания ГДС предлагалось использовать активированный уголь и гидрофобный полимер (полиэтилен).

В работе [138] предложен новый способ получения ГДС для ПОМТЭ, основанный на использовании в качестве связующих полимерных компаундов, состоящих из фторполимера и углеродных дисперсий. Показано, что полученные материалы обладают следующими характеристиками: толщина 260-280 мкм, поверхностная плотность 135-155 г/м², общая пористость 45-65 %, УЭС вдоль плоскости 90-100 мОм·см. Отличительной особенностью предложенной технологии является использование растворимого частично фторированного фторполимерного связующего (ПВДФ) или компаунда, состоящего из раствора ПВДФ в ДМФА и углеродного дисперсного наполнителя (ТУ или УНТ). Для повышения электропроводящих свойств композитов в данной работе также использовали УНТ в количестве 5 масс. %, от содержания фторопластовой матрицы КМ, количество которой в УПКМ составляло 10-15 масс. %.

Однако использование дисперсий (различные сажи, активированные угли) предполагает прессование и дополнительные структуры (сетки) для удержания электропроводящего наполнителя, что значительно усложняет процесс изготовления ГДС, но следует признать, что сажи и активированные угли достаточно дешевые относительно УВ.

Авторы [180] предлагают метод получения ГДС на основе графитовой фольги, заключающийся в лазерной гравировке поверхности фольги с последовательным нанесением на поверхность фторполимера.

1.6.3.2 Газодиффузионные слои на основе углеродных тканей и нетканых материалов

Всё больше фирм-производителей ГДС используют в своих технологиях углеродные ткани, нетканые материалы, бумаги, сетки.

В случае изготовления ГДС по технологии через получение УУКМ, их можно делать на основе и тканей, и нетканых материалов, а также бумаг и саж. УТ, используемые в качестве ГДС, ткуются чаще всего из ПАН и или ГЦ (вискозных) волокон и впоследствии карбонизируются или графитизируются с помощью

непрерывного, периодического или комбинированного процесса. Вместо того чтобы удерживать углеродную структуру вместе с помощью смолы, их тканая структура обеспечивает необходимую механическую целостность композита.

Существует большое разнообразие конструкций, которые могут быть использованы при плетении ткани. Две наиболее популярные - полотняное переплетение и сатин с восемью жгутами. При полотняном переплетении нить утка (поперек выработки) проходит над каждой нитью основы (вдоль выработки), создавая очень плотную ткань. В сатиновом переплетении с восемью ремизками нить наполнителя проходит над семью нитями основы, затем проходит под одной нитью основы и повторяется. Получается более рыхлый, драпирующийся материал, который обычно используется в конструкционных тканях. Ткани полотняного переплетения обычно используются в ГДС благодаря своей стабильности размеров. Рулоны непрерывной ткани из прекурсоров, как и другие любые волокнистые материалы для ГДС, требуют карбонизации и графитации, как правило, с конечной температурой термообработки, не менее 1500 °С.

ГДС могут различаться не только по структуре и свойствам, но и по используемому углеродному волокну для их получения, потому что характеристики углеродных волокон зависят от вида прекурсора (таблица 1.3) [181].

Таблица 1.3 – Характеристики УВ

Характеристика	УВ из ПАН	УВ из ГЦ	УВ из пеков
УЭС, мОм·см	0,7-1,7	2,5-5,4	0,22-2,00
Теплопроводность, Вт/м·К	35-120	8-70	530-1100
Прочность на разрыв, ГПа	1,5-9,0	0,3-1,2	2,0-9,0

Как видно из данных таблицы 1.3, УВ из ПАН и пеков имеют наименьшее УЭС, совместно с высокой теплопроводностью, что важно для их применения в ТЭ.

Авторы работ [182]-[185] предлагают использовать графитированные УТ или УНМ, полученные из ГЦ-волокон для изготовления ГДС.

В работе [186] разработаны технологии и параметры производства нетканых материалов из графитированных УВ на основе ГЦ-прекурсора и ГДС с углерод-углеродной структурой на их основе, обладающие следующими характеристиками: толщина 200-320 мкм, поверхностная плотность 100-250 г/м², общая пористость 70-85 %, УЭС вдоль плоскости 22-35 мОм·см. Углеродная матрица, образованная после стадий карбонизации и графитации ФФС была необходима для уплотнения материала и придания более развитой поверхности, что связано с большими энергозатратами.

Авторы работ [187], [188] предлагают для изготовления ГДС нетканый материал из штапелированных вискозных волокон и разряженной ткани плотняного переплетения из полиоксадиазольного волокна, которые подвергаются высокотемпературной обработке с получением графитированных структур.

ГДС с углерод-углеродной структурой на основе ПОД-прекурсора также были разработаны в работе [186]. В качестве углеродной волокнистой основы для такого материала был использован графитированный НМ. Данный ГДС имел следующие характеристики: толщина 100-290 мкм, поверхностная плотность 100-200 г/м², общая пористость 76-85 %, УЭС вдоль плоскости 8-11 мОм·см.

Авторы [189] предлагают использовать ткани, полученные из волокон пеков, пробитые иглами войлока для подложек газодиффузионного слоя топливного элемента и армированные композиты с высокой электропроводностью. Возможно изготовление гибридных нитей из пеков и полиакрилонитрила и тканей на основе этих гибридных нитей с последующей графитацией.

Большинство разработанных технологий ГДС основываются на использовании УУКМ для изготовления ГДС. Все они являются ресурсо- и энергозатратными, так как при их реализации обязательными стадиями получения ГДС являются карбонизация и графитация. Несмотря на то, что получаемые в результате УУКМ являются гидрофобными, для их применения в ТЭ обязательна не только поверхностная гидрофобность, но и объёмная. Поэтому для получения

ГДС на основе УУКМ обязательной является дополнительная стадия гидрофобизации, чаще всего, суспензией ПТФЭ.

В работе [186] предпринята попытка получения ГДС на основе УПКМ и показана принципиальная возможность создания на основе графитированных УВ из ГЦ-прекурсора УПГДС. В качестве связующего был использован плавкий и растворимый в ДМФА частично фторированных фторопласт марки Ф-2М (ПВДФ). Достоинством разработанных УПКМ, по сравнению с УУКМ, является отсутствие стадий карбонизации и графитации матрицы, а прессование препрега проводили при температуре 220°C. Применение фторполимера позволяет совместить стадии получения матрицы на основе растворимого связующего с непрерывным углеродным наполнителем (пропитка) и гидрофобизации. Однако применение раствора полимера в качестве связующего повышает УЭС КМ, так как в процессе прессования и плавления частично фторированного фторполимера ПВДФ происходит перераспределение матрицы и обвалакивание токопроводящих углеродных филаментов диэлектрической фторопластовой матрицей.

1.6.3.3 Газодиффузионные слои на основе углеродных бумаг

Существует несколько основных типов ГДС на основе волокнистых материалов, отличающихся между собой по сути микроструктурными характеристиками. Например, УТ, изготовленная из УВ, имеет более однородную микроструктуру в отличие от углеродного нетканого материала, имеющего микроструктуру, состоящую из хаотично расположенных углеродных филаментов. Однако ГДС из углеродной ткани демонстрируют относительно меньшую устойчивость к коррозии [190]. Основное внимание производителей ТЭ в настоящее время сосредоточено на ГДС в виде УБ, за некоторыми исключениями, поскольку УТ содержит большое количество драгоценного УВ и, следовательно, дороже [191]. Кроме того, УБ обладают более извилистой микроструктурой и, следовательно, более подходят для частично увлажненных ячеек [195].

УБ для ГДС состоят из произвольно уложенных друг на друга углеродных филаментов и обычно подвергается гидрофобной обработке с помощью гидрофобных агентов [193]. Множество производителей ГДС используют свои уникальные технологии, однако в общем виде технологический процесс получения ГДС в виде бумаг, в том числе с МПС, можно представить схемой (рисунок 1.5) [194], т.е. гидродинамический способ. Бумаги можно формовать уже из готовых резанных УВ.

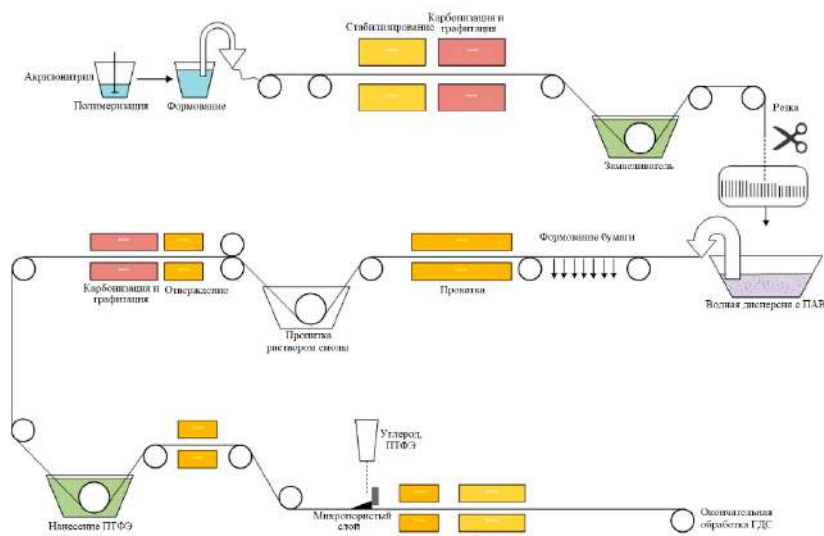


Рисунок 1.5 – Схема процесса изготовления ГДС с МПС Sigracet.

В работе [186] разработаны технологии и параметры производства бумаг по гидродинамическому способу изготовления из графитированных УВ на основе ГЦ- и ПАН-прекурсоров, включающих дополнительный углеродный нанонаполнитель (УНТ), которые имеют следующие характеристики: толщина 200-320 мкм, поверхностная плотность 40-250 г/м², общая пористость 40-85 %, УЭС вдоль плоскости 18-30 мОм·см. В данном случае углеродная матрица скрепляла резанные УВ в настиле, полученном после проведения бумагоделательных операций.

Введение УНТ в ФФС, то есть в матрицу ПКМ, которая затем проходит стадии карбонизации и графитации, позволяет увеличить выход карбонизованного остатка КМ и увеличить электропроводность конечного ГДС. Данный способ

повышения выхода углеродного остатка известен не только для матриц, но и, например, для полимерных волокон-композитов [195], а введение токопроводящих углеродных наночастиц широко применяется для получения электропроводящих полимерных материалов [196], [197].

В работе [198] получены КМ на основе УБ, сформованной гидродинамическим способом. В качестве прекурсоров использовали ГЦ-, ПАН- и ПОД-волокна. Для скрепления настилов из резанных УБ использовали реактопластичное связующее (ФФС), с последующей карбонизацией. Также показано, что введение ТУ в связующее увеличивает электропроводность таких материалов. Однако ГДС, полученные в данной работе, также имеют структуру УУКМ и технологии их изготовления связаны с высокотемпературными термообработками. Дальнейшее применение разработанного УУКМ в качестве ГДС в ПОМТЭ требует дополнительной стадии гидрофобизации.

ГДС на основе УБ хорошо зарекомендовали себя с углерод-углеродной структурой, в которой случайно и горизонтально уложенные углеродные филаменты (диаметром 7-9 мкм) связаны между собой полимерной матрицей с последующей её графитацией [199]. Такая структура формируется в процессе сложения друг на друга листов углеродного войлока, скреплённого полимером, который подвергается последовательной карбонизации и графитации в специально сконструированных печах. По завершении этих стадий волокна приобретают графитоподобные свойства, в то время как связующее на основе смолы, чаще всего ФФС, становится аморфным углеродом. После высокотемпературной термообработки ГДС пропитывается фторопластовой суспензией (гидрофобным агентом), для придания гидрофобности. Путём варьирования содержания углеродной матрицы (концентрация раствора ФФС с отвердителем, степень пропитки) и условий получения препрега (температура, продолжительность и давление прессования) можно получать ГДС в широком диапазоне свойств (различной толщины, пористость, плотность и т.д.).

Как уже было отмечено, непрерывные рулоны бумаги из УБ изготавливают методом мокрого формования по бумагоделательной технологии. В ходе этого

процесса резанное УВ диспергируют в воде со связующими веществами, способными скрепить углеродные филаменты между собой, например, поливиниловый спирт [186]. Эта дисперсия, которая может содержать до 0,01 масс. % УВ, подается в ёмкость, из которой она дозированно поступает на вращающийся пористый барабан или сито с вакуумной сушилкой для удаления воды. Ещё влажное полотно снимается с противоположной стороны барабана или сита, и полностью высушивается в проходной печи или на каландрах большого диаметра (1-2 м). По окончании сушки материал непрерывно сворачивается в рулоны. Обычная длина рулона составляет около 250 м, а ширина может достигать 2 м. Содержание связующего, за счёт которого скреплены резаные УВ, после изготовления бумаги обычно составляет 5-15 масс. %.

В таких материалах преобладают волокна, уложенные в направлении выработки, что обусловлено процессом производства, при котором волокна укладываются в волокнистый мат. Даже при интенсивном диспергировании УВ в пульпе, анизотропия УЭС между направлением выработки и поперек выработки, как показывают измерения УЭС вдоль плоскости материала, обычно составляет 1,5к1, а при отсутствии диспергирования она может составлять 4 или 5к1 [200].

Известен способ аэродинамического формирования бумаг, который активно применяется для получения распушенной целлюлозы из древесины хвойных и лиственных пород [201], [202]. Сущность данного метода заключается в получении бумажного настила, в том числе, увлажнённого, путём измельчения роспуска полотна целлюлозы аэродинамическим способом. Реализация способа осуществляется с использованием оборудования, например, как в патентах [203], [204]. Аэродинамический способ получения распушенной целлюлозы способствует снижению затрат энергии и количества воды, в сравнении с традиционной, бумагоделательной технологией с применением водной пульпы. Замена водной технологической среды, используемой в традиционном формовании, на воздушную обеспечивает полную экологическую безопасность производства благодаря отсутствию промышленных стоков, а также позволяет

уменьшить габариты оборудования, необходимого для формования полотна бумаги [205].

Аэродинамический способ формирования бумаг применяется не только для бумаг на целлюлозной основе, но и для сухого формирования настилов из синтетических волокон [206]. В данном случае не происходит роспуска полотна целлюлозы или синтетических волокон, а в аппарате для резки осуществляется диспергирование заранее коротконарезанных (обычно не более 5 мм) волокон на отдельные филаменты с последующим формированием настила под действием воздушного разряжения на металлические сетки. Таким образом, можно предположить, что этот способ подходит и для УВ, скрепление которых в бумажный лист будет осуществляться вне установки.

Процесс аэродинамического формирования в большинстве случаев является периодическим, так как создание настила происходит на неподвижную поверхность (сетку). Однако для увеличения производительности процесса, принимающее устройство может быть заменено на барабан, внутри которого создаётся воздушное разряжение для оседания волокон в настил [207]. В образованным таким образом настиле, резанные УВ расположены хаотично и образуют изотропную поверхность, причем для формирования не используются дополнительные связующие. Иногда, при определённых параметрах формирования, может наблюдаться полукруглая (по дуге) форма или направление укладки резанных волокон, обусловленные движением закрученного потока из воздушного насоса [208]. Поэтому в данном методе не реализуется анизотропия электрического сопротивления вдоль плоскости выработки (по направлению) относительно поперек плоскости (перпендикулярного направлению). Рулоны бумаги из УВ затем пропитываются раствором термореактивной смолы, которая позволяет впоследствии создать УВ нужной толщины и поверхностной плотности. Методы пропитки могут быть различными, например, путём погружения бумаги в раствор связующего, путём напыления раствора связующего на бумагу или точечная пропитка за счёт дозирования раствора через форсунки [209]. Обычно используются фенольные смолы благодаря высокому выходу углеродного остатка

и низкой стоимости. После пропитки раствором фенольной смолой в ацетоне материал нагревают на воздухе для испарения растворителя. Обычное содержание смолы (связующего) в бумажном препреге составляет от 50 до 70 масс. % по отношению к пропитанному и высушенному материалу. Пропитанная УБ формируется под давлением и связующее полностью отверждается при нагреве до 180°C. В настоящее время в промышленных масштабах используют пакетный метод прессования, заключающийся в том, что препреги укладываются в стопку с силиконизированной бумагой между каждым слоем препрега. Хотя само связующее отверждается достаточно быстро при нагреве, большие стопки (пакеты) необходимо выдерживать при заданной температуре в течение нескольких часов для прогрева слоев в центре стопки.

Если требуется изготовить ГДС большей толщины, чем один слой бумажного настила, т.е. из нескольких слоёв бумаги, то в процессе отверждения можно скрепить два и более слоя препрега между собой, отказавшись от разделительной силиконизированной бумаги. При многослойном формовании необходимо учитывать, чтобы каждый слой был ориентирован в одном направлении, так как в противном случае усадка при карбонизации композита может привести к деформации материала. После формования (прессования и выдержки при температуре) проводится постотверждение при температуре 200°C на воздухе в течение нескольких часов, чтобы обеспечить полное отверждение смолы перед карбонизацией.

Во время термообработки КМ теряет примерно 30-40 % от своей первоначальной массы и толщины, в зависимости от конечной температуры термообработки. Большая часть изменений свойств, происходящих при температуре менее 1000°C, связана с разложением фенольной смолы, поскольку УВ уже подвергались термообработке до температуры более 1300-1500°C для ПАН-прекурсора и более 1800-2000°C для ГЦ-прекурсора перед изготовлением бумаги. В диапазоне до 2200°C происходит значительное уменьшение толщины и удельного электрического сопротивления без соответствующей потери массы, что связано с образованием графитовой структуры в матрице и получения УУКМ [186].

В работе [210] была предложен способ формирования ГДС с уже нанесённым платиновым катализатором на основе углеродных нановолокнистых матов, полученных путём карбонизации и графитации электроспиннинговых НМ, сформованных из растворов ПАН с добавлением солей переходных металлов или лантаноидов. Таким образом, сначала проводят формование НМ из ПАН методом электроспиннинга (электропрядения), а затем происходит его высокотемпературная обработка в инертной среде. Потом осуществляют химическое осаждение в жидкой фазе нанокристаллической платины на поверхность углеродного материала, а за счет высокой общей (открытой) пористости такого углеродного материала, транспорт газов через нановолокнистый материал, общей толщиной не более 50-150 мкм, не встречает никаких препятствий и все электрохимические процессы протекают на платиновом катализаторе, закреплённом на УВ. Такие ГДС практически не затопляются и демонстрируют устойчивую работу МЭБ в области высоких плотностей тока вблизи пика мощности [211].

Несмотря на то, что ГДС в виде УУКМ широко распространены и промышленно выпускаются практически всеми производителями ГДС, они имеют свои недостатки. Технология получения таких ГДС сложна, ресурсо- и энергозатратна, и требует наличия высокотемпературных печей карбонизации (инертная среда и температура до 1000 °С) и графитации (инертная среда и температура до 2500 °С). Вместе с тем, как было отмечено выше, необходима дополнительная стадия гидрофобизации ГДС (нанесение раствора или суспензии фторопласта).

1.6.4 Промышленно-выпускаемые газодиффузионные слои

В настоящее время существует множество зарубежных компаний-производителей, которые выпускают ГДС для ПОМТЭ. Основные из них имеют собственное производство УВ, на основе которых и производятся ГДС. Далее

рассмотрим основные, а именно: Sigracet, ELAT, AvCarb, Freudenberg, Spectracarb, Toray.

Компания Sigracet [212] выпускает как ГДС, так и ГДС с МПС. Выпускаемая продукция имеет обозначения (марки), соответствующие:

АА – полностью графитированная подложка из УБ без гидрофобизации;

ВА – гидрофобизированная подложка с 5 масс. % ПТФЭ;

ВС – гидрофобизированная подложка с 5 масс. % ПТФЭ и с МПС.

Далее в таблицах 1.4 и 1.5 представлены характеристики ГДС без гидрофобизации (АА) и содержание ПТФЭ и МПС (ВС) соответственно.

Таблица 1.4 – Характеристики ГДС компании Sigracet марок АА

Марка	Sigracet GDL 28 АА	Sigracet GDL 29 АА	Sigracet GDL 38 АА	Sigracet GDL 39 АА
Толщина, мкм	190	190	280	280
Поверхностная плотность, г/м ²	55	40	75	50
Объёмная плотность, г/см ³	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	<4	<5	<5	<5
Общая пористость, %	82	88	82	89
Наличие гидрофобизации	Нет	Нет	Нет	Нет
Наличие МПС	Нет	Нет	Нет	Нет

Таблица 1.5 – Характеристики ГДС компании Sigracet марок ВС

Марка	Sigracet GDL 28 ВС	Sigracet GDL 29 ВС	Sigracet GDL 38 ВС	Sigracet GDL 39 ВС
Толщина, мкм	235	235	325	325
Поверхностная плотность, г/м ²	105	90	125	105
Объёмная плотность, г/см ³	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	7,5-8,5	8,5-9,5	10-11	11-12
Общая пористость, %	36-37	40-41	46-47	50-52
Наличие гидрофобизации	Да	Да	Да	Да
Наличие МПС	Да	Да	Да	Да

Из представленных данных видно (таблица 1.4 и 1.5), что ГДС с МПС имеют большую толщину и большее УЭС поперек плоскости. Общая пористость для ГДС марки ВС достаточно низкая, практически до 50 %.

Компания ELAT [213] выпускает ГДС на основе УТ, имеющие толщину порядка 450 мкм, поверхностную плотность 170 г/м² и общую пористость не менее 60 % (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Характеристики ГДС компании ELAT на основе УТ

Марка	ELAT LT1400W
Толщина, мкм	454
Поверхностная плотность, г/м ²	170
Объёмная плотность, г/см ³	0,8
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	Не указано
Общая пористость, %	63
Наличие гидрофобизации	Да
Наличие МПС	Да

Компания AvCarb [214] имеет несколько серий и вариантов исполнения ГДС (таблица 1.7): без гидрофобизации, с гидрофобизацией и с МПС. ГДС без гидрофобизации и МПС имеют обозначения P50 и P75, и обладают меньшим УЭС поперек плоскости, чем ГДС имеющие гидрофобизацию и МПС. Толщина ГДС составляет 170 и 245 мкм соответственно.

Таблица 1.7 – Характеристики некоторых ГДС компании AvCarb без МПС (P50 и P75) и с МПС (GDS1120 P50)

Марка	AvCarb P50	AvCarb P75	AvCarb GDS1120 P50
Толщина, мкм	170	245	184
Поверхностная плотность, г/м ²	50	75	79
Объёмная плотность, г/см ³	0,31	0,29	0,40
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	6,7	7,8	<14,5
Общая пористость, %	Не указано	Не указано	Не указано
Наличие гидрофобизации	Нет	Нет	Да
Наличие МПС	Нет	Нет	Да

Материалы, на основе марок P50 и P75, имеющие МПС, обозначаются дополнительным условным обозначением GDS (таблица 1.8). УЭС поперек

плоскости таких ГДС в два раза больше, чем для P50 и P75. Толщина может достигать 330 мкм.

Таблица 1.8 – Характеристики некоторых ГДС компании AvCarb с МПС

Марка	AvCarb GDS2240 P75	AvCarb GDS22100 P75
Толщина, мкм	275	330
Поверхностная плотность, г/м ²	110	185
Объёмная плотность, г/см ³	0,40	0,53
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	<14	<17
Общая пористость, %	Не указано	Не указано
Наличие гидрофобизации	Да	Да
Наличие МПС	Да	Да

Все материалы **компании Freudenberg** [215] (таблица 1.9) имеют МПС, однако некоторые ГДС могут не содержать гидрофобизацию. Толщина может быть от 145 до 235 мкм для всех марок.

Таблица 1.9 – Характеристики некоторых ГДС-Freudenberg

Марка	Freudenberg H23C2	Freudenberg H23C14	Freudenberg H23C5	Freudenberg H23C3
Толщина, мкм	220	215	220	235
Поверхностная плотность, г/м ²	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
Объёмная плотность, г/см ³	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	9,0	6,5	6,5	9,0
Общая пористость, %	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
Наличие гидрофобизации	Нет	Да	Нет	Да
Наличие МПС	Да	Да	Да	Да

Компания Spectracarb [216] выпускают без гидрофобизации и без микропористого слоя, а основа представляет собой бумагу (таблица 1.10). Толщина может быть от 127 до 254 при поверхностной плотности 88 г/м² и толщина 381 мкм с поверхностной плотностью 175 г/м². Причем УЭС поперек плоскости для более тонкого материала, составляет 18 мОм/см², а для более толстого 15 мОм/см².

Таблица 1.10 – Характеристики ГДС компании Spectracarb

Марка	Spectracarb 2050A - 0550	Spectracarb 2050A - 0850	Spectracarb 2050A - 1050	Spectracarb 2050A - 1535	Spectracarb 2050A - 1550
Толщина, мкм	127	203	254	381	381
Поверхностная плотность, г/м ²	88	88	88	175	175
Объёмная плотность, г/см ³	0,50	0,50	0,50	0,35	0,50
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	18	18	18	15	15
Общая пористость, %	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано	78
Наличие гидрофобизации	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Наличие МПС	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет

В собственно спецификации **Toray** [217] не указывает на наличие и количество гидрофобизации на своих ГДС, однако в сводной таблице дистрибьютера указано отсутствие обработки ПТФЭ (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Характеристики ГДС-Toray

Марка	TGP-H-030	TGP-H-060	TGP-H-090	TGP-H-120
Толщина, мкм	110	190	280	370
Поверхностная плотность, г/м ²	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
Объёмная плотность, г/см ³	0,40	0,44	0,44	0,45
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	Не указано	Не указано	Не указано	Не указано
Общая пористость, %	80	78	78	78
Наличие гидрофобизации	Нет	Нет	Нет	Нет
Наличие МПС	Нет	Нет	Нет	Нет

Вместе с этим, на сайте того же дистрибьютера сказано о наличии 5 масс % гидрофобизирующего ПТФЭ покрытия на каждой марке ГДС-Toray, начиная от TGP-H-030, заканчивая TGP-H-120. Данные марки ГДС значительно отличаются толщиной, которая составляет 110, 190, 280 и 370 мкм для марок TGP-H-030, TGP-H-060, TGP-H-090 и TGP-H-120 соответственно.

Проводя анализ представленных характеристик ГДС (таблицы 1.4-1.11) компаний Sigracet, ELAT, AvCarb, Freudenberg, Spectracarb, Toray можно сделать следующие выводы:

- за рубежом налажен промышленный выпуск всех типов ГДС, в том числе с МПС, на основе УТ, УНМ и УБ;
- большинство зарубежных коммерческих ГДС имеют гидрофобизацию из ПТФЭ в различных количествах;
- ГДС, гидрофобизированные ГДС и ГДС с МПС имеют следующий диапазон основных характеристик:
 - толщина 150-300 мкм;
 - поверхностная плотность 100-180 г/м²;
 - объемная плотность 0,4-0,6 г/см³;
 - общая пористость 50-80 %;
 - УЭС поперек плоскости материала не более 25 мОм/см²;
- наибольшее распространение, среди зарубежных коммерчески выпускаемых представленных материалов, получили гидрофобизированные ГДС с МПС

1.7 Микропористый слой

Для современного ГДС с МПС, который используется как анод и катод, и состоит из пористой углеродной подложки (ГДС) с нанесенным гидрофобным слоем на основе смеси углеродных наночастиц и фторопласта, называемым МПС [218]. Основными функциями МПС являются улучшение переноса воды в ТЭ (поддержание заданной влажности), снижение теплового и электрического контактного сопротивления между ГДС и катализатором, равномерное распределение реагирующих газов по КС и обеспечение структурной поддержки полимерной электролитической мембраны [219].

Физические характеристики, определяющие ГДС, такие как, общая пористость, распределение пор по размерам, толщина, сжимаемость, воздухо- и газопроницаемость зависят от механического сжатия слоёв в МЭБ и могут

существенно изменятся [220]. Поэтому для достижения пористо-градиентной структуры, между потоком реагентов и КС используют МПС, состоящие из электропроводящей, высокодисперсной сажи и фторопластовых частиц.

Условно МПС можно описать как смесь ТУ и гидрофобного агента, чаще всего, ПТФЭ. МПС производятся как отдельный элемент, а ГДС (углеродные подложки) как могут содержать или не содержать МПС. Однако в патенте [221] продемонстрирована принципиальная возможность совместного использования ПТФЭ и ПВДФ для изготовления МПС. По настоящее время такой подход не нашёл коммерческого применения среди наиболее крупных промышленных производителей ГДС.

Традиционная схема получения МПС включает в себя три этапа [222]:

- частицы углерода или графита механически смешивают с гидрофобным агентом, диспергированным в воде или органической добавке (растворителе);
- нанесение МПС, которое осуществляется разными методами: при помощи кисти, лезвия, распылением или окунанием. Также некоторые исследователи изготавливали МПС в виде самонесущей подложки, а затем прессовался на ГДС [223]. Однако такая технология изготовления не совсем обычна в области ТЭ.
- после нанесения МПС на ГДС слоистый композит подвергают термообработке, обычно при температуре около 240 °С в течение 30-40 минут для удаления остатков дисперсионной среды гидрофобного агента. Полностью высушенный МПС термообработывают при более высоких температурах (обычно 350 °С) в течение 30-60 минут, что обеспечить спекание частиц, например, ПТФЭ, и равномерное распределение гидрофобизирующего агента по поверхности, так как от этого зависят многие характеристики [224].

В зависимости от специфики производственных процессов окончательная толщина МПС на ГДС может варьироваться в большом диапазоне, обычно от 10 до 100 мкм [225].

При работе в высоких плотностях тока (от 2 А/см²) контролирование саморазогревания и образования воды в ПОМТЭ становится сложной задачей, потому что тепловой поток, например, может достигать 100 Вт/м², что практически

равняется тепловому потоку при вскипании воды. Так, в исследовании [226] было показано, что нанесение МПС, состоящего из углеродного или графитового порошка и полимерного гидрофобного связующего (обычно ПТФЭ), на поверхность ГДС при контакте с КС улучшает производительность ТЭ (удельную мощность) при высоких плотностях тока. МПС имеет размер пор, который значительно меньше, чем у ГДС, но больший чем у катализатора (размер наночастиц платины, закреплённых на поверхности углеродного носителя). МПС также уменьшает контактное электрическое сопротивление и уменьшает накопление воды в катодной области ПОМТЭ [227].

Сейчас МПС является стандартным компонентом ГДС и присутствует либо в виде покрытия, которое находится непосредственно на ГДС, либо в виде отдельного МПС (изготовленного в виде листа). В обоих случаях МПС состоит из наночастиц ТУ с типичным диаметром частиц около 100 нм и ПТФЭ, используемого в виде суспензии с последующей термообработкой. Автономный (отдельно изготовленный) МПС представляет собой дисперсно-наполненный КМ в виде тонкого листа совмещённых углеродных наночастиц и ПТФЭ в качестве связующего, позволяющего ему существовать независимо от ГДС.

Популярнее остается метод, когда МПС наносится в виде пасты непосредственно на ГДС и данная технологическая операция встроена в весь процесс. Паста МПС наносится на одну из сторон ГДС, которая затем контактирует с КС, путём прессования и спекания при температуре около 370 °С. Также возможно нанесение МПС путём распыления пасты на ГДС под давлением, а дальнейшие стадии прессования и термообработки остаются неизменными. Толщина МПС меньше толщины ГДС, обычно: от 50 до 100 мкм для МПС и от 200 до 300 мкм для ГДС. МПС имеет высокое содержание ПТФЭ, начинающееся от 30 масс. % [228]. Так как ПТФЭ является прекрасным диэлектриком, а изделия из него широко применяется в качестве электроизоляции, то для создания эффективных МПС необходимо изучение составов паст (углеродный токопроводящий наполнитель+ПТФЭ) и исследование их свойств.

Постановка цели и задач диссертационной работы

Из проведенного анализа мировой научно-технической информации следует, что в настоящее время существует спрос на водородные технологии и ТЭ, в том числе ПОМТЭ, активно ведутся разработки и усовершенствование существующих технологий ТЭ. Активно улучшаются имеющиеся и разрабатываются новые КМ – компоненты для ПОМТЭ. ГДС и МПС, как одни из компонентов ТЭ представляют собой УПКМ. Для ГДС и МПС сформулированы требования к характеристикам на основе анализа свойств, промышленно-выпускаемых ГДС и ГДС с МПС.

ГДС являются чаще всего непрерывно-наполненными КМ, которые изготавливают с углерод-углеродной или углерод-полимерной структурой. Получение ГДС как УУКМ сопряжено с проведением высокотемпературных термообработок (карбонизации и графитации) для получения углеродной матрицы из полимерного, реактопластичного связующего. Для эффективной работы ГДС-УУКМ в ТЭ необходима стадия гидрофобизации для придания объёмной гидрофобности материалу. При получении УПГДС стадии высокотемпературной обработки отсутствуют, а стадии совмещения непрерывного наполнителя со связующим и гидрофобизации могут быть объединены, что позволяет сократить количество этапов получения конечного КМ. Кроме того непрерывные наполнители имеют различную структуру (ткань, нетканый материал, бумага). Каждая из этих структур оказывает существенное влияние на свойства получаемых ГДС. Также отмечено, что для снижения УЭС ГДС возможно дополнительное применение дисперсного наполнителя, который вводится в полимерное связующее. Таким образом совместное использование непрерывного (УВ) и дисперсного (углеродная дисперсия) наполнителей определяет их сочетание как комбинированный наполнитель.

МПС представляют собой дисперсно-наполненные КМ и чаще всего их изготавливают из дисперсного, углеродного, токопроводящего наполнителя и полимерной, фторопластовой матрицы. Нанесение МПС осуществляют на ГДС различными методами из предварительно подготовленной пасты.

На основании вышесказанного была сформулирована цель настоящей диссертационной работы: разработка и исследование свойств непрерывно- и дисперсно-наполненных композитов с фторполимерными матрицами для создания газодиффузионных слоёв водородных топливных элементов в том числе с микропористым слоем.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование свойств различных углеродных непрерывных и дисперсных наполнителей, используемых для получения углерод-полимерных композитов;*
- разработка способа получения углерод-полимерных композитов на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей – газодиффузионных слоёв с фторполимерными матрицами;*
- получение и исследование свойств углерод-полимерных композитов на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей в виде ткани, нетканого материала и бумаги с фторполимерными матрицами;*
- разработка состава, изучение свойств и способа нанесения микропористого слоя на углерод-полимерные композиты различной структуры с фторполимерной матрицей;*
- проведение испытаний углерод-полимерных композитов на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей – газодиффузионных слоёв, в том числе с микропористым слоем, в единичном топливном элементе с протонообменной мембраной.*

Глава 2. Характеристика объектов и методов исследования

2.1 Материалы и реактивы

2.1.1 Углеродные ткани и нетканые материалы (наполнители)

УТ-ГЦ, изготовленная на основе технической нити с содержанием углерода 99,0-99,5% по специальной технологии в ОАО «СветлогорскХимволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь), имеет полотняное переплетение и выпускается под маркой ЛТ-2 [229].

УНМ, получаемый по иглопробивной технологии в ОАО «СветлогорскХимволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь) на основе ГЦ-прекурсора и выпускаемый под маркой «Карбопон-В-22» [230].

УТ-ПОД, волокна которой состоят из 3К филаментов, изготовленная на основе ткани марки ТТА-4С из ПОД-прекурсора в ОАО «СветлогорскХимволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь) [231].

2.1.2 Углеродные волокна (наполнители)

Углеродное волокно марки UMT45-12K-EP, имеющее 12К филаментов, получаемое из ПАН-прекурсора (ПАН-1) в ООО «Алабуга-волокно» (Госкорпорация «Росатом», UMATEX Group) (г. Елабуга, Россия) [232].

Углеродное волокно марки ZOLTEK PX35 (Toray Group), имеющее 50К филаментов, получаемое из ПАН-прекурсора (ПАН-2) с конечной температурой термообработки 1800°C [233]. Углеродные волокна ПАН-1 и ПАН-2 изготовлены в виде плоского ровинга шириной 10 и 20 мм соответственно. Данные ровинги имеют аппретирующую добавку, которая служит для повышения адгезии УВ к полимерной матрице. Предварительные эксперименты показали, что наличие или отсутствие аппрета не оказывает влияния на УЭС волокон.

2.1.3 Газодиффузионные слои (аналоги)

ГДС на основе УУКМ в виде углеродной бумаги марки TGP-H-090 (ГДС-Toray) (Toray Group) [234], обладающий следующими характеристиками (таблица 2.1). Данный аналог выбран как материал, зарекомендовавший себя надёжным и стабильным по признанию производителей ТЭ в РФ и мире.

Таблица 2.1 – Основные характеристики ГДС-Toray [234]

Наименование показателя	Значения
Толщина, мкм	280
Поверхностная плотность, г/м ²	110
Объёмная плотность, г/см ³	0,44
Общая пористость, %	78
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	80
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	5,6

ГДС на основе УУКМ в виде углеродной бумаги, ранее разработанный на кафедре НВКМ им. А.И. Меоса СПбГУПТД (ГДС-УУКМ) [186]. Выполнен на основе УНМ из ГЦ-прекурсора путём пропитки фенолформальдегидным связующим, с последующим прессованием, отверждением и высокотемпературными термообработками (карбонизация и графитация) и обладающий следующими характеристиками (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Основные характеристики ГДС-УУКМ [186]

Наименование показателя	Значения
Толщина, мкм	200-320
Поверхностная плотность, г/м ²	40-250
Общая пористость, %	40-85
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	22-35
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	-

ГДС в виде углеродной бумаги с МПС на одной стороне фирмы Freudenberg марки H23C3 (ГДС-Freudenberg), обладающий следующими характеристиками (таблица 2.3). Аналог ГДС-Freudenberg выбран как ГДС, который содержит МПС.

Большинство современных ТЭ, в том числе, которые собираются в РФ, используют данные промышленно-выпускаемые ГДС.

Таблица 2.3 – Основные характеристики ГДС- Freudenberg [235]

Наименование показателя	Значения
Толщина, мкм	290
Поверхностная плотность, г/м ²	150
УЭС вдоль плоскости, МОм·см	60
УЭС поперек плоскости, МОм/см ²	9

2.1.4 Углеродные дисперсные материалы

УНТ марки TUBALL производства компании OCSiAl (г. Новосибирск, Россия) [236] – представляют собой одностенные углеродные нанотрубки, изготовленные методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition).

ТУ марки П268-Э, производимый в Институте проблем переработки углеводородов РАН (г. Омск, Россия) в соответствии с ГОСТ 7885-86 [237].

2.1.5 Фторполимеры

В качестве гидрофобизирующих агентов и одновременно связующих при получении композитов были использованы различные марки частично и полностью фторированные фторполимеров и их сополимеры. Марки фторопластов, их свойства и принятые условные обозначения представлены в таблице 2.4, а схемы элементарных звеньев представлены на рисунке 2.1

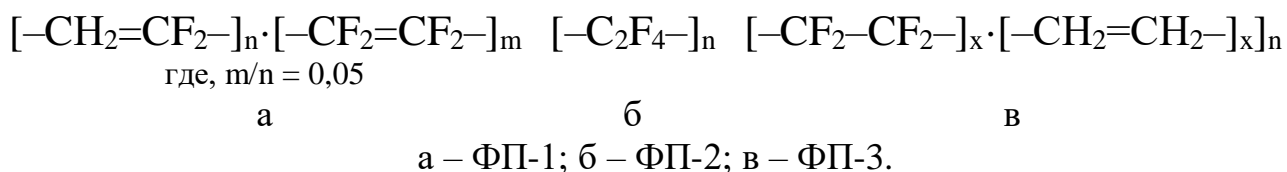


Рисунок 2.1 – Схемы элементарных звеньев используемых в работе фторполимеров

Таблица 2.4 – Характеристики используемых фторопластов

Марки фторопластов	Условные обозначения	Внешний вид	Растворитель	Особенные свойства	Нормативный документ
Ф-2М	ФП-1	Гранулы	ДМФА	Легкость переработки из расплава, высокая прочность, твердость, упругость. Растворим в апротонных растворителях.	[238]
Ф-4Д	ФП-2	Водная суспензия с концентрацией полимера 59,3 масс. %	Вода	Сильный диэлектрик. Отличная хемостойкость. Рабочая температура до 320 °С.	[239]
Ф-42В	ФП-3	Порошок	Ацетон	Повышенная стойкость к ультрафиолетовому облучению и стойкость к концентрированным щелочам, кислотам и окислителям. Растворим в апротонных растворителях.	[240]

Основные свойства фторопластовых материалов, по данным производителя (Первый фторопластовый завод (ООО «ПФЗ»), г. Кирово-Чепецк, Россия [241]) влияющие на характеристики получаемых УПКМ представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные свойства используемых фторопластов

Свойства	ФП-1	ФП-2	ФП-3
Плотность, г/см ³	1,78	1,85	1,90-2,00
Температура плавления, °С	148-150	314-316	150-160
Температура разложения, °С	350	470	360
Кислородный индекс, %	95-97	96	75
Удельное объемное электрическое сопротивление, не менее, Ом·м	$5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^9$
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	9-10	7-8	9,0-11,3

Для приготовления растворов фторполимеров или разбавления исходной суспензии фторполимера использовали следующие реактивы:

- дистиллированная вода в соответствии с ГОСТ 6709-72 [242];

- ДМФА в соответствии с ГОСТ 20289-74 [243];
- ацетон в соответствии с ГОСТ 2768-84 [244].

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение толщины материалов

Толщину (мкм) углеродных волокнистых материалов и композитов на их основе определяли в соответствии с ГОСТ 12023-2003 [245]. Для этого использовали цифровой микрометр МКЦ-25-0,001 или индикаторный электронный цифровой толщиномер ИЦ 0-50 0,01 ЧИЗ.

2.2.2. Определение поверхностной и объёмной плотности материалов

Поверхностную плотность ($p_{\text{пов}}$, г/м²) углеродных волокнистых материалов и композитов на их основе определяли в соответствии с ГОСТ 3811-72 [246] по соотношению (2.1):

$$P_{\text{пов}} = \frac{m}{l \cdot b}, \quad (2.1)$$

где: m – масса образца, г;

l – длина образца, м;

b – ширина образца, м.

Объёмную плотность ($p_{\text{об}}$, г/см³) углеродных волокнистых материалов и композитов на их основе определяли в соответствии с ГОСТ 15902.2-2003 [247] по соотношению (2.2):

$$P_{\text{об}} = \frac{m}{l \cdot b \cdot h}, \quad (2.2)$$

где: m – масса образца, г;

l – длина образца, см;

b – ширина образца, см;

h – толщина образца, см.

2.2.3 Определение истинной плотности и общей пористости материалов

Истинную плотность и общую пористость углеродных волокнистых материалов и композитов на их основе определяли по методу гидростатического взвешивания в гептане, в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [248]. Истинную плотность ($\rho_{\text{ист}}$, г/см³) вычисляли по соотношению (2.3):

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m_{\text{ж}} - m_{\text{пр}}}{V}, \quad (2.3)$$

где: $m_{\text{ж}}$ – масса образца в жидкости, г;

$m_{\text{пр}}$ – масса проволоки-подвески в жидкости, г;

V – объём образца, см³.

Зная объёмную плотность, рассчитанную по соотношению (2.2), и истинную плотность, рассчитанную по соотношению (2.3), можно рассчитать общую пористость ($P_{\text{общ}}$, %) по соотношению (2.4):

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{об}}}{\rho_{\text{ист}}} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где: $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность материала, г/см³;

$\rho_{\text{об}}$ – объёмная плотность материала, г/см³.

2.2.4 Определение удельного электрического сопротивления материалов

Электропроводность материала характеризовали через УЭС, как величину обратную электропроводности. УЭС вдоль плоскости (ρ_v , мОм·см) для непрерывных углеродных волокнистых материалов (УТ, УНМ, УБ, волокна и ровинги) определяли по ГОСТ 20214-74 [249] и рассчитывали по соотношению (2.5):

$$\rho_v = \frac{U \cdot b \cdot h}{I \cdot L}, \quad (2.5)$$

где: U – напряжение, В;

I – сила тока, А;

b – ширина образца, см;

h – толщина образца, см;

L – расстояние между электродами напряжения, см.

Для измерения УЭС поперек плоскости (ρ_{Π} , мОм/см²) материал располагали между двумя электродами и электрическое сопротивление измеряли непосредственно при помощи цифрового миллиомметра.

Для расчёта УЭС поперек плоскости использовали соотношение (2.6):

$$\rho_{\Pi} = \frac{R}{\pi r^2}, \quad (2.6)$$

где: R – сопротивление на цифровом миллиомметре, мОм;

r – радиус электродов (дисков), см.

УЭС дисперсных углеродных материалов измеряли с помощью четырёхзондового метода в пресс-форме по ГОСТ 4668-75 [250], а УЭС (ρ_v , мОм·см) рассчитывали по соотношению (2.7):

$$p_v = \frac{\pi \cdot h \cdot U}{\ln 2 \cdot I}, \quad (2.7)$$

где: h – высота измерительной камеры, см;

U – напряжение, В;

I – сила тока, А.

2.2.5 Определение гидрофобности материалов

Гидрофобность углеродных волокнистых материалов и композитов на их основе характеризовали путём измерения краевого угла смачивания на приборе гониометр СГ-1 [251] и методике, изложенной в работе [252].

Водоупорность материалов (мм. вод. ст.) определяли в соответствии с ГОСТ 3816-81 [253] при помощи кошель-пенетromетра.

2.2.6 Определение объёма сорбционного пространства материалов

Предельный объём сорбционного пространства дисперсных наполнителей и композитов на их основе определяли по изменению массы образца, выдержанного при 25°C в эксикаторе, заполненном насыщенными парами толуола [254]. Предельный объём сорбционного пространства (V_o , см³/г) рассчитывали по соотношению (2.8):

$$V_o = \frac{m_2 - m_1}{d \cdot (m_1 - m_0)}, \quad (2.8)$$

где: m_0 – массу пустого бюкса, г;

m_1 – масса бюкса с элементарной пробой до сорбции, г;

m_2 – масса бюкса с элементарной пробой после сорбции, г;

d – плотность толуола 0,866 г/см³ при температуре 25°C.

2.2.7 Характеристика пористой структуры материалов

Параметры пористой структуры разработанных микропористых слоёв исследовали методом криосорбции азота и расчёт удельной поверхности проводили по методу Брунауэра – Эметта – Теллера [255], [256].

2.2.8 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности исходных материалов и композиционных материалов на их основе оценивали с помощью электронного микроскопа JSM 6390 фирмы JEOL (Япония). Для этого один или несколько образцов закрепляли на специальный столик с нанесенным клеящим слоем, далее методом вакуумного напыления на подготовленные образцы наносили слой золота [257].

2.2.9 Хемостойкость материалов

Устойчивость к агрессивной среде УПГДС оценивали путём измерения характеристик (масса, толщина, УЭС) до выдерживания образцов в растворе с рН 3,5 и после выдерживания через определенные промежутки времени (1, 8 и 24 часа), а также при температуре 80°C. Такие условия имитировали среду в ТЭ при протекании электрохимической реакции: на аноде – окисление водорода, на катоде – восстановление кислорода [258].

2.2.10 Вязкость растворов фторполимеров

Вязкость растворов фторопластов ФП-1 и ФП-3 в ДМФА и ацетоне соответственно измеряли методом определения условной вязкости (времени непрерывного истечения) в соответствии с ГОСТ 8420-2022 [259] на вискозиметре ВЗ-4.

2.2.11 Насыпная плотность дисперсий

Насыпную плотность (г/см^3) углеродных дисперсных наполнителей измеряли стандартным методом путём взвешивания определенного объёма наполнителя с последующим расчётом насыпной плотности в соответствии с ГОСТ 25699.14-93 [260].

2.2.12 Определение вольт-амперных характеристик

Исследования ГДС и ГДС с МПС в МЭБ водородного ТЭ проводили путем замены катодной и анодной части, а именно ГДС с нанесенным КС к ПОМ. Каталитические чернила, состоящие из ТУ, допированного платиновыми наночастицами, смешивали с ионообменной смолой Nafion и диспергировали с добавлением изопропанола (для снижения вязкости) при помощи ультразвукового погружного диспергатора в течение 2 часов. Полученную суспензию, состоящую из углеродных и платиновых наночастиц, распределённых в растворе ионообменной смолы, наносили кисточкой на поверхность ГДС или на поверхность МПС в случае испытаний ГДС с МПС, расположенных на обогреваемой поверхности пресса для быстрого испарения изопропанола. После этого проводили горячее прессование ГДС или ГДС с МПС с ПОМ. Таким образом получали готовый МЭБ, который затем помещали в измерительную ячейку между БП, соединенными с токосъемниками (электродами). Подача газов-реагентов (водорода и кислорода), температура и влажность в ячейке контролировалась с помощью настроек в программном обеспечении [261].

Глава 3. Разработка непрерывно-наполненных углерод-полимерных композитов с фторполимерными матрицами – газодиффузионных слоёв для водородных топливных элементов

3.1 Исследование углеродных волокнистых материалов – наполнителей для композиционных материалов

Как было показано в первой главе, ГДС могут быть изготовлены на основе УТ, УНМ и в виде УБ из резанных УВ, поэтому в первую очередь были исследованы некоторые структурные и электрофизические характеристики исходных углеродных материалов, взятых для изучения. Результаты исследований представлены в таблицах 3.1-3.3.

Таблица 3.1 – Основные характеристики УТ-ГЦ

Наименование показателя	Значения
Толщина, мкм	125±5
Поверхностная плотность, г/м ²	90±2
Объёмная плотность, г/см ³	0,70±0,05
Общая пористость, %	40±1
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	35±1
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	5,0±0,2

Таблица 3.2 – Основные характеристики УНМ

Наименование показателя	Значения
Толщина, мкм	300±10
Поверхностная плотность, г/м ²	120±2
Объёмная плотность, г/см ³	0,130±0,05
Общая пористость, %	90±1
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	150±5
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	20±1

Таблица 3.3 – Основные характеристики УТ-ПОД

Наименование показателя	Значения
Толщина, мкм	330±5
Поверхностная плотность, г/м ²	200±5
Объёмная плотность, г/см ³	0,60±0,05
Общая пористость, %	50±1
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	10±2
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	5,0±0,2

Как видно из данных таблиц 3.1-3.3, исходные УТ имеют отличные друг от друга значения УЭС вдоль плоскости, так как изготовлены из разных прекурсоров: УТ-ГЦ из ГЦ-прекурсора, а УТ-ПОД из ПОД-прекурсора, что позволяет исследовать влияние прекурсора на характеристики получаемых УПГДС. Кроме того, и другие основные характеристики УТ также различаются и их влияние на эксплуатационные свойства УПГДС будет рассмотрено далее.

УНМ, который был использован для изготовления УПГДС (таблица 3.2), выбран с целью изучения влияния структуры углеродного материала (тканая и нетканая макроструктура) на свойства УПГДС, и, как будет показано далее, это влияние существенно.

УТ-ПОД использовали только для изготовления УПГДС в виде бумаг (раздел 3.4), так как в ходе предварительных экспериментов было установлено, что УПГДС, полученные по предлагаемой технологии, на основе УТ-ПОД обладают низкой поверхностной плотностью, что делает их гибкими и неформостабильными.

3.1.1 Исследование удельного электрического сопротивления углеродных материалов

Метод определения УЭС вдоль плоскости (раздел 2.2.4) применим не только для тканей и нетканых материалов, но с его помощью можно измерять УЭС волокон, нитей и плоских ровингов. По результатам измерений, УЭС вдоль плоскости ровингов ПАН-1 и ПАН-2 составило $2,0 \pm 0,2$ и $1,5 \pm 0,2$ мОм·см соответственно.

Так как в работе для получения ГДС предполагается наряду с УТ и УНМ применять и УБ, для изготовления которых используют резанные УБ, поэтому целесообразно было определить УЭС исходных резанных УБ (длина резки, как правило 5 мм). Определение УЭС проводили в ячейке по четырёхзондовому методу в соответствии с ГОСТ 4668-75 [250]. Известно, что УЭС резанных УБ или других сыпучих токопроводящих частиц, например, углеродных дисперсий, в измерительной ячейке зависит от степени уплотнения материала, а, следовательно,

и от массы образца взятого для исследования [262], поэтому были проведены соответствующие эксперименты по выявлению зависимости УЭС от массы резанных волокон из тканей УТ-ГЦ и УТ-ПОД и ровингов ПАН-1 и ПАН-2 в ячейке. Тем более, что процесс получения УБ и ГДС на их основе обязательно включает стадию прессования. Кроме того, это позволит корректно сравнивать свойства, в частности УЭС, исходных материалов друг с другом. Результаты представлены на рисунках 3.1-3.4.

Резанные УВ из УНМ не измеряли по данному методу, так как они по своим электрофизическим свойствам не отличаются от резанных волокон из УТ-ГЦ, поскольку эти материалы получены на основе одного и того же ГЦ-прекурсора.

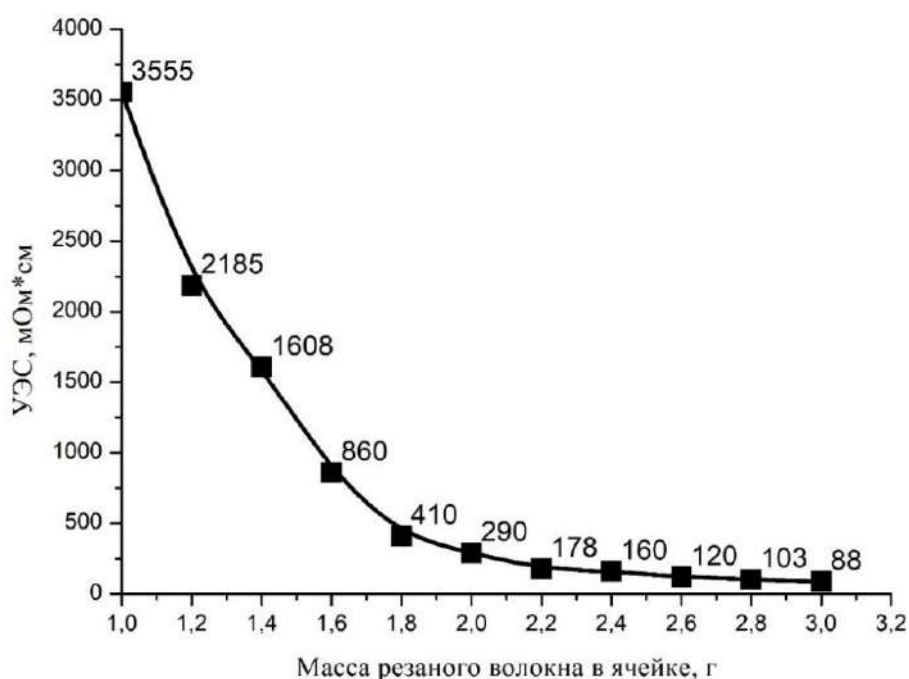


Рисунок 3.1 – Зависимость УЭС от массы резанных УВ в измерительной ячейке для УТ-ГЦ

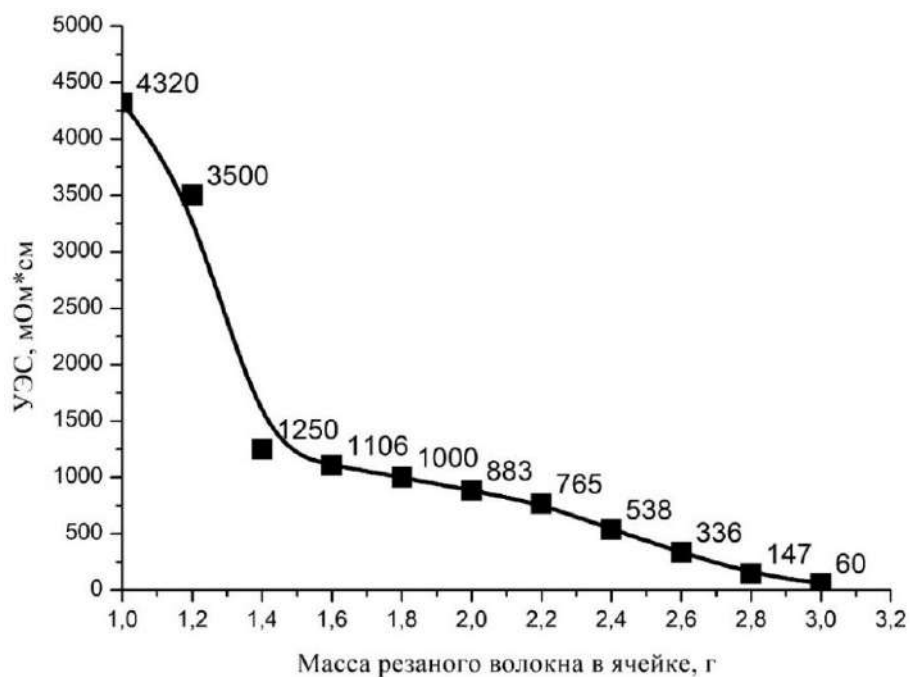


Рисунок 3.2 – Зависимость УЭС от массы резаных УВ в измерительной ячейке для УТ-ПОД

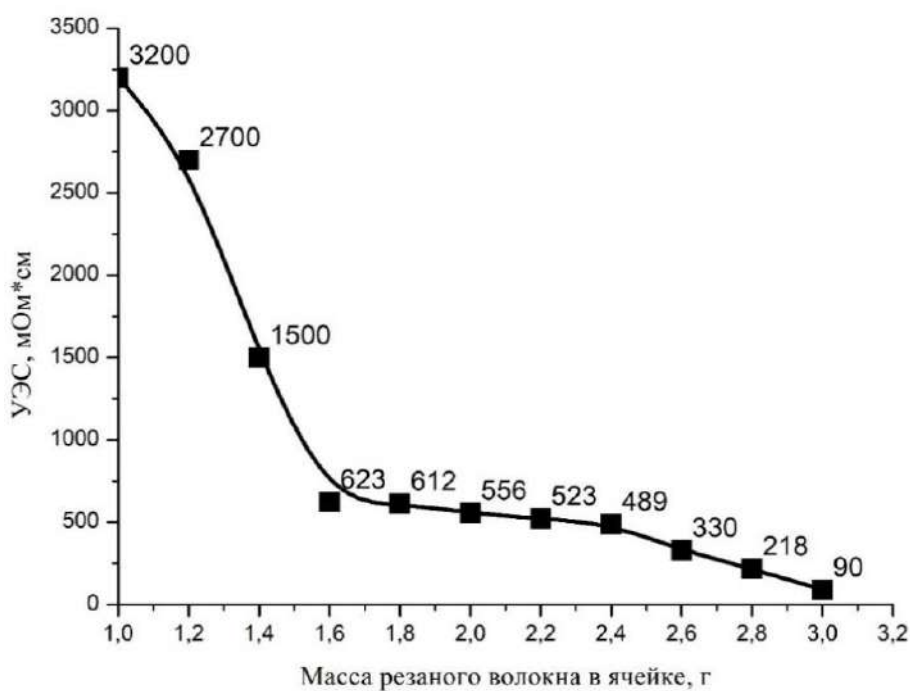


Рисунок 3.3 – Зависимость УЭС от массы резаного ровинга ПАН-1 в измерительной ячейке

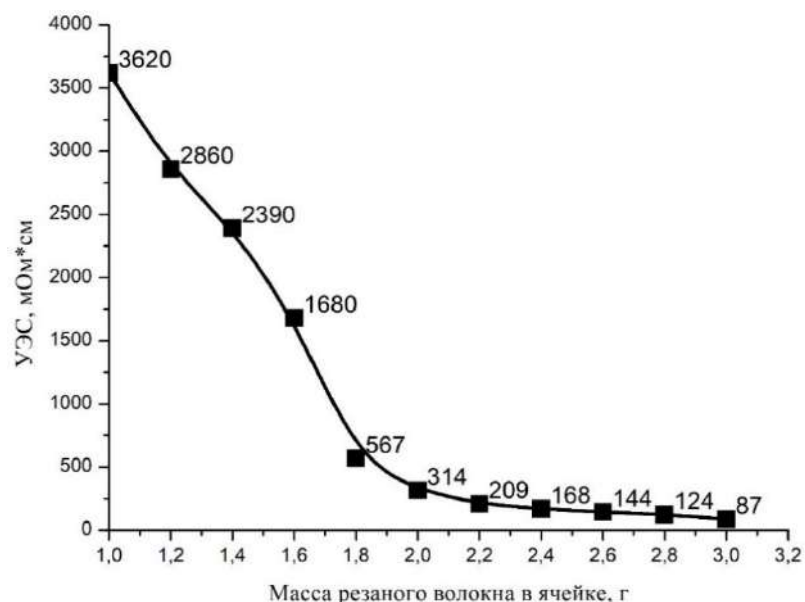


Рисунок 3.4 – Зависимость УЭС от массы резаного ровинга ПАН-2 в измерительной ячейке

Как видно из представленных данных (рисунки 3.1-3.4) наименьшим УЭС обладают резаные УВ из ПАН-1, которое составляет 3200 мОм·см при массе образца в ячейке 1,0 г, для резаных УВ из УТ-ГЦ при массе образца 1,0 г УЭС равно 3555 мОм·см, а для резанных УВ из ПАН-2 и УТ-ПОД УЭС составляет 3620 и 4320 мОм·см соответственно. Увеличение массы резанных УВ в ячейке приводит к уменьшению УЭС за счёт уплотнения резаного волокна для всех исследованных материалов. УЭС составило 88, 60, 90 и 87 мОм·см для УТ-ГЦ, УТ-ПОД, ПАН-1 и ПАН-2 соответственно при максимально возможной с уплотнением массе резанного УВ в ячейке 3,0 г. Таким образом, наименьшим УЭС обладают резанные УВ из УТ-ПОД, а для волокна из УТ-ГЦ, ровингов ПАН-1 и ПАН-2 УЭС при максимальном уплотнении резанных УВ в ячейке практически одинаково и находится в пределах погрешности. Как говорилось ранее, при получении УВ присутствует стадия прессования, а с увеличением степени уплотнения навески в ячейке УЭС уменьшается. Если при содержании 1 г резанного УВ в ячейке УЭС УТ-ПОД самое высокое – 4320 мОм·см, то при уплотнении оно существенно снижается до 60 мОм·см. Логично предположить, что УТ-ПОД будет наиболее перспективным по УЭС материалом для изготовления ГДС на основе УВ.

3.1.2 Исследование основных характеристик аналогов

Как уже говорилось в главе 2, в качестве объектов сравнения (аналогов) для разрабатываемых УПГДС выбраны:

- ГДС-Toray – ГДС в виде углеродной бумаги с гидрофобизацией из ПТФЭ;
- ГДС-УУКМ – ГДС в виде углеродной бумаги на основе УУКМ без гидрофобизации;
- ГДС-Freudenberg – ГДС в виде углеродной бумаги с гидрофобизацией, содержащий на одной стороне МПС.

Характеристики данных аналогов представлены в открытом доступе на сайтах производителей [234], [235] или в научной литературе [186]. Несмотря на это, были проведены исследования их основных характеристик на том же оборудовании, что и для разработанных УПГДС. Полученные данные представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Основные характеристики выбранных аналогов

Наименование показателя	ГДС-Toray		ГДС-УУКМ		ГДС-Freudenberg	
	Измерения	Источник [234]	Измерения	Источник [186]	Измерения	Источник [235]
Толщина, мкм	300±5	280	280±5	200-230	290±5	290
Поверхностная плотность, г/м ²	100±2	110	180±2	100-250	145±2	150
Объёмная плотность, г/см ³	0,45±0,05	0,44	0,53±0,05	-	0,60±0,05	-
Общая пористость, %	70±1	78	60±1	70-85	75±1	-
УЭС вдоль плоскости, МОм·см	82±2	80	200±5	22-35	70±2	60
УЭС поперек плоскости, МОм/см ²	6,0±0,2	5,6	20±5	-	8,8±0,2	9,0

Как видно из данных таблицы 3.4 заявленные производителями и исследователями характеристики несильно отличаются от определенных в данной работе.

Далее будет проведено сравнение разрабатываемых УПГДС по основным характеристикам только с аналогами ГДС-Toray и ГДС-УУКМ, а аналог ГДС-Freudenberg будет использован для сравнения ВАХ в топливной ячейке.

В качестве основы для изготовления УПГДС выбраны углеродные волокнистые материалы разной структуры: ткань и нетканый материал. Исследованы характеристики углеродных волокнистых материалов, которые важны для изготовления УПГДС на их основе. Для изготовления УПГДС на основе углеродных бумаг были определены электрофизические свойства резанных волокон и ровингов, среди которых наименьшим УЭС обладают УВ из ПОД-прекурсора. Исследованы основные характеристики ГДС-аналогов по общепринятым и идентичным методикам, по которым будут исследованы характеристики разрабатываемых УПГДС.

3.2 Разработка схем получения углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных наполнителей различной структуры и фторполимерных связующих

Предложено две схемы получения УПГДС. Первая схема предполагает использование в качестве наполнителей углеродные волокнистые материалы (ткани, нетканые материалы, бумаги), а вторая схема предполагает использование дополнительно в качестве наполнителей углеродные дисперсии, т.е. наполнитель в УПКМ является комбинированным, а именно, состоит из углеродных непрерывных и дисперсных материалов одновременно.

В качестве связующего, как в первой, так и во второй схемах, используются фторполимеры. Особенностью и достоинством предлагаемых технологий получения УПГДС, является то, что фторполимеры используются одновременно как полимерные связующие, и как гидрофобизирующие агенты. Известно, что некоторые марки частично фторированных фторопластов ограниченно растворимы, например, ФП-1 в ДМФА и ФП-3 в ацетоне, поэтому эти полимеры использовали в качестве связующего через раствор. Для полностью

фторированного фторполимера (ФП-2) в работе использовали промышленно-производимую водную суспензию (59,3 масс. % ПТФЭ) с ПАВ (8 масс. % ОП-7), которую разбавляли для снижения концентрации суспензии и точного дозирования фторполимера при получении УПГДС.

3.2.1 Отработка технологии совмещения фторполимерных связующих и углеродного волокнистого наполнителя

Одним из важных параметров УПГДС является равномерность по толщине материала. Толщина получаемых УПГДС во многом зависит от способа совмещения наполнителя (углеродные волокнистые материалы) и связующего (фторопласта), а именно нанесения раствора или суспензии фторполимера на углеродный волокнистый наполнитель, т.е. способ нанесения фторполимера определяет равномерное распределение и, следовательно, толщину получаемых УПГДС.

Фторполимерные связующие на поверхности волокнистых слоёв можно нанести тремя различными способами (раствор или суспензию использовали в зависимости от марки фторопласта (таблица 2.4)):

- методом погружения в раствор или суспензию;
- методом аэрозольного напыления раствора или суспензии;
- методом капельной пропитки раствором или суспензией.

При нанесении фторопластов методом погружения в раствор или суспензию УПГДС получаются неравномерными по толщине, из-за дискретного распределения фторопластовых связующих. При этом необходима дополнительная стадия удаления избытка связующего (раствора или суспензии). При аэрозольном напылении раствора или суспензии фторопластов также не удаётся добиться равномерного распределения фторопластового связующего в объёме углеродного материала, что в дальнейшем приведёт к градиенту свойств в УПГДС. Всё сказанное имеет отношение к УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ.

Для оценки равномерности материала при капельной пропитке был использован метод построения карт разнотолщинности, который заключается в измерении толщины материала по всей площади с неким заданным шагом, например, 5 мм. Карты разнотолщинности были построены для УПГДС на основе УТ-ГЦ, где в качестве связующего использовали раствор ФП-1 или водную суспензию ФП-2. Карты разнотолщинности строили для технологических переходов (будут подробно рассмотрены в разделе 3.2.2): исходная УТ-ГЦ, УТ-ГЦ после пропитки и сушки (препрег), после термообработки, т.е. готовый УПГДС. Для УТ-ГЦ с матрицей ФП-1 термообработку проводили при 180°C (немного выше температуры плавления частично фторированного фторопласта), для УТ-ГЦ с матрицей ФП-2 термообработку проводили при 300 и 370°C для удаления ПАВ и спекания частиц фторопласта. В качестве объектов сравнения были взяты ГДС-УУКМ и ГДС-Torgau. Карта разнотолщинности исходной УТ-ГЦ представлена на рисунке 3.5, а углерод-полимерных препрегов и готовых УПГДС по технологическим переходам при использовании растворов фторполимера ФП-1 и суспензий ФП-2 представлены на рисунках 3.6-3.7 и рисунках 3.8-3.9 соответственно, а для выбранных аналогов на рисунке 3.10. Содержание фторполимера в конечном материале составляло 10 и 20 масс. %. Выбор содержания фторполимера в конечном материале сделан на основании предварительных экспериментов.

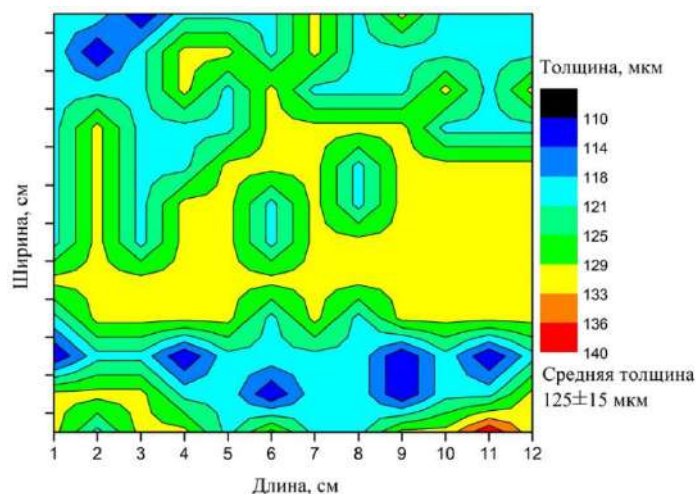
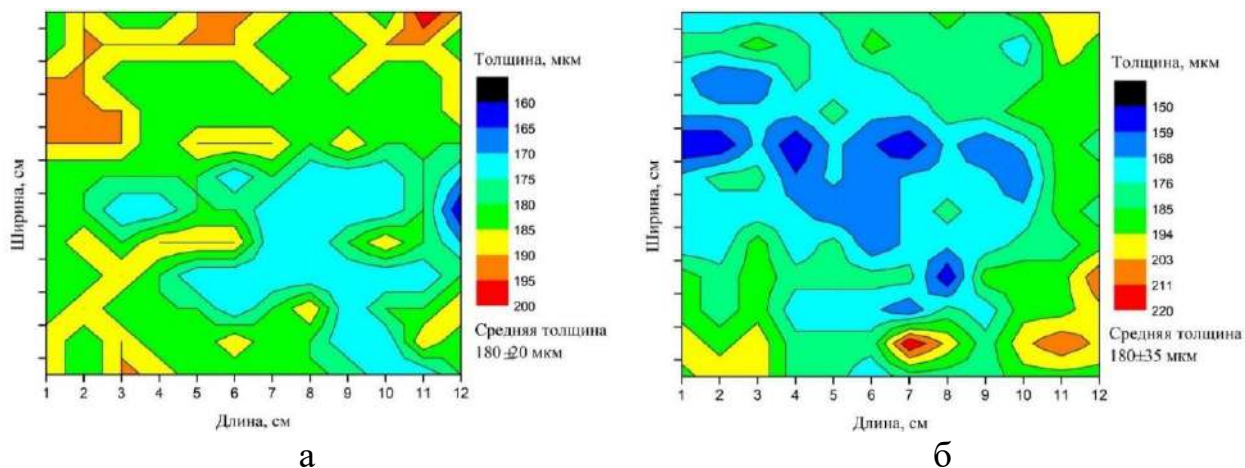
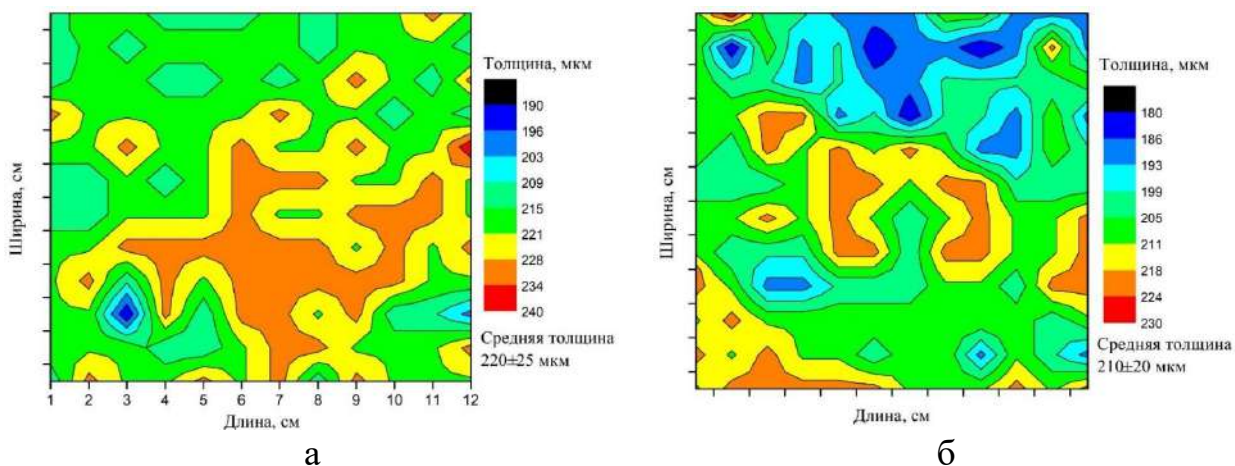


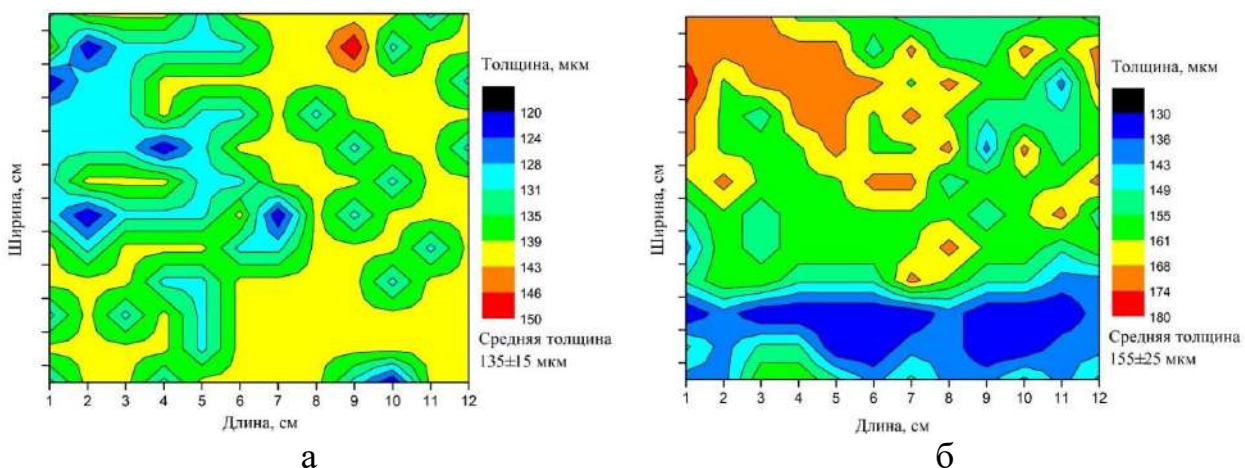
Рисунок 3.5 – Карта разнотолщинности исходной УТ-ГЦ



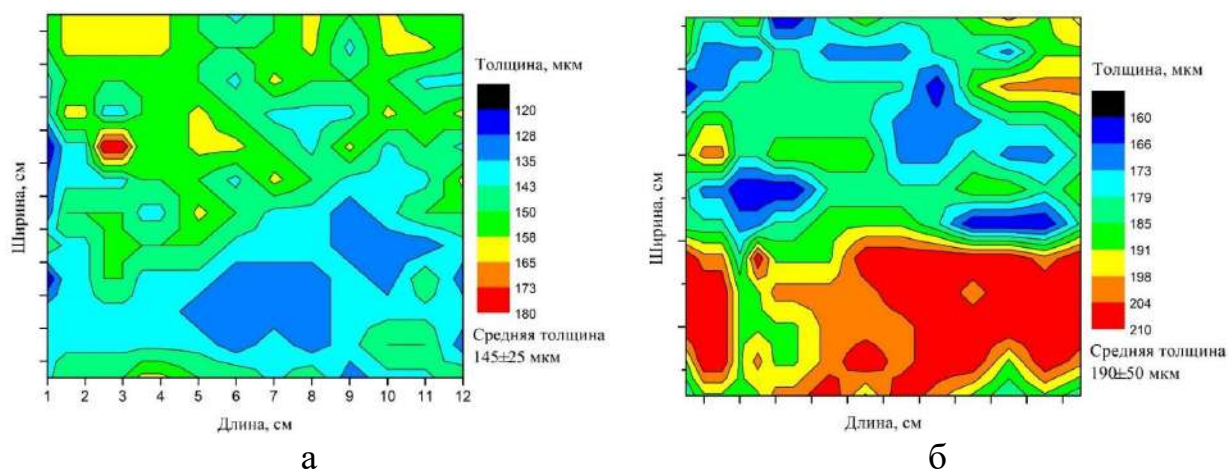
а – УТ-ГЦ после пропитки и сушки; б – УТ-ГЦ после термообработки при 180°C
 Рисунок 3.6 – Карты разнотолщинности препрега и УПГДС
 с матрицей из ФП-1 (10 масс. %)



а – УТ-ГЦ после пропитки и сушки; б – УТ-ГЦ после термообработки при 180°C
 Рисунок 3.7 – Карты разнотолщинности препрега и УПГДС
 с матрицей из ФП-1 (20 масс. %)

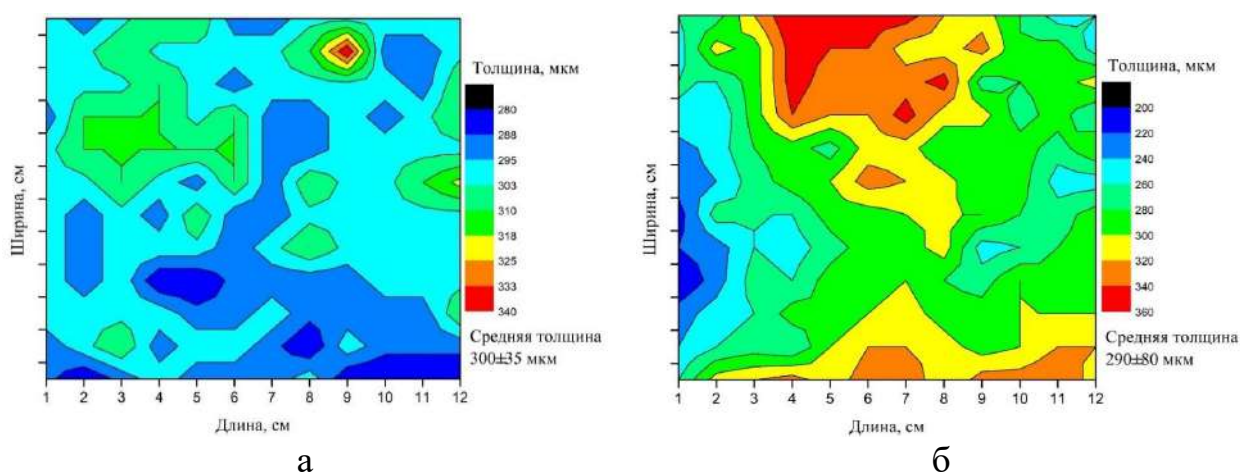


а – УТ-ГЦ после пропитки и сушки; б – УТ-ГЦ после термообработки при 370°C
 Рисунок 3.8 – Карты разнотолщинности препрега и УПГДС
 с матрицей из ФП-2 (10 масс. %)



а – УТ-ГЦ после пропитки и сушки; б – УТ-ГЦ после термообработки при 370°C

Рисунок 3.9 – Карты разнотолщинности препрега и УПГДС с матрицей из ФП-2 (20 масс. %)



а – ГДС-Toray; б – ГДС-УУКМ

Рисунок 3.10 – Карты разнотолщинности выбранных аналогов

Исходная УТ-ГЦ имеет среднюю толщину 125 мкм и среднее отклонение по толщине составляет ± 15 мкм (рисунок 3.5). Обработка фторполимером ФП-1 приводит к увеличению средней толщины, которая составляет 180 мкм при 10 масс. % содержании полимера (рисунок 3.6а) и 220 мкм при содержании полимера 20 масс. % (рисунок 3.7а), т.е. толщина возрастает на 44 и 76% соответственно. Однако разброс по толщине возрастает незначительно: на ± 5 мкм для 10 масс. % содержания фторопласта и ± 10 мкм для 20 масс. % содержания фторполимера. Термообработка УПКМ при 180°C с ФП-1 (рисунок 3.6б и рисунок 3.7б) не приводит к возрастанию или уменьшению толщины УПГДС и эти изменения лежат в интервале средних отклонений по толщине.

Для УПКМ, полученных с использованием суспензии ФП-2 при содержании 10 масс. % (рисунок 3.8а) и 20 масс. % (рисунок 3.9а) также, как и в случае использования растворов ФП-1, происходит увеличение толщины. Для 10 масс. % содержания ФП-2 средняя толщина составляет 135 мкм и увеличивается по сравнению с исходной УТ-ГЦ на 8 %, а для 20 масс. % содержания ФП-2 средняя толщина составляет 145 мкм, что соответствует увеличению по отношению к исходной УТ-ГЦ на 24%. Однако среднее отклонение по толщине материала при содержании 20 масс. % фторопласта, после термообработки при 370°C, составляет ± 50 мкм, что говорит о большой неравномерности УПГДС. Следовательно, вводить фторполимер ФП-2 в виде суспензии в количестве 20 масс. % при получении УПКМ нецелесообразно по двум причинам: из-за излишнего расхода сырья и высокой неравномерности по толщине получаемого УПГДС.

На рисунке 3.10 представлены карты разнотолщинности для ГДС-Toray и ГДС-УУКМ. Анализ данных показывает, что разброс по толщине для бумаг фирмы Toray составляет ± 35 мкм, а сама средняя толщина 300 мкм, для ГДС-УУКМ разброс по толщине ± 80 мкм при средней толщине 280 мкм.

Построены карты разнотолщинности для разработанных УПГДС с различными фторполимерными матрицами и выбранных аналогов. Установлено, что метод капельной пропитки позволяет получить равномерные по толщине УПГДС и сравнимые по толщине и по равномерности толщины с ГДС-Toray и значительно превосходящие по равномерности ГДС-УУКМ. Толщина полученных УПГДС находится в пределах от 150 до 300 мкм. Введение фторполимерных связующих, в частности ФП-2, в УПКМ в количестве 20 масс. % и более не рационально.

3.2.2 Технологические блок-схемы получения углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Технологическая блок-схема полученных УПГДС с углеродными волокнистыми наполнителями представлена на рисунке 3.11.

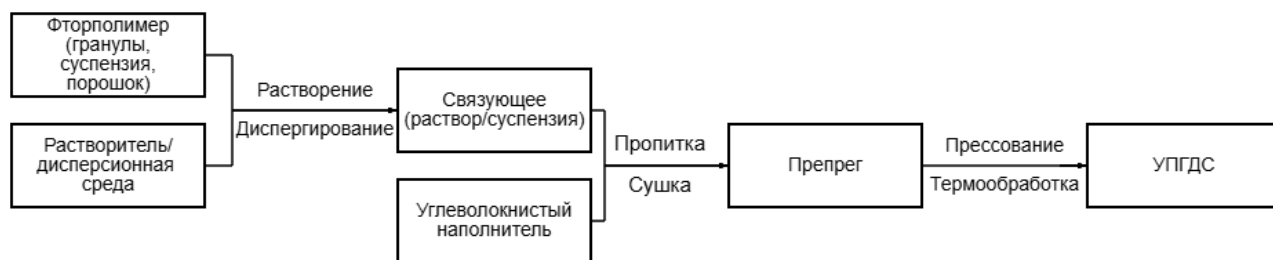


Рисунок 3.11 – Технологическая блок-схема изготовления УПГДС на основе непрерывных углеродных материалов в качестве наполнителя

Процесс получения УПГДС состоит из следующих этапов:

1. приготовление раствора/дисперсии фторполимеров;
2. пропитка углеродистого наполнителя связующим капельным методом;
3. сушка препрега, прессование и дальнейшая термообработка.

При использовании соответствующих растворов фторполимеров (ФП-1 и ФП-3) углеродные волокнистые наполнители, которые предварительно выкладывали на гладкую поверхность (стекло), пропитывали капельным методом из шприца (пипетки). Если использовали водную суспензию фторполимера ФП-2, то её также наносили методом капельной пропитки из шприца (пипетки). Затем полученные препреги сушили в вытяжном шкафу в течение 24 часов при комнатной температуре и переносили в термошкаф, в котором выдерживали при 70°C (для удаления остатков органического растворителя) или при 105°C для удаления остатков воды в случае использования суспензии ФП-2. Высушенные препреги прессовали при давлении 80 кгс/см² на обогреваемом прессе при температуре 180°C в течение 7 мин для матриц ФП-1 и ФП-3. УПКМ с ФП-2 дополнительно подвергали термообработке в течение 30 минут при температуре 300°C для удаления ПАВ, которые вводятся при производстве для седиментационной устойчивости суспензии, а затем при 370°C для спекания частиц ПТФЭ. Готовые УПГДС снимали с поверхности и проводили механическую обработку краёв.

Для растворов фторполимеров исследовали влияние исходной концентрации на равномерность пропитки, которую оценивали визуально. Результаты представлены в таблице 3.5. Результаты справедливы для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ.

Таблица 3.5 – Характеристики растворов фторопластов и оценка равномерности пропитки углеродных материалов

Концентрация раствора, масс. %	Условная вязкость по ВЗ-4, с	Равномерность пропитки углеродных материалов
1	9	Требуется пропитка в несколько этапов
3	10	Равномерная пропитка
5	11	Равномерная пропитка
7	14	Трудность распределения
10	19	Трудность распределения

Как видно из данных таблицы 3.5, равномерная пропитка достигается для растворов с концентрацией фторопластов 3 и 5 масс. %. При использовании 1 масс. % раствора требуется несколько пропиток углеродного материала, что увеличивает количество операций и время для получения препрегов УПГДС. Растворы с концентрацией 7 и 10 масс. % имеют высокую вязкость, что затрудняет их использование и равномерное распределение фторопласта в объеме углеродного материала.

Конечное содержание связующего (фторполимера) в получаемых препрегах, а в дальнейшем и в УПГДС регулировали количеством его объема для пропитки и рассчитывали, как разность масс между массой УПГДС после всех термообработок и массой исходного углеродного волокнистого наполнителя, и выражали в массовых процентах.

Как будет показано далее, массовое содержание любой фторполимерной матрицы в УПГДС влияет на все эксплуатационные характеристики и контролировать количество связующего и матрицы удобнее и легче для более разбавленных растворов или суспензий. Для изготовления УПГДС использовали 3 масс. % раствор ФП-1 и ФП-3, а исходную 59,3 масс. % суспензию ФП-2 разбавляли дистиллированной водой в 8 раз для получения конечного содержания ПТФЭ в суспензии 7,4 масс. %. Выбор данной концентрации также подтвержден экспериментально в предварительных исследованиях.

На рисунке 3.12 представлена технологическая блок-схема получения УПГДС с комбинированным наполнителем, т.е. непрерывные углеродные материалы и углеродные дисперсии. Дополнительным введением углеродных

дисперсий наполнителей преследовали цель снижения УЭС получаемых УПГДС [138], [289], [263]. В качестве углеродных наполнителей использовали ТУ и УНТ.



Рисунок 3.12 – Технологическая блок-схема изготовления УПГДС с комбинированным непрерывным и дисперсным углеродным наполнителем

Процесс получения УПГДС состоит из следующих этапов:

1. приготовлении дисперсии углеродных частиц (ТУ или УНТ) в органическом растворителе;
2. введение фторполимера/суспензии фторполимера в дисперсию углеродных части с получением модифицированного связующего;
3. пропитка углеволокнистого наполнителя модифицированным связующим капельным методом;
4. сушка препрега, прессование и дальнейшая термообработка.

Дисперсные углеродные наполнители вводили в соответствующий растворитель (ФП-1 в ДМФА и ФП-3 в ацетон) или в дистиллированную воду (для ФП-2) и перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора для получения равномерных суспензий. В полученную суспензию углеродных наполнителей вносили расчётное количество фторопласта, растворимого в растворителе или расчетное количество ФП-2 суспензии. Получали связующее в виде суспензии, пропитывали связующим (наносили методом капельной пропитки из шприца (пипетки)) углеродные волокнистые наполнители, которые предварительно выкладывали на гладкую поверхность (стекло). Полученные препреги сушили в вытяжном шкафу в течение 24 часов при комнатной температуре и переносили в термошкаф, в котором выдерживали при 70°C (для удаления остатков органического растворителя) или при 105°C для удаления остатков воды в случае использования суспензии ФП-2. Высушенные препреги прессовали при давлении

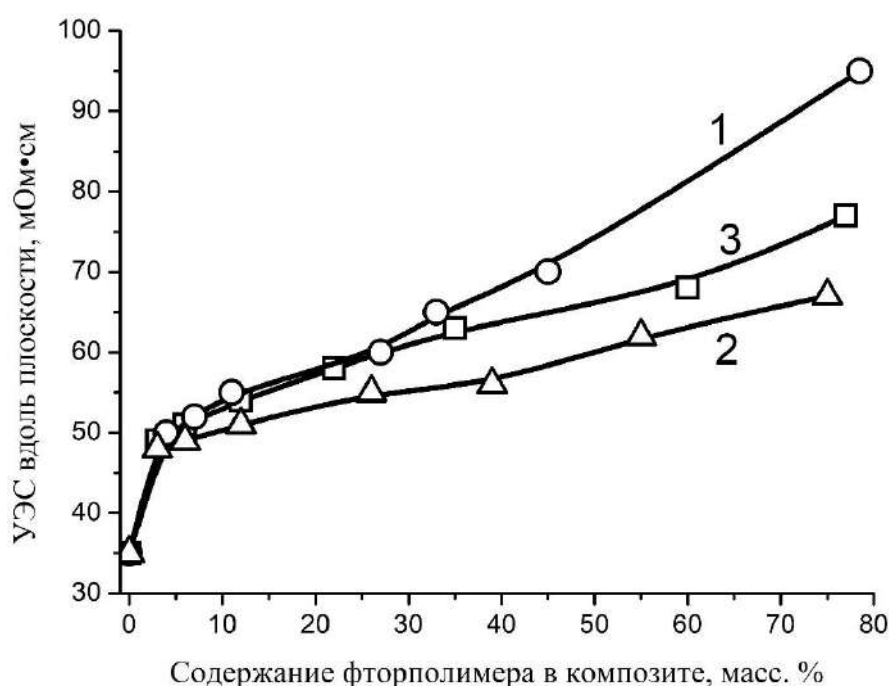
80 кгс/см² на обогреваемом прессе при температуре 180°C в течение 7 мин для матриц ФП-1 и ФП-3. КМ с ФП-2 дополнительно подвергали термообработке в течение 30 минут при температуре 300°C для удаления ПАВ, которые вводятся при производстве для седиментационной устойчивости суспензии, а затем при 370°C для спекания частиц ПТФЭ. Готовые УПГДС снимали с поверхности и проводили механическую обработку краёв. УПГДС, полученные по первой и второй технологическим блок-схемам использовали для изучения свойств.

Разработаны две технологические схемы получения УПГДС: из углеродных непрерывных наполнителей и фторполимерных связующих; с применением комбинированного наполнителя, состоящего из углеродного непрерывного наполнителя и дисперсного углеродного наполнителя (ТУ или УНТ). Раствор частично фторированного фторполимера или суспензию полностью фторированного фторполимера вводили в приготовленную дисперсию углеродного наполнителя в растворителе. Определены технологические параметры получения УПГДС, такие как: концентрация исходных растворов/суспензий фторполимеров (3-5 масс. % для ФП-1 в ДМФА и ФП-3 в ацетоне, а также 7,4 масс. % для ФП-2 в воде), способ совмещения углеродного волокнистого непрерывного наполнителя и фторполимерного связующего (капельная пропитка), продолжительность сушки (24 часа на воздухе, а затем при 70°C для ФП-1 и ФП-3 или при 105°C для ФП-2), температура и давление прессования (180°C при давлении 80 кгс/см² в течении 7 мин для ФП-1 и ФП-3), температура и продолжительность термообработки препрегов (последовательно при 300°C и 370°C в течении 30 мин для ФП-2).

3.3 Получение и исследование свойств газодиффузионных слоёв на основе углеродной ткани и углеродного нетканого материала

3.3.1 Влияние содержания фторполимерной матрицы на удельное электрическое сопротивление углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

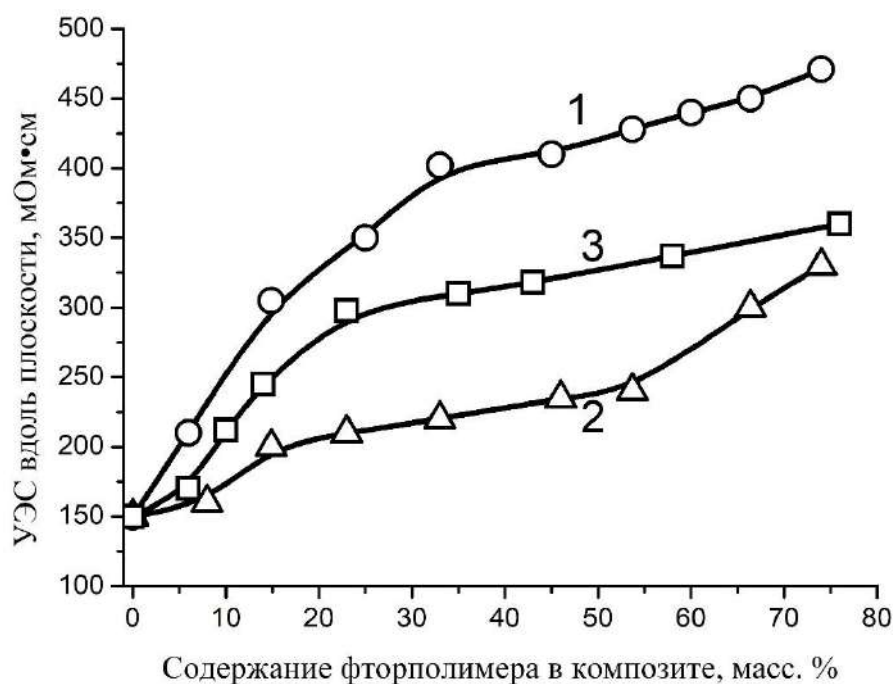
Фторопласты являются превосходными диэлектриками [264] и способны придавать гидрофобные свойства материалам [265], поэтому одной из задач работы являлось определение необходимого содержания полимерной фторопластовой матрицы в УПГДС, обеспечивающего высокую гидрофобность при сохранении низкого электрического сопротивления, от которого напрямую зависит эффективность работы ГДС в ТЭ [266], [267]. На рисунках 3.13-3.14 представлены зависимости УЭС вдоль плоскости материала от содержания фторопластовых матриц в УПГДС.



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3

Рисунок 3.13 – Зависимость УЭС вдоль плоскости для УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания фторполимерных матриц

В качестве волокнистых наполнителей для получения УПГДС использовали УТ-ГЦ (рисунок 3.13) и УНМ (рисунок 3.14). Расчет содержания фторопласта в готовом УПГДС описан в разделе 3.2.2. Процесс получения УПГДС осуществляли по первой схеме (рисунок 3.11).



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3

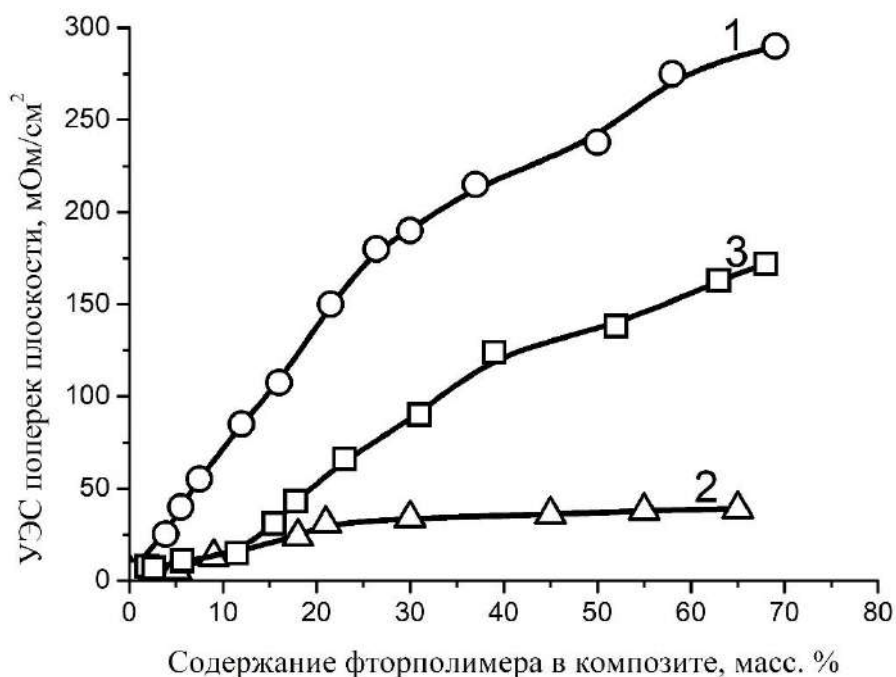
Рисунок 3.14 – Зависимость УЭС вдоль плоскости для УПГДС на основе УНМ от содержания фторополимерных матриц

Анализ графиков на рисунке 3.13 показывает, что введение диэлектрической матрицы в структуру УПГДС приводит к закономерному снижению электропроводности, что подтверждается увеличением УЭС. Введение уже 5 масс. % фторополимера приводит к увеличению УЭС от 35 мОм·см (для исходной УТ-ГЦ) до 48 мОм·см для всех типов фторопластов. Данная зависимость имеет практически линейный характер и не определяется типом фторопласта: одинаковый ход кривых и для УПГДС с частично фторированными матрицами (ФП-1 и ФП-3), и для полностью фторированной матрицы (ФП-2). Дальнейшее увеличение содержания фторопласта приводит к увеличению УЭС до 95 мОм·см для ФП-1 и 75 мОм·см для ФП-3. Наименьшим сопротивлением обладают УПГДС с полностью фторированной фторопластовой матрицей ФП-2 (65 мОм·см даже при

содержании 75 масс. %), что обусловлено отсутствием сплошного слоя полимера после термообработки на поверхности УВ.

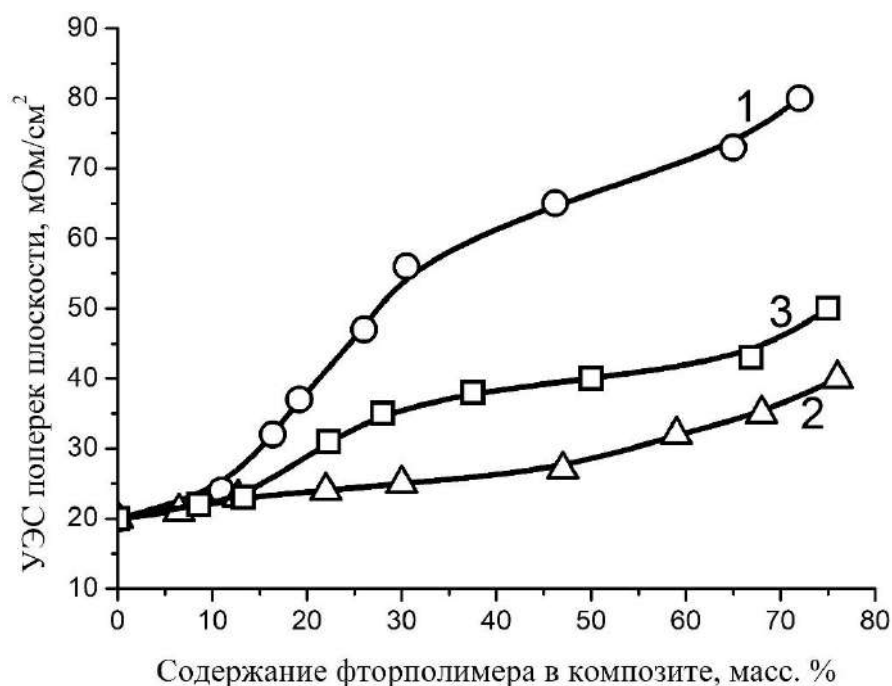
Для УПГДС на основе УНМ также наблюдается увеличение УЭС вдоль плоскости с увеличением содержания фторопластовых матриц (рисунок 3.14). Однако ход кривых отличается, что связано с различной структурой УТ и УНМ: высокопористая и объёмная структура УНМ позволяет ввести в УПКМ больше связующего (90 масс. %), а выбранный способ совмещения связующего и наполнителя обеспечивает равномерное распределение матрицы. Это дает возможность однородно и равномерно распределить диэлектрическую матрицу в объёме УПКМ, но приводит к резкому возрастанию УЭС вплоть до 500 мОм·см. Даже использование прессования (уплотнения структуры) не позволяет снизить УЭС вдоль плоскости до требуемых значений. Таким образом УЭС вдоль плоскости для УПГДС на тканой основе сопоставимо с аналогом ГДС-Torgay и не превышает 95 мОм·см при максимальном содержании фторполимеров (до 75 масс. %) ФП-1, 75 мОм·см для ФП-3 и 60 мОм·см для ФП-2. По УЭС вдоль плоскости УПГДС на основе УНМ уступает аналогу ГДС-Torgay. Высокое содержание фторполимера хотя и обеспечивает УЭС вдоль плоскости на уровне аналогов, но не эффективно с экономической точки зрения, на что уже было указано.

Для эффективной работы ГДС в ТЭ необходима не только поверхностная электрическая проводимость (УЭС вдоль плоскости), но и сквозная электрическая проводимость (УЭС поперек плоскости), поэтому были проведены исследования по выявлению влияния фторопластовых матрицы на УЭС поперек плоскости УПГДС (рисунки 3.15-3.16).



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3

Рисунок 3.15 – Зависимость УЭС поперек плоскости для УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания фторполимерных матриц



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3

Рисунок 3.16 – Зависимость УЭС поперек плоскости для УПГДС на основе УНМ от содержания фторполимерных матриц

Фторопластовые матрицы влияют на УЭС поперек плоскости так же, как и на УЭС вдоль плоскости: частично фторированные фторполимеры ФП-1 и ФП-3 в большей степени увеличивают УЭС поперек плоскости чем полностью

фторированный ФП-2, так как после термообработки выше температуры плавления частично фторированного фторполимера (180 °С) образуются полимерные покрытия на углеродных филаментах УТ и УНМ, которые и приводят к увеличению УЭС, а при использовании полностью фторированного фторполимера ФП-2 не происходит спекания частиц в сплошные слои после термообработки, как об этом уже было сказано ранее. Показатели УЭС поперек плоскости исследуемых УПГДС и на основе УТ-ГЦ, и на основе УНМ уже при содержании фторопластовых матриц более 15 масс. % значительно превышают показатели ГДС-Toray, особенно это заметно для матрицы ФП-1. Содержание диэлектрической матрицы для поддержания УЭС поперек плоскости в пределах сравнимых с аналогами (6,0 мОм/см² для ГДС-Toray, 15-25 мОм/см² – для ГДС-УУКМ) должно быть в интервале 10-15 масс. % для УПГДС на основе УТ-ГЦ и матриц ФП-2 и ФП-3, а для ФП-1 не более 5 масс. %.

В полученном патенте [268] раскрыт способ получения УПГДС на основе различных углеродных волокнистых непрерывных наполнителей (УНМ и УТ из ГЦ-, ПАН- и ПОД-прекурсоров) и фторопластовой матрицы из ПТФЭ. В таблице основных характеристик УЭС вдоль плоскости имеет диапазон от 4 до 20 мОм·см, что меньше представленных выше данных. Несмотря на это, от представленных в патенте материалов пришлось отказаться, т.к. предварительные испытания таких УПГДС в лабораторной топливной ячейке показали низкие значения ВАХ, а также данные УПГДС необходимо прессовать с давлением до 10 МПа при температуре до 370 °С уменьшая толщину с 560 мкм до требуемых 100-300 мкм.

К сожалению, УПГДС на основе УНМ по данному показателю уступают аналогу ГДС-Toray, но сравнимы с ГДС-УУКМ. Эти УПГДС представляют интерес с научной точки зрения, в силу особенности структуры нетканых материалов, лежащих в основе УПГДС.

Для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ установлено, что УЭС как вдоль, так и поперек плоскости материалов повышается с увеличением содержания фторполимерной матрицы в УПГДС. Для УПГДС с фторопластовыми матрицами ФП-1 и ФП-3 (частично фторированный фторполимеры) наблюдается увеличение

УЭС поперек плоскости материала в большей степени, чем при использовании матрицы ФП-2 (полностью фторированный фторполимер).

УЭС вдоль плоскости УПКМ на основе ткани составляет около 60 мОм·см и не превышает значения аналогов при содержании любой из трёх выбранных фторопластовых матриц до 20 масс. %. Однако для УПКМ на основе УНМ УЭС вдоль плоскости составляет 200 мОм·см, но не превышает значений аналога ГДС-УУКМ при содержании матрицы ФП-2 20 масс %.

Введение фторопластовых матриц более 15 масс. % в УПКМ на основе УТ-ГЦ и УНМ значительно повышает УЭС поперек плоскости материалов по сравнению с аналогами, поэтому содержание фторопластовых матриц в УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ должно находиться в интервале 10-15 масс. % для матриц ФП-2 и ФП-3, а для матрицы ФП-1 не более 5 масс. % для обеспечения УЭС поперек плоскости 15-25 мОм/см² для всех КМ.

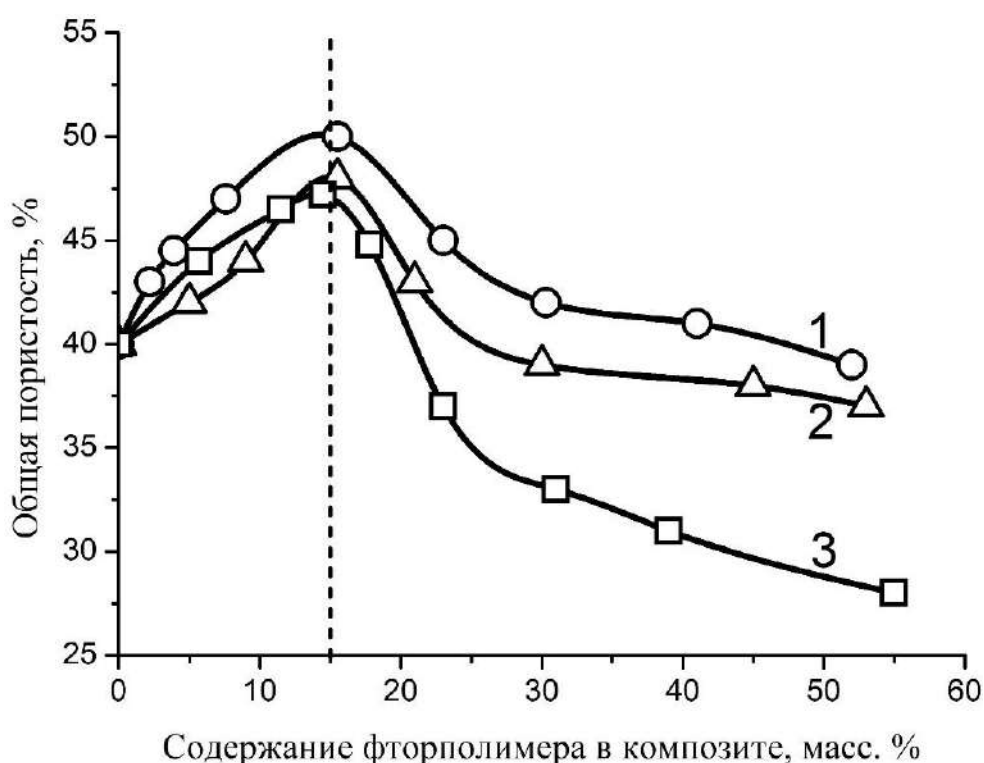
3.3.2 Влияние содержания фторполимерной матрицы на общую пористость углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Общая пористость ГДС важна для транспортирования реагентов и отвода продукта реакции (вода) с целью поддержания заданной влажности (протонообменная мембрана в ТЭ должна быть всегда увлажнена водой). Подвод реагентов (газообразные водород и кислород) и отвод воды напрямую связан с диффузией газов и жидкости сквозь ГДС, поэтому низкая общая пористость (до 50 %) приводит к недостаточному транспортированию газов и воды, что влияет на эффективность работы (выходную мощность) ТЭ [269]. Высокая общая пористость (более 80%) снижает эффективность работы ТЭ, так как в таком случае газообразные водород и кислород проходят через ГДС слишком быстро и на КС электрохимическая реакция протекает не в полной мере [270]. Поэтому, оптимальная общая пористость для ГДС составляет от 50 до 80% [271].

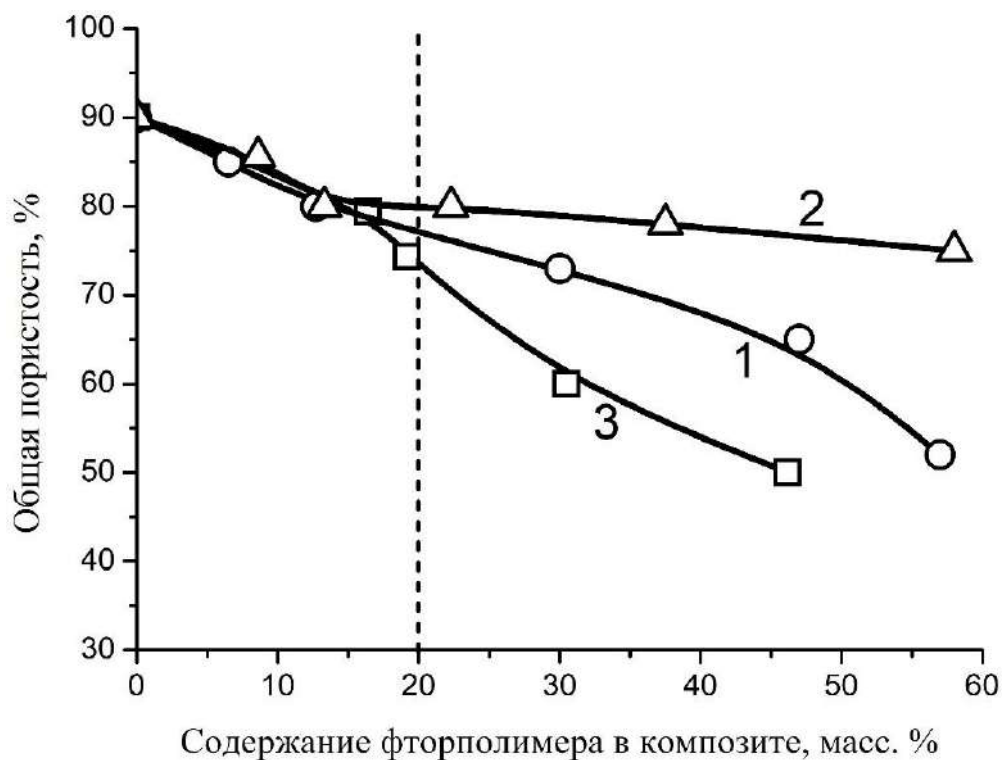
Исследование общей пористости УПГДС на тканой (рисунок 3.17) и нетканой основах (рисунок 3.18), которая также связана с количеством полимерной

матрицы в УПКМ, проводили в соответствии с методикой, представленной в разделе 2.2.3.

Для УПГДС на основе УТ-ГЦ наблюдается увеличение общей пористости с увеличением содержания фторполимеров и достигает максимального значения 50 % при содержании полимеров 15 масс. % для ФП-1, и 48 % для ФП-2 и ФП-3. Дальнейшее повышение содержания фторполимеров (выше 15 масс. %) приводит к снижению общей пористости до 30 % для матрицы ФП-3 и меньше 40 % для матриц ФП-1 и ФП-2 при их содержании в УПГДС 50-55 масс. %.



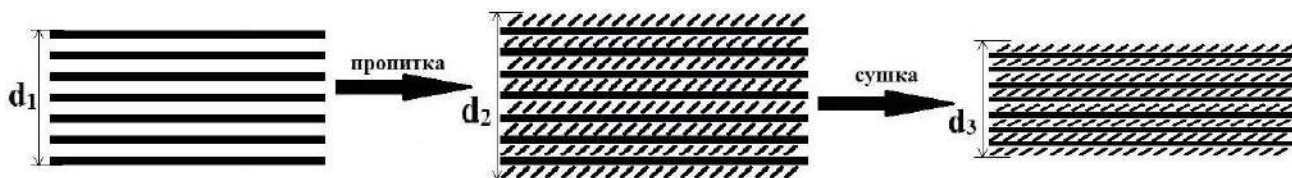
1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3
Рисунок 3.17 – Зависимость общей пористости УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания фторполимерных матриц



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3
 Рисунок 3.18 – Зависимость общей пористости УПГДС на основе УНМ от содержания фторполимерных матриц

Исходный УНМ уже обладает высокой общей пористостью до 90 % и при введении фторопласта для получения УПГДС с непрерывным нетканым наполнителем наблюдается снижение общей пористости (рисунок 3.18), что связано с уплотнением структуры материала за счёт полимера, который заполняет пустоты между филаментами в нетканом материале. Оптимальные значения общей пористости 80 % и ниже достигаются при содержании фторопластовых матриц 20 масс. %. При дальнейшем увеличении содержания матриц (от 20 масс. %) общая пористость остаётся в оптимальных значениях от 50 до 80 %, однако, как было показано ранее, такое содержание фторопластовых матриц приводит к сильному возрастанию УЭС поперек плоскости.

Увеличение общей пористости до 50 % в УПГДС на основе ткани при содержании фторопласта 15 масс. % объясняется частичным склеиванием филаментов, в следствии чего пространство между переплетениями волокон в ткани увеличивается. Условное (схематичное) изображение этого процесса приведено на рисунке 3.19.

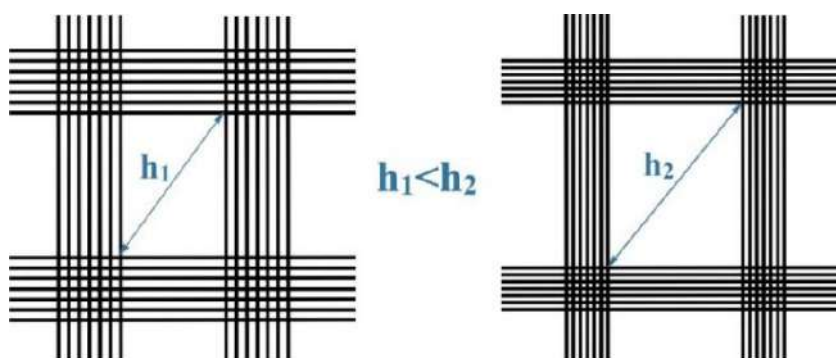


d_1 – диаметр волокна до пропитки; d_2 – диаметр волокна после пропитки;
 d_3 – диаметре волокна после испарения растворителя

Рисунок 3.19 – Условные изображения филаментов в волокне и их взаимодействие с фторопластовым связующим

После удаления (испарения) растворителя из связующего происходит уменьшение диаметра углеродного или любого другого волокна (рисунок 3.19). Это влечёт за собой увеличение пространства между переплетениями волокон в ткани (рисунок 3.20). Таким образом «ячейки» в ткани становятся больше, что приводит к возрастанию общей пористости УПКМ. Затем, при введении всё бóльшего количества связующего происходит «закрывание» этих «ячеек» полимером, что, соответственно, приводит к снижению общей пористости. Следует отметить, что для УПГДС на основе УНМ такого явления не наблюдается.

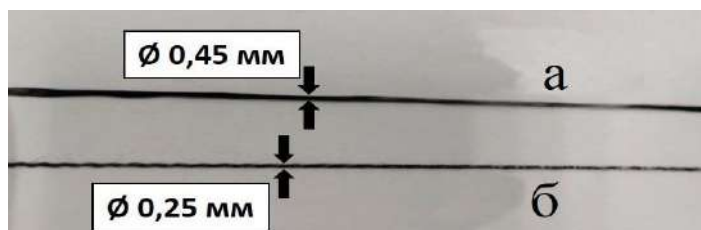
При содержании полимера более 20 масс. % начинается «закрывание» всех «ячеек» между переплетениями волокон в УТ-ГЦ (рисунок 3.20). Оптимальное содержание фторопластовой матрицы в УПГДС на основе непрерывного тканого наполнителя, обеспечивающее приемлемую общую пористость должно быть 15 масс. %.



h_1 – расстояние между переплетениями волокон в ткани до нанесения фторопластовых связующих; h_2 – расстояние между переплетениями волокон в ткани после нанесения фторопластовых связующих и сушки

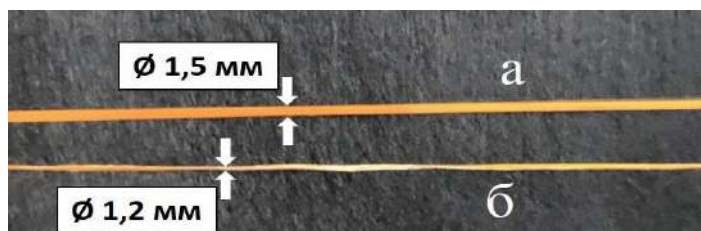
Рисунок 3.20 – Условные изображения «ячеек» между переплетениями волокон

Склеивание филаментов можно наблюдать непосредственно по изменению диаметра волокна, причём данный эффект справедлив не только для УВ (рисунок 3.21), но и, например, для синтетического ПОД волокон (рисунок 3.22).



а – до нанесения фторопласта; б – после нанесения фторопласта и сушки

Рисунок 3.21 – Фотография УВ



а – до нанесения фторопласта; б – после нанесения фторопласта и сушки

Рисунок 3.22 – Фотография ПОД волокон

Ориентируясь на тот факт (раздел 3.3.1), что содержание фторопластовой матрицы в УПГДС на тканой основе не должно превышать 20 масс. % для поддержания оптимальных значений УЭС вдоль плоскости и должно быть в интервале 5-15 масс. % для поддержания оптимального УЭС поперек плоскости, то для обеспечения общей пористости в районе 50 %, можно принять содержание фторполимера 15 масс. % для всех матриц. УПГДС на основе УНМ хотя и удовлетворяют по общей пористости при содержании полимерных матрицы более 20 масс. %, но не подходят по показателям УЭС (раздел 3.3.1). Выбранное содержание фторопластовых матриц в УПГДС согласуется с некоторыми исследованиями [272], [273].

Влияние содержания фторопластов на общую пористость УПГДС на основе УТ-ГЦ имеет экстремальный характер. Для УПГДС на основе ткани (УТ-ГЦ) происходит повышение общей пористости (до 50 %) относительно исходной ткани при содержании фторопластовой матрицы 15 масс. %, что

связано со склеиванием углеродных филаментов в УВ полимерными связующими. Дальнейшее увеличение содержания фторопласта в УПКМ приводит к уменьшению общей пористости.

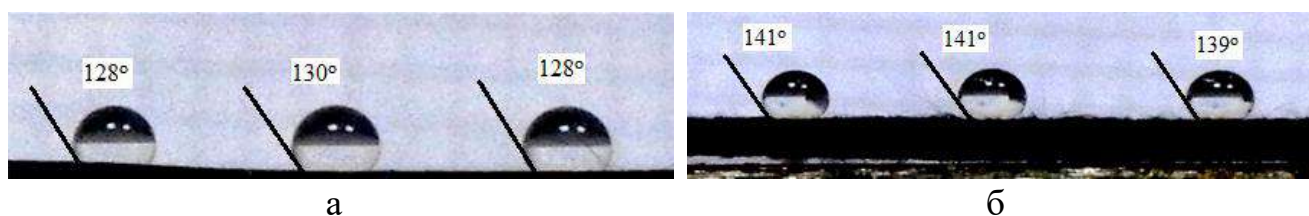
Общая пористость УПГДС на основе УНМ снижается при увеличении содержания матрицы в УПКМ. Частично фторированные фторполимерные матрицы (ФП-1 и ФП-3) снижают общую пористость в большей степени, чем при применении полностью фторированной матрицы ФП-2. Рекомендуемое содержание фторполимерной матрицы в УПГДС на основе УНМ составляет 20 масс. % для целей обеспечения требуемой общей пористости.

3.3.3 Влияние содержания фторполимерной матрицы на гидрофобность углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Как уже говорилось ранее, гидрофобность любого материала можно охарактеризовать через поверхностную гидрофобность (краевой угол смачивания) и объёмную гидрофобность (водоупорность). Метод сидячей капли, применяемый для определения краевого угла смачивания, является самым распространенным и очень удобным методом. Данный метод может быть модифицирован путём применения растворов солей в воде, применением ПАВ, изменением температуры и давления при проведении эксперимента [274]. Однако в данной работе не было необходимости применения таких приёмов, так как образующаяся вода в процессе электрохимической реакции в ТЭ является дистиллированной и достаточно было оценить гидрофобность получаемых УПГДС по отношению к дистиллированной воде. В таблице 3.6 представлены значения краевого угла смачивания для исходных углеродных наполнителей и УПГДС, содержащих 15 масс. % фторопластовых матриц, а на рисунке 3.23 представлены снимки сидячих капель дистиллированной воды на УПГДС. Данное содержание матрицы выбрано на основе результатов исследований, представленных в разделах 3.3.1-3.3.2.

Таблица 3.6 – Значения краевого угла смачивания УПГДС в зависимости от вида непрерывного углеродного наполнителя и фторопластовых матриц

Вид наполнителя	Матрица	Краевой угол смачивания, °
УТ-ГЦ	Без фторопласта	100±2
	ФП-1	120±2
	ФП-2	130±2
	ФП-3	125±2
УНМ	Без фторопласта	110±2
	ФП-1	130±2
	ФП-2	140±2
	ФП-3	130±2

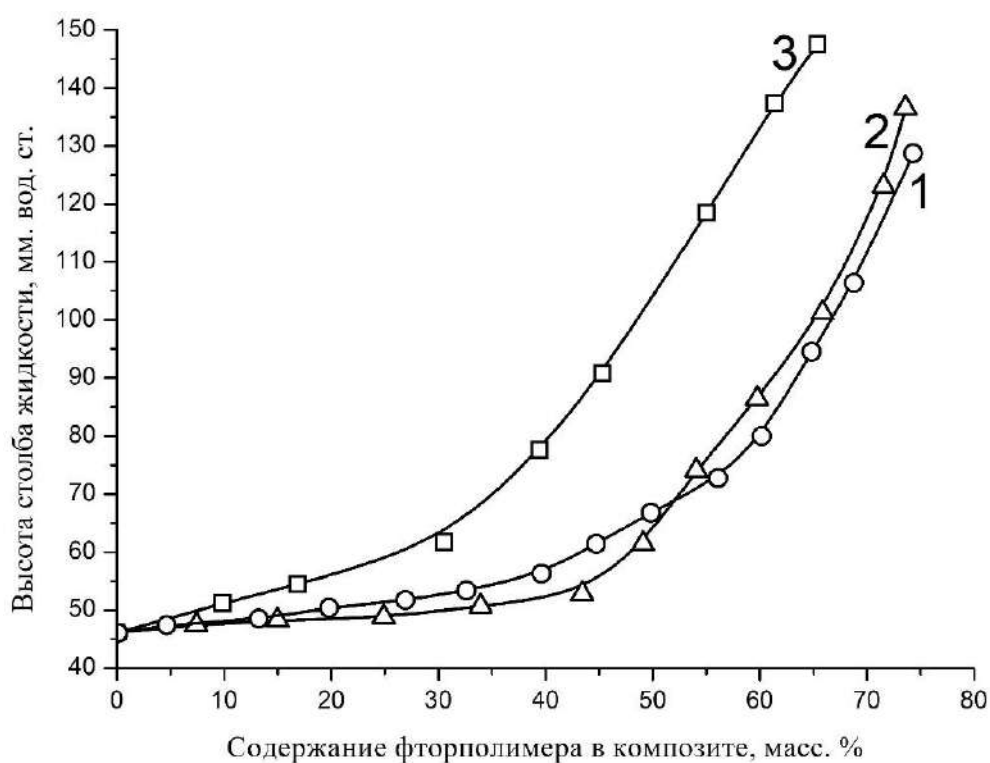


а – УПГДС на основе УТ-ГЦ с ФП-2; б – УПГДС на основе УНМ с ФП-2
Рисунок 3.23 – Фотографии сидячих капель дистиллированной воды на УПГДС

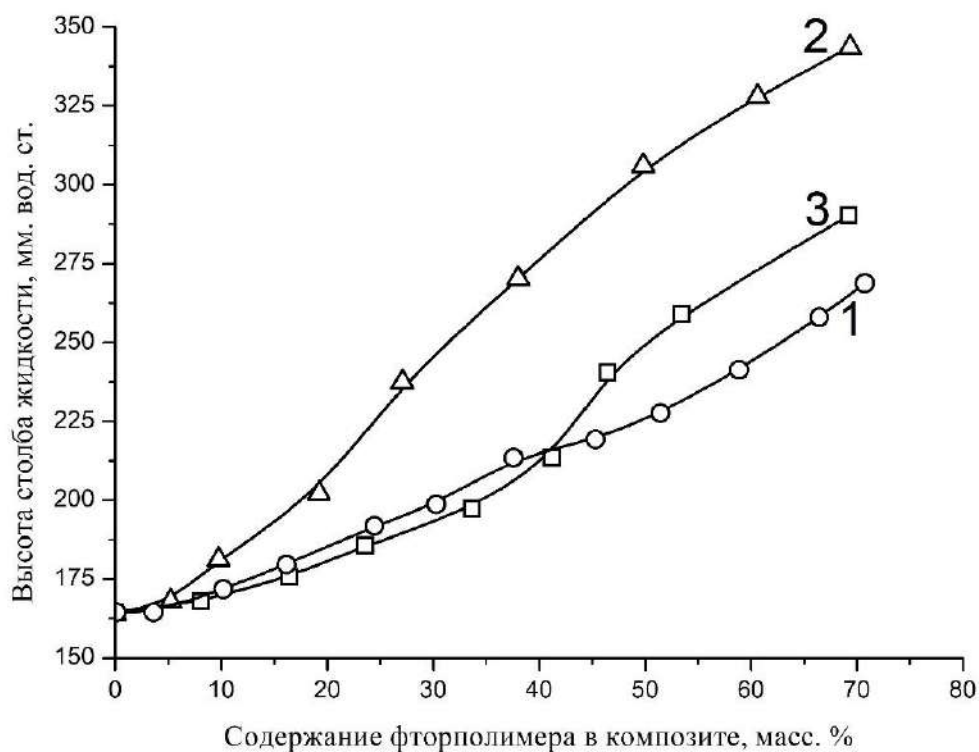
Как видно из представленных данных (таблица 3.6), применение любой фторопластовой матрицы увеличивает краевой угол смачивания (поверхностная гидрофобность) УПГДС. При этом наибольшей поверхностной гидрофобностью обладают УПГДС с матрицей ФП-2. Для аналога ГДС-Togaу определен краевой угол смачивания, который составляет $130\pm 2^\circ$, а ГДС-УУКМ не обладает гидрофобностью, поэтому для придания таким ГДС гидрофобности необходима дополнительная стадия нанесения фторопластовых гидрофобизаторов [275]. Также стоит отметить, что краевой угол смачивания определяли после всех технологических операций получения УПГДС (после окончательной термообработки), т.е. есть для готовых УПГДС. Очевидно, что краевой угол смачивания УПГДС до термообработок будет меньше, так как для частично фторированных фторопластовых матриц ФП-1 и ФП-3 в этом случае не произойдет подплавления фторопласта, а для УПГДС с полностью фторированной фторопластовой матрицей ФП-2 в материале сохраняется ПАВ, внесенное вместе с

ФП-2, которое снижает поверхностное натяжение, тем самым уменьшает гидрофобность.

В процессе работы ТЭ образующаяся вода на катоде должна непрерывно отводиться за счёт ГДС, но при этом должна поддерживаться определенная влажность внутри ТЭ для увлажнения протонообменной мембраны [276]. Поэтому представляется целесообразным исследовать влияние фторопластовых матриц на объёмную гидрофобность, которая характеризуется водоупорностью материала по высоте столба жидкости (воды) (раздел 2.2.5). Зависимости высоты столба жидкости (мм. вод. ст.) от содержания фторопластовых матриц в УПГДС с наполнителями УТ-ГЦ и УНМ представлены на рисунках 3.24 и 3.25 соответственно.



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3
Рисунок 3.24 – Зависимость водоупорности УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания фторополимерных матриц



1 – УПГДС с ФП-1; 2 – УПГДС с ФП-2; 3 – УПГДС с ФП-3
 Рисунок 3.25 – Зависимость водоупорности УПГДС на основе УНМ от содержания фторполимерных матриц

Как для УПГДС на основе УТ-ГЦ, так и на основе УНМ добавление фторопластовых матриц существенно повышает водоупорность. Однако ход кривых (рисунки 3.24 и 3.25) для различных углеродных наполнителей отличается. Так, при увеличении содержания фторопластовых матриц в УПГДС с УТ-ГЦ до 20-30 масс. % наблюдается незначительный рост водоупорности, а затем происходит резкое повышение, что связано с «закрыванием ячеек» фторполимером между переплетениями волокон в ткани (см. раздел 3.3.2). Для УПГДС на основе УНМ водоупорность возрастает с увеличением содержания фторполимера, что хорошо согласуется с результатами раздела 3.3.2.

ГДС-УУКМ, выбранный в качестве аналога, не обладает объёмной гидрофобностью (водоупорностью) и при испытании по методике с помощью кошель-пенетromетра происходит мгновенное смачивание материала при контакте с водой. Вместе с тем, УПГДС на основе УНМ с ФП-2 с содержанием 20 масс. % демонстрируют водоупорность аналогичную ГДС-Toray, которая составляет 200 мм. вод. ст. [277].

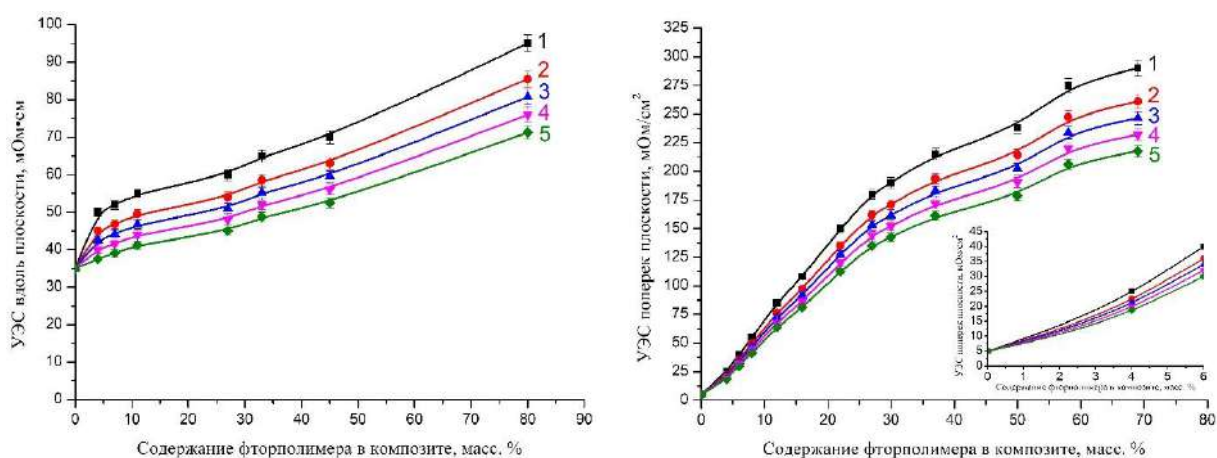
Краевой угол смачивания (поверхностная гидрофобность) для УПГДС на основе УТ-ГЦ составляет 120-130°, а на основе УНМ 130-140°, а самые высокие показатели обеспечивает ФП-2 при его содержании 15 масс. %. Водоупорность (объёмная гидрофобность) для УПГДС на основе УТ-ГЦ возрастает приблизительно в 3 раза при содержании фторполимерных матриц 70 масс. %, но все равно не достигает показателей ГДС-Toray. Однако сопоставимая с аналогом водоупорность (200 мм. вод. ст.) достигается в УПГДС на основе УНМ при содержании ФП-2 20 масс. %. Ход кривых, характеризующих зависимость водоупорности от массового содержания фторопластовой матрицы для УПГДС на основе углеродной ткани и углеродного нетканого материала различается. Аналог ГДС-УУКМ требует дополнительной стадии гидрофобизации.

3.3.4 Влияние введения углеродных частиц на удельное электрическое сопротивление углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Для снижения УЭС и тем самым повышения эффективности ТЭ вместе с непрерывным наполнителем в УПГДС введены дисперсные углеродные частицы ТУ и УНТ в соответствии со схемой, представленной в разделе 3.2.2. Количество ТУ и УНТ в УПГДС составляло 1 и 5 масс. % от содержания (массы) фторопластовой матрицы в КМ [138], [278].

Исследовано влияние вида дисперсных наполнителей и их содержания на УЭС вдоль и поперек плоскости материала. Так как в разделе 3.3.1 показано, что характер влияния фторопластов ФП-1 и ФП-3 на электрофизические характеристики УПГДС аналогичен, то при изучении влияния углеродных частиц на УЭС были изготовлены композиты только с применением двух фторопластовых матриц: частично фторированной ФП-1 и полностью фторированной ФП-2. Полученные зависимости УЭС вдоль и поперек плоскости УПГДС на тканой основе с матрицей ФП-1 представлены на рисунках 3.26а и 3.26б, а для матрицы ФП-2 на рисунках 3.27а и 3.27б соответственно. Аналогичные зависимости

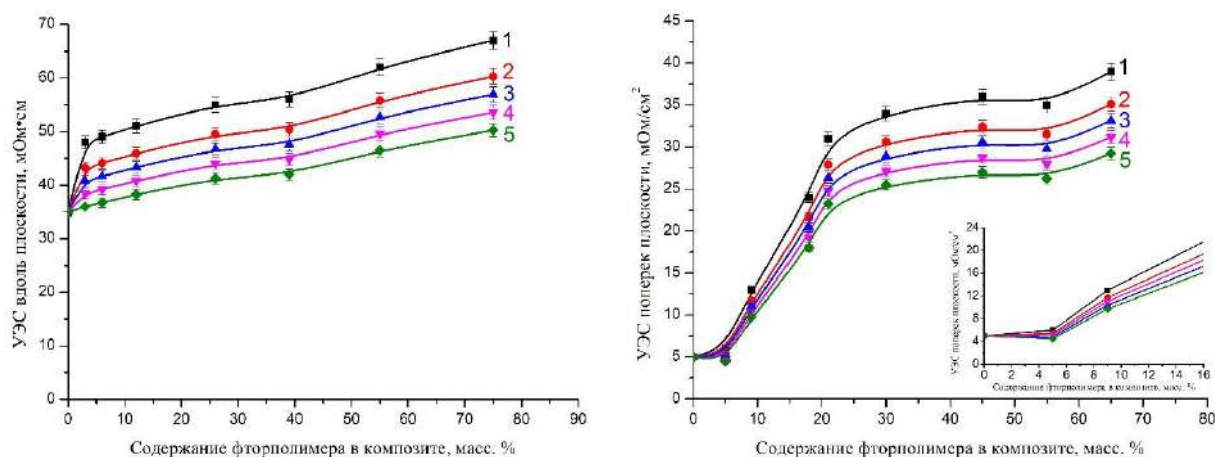
представлены для УПГДС на нетканой основе: для матрицы ФП-1 на рисунках 3.28а и 3.28б, а для матрицы ФП-2 на рисунках 3.29а и 3.29б.



а
1 – ФП-1; 2 – ФП-1 + ТУ 1 масс. %; 3 – ФП-1 + ТУ 5 масс. %;
4 – ФП-1 + УНТ 1 масс. %; 5 – ФП-1 + УНТ 5 масс. %;

а – УЭС УПГДС вдоль плоскости; б – УЭС УПГДС поперек плоскости

Рисунок 3.26 – Зависимость УЭС вдоль и поперек плоскости УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания фторопластовой матрицы ФП-1 с дисперсными углеродными наполнителями ТУ и УНТ



а
1 – ФП-2; 2 – ФП-2 + ТУ 1 масс. %; 3 – ФП-2 + ТУ 5 масс. %;
4 – ФП-2 + УНТ 1 масс. %; 5 – ФП-2 + УНТ 5 масс. %;

а – УЭС УПГДС вдоль плоскости; б – УЭС УПГДС поперек плоскости

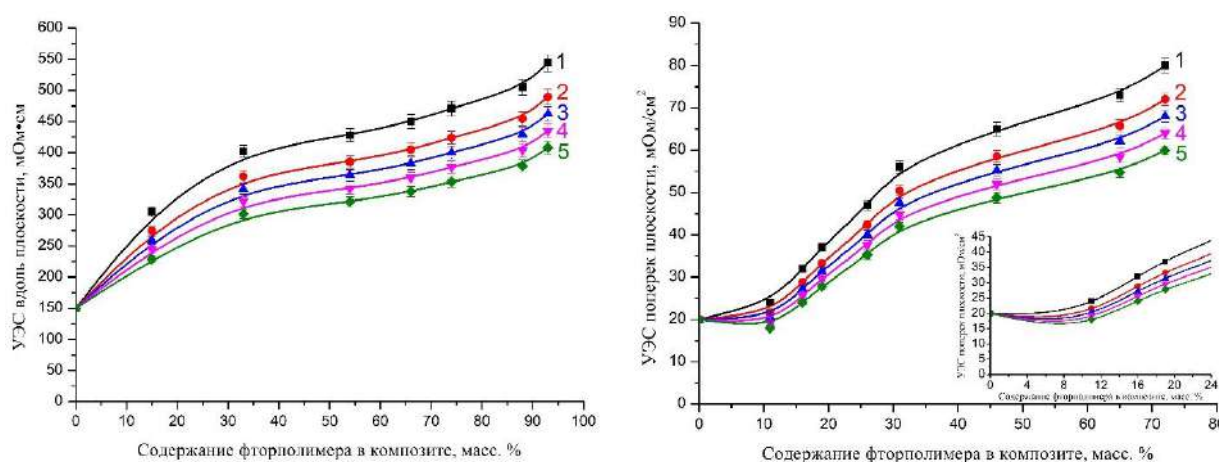
Рисунок 3.27 – Зависимость УЭС вдоль и поперек плоскости УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания фторопластовой матрицы ФП-2 с дисперсными углеродными наполнителями ТУ и УНТ

Введение ТУ или УНТ в структуру УПГДС, то есть наличие комбинированного наполнителями в КМ, приводит к снижению УЭС вдоль и

поперек плоскости материала, причем УНТ снижают УЭС в бóльшей мере. В среднем, при введении 1 и 5 масс. % ТУ в УПГДС УЭС снижается приблизительно на 10 и 15% соответственно, во всём интервале содержания фторопластовой матрицы в КМ, не зависимо от типа фторопласта. При введении УНТ в количестве 1 и 5 масс. %, относительно содержания фторопластовых матриц ФП-1 и ФП-2, в УПГДС УЭС как вдоль плоскости, так и поперек плоскости материала снижается в среднем на 20 и 25% соответственно.

Например, для УПГДС на основе ткани с ТУ при его содержании 5 масс. % и при рекомендуемом содержании ФП-1 5 масс. % (рисунок 3.26б) УЭС поперек плоскости уменьшилось до 26 мОм/см² вместо 33 мОм/см² для УПГДС без ТУ, а для УПГДС в тех же условиях, содержащих дополнительно УНТ, УЭС поперек плоскости уменьшилось до 24 мОм/см² вместо 33 мОм/см².

Для УПГДС на основе ткани с УНТ в количестве 5 масс. % при рекомендуемом содержании ФП-2 15 масс. % (рисунок 3.27б) УЭС поперек плоскости уменьшилось до 15,5 мОм/см² вместо 20,5 мОм/см² для УПГДС на основе ткани без УНТ, а для УПГДС с ТУ в тех же условиях УЭС поперек плоскости уменьшилось до 17,5 мОм/см² вместо 20,5 мОм/см².



а
1 – ФП-1; 2 – ФП-1 + ТУ 1 масс. %; 3 – ФП-1 + ТУ 5 масс. %;
4 – ФП-1 + УНТ 1 масс. %; 5 – ФП-1 + УНТ 5 масс. %;

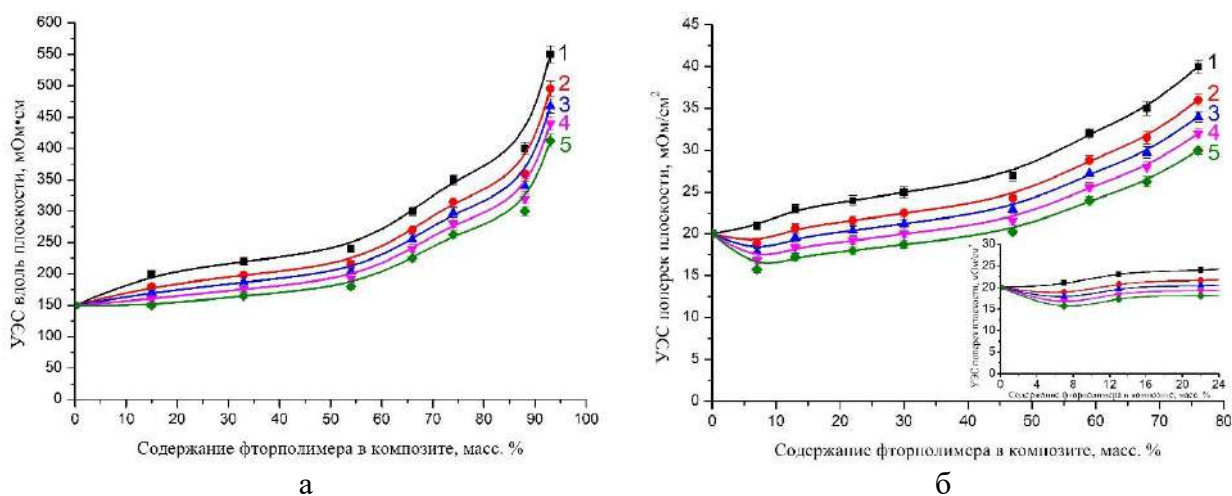
а – УЭС УПГДС вдоль плоскости; б – УЭС УПГДС поперек плоскости

Рисунок 3.28 – Зависимость УЭС вдоль и поперек плоскости УПГДС на основе УНМ от содержания фторопластовой матрицы ФП-1 с дисперсными углеродными наполнителями ТУ и УНТ

Для УПГДС на основе УНМ наблюдается аналогичный характер, как и для УПГДС на основе УТ-ГЦ, влияния ТУ и УНТ на электрофизические свойства конечного материала. При введении углеродных наночастиц (ТУ и УНТ) во фторопластовую матрицу происходит снижение УЭС относительно УПГДС с немодифицированной матрицей.

Для УПГДС на основе УНМ при содержании ТУ 5 масс. % и при 20 масс. % содержания ФП-1 (рисунок 3.28б) УЭС поперек плоскости уменьшается до 33 мОм/см² вместо 37 мОм/см² для УПГДС без ТУ, а для УПГДС с УНТ в тех же условиях УЭС поперек плоскости уменьшается до 28 мОм/см² вместо 37 мОм/см².

Для УПГДС на основе УНМ УЭС поперек плоскости при 5 масс. % содержании УНТ и 20 масс. % содержании ФП-2 (рисунок 3.29б) снижается до 18 мОм/см², что даже ниже УЭС исходного УНМ (20 мОм/см²), вместо 24 мОм/см² для УПГДС на основе УНМ без УНТ, а для УПГДС с ТУ в тех же условиях УЭС поперек плоскости уменьшается до 21 мОм/см² вместо 24 мОм/см².



1 – ФП-2; 2 – ФП-2 + ТУ 1 масс. %; 3 – ФП-2 + ТУ 5 масс. %;
4 – ФП-2 + УНТ 1 масс. %; 5 – ФП-2 + УНТ 5 масс. %;

а – УЭС УПГДС вдоль плоскости; б – УЭС УПГДС поперек плоскости

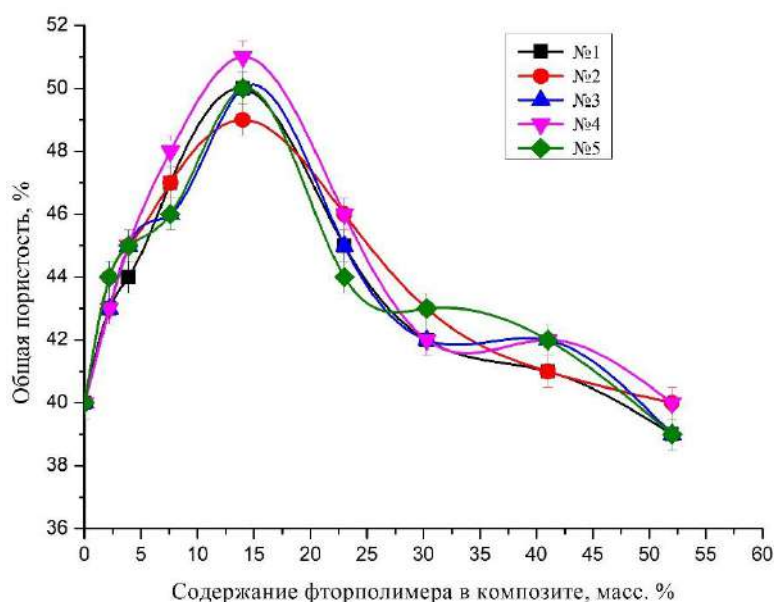
Рисунок 3.29 – Зависимость УЭС вдоль и поперек плоскости УПГДС на основе УНМ от содержания фторопластовой матрицы ФП-2 с дисперсными углеродными наполнителями ТУ и УНТ

Таким образом, стоит отметить, что введении 5 масс. % УНТ в УПГДС как на основе УТ-ГЦ, так и на основе УНМ дает наибольший эффект в снижении УЭС как вдоль, так и поперек плоскости материала.

УЭС как вдоль плоскости, так и поперек плоскости УПГДС с использованием дополнительных дисперсных углеродных наполнителей ТУ и УНТ в количестве 1 и 5 масс. % снижается на 10-15% и на 20-25% для каждого наполнителя соответственно. При создании УПГДС, для снижения УЭС вдоль и поперек плоскости материала, рекомендуется применение комбинированного наполнителя с УНТ.

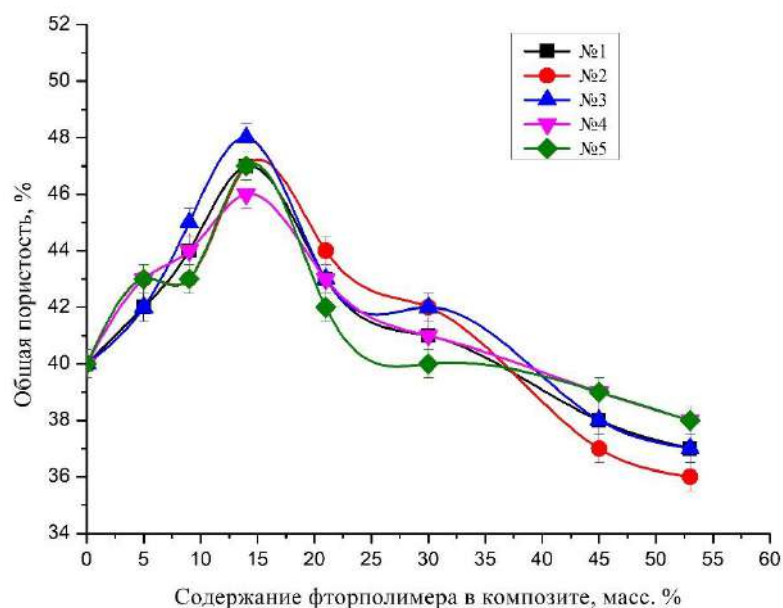
3.3.5 Влияние введения углеродных частиц на общую пористость углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Аналогичным образом было исследовано влияние ТУ и УНТ в составе УПГДС на общую пористость материалов. Зависимости общей пористости УПГДС на основе ткани с комбинированными наполнителями представлены на рисунках 3.30 и 3.31, а на основе УНМ на рисунках 3.32 и 3.33.



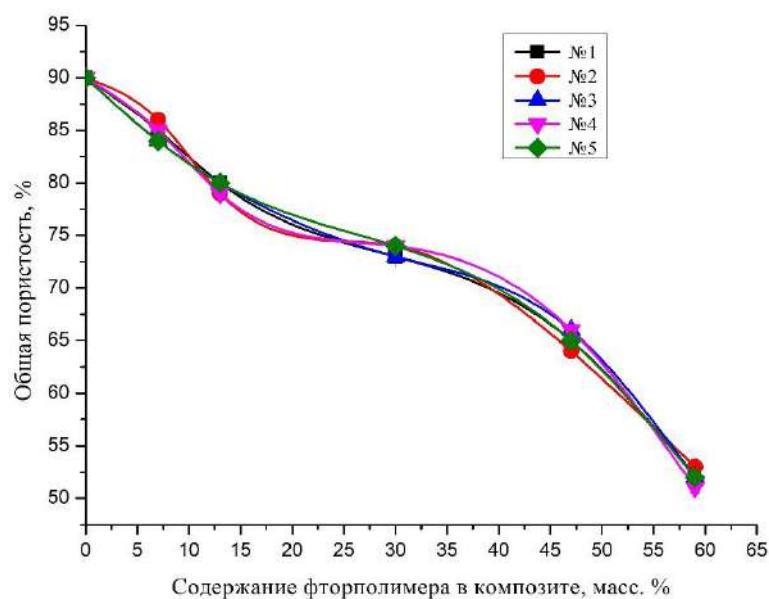
1 – без нанонаполнителя; 2 – ТУ 1 масс. %; 3 – ТУ 5 масс. %;
4 – УНТ 1 масс. %; 5 – УНТ 5 масс. %;

Рисунок 3.30 – Зависимость общей пористости УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания матрицы ФП-1 с дисперсными наполнителями ТУ и УНТ



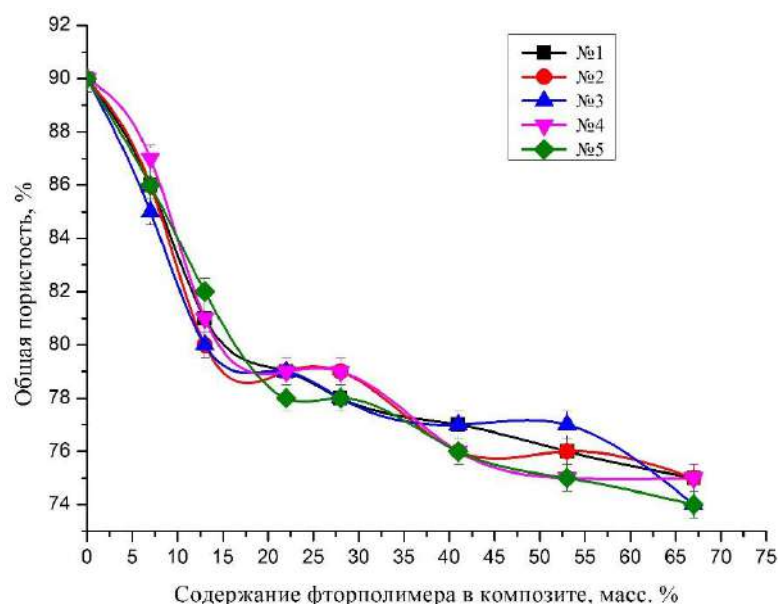
1 – без нанонаполнителя; 2 – ТУ 1 масс. %; 3 – ТУ 5 масс. %;
4 – УНТ 1 масс. %; 5 – УНТ 5 масс. %;

Рисунок 3.31 – Зависимость общей пористости УПГДС на основе УТ-ГЦ от содержания матрицы ФП-2 с дисперсными наполнителями ТУ и УНТ



1 – без нанонаполнителя; 2 – ТУ 1 масс. %; 3 – ТУ 5 масс. %;
4 – УНТ 1 масс. %; 5 – УНТ 5 масс. %;

Рисунок 3.32 – Зависимость общей пористости УПГДС на основе УНМ от содержания матрицы ФП-1 с дисперсными наполнителями ТУ и УНТ



1 – без нанонаполнителя; 2 – ТУ 1 масс. %; 3 – ТУ 5 масс. %;
4 – УНТ 1 масс. %; 5 – УНТ 5 масс. %;

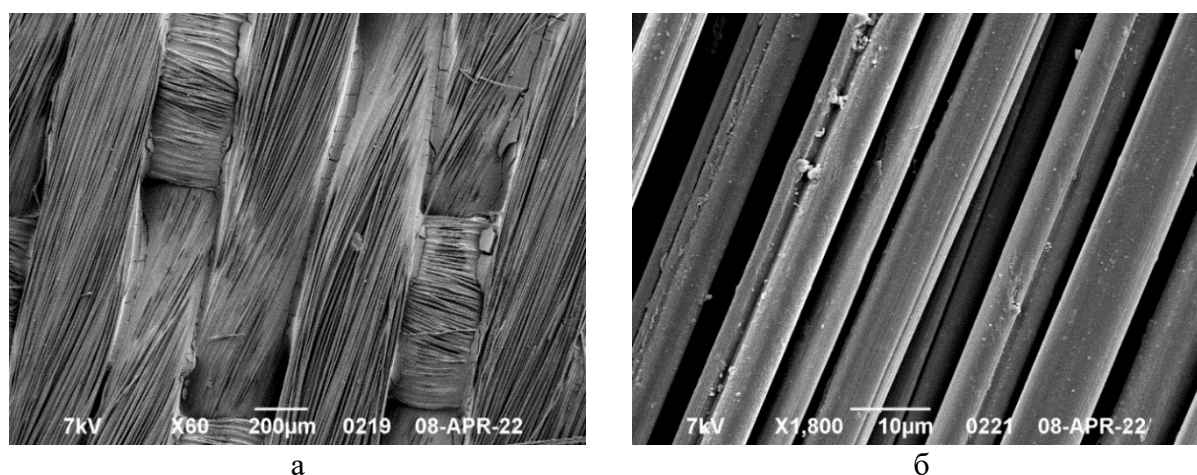
Рисунок 3.33 – Зависимость общей пористости УПГДС на основе УНМ от содержания матрицы ФП-2 с дисперсными наполнителями ТУ и УНТ

Анализ данных, представленных на рисунках 3.33-3.36 показывает, что использование комбинированного наполнителя с ТУ и УНТ для изготовления УПГДС как на основе ткани, и на основе нетканого материал не оказывает существенного влияния на общую пористость УПКМ. Значение общей пористости для УПГДС на основе ткани колеблется около 50 % при содержании фторопластовой матрицы 15 масс. % и практически не зависят от содержаний углеродных дисперсий.

Общая пористость УПГДС с комбинированным наполнителем, состоящим из непрерывного наполнителя (ткань или нетканый материал) и дисперсного наполнителя (ТУ или УНТ) практически не отличается от общей пористости УПГДС, не содержащих дополнительно углеродные дисперсные наполнители, т.е. общая пористость УПКМ определяется только свойствами непрерывных наполнителей и фторопластовых матриц.

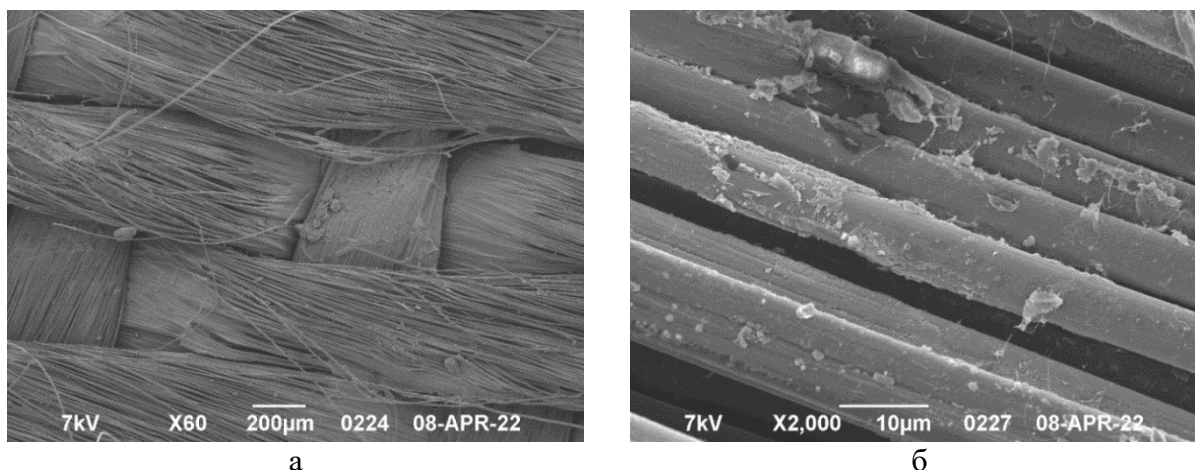
3.3.6 Исследование морфологии поверхности углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

С целью изучения структуры поверхности УПГДС и распределения фторопластовых матриц на поверхности углеродных тканых (УТ-ГЦ) и нетканых (УНМ) непрерывных наполнителей использовали метод СЭМ в соответствии с методикой, представленной в разделе 2.2.8. Изучали готовые УПГДС, прошедшие все технологические операции, в том числе термообработки для частично фторированного фторполимера (ФП-1) и для спекания частиц фторопласта для полностью фторированного фторполимера (ФП-2). Массовое содержание фторопластовых матриц ФП-1 и ФП-2 в УПГДС на тканой и нетканой основах составляло 30% для лучшей визуализации. На рисунках 3.34 и 3.35 представлены фотографии с электронного микроскопа для УПГДС с непрерывным наполнителем УТ-ГЦ и фторопластовыми матрицами ФП-1 и ФП-2 соответственно.



а – при увеличении в 60 раз; б – при увеличении в 1800 раз.

Рисунок 3.34 – Фотографии с электронного микроскопа УПГДС, состоящего из наполнителя УТ-ГЦ и матрицы ФП-1

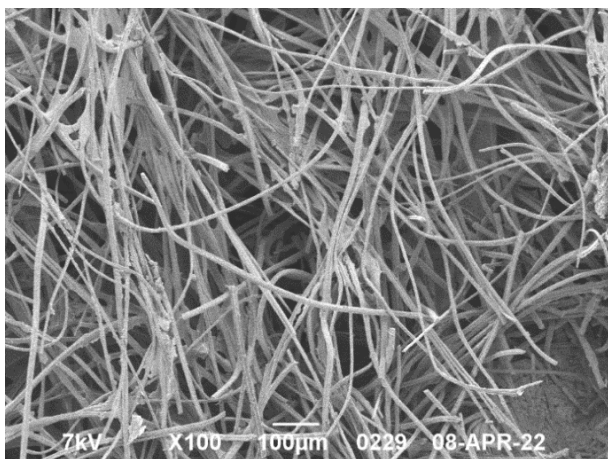


а – при увеличении в 60 раз; б – при увеличении в 2000 раз.
Рисунок 3.35 – Фотографии с электронного микроскопа УПГДС, состоящего из наполнителя УТ-ГЦ и матрицы ФП-2

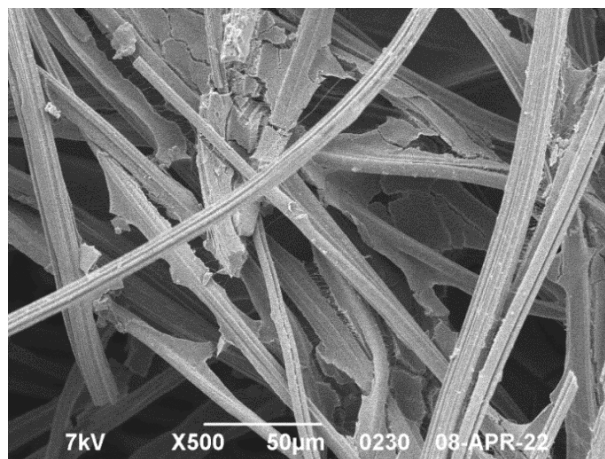
Сравнивая фотографии с электронного микроскопа (рисунки 3.34а и 3.35а) при небольшом увеличении (60 раз) можно отметить, что матрица ФП-1, полученная из раствора частично фторированного фторполимера, обволакивает углеродные филаменты в ткани и склеивает их, а при использовании матрицы ФП-2 полностью фторированного фторопласта из водной суспензии, углеродные филаменты в волокне практически не склеиваются.

При большем увеличении (1800 раз для УПГДС с ФП-1 (рисунок 3.34б) и 2000 раз для УПГДС с ФП-2 (рисунок 3.35б)) заметно, что поверхность углеродных филаментов, покрытых фторопластом ФП-1, остаётся гладкой, так как в процессе термообработки происходит плавление частично фторированного фторопласта и образование сплошных слоёв полимера, а углеродные филаменты, покрытые полностью фторированным фторопластом ФП-2, становятся шероховатыми, между наночастицами ПТФЭ имеются «тяжи» и присутствуют агломераты частиц, что уменьшает общую пористость.

На рисунках 3.36 и 3.37 представлены фотографии с электронного микроскопа для УПГДС с непрерывным наполнителем УНМ и фторопластовыми матрицами ФП-1 и ФП-2 соответственно.



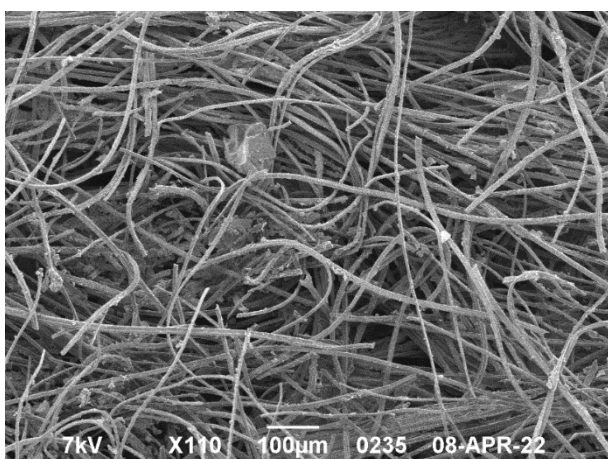
а



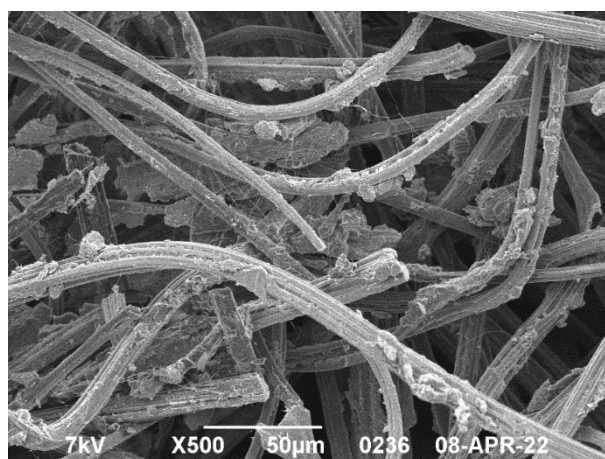
б

а – при увеличении в 100 раз; б – при увеличении в 500 раз.

Рисунок 3.36 – Фотографии с электронного микроскопа УПГДС, состоящего из наполнителя УНМ и матрицы ФП-1



а



б

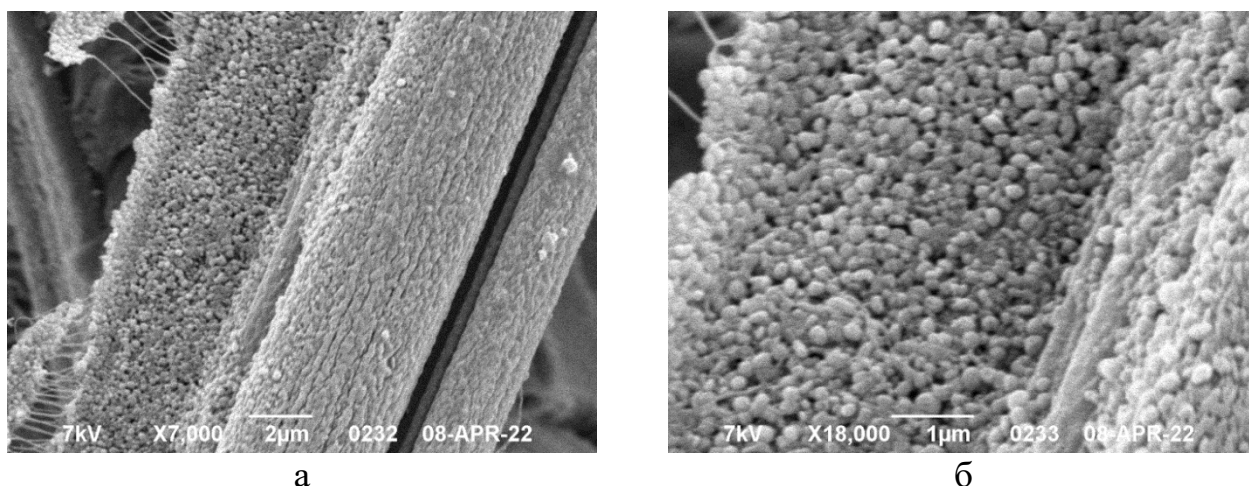
а – при увеличении в 100 раз; б – при увеличении в 500 раз.

Рисунок 3.37 – Фотографии с электронного микроскопа УПГДС, состоящего из наполнителя УНМ и матрицы ФП-2

Распределение фторопластовых матриц в объёме непрерывного наполнителя УНМ происходит иначе, чем для УТ-ГЦ. При пропитке раствором фторопласта ФП-1, за счёт высокопористой структуры УНМ, происходит заполнение внутреннего объёма УНМ, что подтверждается тяжами (рисунок 3.36б), и закрепление фторопласта на углеродных филаментах. При использовании полностью фторированного фторполимера ФП-2 в виде водной суспензии углеродные филаменты становятся шероховатыми (бугристыми), между

филаментами видны участки, состоящие из фторполимера, что и объясняет снижение общей пористости.

На рисунке 3.38 представлены фотографии (увеличение 7000 и 18000 раз) с электронного микроскопа поверхности филаментов УВ обработанных ФП-2, входящих в УПГДС, на которых показана морфология пористого поверхностного слоя на филаментах, где видны шаровидные наночастицы полностью фторированного фторопласта, объединенные за счёт термического спекания друг с другом в пористый слой. Именно такая структура поверхности углеродного филамента УПГДС на основе нетканого материала позволяет создать высокую гидрофобность материала и обеспечивает контакт электропроводящих УВ между собой с сохранением достаточного УЭС для эффективной работы УПГДС в ТЭ.

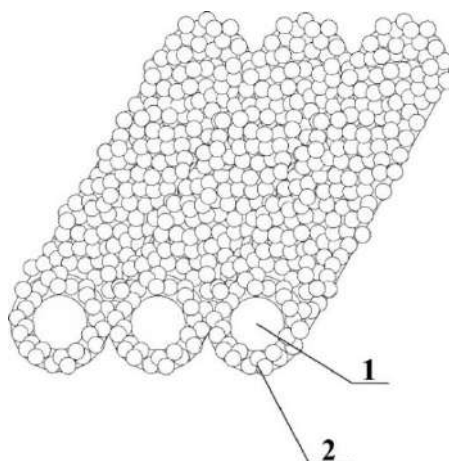


а – при увеличении в 7000 раз; б – при увеличении в 18000 раз.

Рисунок 3.38 – Фотографии с электронного микроскопа углеродных филаментов в УПГДС с матрицей ФП-2

Размер частиц ПТФЭ на углеродном филаменте после всех технологических операций для получения УПГДС составляет от 100 до 300 нм (рисунок 3.38б), что согласуется с известными данными [279], а, следовательно, выбранные ранее режимы термообработок (раздел 3.2) обеспечивают полное удаление ПАВ и частичное спекание наночастиц фторопласта для образования гидрофобной поверхности.

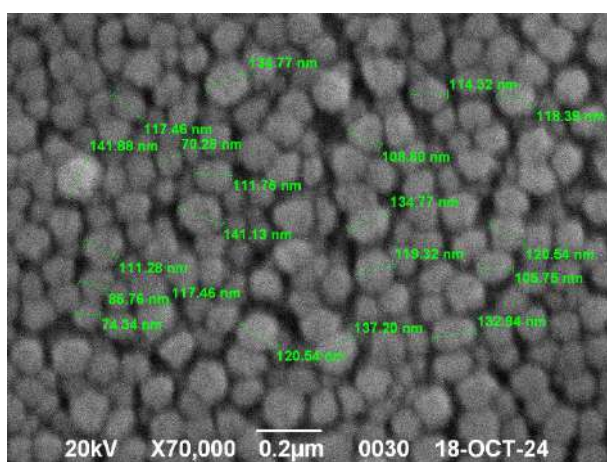
На рисунке 3.39 представлено условное изображение УВ, филаменты которого (рисунок 3.39, поз. 1) покрыты наночастицами полностью фторированного фторопласта (рисунок 3.39, поз. 2), полученные спеканием друг с другом в микропористый поверхностный слой.



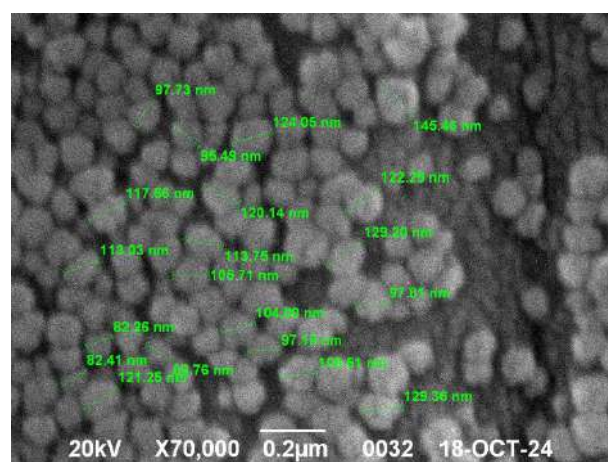
1 – филамент углеродного волокна; 2 – наночастицы ПТФЭ.

Рисунок 3.39 – Условное изображение углеродных филаментов в УПГДС, покрытых наночастицами полностью фторированного фторополимера

Размер частиц ПТФЭ соответствует нанодиапазону (от 1 до 100 нм) [280] и составляет, исходя из снимков СЭМ, 110 ± 37 нм (рисунок 3.40а) и 116 ± 44 нм (рисунок 3.40б), а в общем случае 113 ± 41 нм.



а



б

а, б – при увеличении в 70000 раз.

Рисунок 3.40 – Фотографии с электронного микроскопа углеродных филаментов, покрытых наночастицами ПТФЭ

На рисунке 3.41 представлена фотография поперечного среза УВ из тканого наполнителя (УТ-ГЦ) с фторопластовой матрицей (ФП-2) в УПГДС. Видно, что выбранным методом капельной пропитки (раздел 3.3) удаётся достичь равномерное распределение фторопласта между углеродными филаментами, т.е. в структуре волокна.

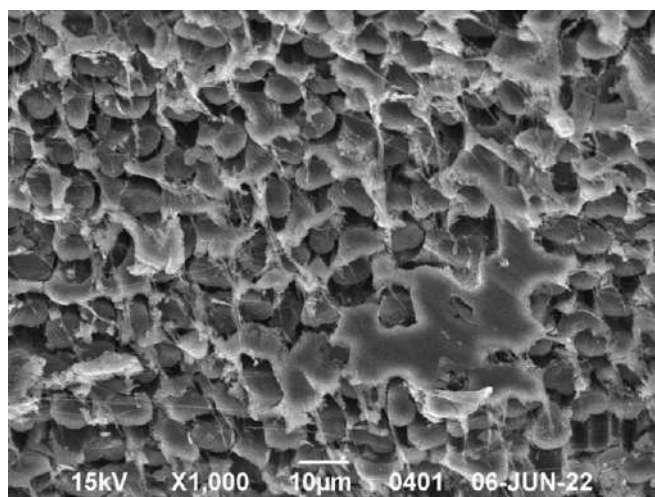


Рисунок 3.41 – Фотография с электронного микроскопа поперечного среза УВ из наполнителя УТ-ГЦ с фторопластовой матрицей ФП-2 при увеличении в 1000 раз

Также были сделаны снимки на электронном микроскопе выбранных аналогов: ГДС-Toray (рисунок 3.42), ГДС-УУКМ (рисунок 3.43) и ГДС- Freudenberg (рисунок 3.44).

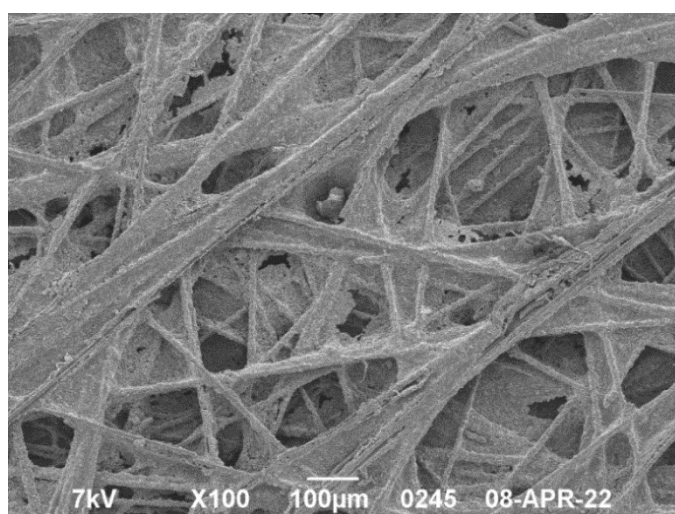


Рисунок 3.42 – Фотография с электронного микроскопа гидрофобизированного ГДС-Toray при увеличении в 100 раз

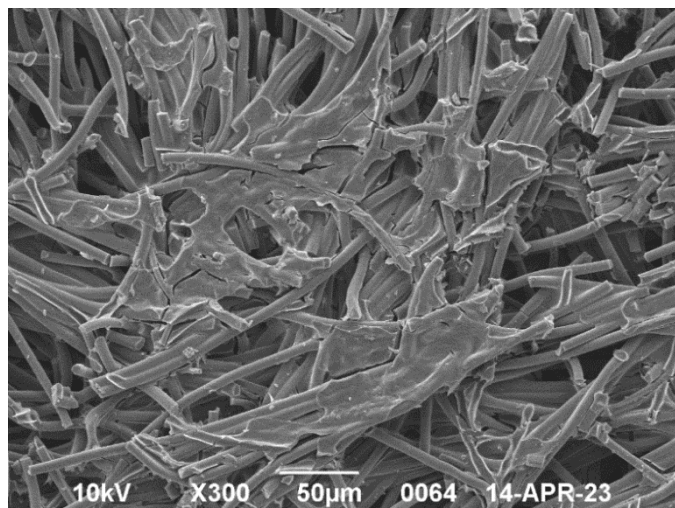


Рисунок 3.43 – Фотография с электронного микроскопа ГДС-УУКМ без гидрофобизации при увеличении в 300 раз

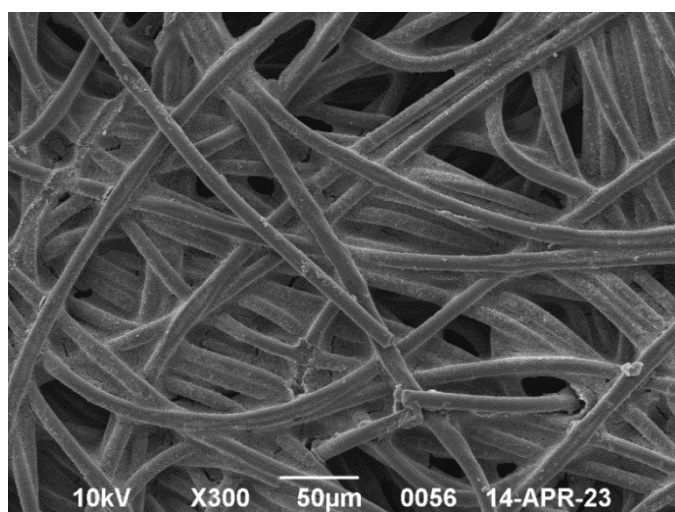


Рисунок 3.44 – Фотография с электронного микроскопа гидрофобизированного ГДС-Freudenberg (сторона углеродной бумаги) при увеличении в 300 раз

На представленных фотографиях видно, что для всех аналогов в качестве основы использован нетканый материал, как для ГДС-УУКМ или бумага из нетканого материала для ГДС-Toray и ГДС-Freudenberg. Матрицей во всех выбранных аналогах является графитированная смола, то есть, конечная структура ГДС является углерод-углеродной. Для импортных аналогов (ГДС-Toray и ГДС-Freudenberg) имеется гидрофобное покрытие из ПТФЭ, что видно на фотографиях в виде мелкозернистых точек.

При использовании в качестве матрицы полностью фторированного фторополимера ФП-2 на поверхности углеродных филаментов непрерывного

наполнителя формируются шаровидные наночастицы, объединенные за счёт термического спекания друг с другом, а при использовании частично фторированного фторополимера ФП-1 в качестве матрицы, поверхность филаментов достаточно гладкая. Равномерная пропитка УПГДС достигается на счёт выбранного метода капельной пропитки фторопластовыми связующими из раствора в органическом растворителе или водной суспензии, что подтверждается распределение фторополимера внутри поперечного среза УВ. Морфология разработанных УПГДС, обеспеченная предложенным методом пропитки и режимами термообработки, соответствует выбранным промышленно-выпускаемым аналогам.

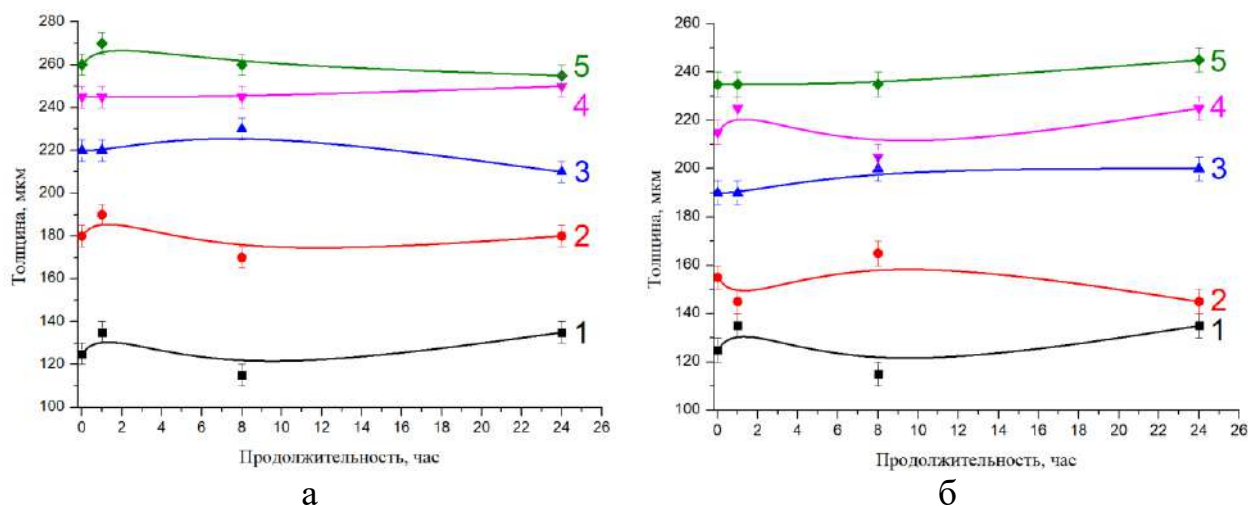
3.3.7 Исследование хемостойкости углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Исследование хемостойкости проводили для изучения возможной деградации УПГДС. Хемостойкость оценивали по изменению двух наиболее влияющих на эффективность работы ГДС в частности и ТЭ в целом характеристик: толщина и УЭС. Как известно, при работе водород-кислородного ТЭ протекает электрохимическая реакция: на аноде происходит окисление водорода с образованием электронов, а на катоде кислород взаимодействует с катионом водорода и свободными электронами. Большая концентрация катионов водорода в среде образует кислый pH, что можно использовать для моделирования протекающей электрохимической реакции, путём экспозиции компонентов ТЭ в растворе с низким pH [281].

Исследование хемостойкости, то есть изменение свойств УПГДС после экспозиции материалов в течении 1, 8 и 24 часов в растворе с pH 3,5, проводили с целью оценки устойчивости КМ к катионам водорода в кислой среде. Измерение характеристик (толщины и УЭС) проводили после достижения необходимой продолжительности экспозиции и сушки УПГДС без отмычки от раствора [282]. Так как углеродные непрерывные наполнители, используемые для изготовления

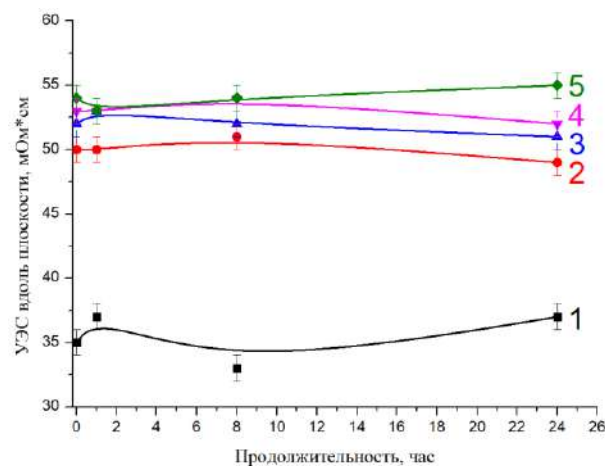
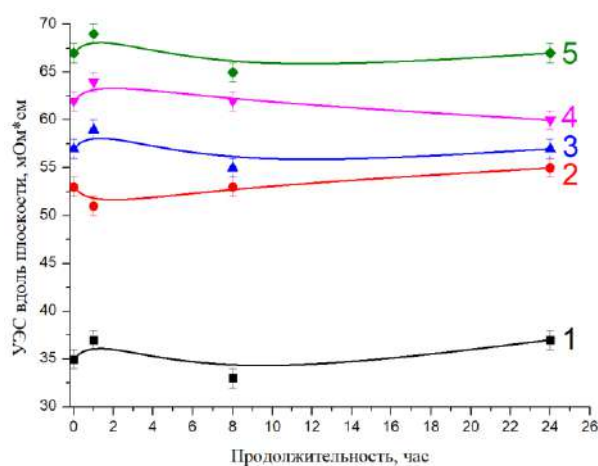
УПГДС и УВ в целом устойчивы к действию растворов кислот и щелочей [283], а хемостойкость фторопластов различается [284], то исследование хемостойкости УПГДС было проведено для КМ с наполнителем УТ-ГЦ и фторопластовыми матрицами ФП-1 и ФП-2 с различным их содержанием.

Как уже говорилось ранее, хемостойкость оценивали по изменению толщины УПГДС через заданные промежутки времени экспозиции (рисунок 3.45) и аналогичным образом оценивали изменение УЭС вдоль (рисунок 3.46) и поперек (рисунок 3.47) плоскости композиционного материала, матрица которого выполнены из фторопластов ФП-1 и ФП-2.

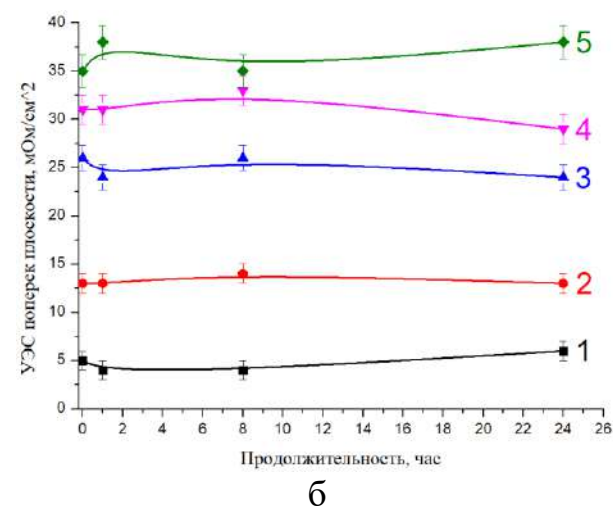
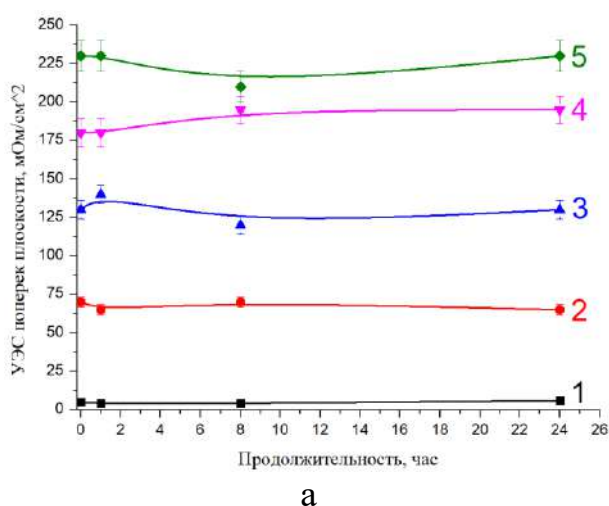


1 – без матрицы; 2 – 10 масс. %; 3 – 20 масс. %; 4 – 30 масс. %; 5 – 40 масс. %
а – толщина УПГДС с матрицей ФП-1; б – толщина УПГДС с матрицей ФП-2
Рисунок 3.45 – Изменение толщины УПГДС на тканой основе с разным содержанием фторопластовых матриц ФП-1 и ФП-2 в зависимости от продолжительности экспозиции в растворе с pH 3,5

УПГДС изготовлены с содержанием фторопластовых матриц 10, 20, 30 и 40 масс. %, а их толщина составляет 125 ± 5 , 180 ± 5 , 220 ± 5 , 245 ± 5 и 260 ± 5 мкм для матрицы ФП-1 и 125 ± 5 , 155 ± 5 , 190 ± 5 , 215 ± 5 и 235 ± 5 мкм для матрицы ФП-2 соответственно. После экспозиции УПГДС в течение 24 часов в растворе с pH 3,5 изменение толщины происходит в пределах погрешности.



а – УЭС УПГДС с матрицей ФП-1; б – УЭС УПГДС с матрицей ФП-2
 1 – без матрицы; 2 – 10 масс. %; 3 – 20 масс. %; 4 – 30 масс. %; 5 – 40 масс. %
 Рисунок 3.46 – Изменение УЭС вдоль плоскости УПГДС на тканой основе с разным содержанием фторопластовых матриц ФП-1 и ФП-2 в зависимости от продолжительности экспозиции в растворе с pH 3,5



а – УЭС УПГДС с матрицей ФП-1; б – УЭС УПГДС с матрицей ФП-2
 1 – без матрицы; 2 – 10 масс. %; 3 – 20 масс. %; 4 – 30 масс. %; 5 – 40 масс. %
 Рисунок 3.47 – Изменение УЭС поперек плоскости УПГДС на тканой основе с разным содержанием фторопластовых матриц ФП-1 и ФП-2 в зависимости от продолжительности экспозиции в растворе с pH 3,5

Аналогичные результаты получены в эксперименте по изучению влияния продолжительности экспозиции на УЭС УПГДС (рисунок 3.46-3.47). Также, как и толщина, УЭС вдоль и поперек плоскости материала изменяется в пределах погрешности при использовании в качестве матрицы как частично фторированного фторполимера ФП-1, так и полностью фторированного фторполимера ФП-2. Таким

образом, углеродный непрерывный наполнитель, и УПГДС с углеродным непрерывным наполнителем и фторопластовыми матрицами демонстрируют высокую устойчивость (сохранение толщины и УЭС) в кислой среде с pH 3,5.

Хемотойкость, а именно сохранение геометрических размеров и электрофизических свойств, УПГДС по отношению к кислой среде доказана стабильностью характеристик (толщины УПГДС и УЭС вдоль и поперек плоскости) до и после воздействия агрессивной среды в течение 24 ч.

3.4 Получение углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг

Как отмечалось ранее, ГДС для ТЭ могут быть изготовлены на основе ткани, нетканого материала или бумаги, что определяет свойства готовых ГДС, от которых зависит эффективность работы ТЭ. Представленные в разделе 3.3 результаты исследований относятся к УПГДС на основе УТ и УНМ. В настоящем разделе будут представлены результаты исследований УПГДС на основе УБ, полученных методом аэродинамического формования в соответствии с технологической блок-схемой (рисунок 3.48).



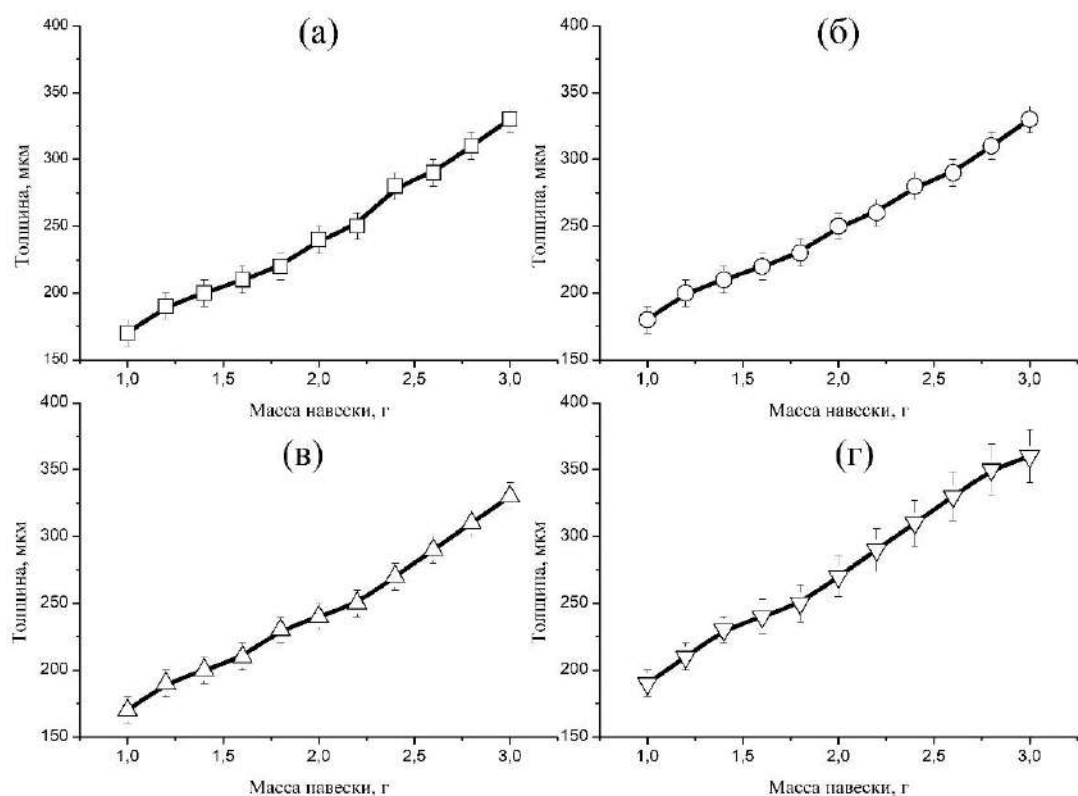
Рисунок 3.48 – Технологическая блок-схема получения УПГДС на основе УБ

При стадии пропитки фторполимером связующим непрерывного углеволоконистого наполнителя, может быть использован комбинированный наполнитель, состоящий из настила резанных УВ и дисперсных углеродных частиц (ТУ или УНТ), предварительно введенных в связующее.

При аэродинамическом формовании движение резанных волокон происходит за счет воздушного потока, образуя на специальной сетке настил, толщина и поверхностная плотность которого зависит от количества резанного волокна, поданного для формирования, т.е. могут регулироваться. Для получения УБ можно использовать УВ на основе любых прекурсоров: ГЦ-, ПАН- и ПОД-прекурсор, электрофизические свойства которых были изучены в разделе 3.1.1. и показали удовлетворительные результаты. Также для получения УПГДС на основе УБ может быть использован комбинированный наполнитель, т.е. введение во фторопластовое связующее нано-микродисперсий углерода (ТУ и УНТ), с целью снижения УЭС.

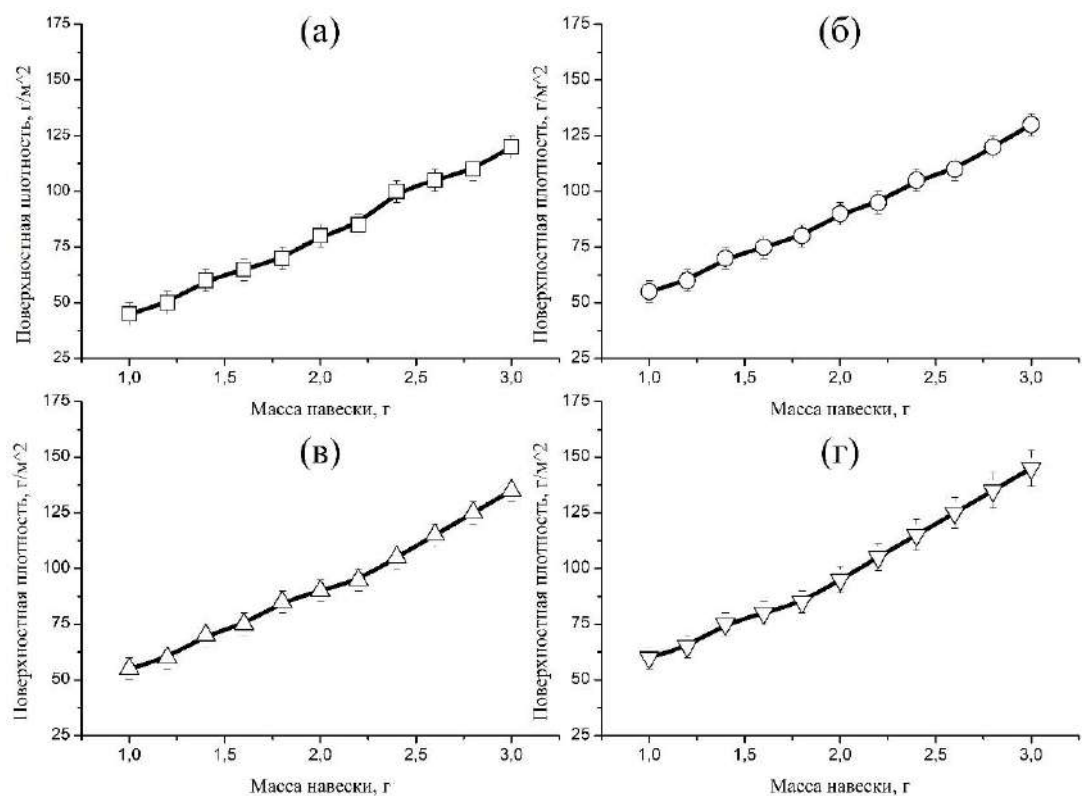
3.4.1 Получение настилов из резанных углеродных волокон для бумаг

Для получения резанных УВ из ГЦ-прекурсора использовали ткани из ГЦ- и ПОД-прекурсоров (УТ-ГЦ и УТ-ПОД), и ровинги из ПАН-прекурсора (ПАН-1 и ПАН-2), отличающиеся количеством филаментов (12К и 50К соответственно). Применение УТ для получения резанных УВ связано с тем, что производитель не выпускает углеродных ровингов или жгутов из этих полимеров. Так как толщина и поверхностная плотность образующегося настила зависит от количества, поданного для формирования резанного УВ, то на первом этапе экспериментально была определена необходимая масса навески резанного УВ для различных УТ и ровингов. Надо было получить настил такой толщины и поверхностной плотности, чтобы после пропитки фторопластовыми связующими и прессования готовый УПГДС по толщине и поверхностной плотности соответствовал аналогами, а именно: толщина не более 300 мкм и поверхностной плотности до 150 г/м². При этом необходимо учитывать изменение параметров бумаги после нанесения связующего и воздействия давления при прессовании. Результаты экспериментов, показывающих влияние массы внесенной навески резанного УВ на параметры бумаг представлены на рисунках 3.49 и 3.50. Размеры настилов составляли 20х20 см.



а – УТ-ГЦ; б – УТ-ПОД; в – ПАН-1; г – ПАН-2

Рисунок 3.49 – Зависимости толщины получаемых настилов из резанных УВ от массы внесенной навески для углеродных различных материалов



а – УТ-ГЦ; б – УТ-ПОД; в – ПАН-1; г – ПАН-2

Рисунок 3.50 – Зависимости поверхностной плотности получаемых настилов из резанных УВ от массы внесенной навески для углеродных различных материалов

Как видно из представленных данных (рисунки 3.49 и 3.50), практически нет зависимости толщины и поверхностной плотности настилов при одинаковых по массе навесках для различных УВ. Лучше всего для формирования настилов использовать навески резанных волокон от 1,5 до 2,0 г, так как на их основе получаются настилы, наиболее подходящие по толщине и поверхностной плотности для изготовления УПГДС в дальнейшем. Однако настилы из УТ-ГЦ и УТ-ПОД не достаточно прочные при нужной толщине до 300 мкм, не смотря на подходящую по требованиям поверхностную плотность, что связано, вероятно, с небольшим количеством филаментов в волокне (1К и 3К соответственно).

При использовании резанных ровингов из ПАН-1 и ПАН-2 для формирования настилов установлено, что ПАН-2, имеющий 50К филаментов, образует неровности и уплотнения в настиле из-за того, что нарезанные по 5 мм штапельки плохо разделяются на отдельные филаменты в воздушном потоке. Это приводит к дефектам в настиле и УБ. При использовании ПАН-1 (ровинга 12К филаментов) настилы получаются равномерными по толщине и плотности, и позволяют достичь толщины 200-250 мкм и поверхностной плотности 75-80 г/м². Поэтому в дальнейшем для изготовления УПГДС предложено ориентироваться на ПАН-1.

Кроме того, эксперименты показали, что уменьшение длины резки УВ до 3 мм приводит к уплотнению настилов и затрудняет их пропитку фторопластовыми связующими.

Установлено, что для получения настилов из резанных УВ, на основе которых в дальнейшем планируется получать УБ и УПГДС на их основе лучше всего использовать ровинг ПАН-1 с 12К филаментов, а длина резки должна быть 5 мм. При формировании настила из резанных УВ, вне зависимости от используемого прекурсора, его поверхностная плотность должна составлять от 70 до 85 г/м².

3.4.2 Получение углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг

После формирования настила из резанных УВ, процессы получения УПГДС на его основе аналогичны процессам получения УПГДС на основе УТ или УНМ. Для исследования влияния содержания и типа фторопластовой матрицы на возможность получения УПГДС на основе УВ были получены УПКМ с содержанием фторполимерных матриц (ФП-1, ФП-2 и ФП-3) от 10 до 50 масс. %, относительно массы настила, в соответствии с технологической блок-схемой, представленной на рисунке 3.48 и с соблюдением параметров процесса таких же, как для получения УПГДС на основе тканых и нетканых материалов. Несмотря на предварительные выводы раздела 3.4.1, для получения УВ кроме ПАН-1 использовали все другие прекурсоры (УТ-ГЦ, УТ-ПОД и ПАН-2), что было необходимо с научной точки зрения, т.к. прекурсоры имеют различную химическую природу и структуру, а также, возможно, что за счёт связующего удастся нивелировать те недостатки, которые были констатированы в настилах.

Установлено, что использование частично фторированных фторполимеров ФП-1 и ФП-3 позволяет получить УПГДС достаточно однородными и равномерными по толщине и поверхностной плотности. Однако использование рекомендованного для получения УПГДС на основе УТ и УНМ количества связующего (не более 15 масс. %) в случае с УВ не привело к положительному результату. Даже при концентрации фторполимера 30 масс. % не удаётся прочно скрепить короткие волокна настила для получения формоустойчивого КМ. Поэтому для изготовления УПГДС на основе УВ рекомендована концентрация ФП-1 и ФП-3 35 масс. % и более.

В случае применения полностью фторированного фторопласта ФП-2 (суспензия) удалось получить УПГДС с фторполимерной матрицей, содержание которой в готовом УПКМ составляло от 35 масс. %. Скрепление резанных УВ в настиле обеспечивается за счёт капельной пропитки непрерывного волокнистого наполнителя связующим и последующей двухступенчатой термообработкой при

температурах 300 и 370 °С, и за счёт подплавления наночастиц полностью фторированного фторполимера при температуре 370 °С, которые спекаются между собой, образуя единую структуру в результате всех технологических операций. При этом образование готового УПКМ происходит без стадии прессования, как это необходимо при использовании частично фторированных фторполимерных связующих ФП-1 и ФП-3.

Таким образом, на данном этапе исследований, предложено использовать в качестве связующего частично фторированные фторполимеры ФП-1 и ФП-3, с обязательным горячим прессованием, или полностью фторированный фторполимер ФП-2, с обязательными последовательными стадиями термообработки, при содержании фторполимерной матрицы (ФП-1, ФП-2 или ФП-3) в конечном УПГДС от 35 масс. % и более относительно массы настила.

3.4.3 Исследование свойств углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг

Как было отмечено ранее в разделах 3.4.1 и 3.4.2 в качестве полимерного связующего использовали фторполимеры ФП-1, ФП-2 и ФП-3 в количестве 35 масс. % от массы настила, в качестве углеродных волокнистых прекурсоров взяли: УТ-ГЦ, УТ-ПОД, ПАН-1 и ПАН-2. Характеристики полученных УПГДС представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Характеристики УПГДС на основе УБ, полученных с использованием различных фторполимеров

	УТ-ГЦ			УТ-ПОД			ПАН-1			ПАН-2		
	ФП-1	ФП-2	ФП-3	ФП-1	ФП-2	ФП-3	ФП-1	ФП-2	ФП-3	ФП-1	ФП-2	ФП-3
Толщина, мкм	230 ±20	220 ±20	230 ±20	230 ±20	220 ±20	230 ±20	240 ±10	230 ±10	240 ±10	260 ±20	240 ±20	250 ±20
Поверхностная плотность, г/м ²	80±2	75±2	82±2	90±2	90±2	93±2	87±2	80±2	85±2	100±5	90±5	110±5
Объёмная плотность, г/см ³	0,51 ±0,02	0,42 ±0,02	0,48 ±0,02	0,50 ±0,02	0,50 ±0,02	0,47 ±0,02	0,47 ±0,02	0,45 ±0,02	0,49 ±0,02	0,57 ±0,05	0,43 ±0,05	0,55 ±0,05
Общая пористость, %	65±1	72±1	68±1	54±1	54±1	56±1	80±1	85±1	80±1	76±2	78±2	75±2
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	110±2	80±2	90±2	50±2	50±2	46±2	72±2	66±2	70±2	74±5	68±5	70±5
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	65±2	60±2	64±2	47±2	47±2	48±2	56±2	52±2	56±2	64±5	54±5	60±5

Анализ данных таблицы 3.7 показывает, что толщина всех полученных УПГДС составляет 230-260 мкм. УПГДС на основе ПАН-2 хотя и имеют толщину 240-260 мкм, но очень неоднородные, о чем говорилось в разделе 3.4.1. Неоднородность настилов сохранилась и в УПГДС, что выражается в большей погрешности величин.

По поверхностной плотности УПГДС на основе УБ незначительно уступают аналогам, а по объёмной плотности сопоставимы с ними.

Общая пористость всех полученных УПГДС на основе УБ находится в интервале, соответствующем требованиям (таблица 3.4).

Следует отметить, что УЭС вдоль плоскости для всех УПГДС на основе УБ находится в интервале, удовлетворяющем требованиям, т.е. соответствует импортным аналогам. Однако по показателям УЭС поперек плоскости, полученные УПКМ существенно уступают и аналогам, и разработанным УПГДС на основе УТ и УНМ (раздел 3.3).

УПГДС на основе УТ-ПОД имеют самые низкие показатели УЭС как вдоль плоскости, так и поперек, что обусловлено низким УЭС самих УВ из ПОД-прекурсора.

Фторполимерные матрицы (ФП-1, ФП-2 и ФП-3) оказывают одинаковое влияние на основные характеристики УПГДС при их содержании в УПКМ 35 масс. % относительно массы настила, которого достаточно для изготовления УПГДС. Учитывая тот факт, что при использовании ФП-1 для получения УПГДС на основании УТ требуется соблюдать четкие границы по концентрации (до 5 масс. %), из-за сильного повышения УЭС, от фторполимера ФП-1 для УВ предложено отказаться.

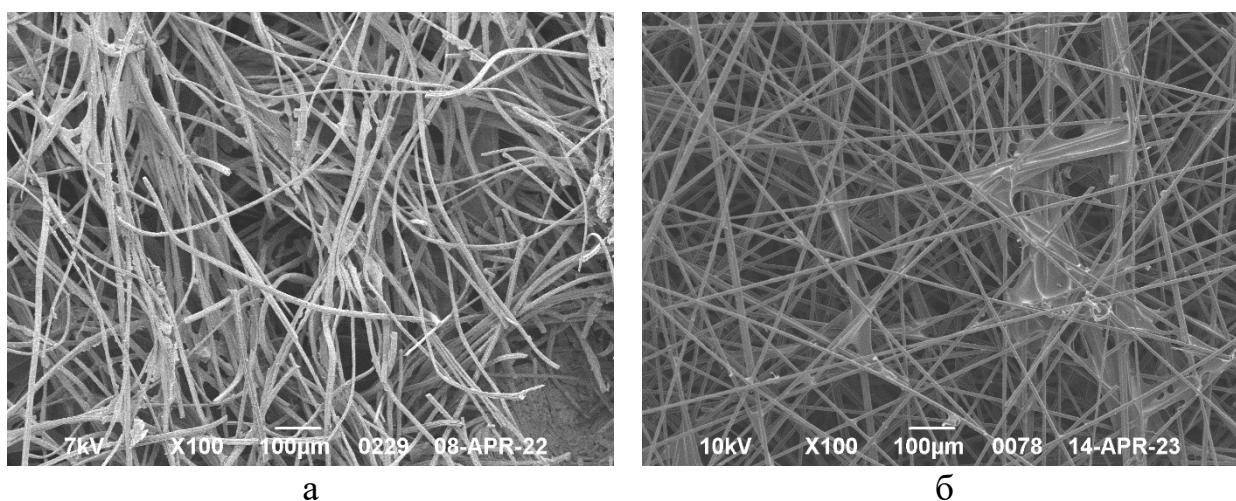
Гидрофобные свойства УПГДС на основе УВ, а именно краевой угол смачивания и водоупорность, определяли по аналогичным методикам, как и для УПГДС на основе УТ и УНМ. Надо учитывать, что содержание гидрофобной матрицы значительное (35 масс. %) и именно фторопластовая матрица определяет значение краевого угла смачивания. Для всех УПГДС на основе УВ краевой угол смачивания составляет 130-140°, а также они обладают достаточной водоупорностью (200-250 мм. вод. ст.), что соответствует значениям аналогов (раздел 3.3.3).

По совокупности представленных в таблице 3.7 характеристик и выводов по пунктам 3.4.1 и 3.4.2 можно констатировать, что УПГДС, полученные из УВ на основе ПАН-1 и УВ-ПОД, и фторполимерных матриц ФП-1, ФП-2 и ФП-3 по своим физическим, электрическим показателям и гидрофобности практически не уступают аналогам. Однако от матрицы ФП-1 предложено отказаться, т.к. УПГДС на основе УВ с данной матрицей имеет самые низкие электропроводящие свойства (высокое УЭС). ПАН-2 (50К филаментов) не подходит для изготовления УВ, т.к. углеродные настилы неравномерны. УПГДС на основе УТ-ГЦ получают равномерными по толщине, но имеют самые большие значения УЭС вдоль и поперек плоскости.

3.4.4. Морфология углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на основе углеродных бумаг

Для исследования морфологии поверхности УПГДС на основе УБ были сделаны фотографии СЭМ материалов из настилов на основе ПАН-1 и фторполимерных связующих ФП-2 и ФП-3 (рисунок 3.51).

Для УПГДС на основе УБ фторопластовая матрица, как ФП-2, так и ФП-3, распределена равномерно по поверхности углеродных филаментов, что придаёт им ещё большую поверхностную гидрофобность (краевой угол смачивания), объёмную гидрофобность (водоупорность) всему УПКМ. Практически не наблюдается тяжей между филаментами, при использовании полностью фторированного фторполимерного связующего ФП-3. Материал обладает более развитой структурой.



а – матрица ФП-2; б – матрица ФП-3

Рисунок 3.51 – Фотографии с электронного микроскопа УПГДС на основе УБ из ПАН-1 с фторполимерными матрицами при увеличении в 100 раз

Анализ морфологии поверхности УПГДС на основе УБ показал, что полученные материалы обладают высокоразвитой структурой, выбранные концентрации и способы нанесения фторполимерных матриц обеспечивают равномерное их распределение в объёме материала, а, сравнивая морфологию разработанных УПГДС с морфологией выбранных аналогов можно констатировать, что полученные материалы не уступают им.

Глава 4. Разработка дисперсно-наполненных углерод-полимерных композитов с фторполимерной матрицей – микропористых слоёв для газодиффузионных слоёв

4.1 Исследование углеродных дисперсных материалов, применяемых для создания микропористых слоёв

Для увеличения адгезии ГДС к КС и мембране, снижения контактного электрического сопротивления между ГДС и КС, более равномерного распределения и подвода газов-реагентов к КС, улучшения отвода воды (продукта реакции) и поддержания заданной влажности в ПОМТЭ, т.е. для повышения эффективности ТЭ на одну поверхность ГДС наносят МПС, который представляет собой смесь ПТФЭ и токопроводящих углеродных наночастиц. Такой компаунд по консистенции напоминает вязкую пасту, наносимую на ГДС методом напыления или путём прямого прессования. Для получения готового материала, который можно рассматривать как слоистый КМ [285], [268], где один слой дисперсно-наполненный УПКМ (МПС), а другой непрерывно-наполненный УПКМ (УПГДС), и обязательная стадия термообработки УПГДС с МПС, предназначенная для удаления остатков растворителей, вспомогательных веществ, а также для подплавления частиц полностью фторированного фторполимера ПТФЭ используемых для создания МПС.

Для создания МПС использовали углеродные дисперсные наполнители: ТУ и УНТ, а в качестве связующего – фторполимер ФП-2. ТУ выбран в качестве основного компонента МПС на основании литературных данных и ранее проведенных исследований [286]-[288], в то время как УНТ выбраны с целью повышения электропроводности УПКМ, что подтверждено результатами исследований в разделе 3.3.4. Исследованы некоторые свойства выбранных дисперсных наполнителей, определяющие их пригодность при изготовлении МПС:

— УЭС с помощью четырёхзондового метода по ГОСТ 4668-75 [250], при массе навески ТУ и УНТ в ячейке 3,0 г (раздел 3.1.1);

- объём сорбционного пространства по толуолу в соответствии с разделом 2.2.6;
- насыпная плотность в соответствии с разделом 2.2.11.

Результаты исследований свойств для каждого дисперсного наполнителя представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Некоторые свойства дисперсных наполнителей

	ТУ	УНТ
УЭС, мОм·см	1,43±0,05	0,86±0,05
Объём сорбционного пространства по толуолу, см ³ /г	0,59±0,02	0,69±0,02
Насыпная плотность, г/см ³	0,215±0,005	0,165±0,005

ТУ обладает бóльшим УЭС, чем УНТ, что обусловлено аморфной структурой ТУ, однако оба углеродных дисперсных наполнителя имеют низкие значения УЭС. Выбранные дисперсии обладают высокоразвитой структурой, т.е. объём сорбционного пространства по толуолу находится в пределах от 0,49 до 0,59 см³/г.

Исследованы некоторые свойства углеродных дисперсных наполнителей (ТУ и УНТ) для дальнейшего получения дисперсно-наполненных УПКМ и МПС. По УЭС и объёму сорбционного пространства выбранные углеродные дисперсии удовлетворяют требованиям, предъявляемым для изготовления дисперсно-наполненных УПКМ, которые выполняют роль МПС в УПГДС с МПС.

4.2 Получение микропористых слоёв и отработка режимов изготовления газодиффузионных слоёв с микропористым слоем

Способ получения УПГДС с МПС в виде слоистого УПКМ в виде технологической блок-схемы представлен на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Технологическая блок-схема получения УПГДС с МПС напылением или прессованием пасты МПС на УПГДС

Исходную пасту для получения МПС из составляющих её компонентов замешивают в воде с использованием ультразвукового погружного диспергатора для разрушения агломератов дисперсных углеродных частиц входящих в состав МПС, что также способствует увеличению площади поверхности дисперсного наполнителя и лучшему распределению токопроводящих частиц во фторопластовом связующем (в водной суспензии). Полученную пасту сушат при 60°C в течение 2 часов для удаления избытков воды, которая присутствует в суспензии фторполимера ФП-2, но не более, для сохранения вязкости пасты. Далее полученную пасту наносят на УПГДС либо методом прессования, либо методом напыления. Затем проводят термообработку в определенных условиях. Свойства конечного материала (УПГДС с МПС) определяются составом МПС и условиями его нанесения на УПГДС.

В составе МПС в качестве углеродных дисперсных наполнителей использовали ТУ и УНТ, каждый из которых вносит свой вклад в свойства МПС, необходимо было оценить соотношение между ТУ и УНТ в пасте, а также общее содержание углеродной дисперсии составляющий МПС. Количества углеродной дисперсии и ФП-2 в МПС подбирали таким образом, чтобы получаемая консистенция пасты МПС позволяла распределить премикс по поверхности УПГДС равномерно, без комков и наслоения. Также ориентировались на ранее полученные данные по составу связующего при получении УПГДС, чтобы не ухудшить уже достигнутые свойства. Состав пасты МПС представлен в таблице 4.2.

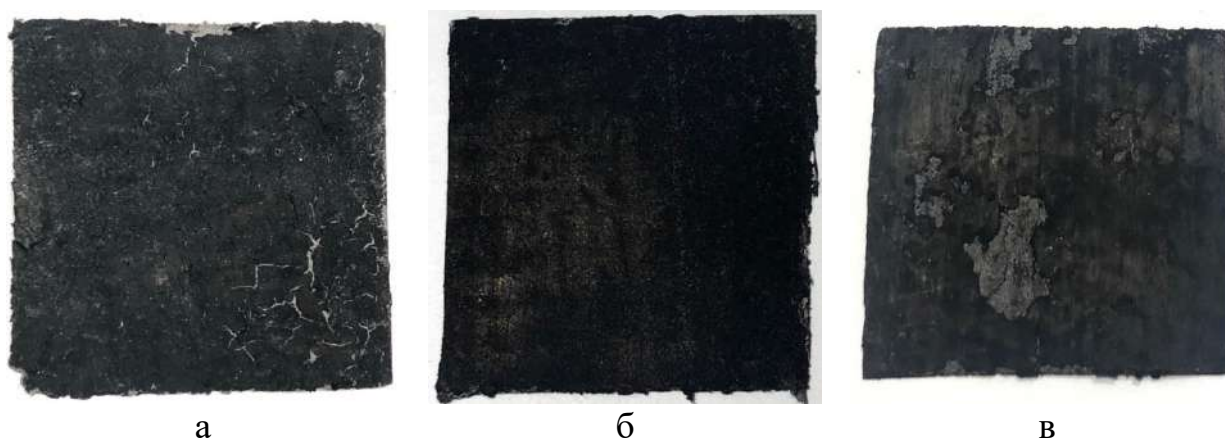
Таблица 4.2 – Составы пасты МПС

Компоненты	Содержание компонентов в масс. %	Соотношения ТУ и УНТ в углеродной дисперсии, масс. %			
ТУ	5-6	95	90	85	80
УНТ		5	10	15	20
ФП-2	11-12				
Вода	82-84				
Всего	100				

Использовали УПГДС на основе УБ из ПАН-1 и фторполимерной матрицы ФП-2. Равномерность нанесения МПС оценивали визуально. Критерием служило образование трещин на МПС и/или отслоение МПС от поверхности УПГДС. При нанесении МПС методом прессования для равномерного распределения пасты по поверхности УПГДС использовали шпатель. Количество МПС, наносимого на поверхность УПГДС, составляло 40 мг/см^2 . При меньшем количестве пасты не удастся равномерно распределить её по поверхности ГДС, а увеличение навески более 40 мг/см^2 не рационально из-за расхода пасты и чрезмерной толщины слоя. Затем проводили прессование между металлическими пластинами, поверхность которых предварительно покрывали антиадгезионным материалом. Давление прессования составляло 100 кгс/см^2 . При уменьшении давления прессования слой МПС получается не равномерный по толщине, а увеличение давления приводит к влипанию антиадгезионного слоя в МПС. Толщину слоя МПС регулировали так, чтобы общая толщина УПГДС после прессования не превышала 300 мкм. Прессование проводили при повышенной температуре с целью удаления воды из пасты МПС. Качество МПС (наличие трещин и/или отслоений) зависит от скорости удаления воды, которая в данном случае регулируется температурой и временем прессования. Продолжительность прессования зафиксировали 5 минут, температуру варьировали от 60 до 90 °С. Подробная зависимость свойств УПГДС с МПС, полученных для различных составов МПС и температур прессования представлена в Приложении Б. Качество МПС, как было уже сказано, оценивали визуально, при варьировании соотношения дисперсий ТУ и УНТ (таблица 4.2).

При прессовании при 60 °С в течении 5 минут практически не происходит испарения воды из слоя МПС, из-за чего наблюдается низкая адгезия МПС к УПГДС и поверхность получается со множеством дефектов. Аналогичная картина наблюдается при прессовании при 90 °С, однако неравномерность МПС на УПГДС обусловлена быстрым испарением воды из МПС, вследствие чего, вода, как остаточный пластификатор пасты, удаляется и вязкость пасты увеличивается, что приводит к неравномерному распределению МПС по поверхности УПГДС. Данные эффекты справедливы для всех видов составов, представленных в таблице 4.2.

Наилучший МПС получается при соотношении ТУ к УНТ 85/15 и температуре прессования 70 °С. Некоторые варианты МПС представлены на рисунке 4.2, в том числе, демонстрирующие дефекты в МПС, проявляющиеся при неподходящих условиях прессования (трещины – рисунок 4.2а, отслаивание – рисунок 4.2в).



а – соотношение ТУ/УНТ 90/10 при температуре 60 °С;
 б – соотношение ТУ/УНТ 85/15 при температуре прессования 70 °С;
 в – соотношение ТУ/УНТ 95/5 при температуре 90 °С

Рисунок 4.2 – Внешний вид УПГДС с МПС, полученных методом прессования

Отпрессованный слоистый КМ подвергают дополнительной последовательной термообработке на воздухе при следующих условиях: при 105 °С для удаления остатков воды, при 300 °С для отжига от ПАВ и при 370 °С для спекания частиц полностью фторированного фторполимера (ПТФЭ). При каждой температуре слоистый УПКМ выдерживают в течение 30 минут. После термообработок слоистый КМ представляет собой готовый УПГДС с МПС.

Проводить термообработку сразу при 370 °С не рекомендуется, т.к. в таком случае происходит растрескивание поверхности МПС, что, конечно же, является дефектом.

При получении МПС методом напыления пасту наносят на поверхность УПГДС в количестве 10 мг/см². Для равномерного распыления суспензию разбавляют водой в 2 раза, что позволяет уменьшить вязкость. Состав углеродной пасты демонстрирующий наилучшую адгезию МПС к УПГДС при нанесении методом прессования был выбран и для получения МПС методом напыления, а именно: паста с отношением ТУ к УНТ как 85 к 15 по массе. Напыление проводили на УПГДС, полученный на основе УБ из ПАН-1 с фторопластовой матрицей ФП-2. Количество пасты 10 мг/см² достаточно для равномерного покрытия поверхности УПГДС. Паста для получения МПС имеет желеобразную, маслянистую структуру и легко распыляется при помощи пульверизатора. После нанесения одного слоя пасты (10 мг/см²) УПГДС с нанесенным слоем не прессуют, а подвергают после сушки при 70 °С последовательным операция термообработки при 300 °С для отжига ПАВ и при 370 °С для спекания наночастиц полностью фторированного фторполимера ПТФЭ. При каждой температуре выдерживают слоистый УПКМ в течение 30 минут.

На рисунке 4.3а представлена фотография МПС на УПГДС, полученного методом напыления полученного, с соблюдением всех технологических режимов термообработки, а на рисунке 4.3б аналогичного МПС с УПГДС, но при проведении термообработки сразу при 370 °С, в том числе без предварительной сушки.



а

б

а – сушка 70 °С, термообработки 300 и 370 °С;

б – сразу термообработка 370 °С

Рисунок 4.3 – Внешний вид УПГДС с МПС, нанесенных методом напыления

Нанесенный МПС на основе состава, содержащего в углеродной дисперсии 85 масс. % ТУ и 15 масс. % УНТ, методом напыления демонстрирует хорошую адгезию к УПУГДС и распределение МПС по поверхности – равномерное. Слой МПС однородный, наблюдается минимальное количество дефектов на поверхности МПС.

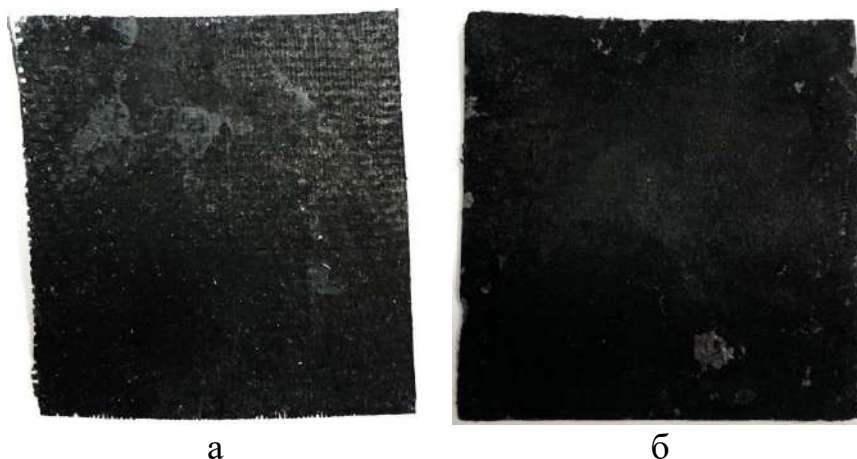
Получены МПС на основе дисперсных углеродных наполнителей (ТУ и УНТ) и фторполимера ФП-2 в различном соотношении компонентов двумя методами: прессование и напыление. Предложено оптимальное содержание всех компонентов МПС: углеродная дисперсия, водная суспензия ФП-2 и вода в соотношения 5-6:11-12:82-84 масс. % соответственно. Выбран оптимальный состав углеродной составляющей пасты: соотношение ТУ/УНТ должно быть 85 к 15.

Отработаны режимы получения МПС методом прессования и установлено, что наилучшими характеристиками обладают УПУГДС с МПС полученные при давлении 100 кгс/см² и температуре прессования 70 °С в течение 5 минут. После прессования необходима термообработка при 300 °С, а затем при 370 °С. При нанесении МПС методом напыления стадия прессования отсутствует, однако необходимо проводить сушку при 70°С в течение 30 минут. Обязательными стадиями для получения УПУГДС с МПС также являются термообработка при 300 °С для удаления ПАВ и 370 °С для спекания наночастиц полностью фторированного фторполимера ПТФЭ.

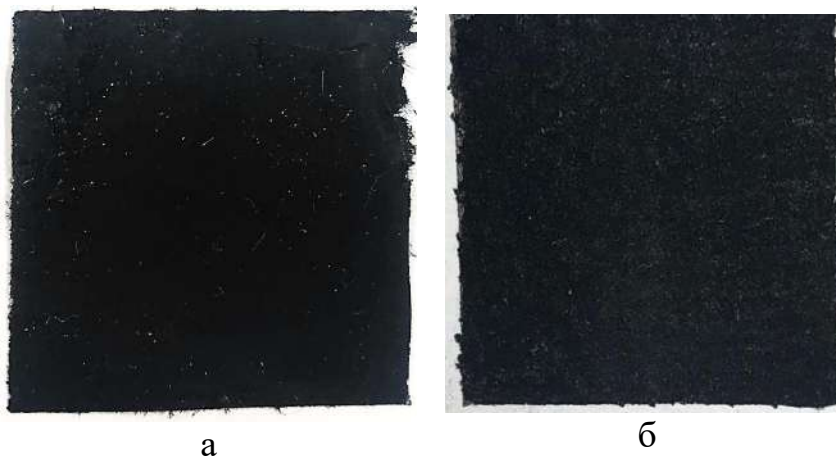
4.3. Нанесение микропористого слоя на углерод-полимерных газодиффузионные слои различной структуры

Условия получения МПС были отработаны на УПУГДС на основе УБ, полученной методом аэродинамического формования из ПАН-1 (раздел 3.4). Однако УТ-ГЦ и УНМ имеют другую структуру и способы их получения кардинально отличаются, что и влияет на свойства получающихся УПУГДС на их основе (раздел 3.3). Поэтому целесообразно было исследовать возможность нанесения МПС на УПУГДС, полученных на основе УТ и НМ.

Состав МПС выбран с соотношением ТУ к УНТ как 85 к 15, как наиболее подходящий состав, как при нанесении методом прессования, так и методом напыления. Количество пасты, условия прессования и напыления сохранены такими же, как были представлены в разделе 4.2. На рисунках 4.4 и 4.5 даны фотографии поверхности УПГДС с МПС со стороны МПС, полученные на основе УТ-ГЦ и УНМ методами прессования и напыления соответственно.



а – УПГДС на основе УТ-ГЦ; б – УПГДС на основе УНМ.
Рисунок 4.4 – УПГДС с МПС, полученные методом прессования



а – УПГДС на основе УТ-ГЦ; б – УПГДС на основе УНМ.
Рисунок 4.5 – УПГДС с МПС, полученные методом напыления

При нанесении МПС прессованием на тканую основу УПГДС (рисунок 4.4 а) наблюдается трафаретный эффект и структура УТ отпечатывается на МПС. При прессовании МПС на УНМ такого эффекта не наблюдается, однако существует небольшая дефектность в слое МПС (рисунок 4.7 б), выражающаяся в отслоении МПС.

При использовании метода напыления для нанесения МПС на УПГДС как на тканой основе (рисунок 4.5 а), так и на нетканой основе (рисунок 4.5 б) слой МПС получается более равномерным, чем при прессовании МПС. Видна большая равномерность слоя МПС, относительно метода нанесения МПС путём прессования.

Выбранный состав пасты МПС и режимы нанесения и термообработки МПС позволяют наносить МПС на УПГДС различной структуры (УТ, УНМ и УБ) двумя методами: прессования и напыления. Предпочтение отдаётся методу напыления, т.к. при прессовании всё ещё присутствуют единичные дефекты, а при получении УПГДС с МПС наблюдается отпечатывание тканой структуры на МПС.

4.4. Исследования электрофизических свойств, пористой структуры и морфологии газодиффузионных слоёв

Кроме визуальной оценки МПС исследовали и электрофизические свойства УПГДС с МПС. В таблице 4.3 представлены значения УЭС поперек плоскости УПГДС на различных основах и УПГДС с МПС на этих же основах с общей для всех КМ фторполимерной матрицей ФП-2, содержание которой составляло 15, 20 и 35 масс. % для основ УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 соответственно. Соотношение ТУ к УНТ было 85/15.

Таблица 4.3 – Значения УЭС поперек плоскости УПГДС и УПГДС с МПС на их основе

Основа УПГДС	Структура УПКМ	Содержание ФП-2 в УПКМ, масс. %	УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	
			Способ нанесения МПС	
			прессование	напыление
УТ-ГЦ	УПГДС	15	18,9±0,2	
	УПГДС с МПС		17,0±0,2	15,1±0,2
УНМ	УПГДС	20	23,8±0,5	
	УПГДС с МПС		21,4±0,5	19,0±0,5
УБ (ПАН-1)	УПГДС	35	52,0±2,0	
	УПГДС с МПС		46,8±2,0	41,6±2,0

Как видно из представленных данных в таблице 4.3, вне зависимости от способа нанесения, происходит снижение УЭС поперек плоскости УПГДС с МПС. Следует отметить, что увеличение содержания УНТ в углеродной дисперсии ТУ/УНТ до 20 масс. % не приводит к снижению УЭС поперек плоскости, что, вероятно, связано с образованием агрегатов УНТ, которые трудно подвергаются разрушению в пасте даже при ультразвуковом воздействии.

Вместе с основными характеристиками, была исследована пористая структура МПС состава ТУ к УНТ 85/15, полученного методами прессования при температуре 70 °С (рисунок 4.6) или напыления (рисунок 4.7) методом криосорбции азота и расчётом пористой структуры по БЭТ.

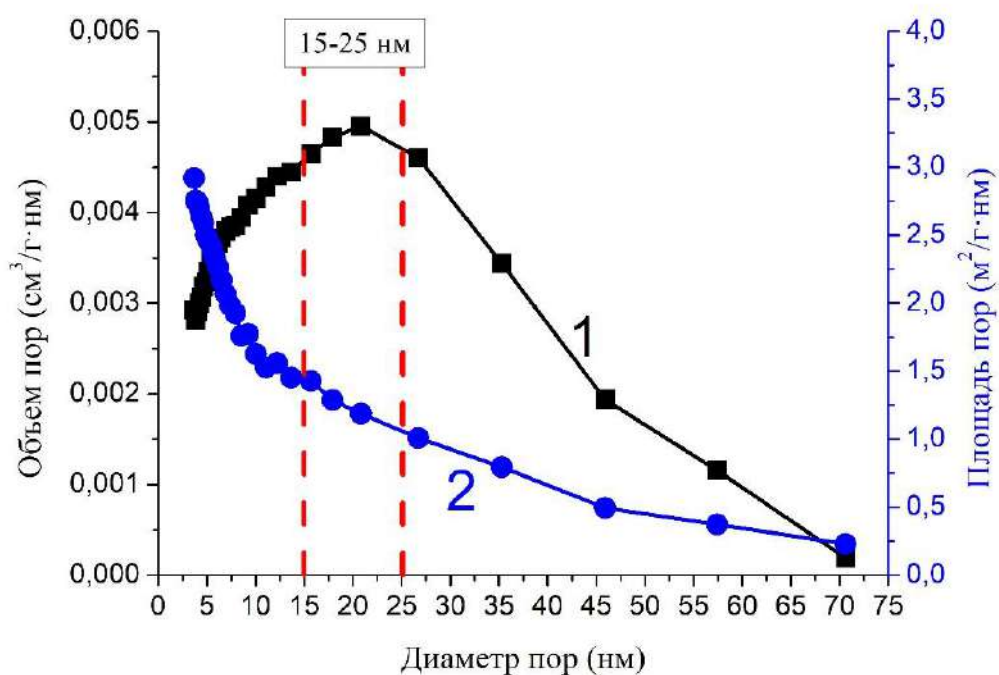


Рисунок 4.6 – Распределение объёма сорбционного пространства и удельной поверхности МПС (метод прессования) в зависимости от размера пор

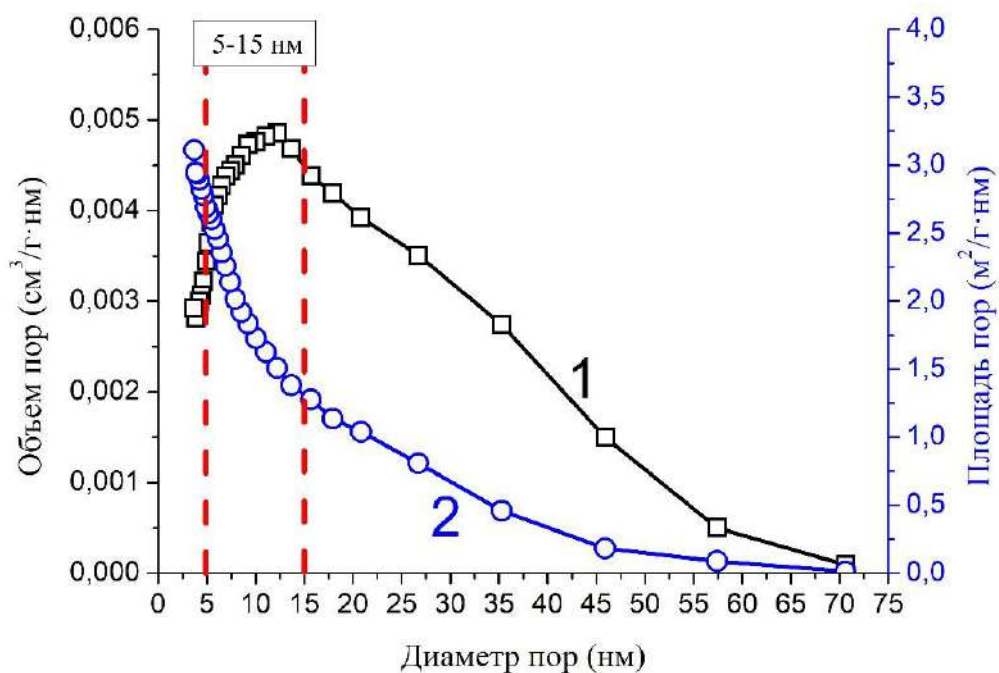
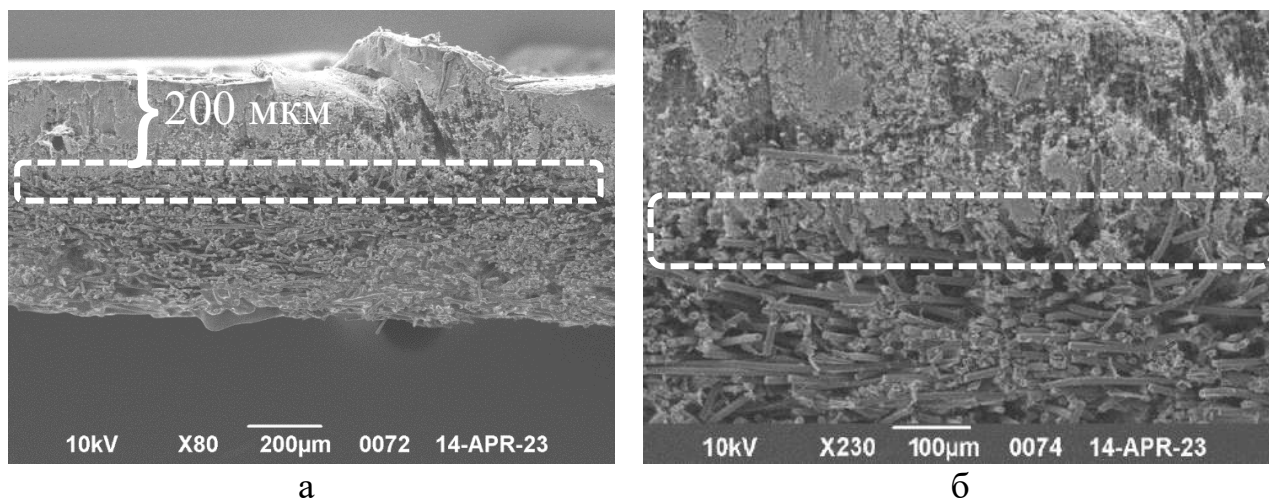


Рисунок 4.7 – Распределение объёма сорбционного пространства и удельной поверхности МПС (метод напыления) в зависимости от размера пор

Наибольшее количество пор в МПС, полученного методом прессования, имеют размер от 15 до 25 нм (рисунок 4.6), образованных пространствами между наночастицами полностью фторированного фторполимера ФП-2, в то время МПС полученный методом напыления имеет наибольшее число пор с диаметром от 5 до 15 нм. Как отмечают авторы [165] пористая структура оказывает существенное влияние на работу ТЭ. Чем больше доля мелких пор (10-20 нм), тем больше предельный ток, который вырабатывает ТЭ, что является следствием более равномерного распределения газовых транспортных пор на границе раздела ГДС и активным слоем (КС).

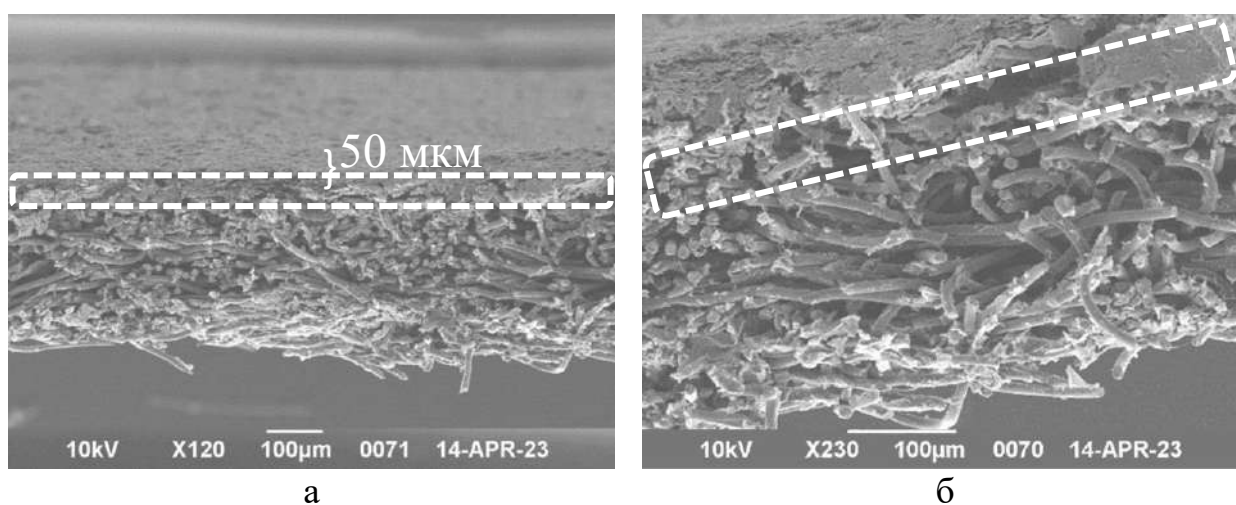
Методом СЭМ оценили морфологию поперечного среза УПГДС с МПС (рисунки 4.8 и 4.9). Исследование поперечного среза необходимо для определения взаимного проникновения МПС в структуру ГДС и наоборот, что говорит о низкой или высокой адгезии слоёв друг к другу. Области взаимного проникновения МПС и УПГДС показаны пунктирными линиями на рисунках 4.8 б и 4.9 б. Также данным методом (СЭМ) удобно определить толщину нанесенного слоя МПС в зависимости от способа (прессование или напыление). Использован состав МПС, определенный

как наиболее подходящий в разделе 4.2, ТУ к УНТ 85/15, а в качестве основы использована УБ из ПАН-1 и фторполимерной матрицы ФП-2.



а – при увеличении в 80 раз: б – при увеличении в 230 раз.

Рисунок 4.8 – Фотографии поперечного среза УПГДС с МПС, полученного методом прессования МПС



а – при увеличении в 100 раз: б – при увеличении в 100 раз.

Рисунок 4.9 – Фотографии поперечного среза УПГДС с МПС, полученного методом напыления МПС

Слой МПС при нанесении его методом напыления тоньше и составляет около 50 мкм, а толщина МПС, полученного методом прессования достигает 200 мкм. Отчетливо видна развитая пористая структура слоя МПС и УПГДС, причем МПС полученный прессованием более плотный, чем МПС полученный напылением. Толщина МПС определяет диффузию газов реагентов сквозь МПС и УПГДС, а также отвод образующейся воды, поэтому более плотная структура МПС может

затруднять газо-воздушный и водный трансфер с ПОМТЭ, что в конечном итоге приведет к его затоплению.

При нанесении МПС на УПГДС методом прессования уменьшается УЭС поперек плоскости слоистого УПКМ: для УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 с 19, 24 и 52 мОм/см² до 17, 21 и 47 мОм/см² соответственно. При нанесении МПС методом напыления УЭС поперек плоскости снижается до 15, 19 и 42 мОм/см² соответственно для УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1. Показано, что МПС можно наносить на все виды основ УПГДС, включающие УТ, УНМ и УБ. Анализ пористой структуры МПС методом криосорбции азота показал, что размер пор в МПС зависит от способа нанесения. Для состава МПС ТУ/УНТ 85 к 15 преобладают поры с размером 15-25 нм для метода прессования и 5-15 нм для метода напыления. Исследования морфологии УПГДС с МПС демонстрируют, что толщина слоя МПС при нанесении методом прессования составляет 200 мкм, а при нанесении методом напыления – 50 мкм. На основании полученных результатов, рекомендуемым способом нанесения МПС является методом напыления состава ТУ/УНТ 85 к 15.

Глава 5. Исследование вольт-амперных характеристик углерод-полимерных газодиффузионных слоёв

Вместе с определением основных эксплуатационных свойств УПГДС (толщина, поверхностная, объемная и истинная плотности, общая пористость, поверхностная и объемная гидрофобности, удельное электрическое сопротивление вдоль и поперек плоскости) для оценки пригодности использования УПГДС в ПОМТЭ проводили исследования вольт-амперных характеристик в лабораторной топливной ячейке, состоящей из единичного мембранно-электродного блока. Вольт-амперные характеристики включают такие показатели как:

- напряжение (В), возникающее между токосъёмниками (электродами) в процессе протекания электрохимической реакции;
- плотность тока (А/см^2), возникающая между токосъёмниками с единицы площади электродов;
- удельная мощность (Вт/см^2) с единицы поверхности электродов, рассчитанная как произведение напряжения (В) и плотности тока (А/см^2).

Названные показатели зависят от множества факторов [289], например, таких как:

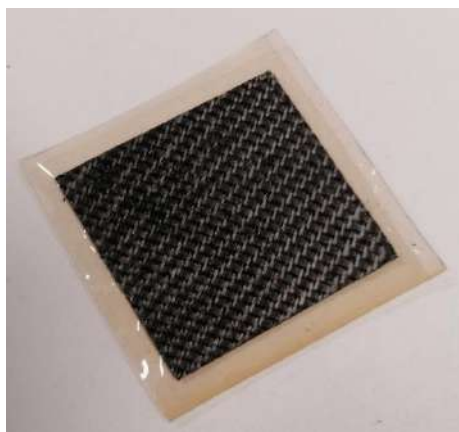
- характеристики компонентов (протонообменная мембрана, катализатор, газодиффузионный слой);
- чистота и скорость подачи газов-реагентов (водород на анод, кислород на катод);
- условия реакции (влажность ячейки, температура в ячейке).

Если последние два фактора возможно регулировать при запуске и в ходе протекания реакции в ТЭ, то факторы, связанные с компонентами ТЭ, зависят только от свойств самих компонентов. Поэтому, чаще всего, испытания компонентов ТЭ проводят при фиксированных параметрах топливной ячейки. При этом сравнивают компоненты ТЭ по вольт-амперным характеристикам (напряжение, плотность тока, удельная мощность).

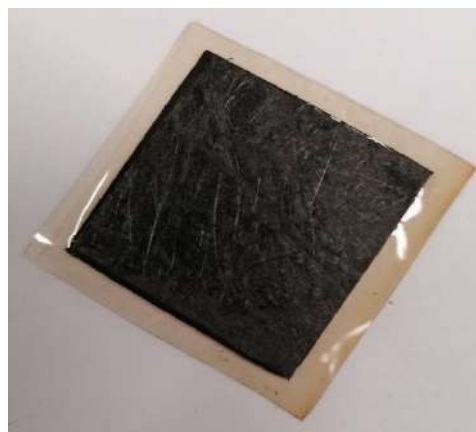
Напряжение и ток, образующиеся в ходе протекания электрохимической реакции, создают полезную нагрузку, выраженную в виде удельной мощности, которая используется в прямом виде для передачи на устройства или аккумуляирования на внешних источниках. Сравнения вольт-амперные характеристики различных компонентов ТЭ можно сделать вывод о том, какой их набор обеспечивает наибольшую выходную мощность. Таким образом можно сопоставить свойства, например, ГДС, различных производителей и разработчиков между собой. В связи с чем, цель настоящего исследования заключается в изучении вольт-амперных характеристик УПГДС на основе различных волокнистых непрерывных наполнителей.

5.1 Условия испытаний и влияние структуры углерод-полимерных газодиффузионных слоёв на вольт-амперные характеристики

Исследования УПГДС и УПГДС с МПС проводили в соответствии с методикой, представленной в п. 2.2.12. УПГДС с МПС располагали стороной МПС с ПОМ. Внешний вид уже готовых МЭБ представлен на рисунке 5.1.



а



б

а – МЭБ с УПГДС на основе ткани; б – МЭБ с УПГДС на основе бумаги
Рисунок 5.1 – Внешний вид подготовленных к испытаниям МЭБ с УПГДС различной структуры

Таким образом получали единичный МЭБ, который затем помещали в измерительную ячейку между БП, соединенными с токосъёмниками

(электродами). Такую сборку уже можно считать ПОМТЭ, отличающуюся лишь тем, что в коммерчески применяемых ПОМТЭ имеется стек повторяющихся МЭБ. Подача газов-реагентов (водорода и кислорода), температура и влажность в ячейке контролировалась с помощью настроек в программном обеспечении. Внешний вид лабораторной топливной ячейки представлен на рисунке 5.2.

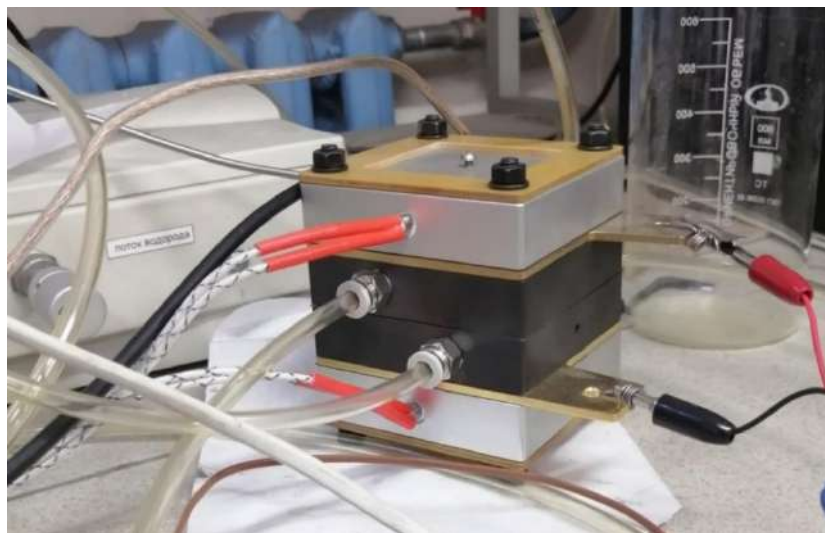


Рисунок 5.2 – Измерительная лабораторная топливная ячейка, состоящая из одного МЭБ

ВАХ, полученные в течение всего эксперимента усредняли через каждые 5 мин. Из полученных значений напряжения и тока топливной ячейки, которые записывались при помощи потенциостата, строили графики зависимости напряжения и удельной мощности от плотности тока. Наибольшая эффективность ТЭ достигается при наибольшей удельной мощности, которая напрямую зависит от напряжения и плотности тока. В ходе работы МЭБ возрастает удельная плотность тока и снижается выходное (рабочее) напряжение, что означает бóльшую конверсию водорода и кислорода в результате электрохимической реакции в эффективную электрическую энергию, которую можно отвести на полезную нагрузку. Для поддержания постоянной плотности тока и напряжения необходимо, в идеальном варианте, увеличить скорость подачи водорода и кислорода в МЭБ до установления равновесия внутри системы.

В качестве УПГДС использовали композиты, состоящие из непрерывных волокнистых наполнителей (УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1) с фторполимерной

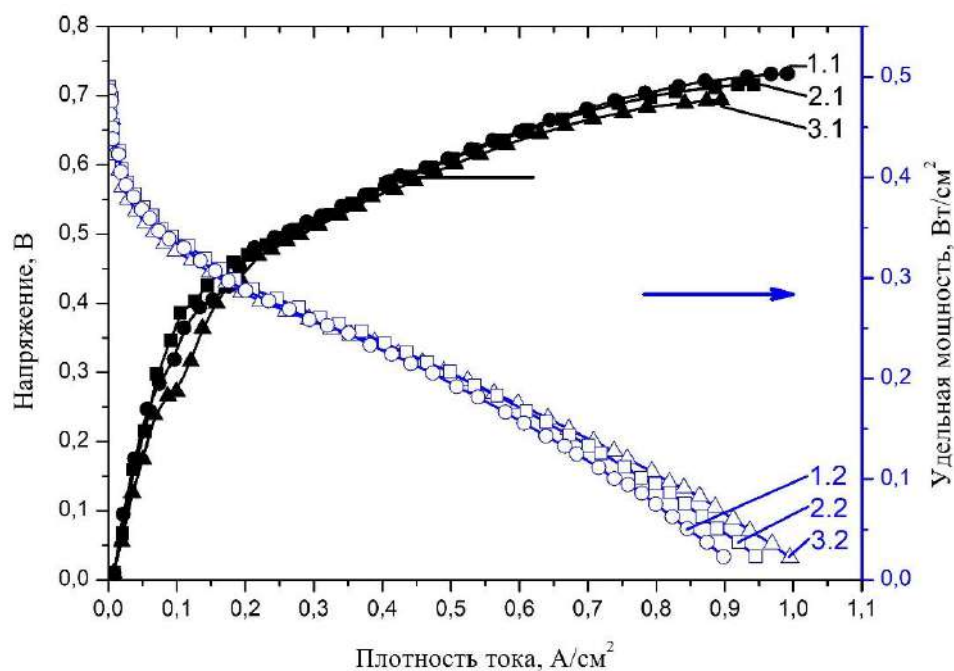
матрицей ФП-2, характеристики которых представлены в таблице 5.1. Для УПГДС на основе каждого непрерывного наполнителя выбрано оптимальное содержание фторполимерной матрицы, обоснование которого представлено в главе 3, а в качестве аналога выбран ГДС-Freudenberg, содержащий МПС.

Таблица 5.1 – Характеристики УПГДС для испытаний в МЭБ

Наименование показателя	УПГДС на основе УТ-ГЦ с ФП-2	УПГДС на основе УНМ с ФП-2	УПГДС на основе УБ из ПАН-1 с ФП-2
Содержание ФП-2, масс. %	15	20	35
Толщина, мкм	170±20	300±20	230±10
Поверхностная плотность, г/м ²	95±2	130±2	80±2
Объёмная плотность, г/см ³	0,75±0,02	0,28±0,02	0,45±0,02
Общая пористость, %	50±1	80±1	85±1
УЭС вдоль плоскости, мОм·см	52±2	180±2	66±2
УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	20±2	23±2	52±2

Выбор композитов с фторполимерной матрицей ФП-2 обоснован тем фактом, что УПГДС с такой матрицей проявили комплекс наиболее подходящих характеристик в сравнении с тремя выбранными аналогами (ГДС-УУКМ, ГДС-Toray и ГДС-Freudenberg), а сам фторполимер позволяет сочетать высокие гидрофобные свойства с низким УЭС материалов.

На рисунке 5.3 представлены ВАХ для УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 с фторполимерной матрицей ФП-2.



1.1 и 1.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС на основе УБ;
 2.1 и 2.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС на основе УНМ;
 3.1 и 3.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС на основе УТ-ГЦ.
 Рисунок 5.3 – ВАХ УПГДС на основе различных непрерывных волокнистых углеродных наполнителей с фторполимерной матрицей ФП-2

Сравнение ВАХ компонентов ТЭ, в том числе УПГДС и УПГДС с МПС, проводят при рабочем (номинальном) напряжении 0,6 В [290]. При данном напряжении, которое является выходным рабочим напряжением одного МЭБ, определяют плотность тока, которая составляет 0,46; 0,47 и 0,48 А/см² для УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 соответственно. При полученных значениях плотности тока определяют удельную мощность. Так, для УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 удельная мощность (при напряжении 0,6 В) составляет 0,21; 0,22 и 0,22 Вт/см² соответственно, что является сопоставимыми между собой результатами с разницей не более 5%. Из чего следует, что разработанные УПГДС на основе непрерывных волокнистых углеродных наполнителей с фторопластовыми матрицами могут быть использованы для применения в водородных ТЭ в качестве ГДС.

По результатам определения ВАХ в МЭБ для УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 с фторполимерной матрицей ФП-2 установлено, что по плотности тока и удельной мощности при напряжении 0,6 В разработанные

УПГДС с непрерывными волокнистыми наполнителями обладают сравнимыми показателями, демонстрирующие плотность тока $0,46-0,48 \text{ А/см}^2$ и удельную мощность $0,21-0,22 \text{ Вт/см}^2$.

5.2 Модифицирование фторполимерной матрицы углеродными дисперсиями

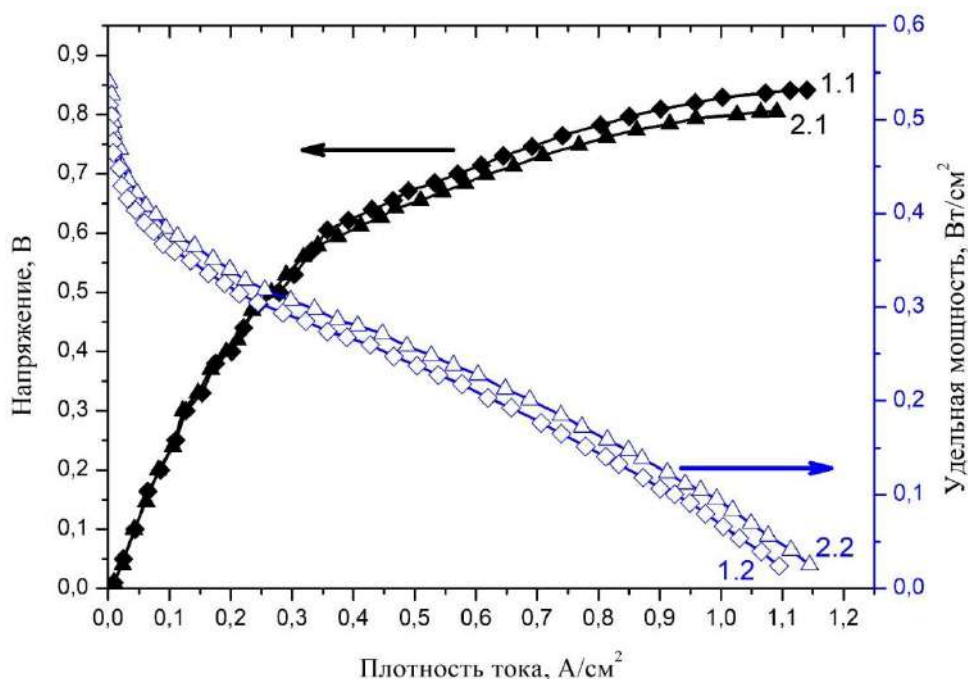
Как было показано для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ в разделе 3.3.4, введение углеродных токопроводящих дисперсных наполнителей (ТУ или УНТ) в полимерную матрицу приводит к снижению УЭС таких КМ, т.е. использование комбинированного наполнителя в УПКМ приводит к снижению УЭС. В связи с чем, для определения влияния углеродных нанодисперсий на ВАХ были изготовлены УПГДС, содержащие комбинированный наполнитель, состоящий из УБ на основе ПАН-1, и ТУ или УНТ в количестве 5 масс. % относительно массы фторопластовой матрицы ФП-2. Основные характеристики таких УПГДС представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Некоторые свойства УПГДС на основе бумаги из ПАН-1, с фторопластовой матрицей ФП-2 и дисперсными наполнителями

Наименование показателя	УПГДС на основе УБ из ПАН-1 с ФП-2 с ТУ 5 масс. %	УПГДС на основе УБ из ПАН-1 с ФП-2 с УНТ 5 масс. %
Содержание ФП-2, масс. %	35	35
Толщина, мкм	230 ± 10	230 ± 10
Поверхностная плотность, г/м^2	80 ± 2	80 ± 2
Объёмная плотность, г/см^3	$0,45 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$
Общая пористость, %	85 ± 1	85 ± 1
УЭС вдоль плоскости, $\text{МОм} \cdot \text{см}$	60 ± 2	53 ± 2
УЭС поперек плоскости, МОм/см^2	44 ± 2	50 ± 2

Другие характеристики УПГДС остались аналогичными, как и для предыдущих материалов (например, гидрофобность и хемостойкость), а также: содержание фторопластовой матрицы ФП-2 35 масс. % относительно массы углеродного настила из резанных УБ из ПАН-1, полученных методом капельной пропитки, с соблюдением всех технологических операций сушки и термообработок.

Сравнения значения УЭС для УПГДС на основе бумаги из ПАН-1 без дисперсного наполнителя в матрице ФП-2 (таблица 5.1) и с дисперсными наполнителями ТУ или УНТ (таблица 5.2) видно, что ТУ и УНТ оказывают аналогичный эффект снижения УЭС, как и для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ. Изменение ВАХ (повышение удельной мощности) таких композитов связано со снижением УЭС УПГДС на вдоль плоскости, так и поперек плоскости материала (рисунок 5.3 и 5.4).



1.1 и 1.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС на основе с УНТ;
2.1 и 2.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС на основе с ТУ.

Рисунок 5.4 – ВАХ УПГДС на основе УБ из ПАН-1 с содержанием матрицы ФП-2 35 масс. % и дисперсными наполнителями

Анализ полученных данных показывает, что введение дисперсных углеродных наполнителей в фторопластовую матрицу УПГДС приводит к повышению удельной мощности МЭБ, что является следствием применения комбинированного наполнителя, выражающегося в снижении УЭС УПГДС с комбинированными наполнителями, а именно модифицированной ТУ или УНТ фторопластовой матрицей ФП-2. При содержании ТУ в матрице ФП-2 в количестве 5 масс. % повышается максимальная удельная мощность приблизительно на 23 % (с 0,22 Вт/см² (рисунок 5.3) до 0,27 Вт/см² (рисунок 5.4)),

а при таком же содержании УНТ в матрице ФП-2 повышение удельной мощности составляет примерно 32 % (с 0,22 Вт/см² (рисунок 5.3) до 0,29 Вт/см² (рисунок 5.4)) при номинальном рабочем напряжении МЭБ 0,6 В.

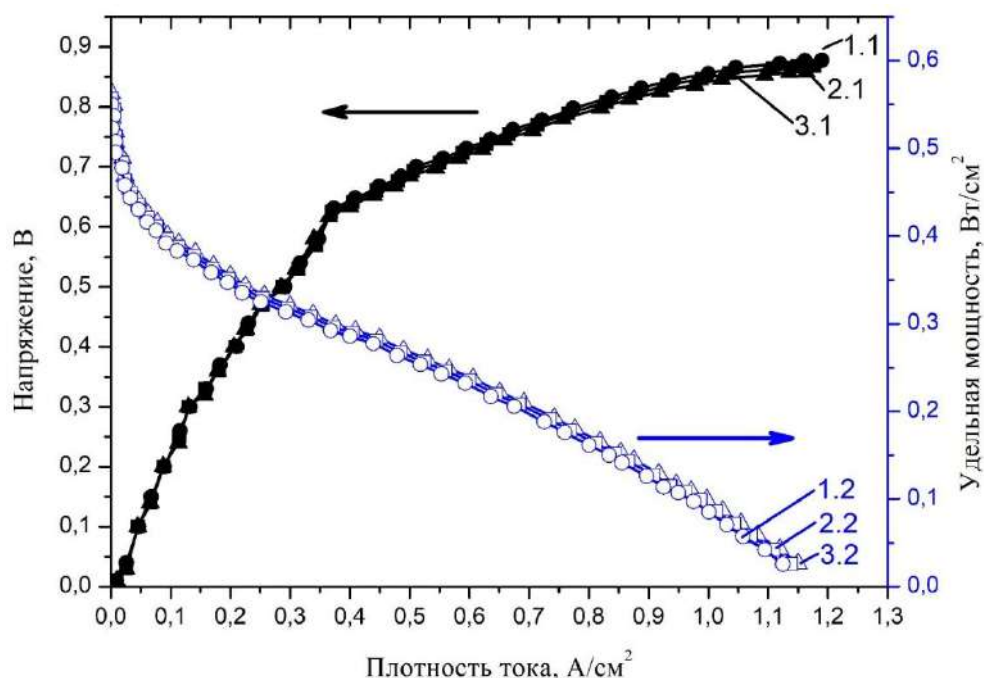
На примере УПГДС с комбинированными углеродными наполнителями на основе УБ из ПАН-1 с содержанием фторполимерной матрицы ФП-2 в количестве 35 масс. %, а также с применением дисперсных наполнителей ТУ и УНТ в количестве 5 масс. % показано повышение ВАХ МЭБ на 23 % при использовании ТУ, и на 32 % при использовании УНТ, что происходит за счёт снижения удельного электрического сопротивления УПГДС с комбинированными наполнителями.

5.3 Влияние микропористого слоя на вольт-амперные характеристики

Как было показано в главе 4, МПС для УПГДС необходим для снижения контактного сопротивления между УПГДС и КС, лучшего подвода и транспорта реагентов в МЭБ, а также МПС приводит к снижению УЭС поперек плоскости УПГДС. Поэтому было исследовано влияние МПС, полученного методом напыления (соотношение ТУ к УНТ 85 к 15), т.е. полученного слоистого УПКМ, на характеристики МЭБ с УПГДС и УПГДС с МПС (таблица 5.3) и ВАХ (рисунок 5.5).

Таблица 5.3 – Некоторые свойства УПГДС с МПС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ

Наименование показателя	УПГДС с МПС на основе УТ-ГЦ	УПГДС с МПС на основе УНМ	УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1
Содержание ФП-2, масс. %	15	20	35
Толщина, мкм	220±20	350±20	280±10
Поверхностная плотность, г/м ²	100±2	140±2	105±2
Объёмная плотность, г/см ³	0,85±0,02	0,35±0,02	0,75±0,02
Общая пористость, %	45±1	70±1	75±1
УЭС вдоль плоскости, МОм·см	52±2	180±2	66±2
УЭС поперек плоскости, МОм/см ²	17±2	20±2	42±2



1.1 и 1.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС с МПС на основе УБ;
 2.1 и 2.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС с МПС на основе УНМ;
 3.1 и 3.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС с МПС на основе УТ-ГЦ.

Рисунок 5.5 – ВАХ УПГДС с МПС на основе различных непрерывных волокнистых углеродных наполнителей

Результаты определения ВАХ при напряжении 0,6 В показали, что наличие МПС на УПГДС положительно влияет на характеристики МЭБ, т.е. приводит к повышению удельной мощности практически на 50%. Так, при тестировании УПГДС с МПС, состоящего из УПГДС на основе УТ-ГЦ и МПС, удельная мощность возрастает с 0,21 (рисунок 5.3) до 0,31 (рисунок 5.5) Вт/см², а при использовании УПГДС с МПС на основе УНМ и УБ из ПАН-1 с МПС, удельная мощность увеличивается с 0,22 до 0,32 и 0,33 Вт/см² соответственно. Сравнивая эффект повышения эффективности МЭБ от использования комбинированного наполнителя и применения МПС (использование слоистых КМ) можно констатировать, что нанесением МПС на УПГДС оказывает большее влияние на ВАХ по сравнению с модифицированием фторопластовой матрицы.

Применение слоистого УПКМ (УПГДС), содержащего непрерывный наполнитель как на основе УТ-ГЦ, так и на основе УНМ и УБ, а в качестве матрицы фторполимер ФП-2, а также имеющего дополнительно МПС из смеси углеродных дисперсий (ТУ и УНТ) в виде УПГДС с МПС приводит к повышению

вольт-амперных характеристик МЭБ, а именно повышение удельной мощности на 50% по сравнению с УПГДС без МПС.

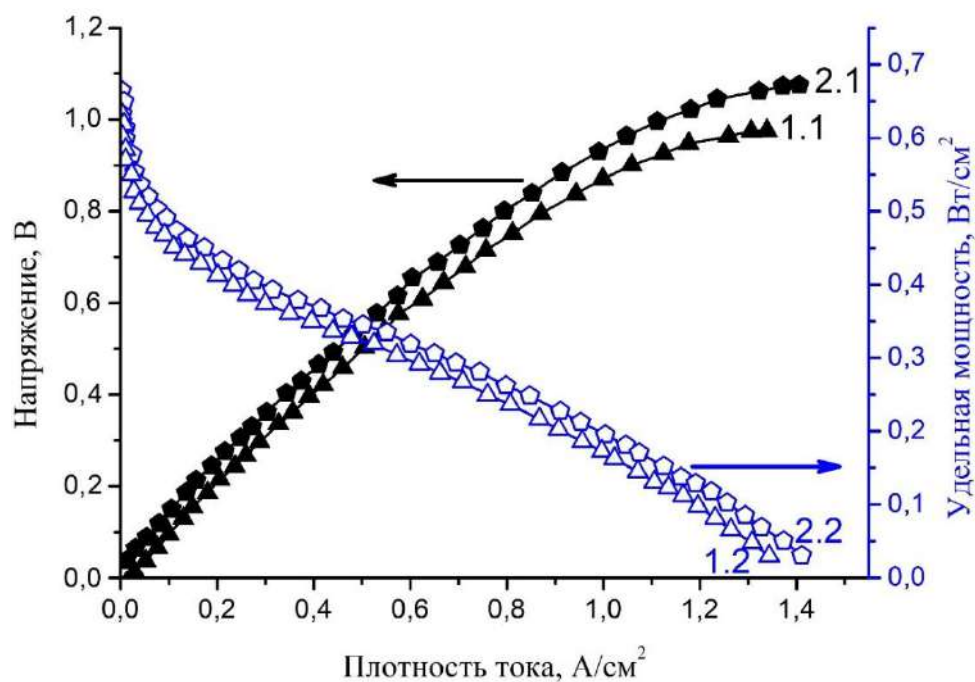
5.4 Сравнение вольт-амперных характеристик разработанных углерод-полимерных газодиффузионных слоёв с аналогами и исследование импеданса

Для разработанных УПГДС в главе 3 были проведены сравнения по основным характеристикам, предъявляемым к ГДС, с выбранными аналогами: ГДС-УУКМ, ГДС-Toray и ГДС-Freudenberg. Результаты показали, что по основным характеристикам разработанные материалы сопоставимы с аналогами. Однако для подтверждения работоспособности разработанных УПГДС необходимо провести сравнение ВАХ аналогов с УПГДС. В качестве аналога выбран ГДС-Freudenberg содержащий гидрофобизацию и МПС, а в качестве объекта сравнения, разработанный УПГДС на основе УБ из ПАН-1, содержащий комбинированный наполнитель с УНТ в количестве 5 масс. % и дополнительно МПС, нанесенный методом напыления (соотношение ТУ к УНТ 85 к 15). Характеристики разработанного УПГДС с МПС и промышленно-выпускаемого аналога ГДС-Freudenberg представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристики разработанного УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1 с комбинированным наполнителем и МПС, и аналога ГДС-Freudenberg

Наименование показателя	УПГДС с МПС	ГДС-Freudenberg
Толщина, мкм	280±10	290±10
Поверхностная плотность, г/м ²	105±2	145±2
Объёмная плотность, г/см ³	0,75±0,02	0,60±0,02
Общая пористость, %	75±1	75±1
УЭС вдоль плоскости, МОм·см	66±2	70±2
УЭС поперек плоскости, МОм/см ²	35±2	8,8±2

Испытания материалов проведены в идентичных условиях, а полученные результаты испытаний в МЭБ представлены на рисунке 5.6.

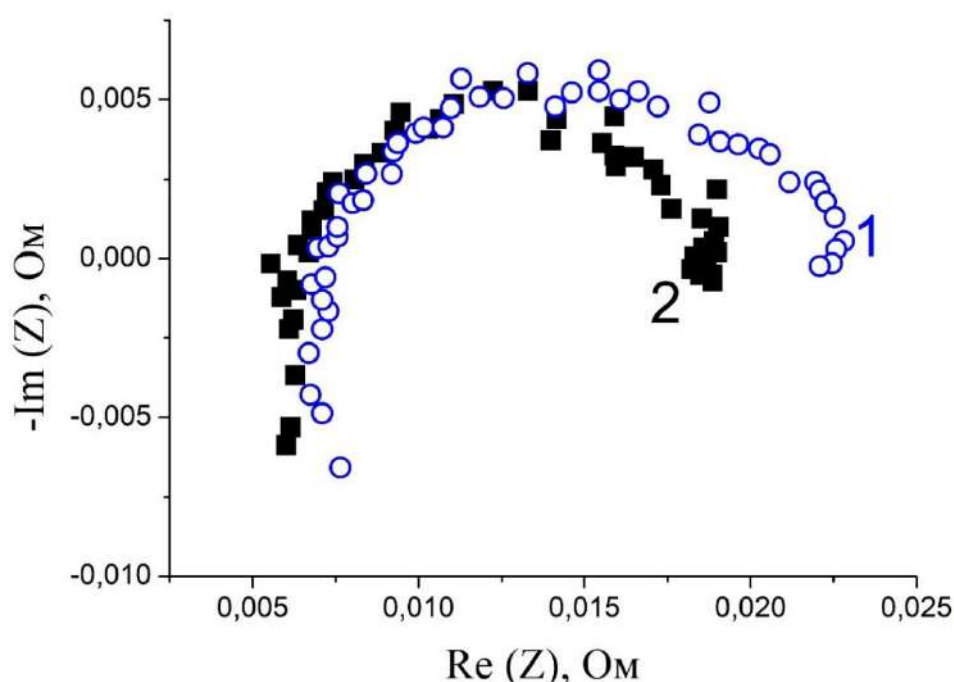


1.1 и 1.2 – напряжение и удельная мощность УПГДС с МПС на основе УБ с УНТ;
 2.1 и 2.2 – напряжение и удельная мощность ГДС-Freudenberg
 Рисунок 5.6 – Сравнение ВАХ УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1 с МПС,
 нанесенного методом напыления и аналога ГДС-Freudenberg

Анализируя данные, представленные на рисунке 5.6 можно констатировать, что по ВАХ разработанные материалы, также, как и по основным характеристикам, сопоставимы с аналогом, несмотря на то, что УПГДС обладают большим УЭС поперек плоскости по сравнению с ГДС-Freudenberg. При рабочем напряжении 0,6 В удельная мощность разработанного УПГДС с МПС составляет 0,42 Вт/см², тогда как для выбранного аналога удельная мощность составляет 0,45 Вт/см², и разница между этими величинами не более 5%. Также стоит отметить, что, сравнив вольт-амперные характеристики УПГДС на основе УБ из ПАН-1, где удельная мощность составляет 0,22 Вт/см² (рисунок 5.3) с вольт-амперными характеристиками МЭБ при использовании УПГДС с МПС, состоящего из УБ (ПАН-1), комбинированного наполнителя с УНТ и МПС (рисунок 5.6), то можно отметить повышение удельной мощности на 95%, т.е., практически, в 2 раза.

Для комплексной оценки ВАХ дополнительно были проведены исследования электрического импеданса (полного электрического сопротивления) МЭБ с аналогом ГДС-Freudenberg и разработанного УПГДС с МПС. Электрический импеданс характеризует полное внутренне электрическое сопротивление

материала, состоящее из мнимой и действительной части (активное и реактивное электрическое сопротивление) и выражается в Ом [291]. Электрический импеданс был определен для МЭБ при нагрузке, то есть, в ходе работы ТЭ при фиксированном напряжении 0,6 В, которое чаще всего использует в качестве сравнения при проведении испытаний [290]. Результаты такого исследования представлены на рисунке 5.7 для аналога ГДС-Freudenberg и разработанного УПГДС с МПС.



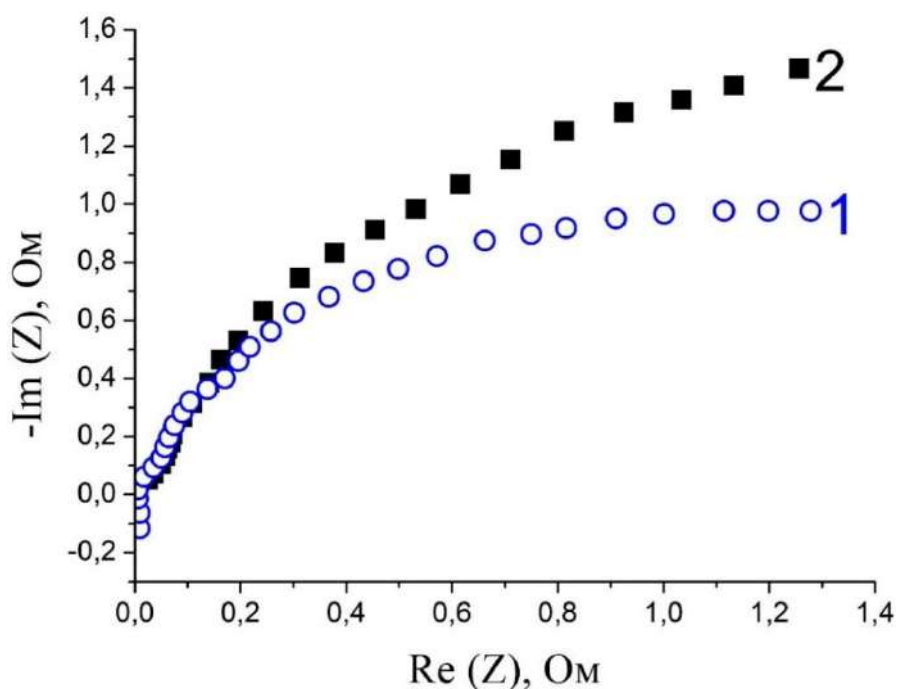
1 – разработанный УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1, с комбинированным наполнителем и с МПС; 2 – ГДС-Freudenberg

Рисунок 5.7 – Импеданс МЭБ при нагрузке 0,6В

Из данных, представленных на рисунке 5.7 видно, что при нагрузке в 0,6 В, т.е. при рабочем напряжении МЭБ по полному электрическому сопротивлению (импедансу) разработанные УПГДС с МПС только незначительно уступают аналогу ГДС-Freudenberg. В точки зрения конструкции и принципа работы ПОМТЭ это означает, что в процессе работы ТЭ вода, образующаяся в результате электрохимической реакции снижает УЭС компонентов.

Также целесообразно было определить электрический импеданс МЭБ при разомкнутой цепи, для оценки контактного сопротивления в МЭБ с аналогом

ГДС-Freudenberg и разработанным УПГДС с МПС. Результаты такого исследования представлены на рисунке 5.8.



1 – разработанный УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1 с МПС, нанесенного методом напыления; 2 – ГДС-Freudenberg

Рисунок 5.8 – Импеданс МЭБ при разомкнутой цепи (без напряжения)

При разомкнутой цепи, т.е. когда ТЭ не работает, и электрохимическая реакция внутри ячейки не идёт, то полное внутреннее электрическое сопротивление всех компонентов МЭБ ниже, при использовании разработанных УПГДС с МПС, состоящих из УПГДС с комбинированным наполнителем на основе УБ из ПАН-1 (непрерывный наполнитель) и УНТ (дисперсный наполнитель) с фторполимерной матрицей ФП-2 35 масс. % и с МПС, чем при использовании промышленно-выпускаемого аналога ГДС-Freudenberg.

Разработанный УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1, содержащий комбинированный наполнитель с УНТ в количестве 5 масс. % и МПС в сравнении с выбранным аналогом ГДС-Freudenberg, также имеющего МПС, сопоставим как по ВАХ, так и по импедансу при работе ТЭ и разработанный материал превосходит аналог по импедансу при разомкнутой цепи в МЭБ.

Заключение

На основании проделанной работы и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы свойства различных углеродных волокнистых непрерывных наполнителей (УТ-ГЦ и УНМ) для изготовления непрерывно-наполненных УПКМ и дисперсных углеродных наночастиц (ТУ и УНТ) для получения комбинированных наполнителей, в том числе резаных ровингов (ПАН-1 и ПАН-2) и УТ-ПОД для получения УБ. Показана возможность их применения для получения УПГДС;
2. Разработаны два способа получения УПКМ на основе непрерывных (УТ-ГЦ, УНМ и УБ) и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный (ТУ или УНТ)) углеродных наполнителей и фторполимерной матрицы (ФП-1, ФП-2 или ФП-3). Определены технологические параметры их получения. Показана возможность использования полностью фторированного фторполимера (ФП-2) для изготовления непрерывно-наполненных УПГДС;
3. Получены и исследованы свойства УПКМ на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный) наполнителей в виде ткани, нетканого материала и бумаг с фторполимерными матрицами. УПГДС по основным характеристикам сопоставимы с аналогами.
 - показано, что для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ удельное электрическое сопротивление поперёк и вдоль плоскости сравнимо с аналогами, и достигается при содержании фторполимеров до 15 и до 20 масс. % соответственно; для получения УПКМ на основе УБ, настилы которых изготовлены методом аэродинамического формования, рекомендовано использование фторполимерных матриц в количестве от 35 масс. %;
 - выявлен экстремальный характер увеличения общей пористости УПКМ только на основе тканого углеродного наполнителя до 50 % при содержании фторполимерных матриц 15 масс. %;
 - показано, что УПКМ на основе УТ-ГЦ и УНМ обладают краевым углом смачивания 120-130 и 130-140° соответственно при содержании

фторполимеров 15 масс. %; установлено, что УПКМ на основе УНМ и УБ обладают водоупорностью 200 мм.вод.ст. при содержании фторполимеров 20 и 35 масс. % соответственно;

- обнаружено, что высокая гидрофобность КМ при сохранении электропроводящих свойств углеродной основы обеспечивается формированием на поверхности углеродных филаментов шаровидных наночастиц полностью фторированного фторполимера, объединённых за счёт термического спекания;
- показано, что дополнительное введение ТУ или УНТ в фторполимерную матрицу КМ в количестве 1 или 5 масс. % позволяет снизить УЭС вдоль и поперёк плоскости на 10-15 % для КМ с ТУ и на 20-25 % для КМ с УНТ.
- установлено, что полученные УПКМ обладают хемостойкостью.

4. Разработан состав, изучены свойства и способы нанесения (прессование и напыление) МПС на УПГДС различной структуры (УТ, УНМ и УБ) с полностью фторированной фторполимерной матрицей. Установлены технологические параметры для двух способов нанесения (прессование и напыление), подходящие для всех типов углеродных волокнистых основ. Пористая структура МПС (по объёму пор) при нанесении двумя методами различна: при прессовании преобладают поры с размером от 15 до 25 нм, а для МПС, полученных методом напыления: от 5 до 15 нм, при толщине слоя МПС, нанесённого прессованием 200 мкм, а нанесённого методом напыления 50 мкм.

5. Проведены испытания УПГДС на основе непрерывных и комбинированных (включающих непрерывный и дисперсный наполнители) углеродных наполнителей, в том числе с МПС, в единичном ПОМТЭ. Показано, что все разработанные УПГДС (на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ) демонстрируют сравнимые между собой ВАХ при напряжении 0,6 В (удельная мощность 0,15-0,16 Вт/см²). Использование комбинированного наполнителя (модифицирование фторполимерной матрицы ТУ или УНТ в количестве 5 масс. %) приводит к повышению ВАХ. УПГДС с МПС демонстрирует сравнимые значения ВАХ с аналогом ГДС-Freudenberg и сопоставимые данные полного импеданса в ходе

работы ПОМТЭ, а также превосходящие значения полного импеданса при разомкнутой цепи.

Список использованных источников

1. Топливо-энергетический комплекс. Тренды, события, цифры. Информационный бюллетень №1 от 2024 год (январь-май 2024). Институт экономики и регулирования инфраструктурных отраслей. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://stratpro.hse.ru/mirror/pubs/share/944830934.pdf> (дата обращения: 06.06.2025).
2. Вечкинзова, Е.А. Обзор мировых и российских тенденций развития водородной энергетики / Е.А. Вечкинзова, Л.П. Стеблякова, Е.В. Сумарокова // Управление. – 2022. – Т. 10. – № 4. – С. 26-37.
3. Global Hydrogen Review 2024. International Energy Agency. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://iea.blob.core.windows.net/assets/89c1e382-dc59-46ca-aa47-9f7d41531ab5/GlobalHydrogenReview2024.pdf> (дата обращения: 06.06.2025).
4. Центральное диспетчерское управление топливо-энергетического комплекса. РФ намерена занять 20% мирового рынка водорода. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2024/2/1231/ (дата обращения: 06.06.2025).
5. Лебедева, М.В., Яштулов, Н.А. Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение. Учебное пособие – М.: Мир науки, 2020. – 63 с.
6. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С.И. Бредихин, А.Э. Голодницкий, О.А. Дрожжин [и др.]. – Москва: НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», 2017. – 392 с.
7. Архипова, И.Г. О возможностях применения топливных элементов / И.Г. Архипова, Е.С. Диденко, Д.А. Сарачева // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки работ студентов, аспирантов и молодых

- ученых (Екатеринбург, 18-21 декабря 2012 г.). – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 321-322.
8. Козлов, С.И. Топливные элементы - перспективные химические источники электрической энергии / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2014. – № 2(38). – С. 7-22.
 9. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с
 10. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н. В. Коровин. – Москва: Изд-во МЭИ, 2005. – 278 с.
 11. ГОСТ 32794-2014. Композиты полимерные. Термины и определения. п. 2.1.103 : дата введения 01.09.2015 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 94 с.
 12. ГОСТ 32794-2014. Композиты полимерные. Термины и определения. п. 2.1.234 : дата введения 01.09.2015 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 94 с.
 13. Технология полимерных композиционных материалов. Непрерывно-наполненные композиционные материалы: учебное пособие / О.В. Асташкина, Н.С. Лукичева, А.А. Лысенко [и др.]. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – 58 с.
 14. Лысенко, А.А. Технология полимерных композиционных материалов. Дисперсно-наполненные композиционные материалы: учебное пособие / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Н.В. Дианкина. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2019. – 195 с.
 15. Асташкина, О.В. Фундаментальные основы инновационных текстильных технологий. Фундаментальные основы в области химии и нанотехнологии при

- разработке инновационных текстильных технологий: учебное пособие / О.В. Асташкина, В.А. Жуковский, А.А. Лысенко // – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2021. – 227 с.
16. Углеродные фуллероидные наночастицы: влияние на структуру и свойства эпоксиглепластиков / С.И. Ильченко, Г.М. Гуняев, В.М. Алексагин [и др.] // Нанотехника. – 2005. – № 3. – С. 18-28.
17. Гуняев, Г.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами / Г.М. Гуняев, Е.Н. Каблов, В.М. Алексагин // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54. – № 1. – С. 5-11.
18. Declan, C. Mechanical and fracture performance of carbon fibre reinforced composites with nanoparticle modified matrices / C. Declan, A.J. Kinloch, A. Ivankovic [et al.] // Procedia Structural Integrity. – 2016. – Vol. 2. – P. 96-103.
19. Наномодифицированные эпоксидные матрицы для композиционных материалов на основе органических и минеральных волокон / Е.А. Беляева, Т.Е. Шацкая, Е.С. Ананьева [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 1. – С. 119-123.
20. Научные основы модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле / С.Г. Калганова, Ю.С. Архангельский, В.А. Лаврентьев, С.В. Тригорлый // Вопросы электротехнологии. – 2017. – № 1(14). – С. 26-35.
21. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, О.В. Попков, Л.В. Соловьянчик // Труды ВИАМ. – 2016. – № 3(39). – С. 54-64.
22. Типтев, Д.Н. Применение полимерной композитной арматуры при строительстве транспортных сооружений / Д.Н. Типтев, И.И. Овчинников // Вестник евразийской науки. – 2021. – Т. 13. – № 2.
23. Технология получения полимербетона с улучшенными характеристиками на основе фурфурола для использования в гидротехническом строительстве / Ж.Н.

- Молдамуратов, Р.С. Имамбаева, Н.С. Имамбаев [и др.] // Нанотехнологии в строительстве, – 2022. – Т. 14. – № 4. – С. 306-318.
- 24.Макеев, Д.А. Применение композитных материалов в авиастроении / Д.А. Макеев, В.И. Келарев // Достижения науки и образования. – 2020. – № 17(71). – С. 29-31.
- 25.Углеродные ткани для изделий авиационной техники / А.И. Сидорина, А.М. Сафронов, К. Е. Куцевич, О.Н. Клименко // Труды ВИАМ. – 2020. – № 12(94). – С. 47-58.
- 26.Казмирчук, К. Композиты в автомобильной промышленности: обзор передового опыта с выставки JEC World 2019 / К. Казмирчук, Ю. Морозова // Композитный мир. – 2019. – № 2(83). – С. 60-68.
- 27.Иевлева, В.В. Анализ технического текстиля, применяемого для автомобильных шин / В.В. Иевлева, В.В. Хамматова // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 16. – С. 64-68.
- 28.Высокотемпературные превращения в волокнисто-полимерных композиционных материалах при абляционных испытаниях / М.А. Трофимович, А.Л. Юрков, А.А. Галигузов [и др.] // Новые огнеупоры. – 2018. – № 8. – С. 43-48.
- 29.Упрочненные газонаполненные пластмассы / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. – Москва: Химия, 1980. – 222 с.
- 30.Башилов, С.А. Метод формирования термостойких защитных покрытий на поверхности углерод - углеродных теплозащитных материалов / С.А. Башилов, П.В. Никитин // Труды МАИ. – 2010. – № 37. – С. 2.
- 31.Жуковский, В.А. Научное обоснование и разработка технологии волокнистых хирургических материалов со специальными свойствами: диссертация ... доктора технических наук: 05.17.06 / Жуковский Валерий Анатольевич; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2013. – 621 с.

32. Нано- и микроконтейнеры для доставки биологически активных веществ / В. Агабеков, В. Куликовская, К. Гилевская, Е. Дубатовка // Наука и инновации. – 2017. – № 4(170). – С. 16-19.
33. Иржак, В.И. О пороге перколяции в полимерных нанокомпозитах / В.И. Иржак // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 8. – С. 1228-1231.
34. Бочаров, Г.С. Нелинейное сопротивление полимерных нанокомпозитов с присадкой углеродных нанотрубок в условиях перколяции / Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, А.А. Книжник // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – № 10. – С. 64-68.
35. Аль-Майяхи Хайдер, А.Н. Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки : диссертация ... кандидата технических наук : 2.6.6. / Аль-Майяхи Хайдер Али Насер; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» ; Диссовет РХТУ.2.6.03]. - Москва, 2023. – 129 с.
36. Сюрик, Ю.В. Разработка и исследование технологических основ создания пленок полимерных нанокомпозитов с углеродными наноструктурами для устройств микроэлектронной сенсорики : диссертация ... кандидата технических наук : 05.27.01 / Сюрик Юлия Витальевна; [Место защиты: Технол. ин-т Южного федер. ун-та]. - Таганрог, 2012. – 178 с.
37. Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике : коллективная монография / Н.К. Андреев, А.В. Ахмеров, Р.И. Баталов [и др.]. Том 2. – Казань : Издательство Казанского государственного энергетического университета, 2014. – 376 с.
38. Графен и графеноподобные материалы для водородной энергетики / О.К. Алексеева, И.В. Пушкарева, А.С. Пушкарев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2020. – Т. 15. – № 3. – С. 280-308.
39. Окольникова, Г.Э. Использование углеродного волокна в конструкциях ветровых электростанций / Г.Э. Окольникова, Д.А. Бронников, Н.И. Щедрин // Системные технологии. – 2018. – № 2(27). – С. 60-64.

- 40.Алешин, А.Н. Полимерные и композитные солнечные элементы / А.Н. Алешин // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 10(66). – С. 116-122.
- 41.Некоторые нетривиальные разработки кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса СПбГУПТД // Композитный мир. – 2020. – № 3(90). – С. 30-33.
- 42.Руководство по применению полимерных материалов (пенопластов, геотекстилей, георешеток, полимерных дренажных труб) для усиления земляного полотна при ремонтах пути / М-во путей сообщения Российской Федерации. Департамент пути и сооружений. - Москва: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 109 с.
- 43.Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно- полимерных композитов (обзор) / В.В. Глухих, А.Е. Шкуро, Т.А. Гуда [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 9. – С. 75-82.
- 44.Клёсов, А.А. Древесно-полимерные композиты / Анатолий Клесов; [пер. с англ. О.И. Абрамушкина, А.Е. Чмель]. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010. – 735 с.
- 45.Полимерные композиты с высокими упруго-прочностными характеристиками / С.В. Курин, Л.Н. Шафигуллин, А.В. Лахно, А.А. Бобрышев; М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высш. образования «Пензенский гос. ун-т архитектуры и стр-ва» (ПГУАС). – Пенза : Пензенский гос. ун-т архитектуры и стр-ва, 2016. – 123 с.
- 46.Исследование механических, эксплуатационных и терморегулирующих свойств материала с теплоаккумулирующими микрокапсулами / О.А. Москалюк, А.А. Копотилова, Я.А. Ким [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2023. – № 6(408). – С. 100-107.
- 47.Щигорец, Н.А. Инновационные материалы. Умный текстиль / Н.А. Щигорец, И.В. Рыбаулина // Технология текстильной промышленности. – 2024. – Т. 4. – № 412. – С. 21-28.

48. Grove, W.R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. / W.R. Grove // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1839. – V. 14. – № 86-87. – P. 127-130.
49. Grove, W.R. The Correlation of Physical Forces. Sixth edition. – London: Longmans, Green and Co, 1874. – 498 p.
50. Основы водородной энергетики / С.С. Налимова, М.Е. Компан, А.И. Максимов [и др.]. – Санкт Петербург : Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 2010. – 288 с.
51. Багоцкий, В.С. Топливные элементы. современное состояние и основные научно-технические проблемы / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1027.
52. Низкотемпературные топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной: теоретические основы, материалы и конструкции / И.В. Архангельский, Ю.А. Добровольский, Т.Н. Смирнова [и др.] // Методическое руководство. – М.: Изд-во Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2007. – С. 7.
53. Давтян, О.К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую / Акад. наук СССР. Энергет. ин-т им. Г.М. Кржижановского. – Москва ; Ленинград : Изд-во и 2-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в М., 1947. – 144 с.
54. Белькович, А.П. Полимерные протонпроводящие мембраны на основе ароматических соединений для топливных элементов / А.П. Белькович // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2020. – Т. 10. – № 4. – С. 54-58.
55. Иванчёв, С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчёв, С.В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 2. – С. 117-134.
56. Experimental study of mass transport in PEMFCs: Through plane permeability and molecular diffusivity in GDLs / P. Mangal, L.M. Pant, N. Carrigy [et al.] // Electrochimica Acta. – 2015. – V. 167. – P. 160-171.

57. Малахова, Е.А. Синтез и свойства протонпроводящих композиционных мембран на основе сополимеров сульфостирола, азотсодержащих гетероциклических мономеров и аллильных соединений : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.06 / Малахова Екатерина Александровна; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»]. – Ангарск, 2022. – 113 с.
58. Галлямов, М.О. Топливные элементы с полимерной мембраной: материалы к курсу по основам топливных элементов / М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов. – Москва: Физический факультет МГУ, 2014. – 71 с.
59. Satyapal, S. Hydrogen and fuel cells program overview, US Department of Energy Annual Merit Review, June 13-15, 2018, in Washington, D.C., 2018.
60. Review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler [et al.] // Applied Energy. – 2011. – V. 88. – P. 981-1007.
61. IMS ECUBES and Arcola Energy announce Joint Venture to simultaneously address grid stability and zero emission transport. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <http://www.ecubes.eu/media> (дата обращения: 06.06.2025).
62. Ballard Power (BLDP) to Expand in Japan via Toyota Deal. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://finance.yahoo.com/news/ballard-power-bldp-expand-japan-142602399.html> (дата обращения: 06.06.2025).
63. Ballard Power Fortifies Hold in China with Broad-Ocean Deal. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://finance.yahoo.com/news/ballard-power-fortifies-hold-china-132801988.html> (дата обращения: 06.06.2025).
64. Ceres Power и Honda совместно работают над топливными элементами. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://utmagazine.ru/posts/17086-ceres-power-i-honda-sovmestno-rabotayut-nad-tverdooskidnymi-toplivnymi-elementami> (дата обращения: 06.06.2025).
65. Bosch Partners with Powercell Sweden To Speed Development Of Hydrogen-Powered Trucks. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.forbes.com/sites/greggarnard/2019/04/29/bosch-partners-with->

- powercell-sweden-to-speed-development-of-hydrogen-powered-trucks/ (дата обращения: 06.06.2025).
66. Sumitomo Corporation Group and US Hybrid Have High Hopes for Hydrogen-Powered Public Transit. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.prnewswire.com/news-releases/sumitomo-corporation-group-and-us-hybrid-have-high-hopes-for-hydrogen-powered-public-transit-300312479.html> (дата обращения: 06.06.2025).
67. Hyundai unveils a new fuel cell SUV with a longer travel range. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.boston.com/cars/car-news/2017/08/18/hyundai-unveils-a-new-fuel-cell-suv-with-a-longer-travel-range/> (дата обращения: 06.06.2025).
68. Korea to Get Hydrogen-Powered Buses. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.chosun.com/english/industry-en/2016/03/17/Z3PYGBQJF7C37Y76K5ALSOSV6M/> (дата обращения: 06.06.2025).
69. JR East, Hitachi and Toyota to Develop Hybrid (Fuel Cell) Railway Vehicles Powered by Hydrogen. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://global.toyota/en/newsroom/corporate/33954855.html> (дата обращения: 06.06.2025).
70. Nikola HQ. Nikola Corporation. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.nikolamotor.com/> (дата обращения: 06.06.2025).
71. Nikola Corporation. 2021 ANNUAL REPORT. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://www.nikolamotor.com/wp-content/uploads/2022/12/2021_Annual_Report.pdf (дата обращения: 06.06.2025).
72. Nikola Corporation. ENVIRONMENTAL, SOCIAL, AND GOVERNANCE 2022 HIGHLIGHTS. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://www.nikolamotor.com/wp-content/uploads/2023/06/2022_Nikola_ESG_Highlights.pdf (дата обращения: 06.06.2025).

73. PowerCell Group. PowerCell signs memorandum of understanding with ZeroAvia for series deliveries of fuel cell stacks. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://powercellgroup.com/investor/press-releases/press-release/?id=135BC29285151215> (дата обращения: 06.06.2025).
74. Plug Power. Press Releases. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.ir.plugpower.com/press-releases/default.aspx> (дата обращения: 06.06.2025).
75. Plug Power. Annual Report. Archived Reports. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.ir.plugpower.com/financials/annual-reports/default.aspx> (дата обращения: 06.06.2025).
76. FOX 2 NOW. Ballard Reports Q4 and Full Year 2021 Results. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://fox2now.com/business/press-releases/cision/20220311VA90129/ballard-reports-q4-and-full-year-2021-results/> (дата обращения: 06.06.2025).
77. Кочетов, Д.А. Использование водородных топливных элементов с протонообменной мембраной для судов / Д.А. Кочетов // Молодежь. Наука. Инновации. – 2022. – Т. 1. – С. 110-114.
78. Стратегия научно-технологического развития холдинга «РЖД» на период до 2025 года и на перспективу до 2030 года (белая книга), утвержденная распоряжением ОАО «РЖД» от 17.04.2018 г. №769/р.
79. Применение экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания / А.Р. Асоян, Н.В. Орлов, И.А. Лебедев [и др.] // Грузовик. – 2018. – № 5. – С. 24-25.
80. Прогноз научно-технологического развития России: 2030 : Доклад / Г.И. Абдрахманова, Н.Н. Алексеева, М.Я. Блинкин [и др.]. – Москва : Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2014. – 244 с.
81. Губернатор и Правительство Сахалинской области. На Сахалине переходят к реализации проекта запуска поездов на водородных топливных элементах. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://sakhalin.gov.ru/index.php?id=105&tx_ttnews%5Btt_news%5D=17799&cHas

h=3b461fda312bb49e6875547f61813791&ysclid=m9zednfl5d542402383 (дата обращения: 06.06.2025).

82. Кобзев, С.А. О приоритетах в инновационной деятельности ОАО «РЖД» / С.А. Кобзев // Железнодорожный транспорт. – 2019. – № 2. – С. 29-36.
83. Известия. В России создали дрон для работы в условиях Арктики. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://iz.ru/1747291/2024-08-23/v-rossii-sozdali-dron-dlia-raboty-v-usloviakh-arktiki> (дата обращения: 06.06.2025).
84. Алексеенко, А.А. Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.05 / Алексеенко Анастасия Анатольевна; [Место защиты: Кубан. гос. ун-т]. – Ростов-на-Дону, 2017. – 137 с.
85. Оценка характеристик модифицированных углеродных носителей для электрокатализаторов катода ПОМТЭ электрохимическими методами / Д.Е. Гринёва, А.А. Засыпкина, Н.А. Иванова [и др.] // 11-я Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 2024. – С. 56-58.
86. Отечественные платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной / С.В. Беленов, А.А. Алексеенко, В.С. Меньшиков [и др.] // 11-я Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 2024 – С. 41-43.
87. Ozden, A. Chapter 2.28 - Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells: Ex- And In-Situ Characterization / Editor(s): I. Dincer, C.O. Colpan, O. Kizilkan. Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions, Academic Press, 2018 – P. 695-727.
88. Сарачева, Д.А. Эффективная малая энергетика: топливные элементы / Д.А. Сарачева // Материалы научной сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института. – 2016. – № 2. – С. 54-56.
89. Tsuchiya, H. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve / H. Tsuchiya, O. Kobayashi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2004. – V. 29. – № 10. – P. 985-990.

90. Shahgaldi, S. Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review / S. Shahgaldi, J. Hamelin // Carbon. – 2015. – V. 94. – P. 705-728.
91. Cathode catalyst layer design with gradients of ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells / S. Shahgaldi, A. Ozden, X. Li [et al.] // Energy Conversion Manag. – 2018. – V. 171. – P. 1476-1486.
92. Advances in stationary and portable fuel cell applications / T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – I. 37. – P. 16509-16522.
93. The effect of relative humidity of the cathode on the performance and the uniformity of PEM fuel cells / D.H. Jeon, K.N. Kim, S.M. Baek [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – I. 19. – P. 12499-12511.
94. Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell / J. Park, X. Li, D. Tran [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 3373-84.
95. Yuan, X.Z. Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion membranes of different thicknesses. Part II: Ex situ diagnosis / X.Z. Yuan, S. Zhang, S. Ban // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 205. – P. 324-334.
96. Ozden, A. Degradations in the surface wettability and gas permeability characteristics of proton exchange membrane fuel cell electrodes under freeze-thaw cycles: effects of ionomer type / A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 54. – P. 29892-29903.
97. Тарасов, Б.П. Проблемы хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50(6). – С. 34-48.
98. Получение протонообменных мембран на основе сульфированных сополимеров стирола и аллилглицидилового эфира / А.А. Коноваленко, О.В. Лебедева, Е.А. Малахова, Т.В. Раскулова // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2019. – Т. 1. – С. 33-34.

99. The influence of iridium chemical oxidation state on the performance and durability of oxygen evolution catalysts in PEM electrolysis / S. Siracusano, V. Baglio, A. S. Aricò [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2017. – Vol. 366. – P. 105-114.
100. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application / A. Smirnova, X. Dong, H. Hara [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30. – № 2. – P. 149-158.
101. Fujinami, S. Morphological changes of hydrophobic matrix and hydrophilic ionomers in water-swollen perfluorinated sulfonic acid membranes detected using small-angle X-ray scattering / S. Fujinami, T. Hoshino, T. Nakatani // *Polymer*. – 2019. – V. –180. – P.121699.
102. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах / П.Ю. Апель, С. Велизаров, А.В. Волков [и др.] // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2022. – Т. 12. – № 2. – С. 81-106.
103. Паперж, К.О. Влияние структурных характеристик на стабильность Pt/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко // В сборнике: *Химия: достижения и перспективы : Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции*, Ростов-на-Дону, Таганрог, 24-25 мая 2019 года. – Ростов-на-Дону, Таганрог: Южный федеральный университет, 2019. – С. 432-433.
104. Паперж, К.О. Устойчивость платиносодержащих электрокатализаторов в процессе их эксплуатации: выбор протокола стресс тестирования и механизм деградации / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман // В сборнике: *Химия: достижения и перспективы : Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции*, Ростов-на-Дону, Таганрог, 24-25 мая 2019 года. – Ростов-на-Дону, Таганрог: Южный федеральный университет, 2022. – С. 175-179.
105. Study of quasi-solid electrolyte in dye-sensitized solar cells using surfactant as pore-forming materials in TiO₂ photoelectrodes / K. Zhang, S. Chen, Y. Feng [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – V. 21. – P. 715-724.

106. Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt–Ru? / N. Kakati, J. Maiti, S. Lee [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114(24). – P. 12397-12429.
107. Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals / K. Jayasayee, J.A. Rob Van Veen, T.G. Manivasagam [et al.] // *Applied Catalysis B-environmental*. – 2012. – V. 111. – P. 515-526.
108. Патент №2778126 Российская Федерация, МПК В01J 21/18. Способ получения биметаллического электрокатализатора на основе платиновых ядер : №2021119176 : заявл. 30.06.2021 : опубл. 15.08.2022 / А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, А.С. Павлец ; заявитель и патентообладатель Павлец Ангелина Сргеевна. – 21 с.
109. Гутерман, В.Е. Пути повышения активности и долговечности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов / В.Е. Гутерман // В книге: *Электрохимия органических соединений. ЭХОС-2018. Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием*, 2018. – С. 136-137.
110. Nanostructured materials for low-temperature fuel cells / A.B. Yaroslavtsev, Yu.A. Dobrovolsky, N.S. Shaglaeva [et al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2012. – V. 81. – P. 192-220.
111. Нанотехнологии в разработке топливных элементов / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов, Х.В. Гибадуллина // *Труды Академэнерго*. – 2014. – № 3. – С. 103-122.
112. Прометей РД. Продукция. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.prometheusrd.com/products> (дата обращения: 06.06.2025).
113. Платиносодержащие наночастицы на допированном азотом углеродном носителе в качестве высокоактивных электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов / А.С. Павлец, Е.А. Могуних, К.О. Паперж и [и др.] // *Материаловедение*. – 2022. – № 7. – С. 34-42.

114. Ponomarev, I. I. Hydrogen-Air Fuel Cell on a Polybenzimidazole Membrane. Challenges of Today / I. I. Ponomarev, K. M. Skupov // Fuel cells and power plants based on them, 20-23 июня 2022 года. – Издательство Черноголовка, 2022. – Р. 35-37.
115. Деградация Pt/C-электрокатализаторов с различной морфологией в низкотемпературных топливных элементах с полимерной мембраной / В.И. Павлов, Е.В. Герасимова, Е.В. Золотухина [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – № 11-12. – С. 60-66.
116. Оптимизация предобработки PtM/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов для повышения их функциональных характеристик / С. В. Беленов, А. К. Невельская, Е. А. Могучих, В. С. Меньщиков // Топливные элементы и энергоустановки на их основе : девятая всероссийская конференция с международным участием, Черноголовка, 20-23 июня 2022 года. – Черноголовка: Издательство Черноголовка, 2022. – С. 70-72.
117. Mauer, D.K. Pt/(SnO₂/C) and PtSnNi/C catalysts for oxygen electroreduction and alcohol electrooxidation reactions / D.K. Mauer, S.V. Belenov // Fuel cells and power plants based on them, 20-23 июня 2022 года. – Издательство Черноголовка, 2022. – Р. 247-249.
118. Фаддеев, Н.А. Разработка научных основ технологии биполярных пластин для топливных элементов с протонообменной мембраной : диссертация ... кандидата технических наук : 2.6.9. / Фаддеев Никита Андреевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» ; Диссовет 24.2.436.01 (Д 212.304.05)]. – Новочеркасск, 2023. – 152 с.
119. Ehteshami, S.M. A review on ions induced contamination of polymer electrolyte membrane fuel cells, poisoning mechanisms and mitigation approaches / S.M. Ehteshami, A. Taheri, S.H. Chan // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2016. – Т. 34. – С. 1-8.
120. Mahmoudi, A.H. Effect of inhomogeneous compression of gas diffusion layer on the performance of PEMFC with interdigitated flow field / A.H. Mahmoudi, A.

- Ramiar, Q. Esmaili // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – T. 110. – C. 78-89.
121. Xu, Y. Analysis of the flow distribution for thin stamped bipolar plates with tapered channel shape / Y. Xu, L. Peng, P. Yi, X. Lai // *International journal of hydrogen energy*. – 2016. – T. 41. – №. 9. – C. 5084-5095.
 122. Takaloo, P.K. Numerical and experimental investigation on effects of inlet humidity and fuel flow rate and oxidant on the performance on polymer fuel cell / P.K. Takaloo, E.S. Nia, M. Ghazikhani // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – T. 114. – C. 290-302.
 123. A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells / T. Wilberforce, Z. El Hassan, E. Ogungbemi [et al.] // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2019. – T. 111. – C. 236- 260.
 124. Protective coatings for metal bipolar plates of fuel cells: a review / R. Liu, Q. Jia, B. Zhang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – T. 47. – №. 54. – C. 22915-22937.
 125. Effect of flow field with converging and diverging channels on proton exchange membrane fuel cell performance / N. Zehtabiyan-Rezaie, A. Arefian, M.J. Kermani [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – T. 152. – C. 31-44.
 126. Eriksson M. Accelerated degradation of bipolar plates in the PEMFC. – 2016.
 127. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review / N.F. Asri, T. Husaini, A.B. Sulong [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – T. 42. – №. 14. – C. 9135-9148.
 128. Bai, C.Y. Corrosion behaviors and contact resistances of the low-carbon steel bipolar plate with a chromized coating containing carbides and nitrides / C.Y. Bai, M.D. Ger, M.S. Wu // *International journal of hydrogen energy*. – 2009. – T. 34. – №. 16. – C. 6778-6789.
 129. Anti-corrosion and conductivity of the electrodeposited graphene/polypyrrole composite coating for metallic bipolar plates / S. Liu, T.J. Pan, R.F. Wang [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – T. 136. – C. 105237.

130. ГОСТ Р 561881.1-2014. Технологии топливных элементов. Часть 1. Терминология : дата введения 01.05.2015 / Технический комитет по стандартизации №29 «Водородные технологии». – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2015. – 23 с.
131. Лысенко, В.А. Газодиффузионные подложки топливных элементов: промышленный выпуск / В.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2008. – №3(6). – С. 42-48.
132. Zamel, N. Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells with a focus on the gas diffusion layer / N. Zamel, X. Li // Progress in Energy and Combustion Science. – 2013. – V. – 39. – I. 1. – P. 111-146.
133. Numerical analysis of gas crossover effects in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) / J. Nam, P. Chippar, W. Kim [et al.] // Applied Energy. – 2010. – V. 87: – P. 3699-3709.
134. Perng, S.W. Non-isothermal transport phenomenon and cell performance of a cathodic PEM fuel cell with a baffle plate in a tapered channel / S.W. Perng, H.W. Wu // Applied Energy. – 2011. – V. 88: – P. 52-67.
135. Perng, S.W. Effect of the prominent catalyst layer surface on reactant gas transport and cell performance at the cathode side of a PEMFC / S.W. Perng, H.W. Wu // Applied Energy. – 2010. – V. 87: –P. 1386-1399.
136. Марков, В.А. Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06 / Марков Василий Анатольевич; [Место защиты: Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова]. – Москва, 2014. – 120 с.
137. Зиновьев П.А., Смердов А.А. Оптимальное проектирование композитных материалов: Учебное пособие по курсу «Проектирование композитных конструкций. Ч. II». – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 103 с.: ил.
138. Михалчан, А.А. Разработка композитов на основе поливинилиденфторида, наполненного углеродными наночастицами : диссертация ... кандидата

- технических наук : 05.17.06 / Михалчан Анастасия Андреевна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2011. – 184 с.
139. Влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы на ее физико-химические и эксплуатационные свойства / О.А. Будник, В.А. Свицерский, К.В. Берладир [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2014. – №5. – С. 176-179.
140. Кантаев, А.С. Разработка технологии получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена и композитов на их основе : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06 / Кантаев Александр Сергеевич; [Место защиты: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова]. – Томск, 2013. – 165 с.
141. Будник, О.А. Физико-химические и технологические аспекты подготовки углеволокнутого наполнителя для композита на основе политетрафторэтилена / О.А. Будник // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 2. – С. 116-122.
142. Путинцев, В.Ю. Изменение структуры и свойств модифицированного политетрафторэтилена под воздействием модулированных ультразвуковых колебаний : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.09 / Путинцев Виталий Юрьевич; [Место защиты: ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»]. – Омск, 2022. – 128 с.
143. Патент №2008/030198 (WO), МПК H01M4/92. Electrode composite material : №PCT/SG2007/000300 : заявл. 07.09.2006 : опубл. 13.03.2008 / М. Han, H.S. Chan ; заявитель и патентообладатель Nanyang Technological University, Gashub Technology PTE Ltd. – 49 с.
144. Патент №2332752 Российская Федерация, МПК Y02E60/50. Способ изготовления каталитически активного слоя газодиффузионного электрода : №2007112019/09 : заявл. 03.04.2007 : опубл. 27.08.2008 / А.В. Дунаев, И.В. Архангельский, Ю.А. Добровольский, В.В. Авдеев, С.М. Алдошин ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты». – 4 с.

145. Патент №2074459 Российская Федерация, МПК Y02E60/50. Газодиффузионный электрод для электрохимического источника тока : №95104100/07 : заявл. 30.03.1995 : опубл. 27.02.1997 / Б.И. Туманов, Е.Б. Кулаков, Г.И. Гуськова, В.В. Кароник, Н.Д. Макаров, Л.Н. Сысоева ; заявитель и патентообладатель Научно-производственный комплекс источников тока «АЛЬТЭН». – 9 с.
146. Патент №10468695 (US), МПК C25B 1/08. Gas distribution element for a fuel cell : № 15/483755 : заявл. 10.04.2017 : опубл. 05.11.2019 / W. Zacharie ; заявитель и патентообладатель SOLIDpower SA. – 28 с.
147. Патент №102019131343 (DE), МПК H01M 8/0245. Gasdiffusionslage für Brennstoffzellen : №102005022484 : заявл. 20.11.2019 : опубл. 20.05.2021 / A. Bock, K. Klein, C. Rakousky, H. Barsch ; заявитель и патентообладатель Carl Freudenberg KG. – 16 с.
148. Патент №2977344 (CA), МПК H01M 4/96. Porous carbon electrode substrate, method for manufacturing same, gas diffusion layer, and membrane-electrode assembly for fuel cell : №JP 2016/058976 : заявл. 22.03.2016 : опубл. 29.09.2016 / M. Inoue, T. Oda, T. Suzuki ; заявитель и патентообладатель Toray Industries Inc. – 56 с.
149. Патент №111584909 (CN), МПК H01M 8/1006. Gas diffusion layer, method for producing same, corresponding membrane electrode assembly and fuel cell : №CN201911414606 : заявл. 31.12.2019 : опубл. 05.04.2022 / заявитель и патентообладатель Shanghai Jiazi New Material Technology Co.,Ltd. – 11 с.
150. Патент №2011030489 (WO), МПК H01M8/0234. Gas diffusion layer and process for production thereof, and fuel cell : №PCT/JP2010/004350 : заявл. 02.07.2010 : опубл. 17.03.2011 / заявитель и патентообладатель Panasonic Corporation. – 43 с.
151. Натрадзе, А.Г. Защита от коррозии в химико-фармацевтической промышленности. 2-е изд., перераб. и доп. / А.Г. Натрадзе, Г.Я. Лозовик, Ю.М. Розанова // Москва : Медицина, 1974. – С. 146.
152. Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – Москва: Госхимиздат, 1950 – 292 с.

153. Домашнев, А.Д. Конструирование и расчет химических аппаратов. – Москва: Машгиз, 1961. – 624 с.
154. Антикайн, П.А. Рекуперативные теплообменные аппараты / П.А. Антикайн, М.С. Аронович, А.М. Бакластов // Москва: Госэнергоиздат, 1962. – 232 с.
155. Клинов, И.Я. Пластмассы в химическом машиностроении / И.Я. Клинов, А.Н. Левин // Москва: Машгиз, 1963. – 215 с.
156. Майофис, И.М. Химия диэлектриков : Учеб. пособие для электромех. техникумов / И.М. Майофис. – Москва: Химия, 1981. – 248 с.
157. Ганз, С.Н. Антифрикционные химически стойкие материалы в машиностроении / С.Н. Ганз, В.Д. Пархоменко // Москва: Машиностроение, 1965. – 148 с.
158. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1975. – 816 с.
159. ГалоПолимер. РТФЕ. Суспензия фторопластовая водная марок Д, ДВ, ДПУ, ДП, ДУ, 40Д. ТУ 6-05-1246-81 (с изменениями № 1-5). [Электронный ресурс].
Режим доступа: URL –
<https://halopolymer.ru/upload/iblock/4eb/0qpy79e0p0ilp7jib18i2p95ad8u6r5b.pdf>
(дата обращения 06.06.2025).
160. Кнунянц, И.Л. Покорение неприступного элемента / И.Л. Кнунянц, А.В. Фокин // Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1963. – 192 с.
161. Шумский, К.П. Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения. – Москва : Машгиз, 1963. – 556 с.
162. Логинов, Б.А. Удивительный мир фторполимеров. 2-е изд., доп. – Москва: Девятый элемент, 2009. – 166 с.
163. Паушкин, Я.М. Нефтехимический синтез в промышленности. – Москва: Наука, 1966. – 400 с.
164. Применение полимерных материалов в качестве покрытий / С.В. Генель, В.А. Белый, В.Я. Булгаков [и др.] // Москва: Химия, 1968. – 238 с.

165. Особенности структурообразования сажефторопластовых газодиффузионных слоев воздушных электродов топливных элементов / Н.С. Шайтура, Е.И. Школьников, А.В. Григоренко, Б.В. Клейменов // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 67-72.
166. Каталитические композиции, полученные в магнетроне из композитных мишеней для электродов топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной / С.И. Нефедкин, М.А. Климова, А.В. Рябухин [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17. – № 1. – С. 79-88.
167. Шкуренок, Д.Ю. Стабильность гидрофобных катализаторов, полученных из стабилизированных наночастиц палладия и платины / Д.Ю. Шкуренок, Зо Тант, В.А. Ткаченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 7(112). – С. 49-52.
168. Fuel Cell Store. Gas Diffusion Layers. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers> (дата обращения 06.06.2025).
169. . FTORPOLYMER.RU. Фторопласты. Термопластичные фторполимеры. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.ftorpolymer.ru/fluoropolymers.html> (дата обращения 06.06.2025).
170. Чирков, Ю.Г. Процесс затопления водой активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом / Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 14(154). – С. 58-68.
171. Коломыткин, Д.О. Гидрофобные свойства углеродной ткани с покрытием из фторполимера Teflon AF 2400, нанесенным из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода / Д.О. Коломыткин, М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2011. – Т. 6. – № 1. – С. 53-68.
172. Analysis of the MPL/GDL Interface: Impact of MPL Intrusion into the GDL Substrate / A.Berger, Y.-C. Chen, J. Gatzemeier [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2023. – V. 170. – № 9. – P. 094509.

173. Патент №2559833 Российская Федерация, МПК H01M 4/86. Газодиффузионный электрод, способ его изготовления, мембранно-электродный блок, содержащий газодиффузионный электрод, и способ изготовления мембранно-электродного блока, содержащего газодиффузионный электрод : №2012144242/07 : заявл. 29.06.2011 : опубл. 10.08.2015 / И. Альварес Гайего, Ф. Вермейрен, А.-В. Клаес, В. Адриансенс ; заявитель и патентообладатель Вито НВ. – 35 с.
174. Патент №2170477 Российская Федерация, МПК H01M 4/96. Газодиффузионный электрод и способ его изготовления : №2000126419/09 : заявл. 23.10.2000 : опубл. 10.07.2001 / Г.В. Серопян, И.А. Никольский, В.Г. Косарев, Г.П. Федотов ; заявитель и патентообладатель Серопян Георгий Ваграмович. – 6 с.
175. Патент №2152670 Российская Федерация, МПК H01M 4/96. Газодиффузионный электрод и способ его изготовления : №99122815/09 : заявл. 29.10.1999 : опубл. 10.07.2000 / В.Г. Косарев, И.А. Никольский, Г.В. Серопян, Г.П. Федотов ; заявитель и патентообладатель Серопян Георгий Ваграмович. – 5 с.
176. Патент №2370859 Российская Федерация, МПК H01M 4/88. Газодиффузионные электроды, мембранно-электродные сборки и способ их изготовления : №2006142378/09 : заявл. 17.06.2005 : опубл. 20.10.2009 / А.Ф. Гулла, Р.Дж. Аллен, Э. Де Кастро, Э. Руманни ; заявитель и патентообладатель Де Нора Элеттроди С.П.А. – 11 с.
177. Киселева, Е. А. Газодиффузионные слои из функциональных углеродных материалов для топливных элементов, используемых в энергетических установках / Е.А. Киселева, А.А. Василенко // Завалишинские чтения 18 : сборник докладов, Санкт-Петербург, 16-20 апреля 2018 года / Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 2018. – С. 240-243.

178. Патент №2260878 Российская Федерация, МПК H01M 4/96. Газодиффузионный катод и способ его изготовления : №2004112296/09 : заявл. 23.04.2004 : опубл. 20.09.2005 / К.Г. Янюк, А.А. Кочнев, В.Ф. Громаков ; заявитель и патентообладатель Черепанов Владимир Борисович. – 5 с.
179. Патент №746272 СССР, МПК G01N 27/30. Газодиффузионный электрод : №2608230/18-25 : заявл. 27.04.1978 : опубл. 07.07.80 / Г.В. Штейберг, И.А. Кукушкина, В.С. Багоцкий ; заявитель и патентообладатель Институт электроники АН СССР. – 3 с.
180. Патент №2726083 Российская Федерация, МПК C04B 35/536. Способ модификации поверхностного слоя гибких графитовых листов, используемых в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей : №2019111497 : заявл. 17.04.2019 : опубл. 09.07.2020 / Д.В. Конев, М.А. Воротынцев, П.А. Локтионов, О.А. Гончарова, А.Е. Анитпов, Р.Д. Пичугов, М.М. Петров ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». – 7 с.
181. Лысенко, А.А. Опыт разработки и внедрения технологий получения газодиффузионных подложек топливных элементов на основе композитов из углеродных волокнистых материалов / А.А. Лысенко, В.А. Лысенко, М.В. Крисковец // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2017. – №1. – С. 60-66.
182. Патент №2594455 Российская Федерация, МПК D04H 1/00. Нетканый материал : №2015120220/12 : заявл. 28.05.2015 : опубл. 20.08.2016 / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Д.А. Житенева, Я.О. Перминов, В.И. Вовк, В.Н. Докучаев, М.В. Полховский, О.В. Крючков ; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – 15 с.
183. Патент №2593143 Российская Федерация, МПК D04H 1/00. Способ получения углеродного нетканого материала : №2015120222/12 : заявл. 28.05.2015 : опубл. 27.07.2016 / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Д.А. Житенева, Я.О. Перминов, В.И. Вовк, В.Н. Докучаев, М.В. Полховский, О.В. Крючков ;

заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – 12 с.

184. Патент №94045471 Российская Федерация, МПК H01M 4/86. Газодиффузионный электрод для химических источников тока : №94045471/07 : заявл. 28.12.1994 : опубл. 27.06.1996 / В.В. Бекеш, А.И. Груздев, В.Е. Конев, В.А. Матвеев, В.Г. Милеев, Г.В. Серопян, В.Л. Туманов, Н.Н. Цыренщиков ; заявитель и патентообладатель В.В. Бекеш, А.И. Груздев, В.Е. Конев, В.А. Матвеев, В.Г. Милеев, Г.В. Серопян, В.Л. Туманов, Н.Н. Цыренщиков. – 4 с.
185. Патент №95101648 Российская Федерация, МПК H 01M 4/86. Газодиффузионный электрод : №95101648/07 : заявл. 02.02.1995 : опубл. 10.06.1996. – 4 с.
186. Лысенко, В.А. Научные основы создания углероднаполненных электропроводящих пористых композитов : диссертация ... доктора технических наук : 05.17.06 / Лысенко Владимир Александрович; [Место защиты: Сарат. гос. техн. ун-т им. Гагарина Ю.А.]. – Саратов, 2013. – 330 с.
187. Патент №2594451 Российская Федерация, МПК D04H 1/425. Способ получения углеродного нетканого материала : №2015120223/12 : заявл. 28.05.2015 : опубл. 20.08.2016 / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Д.А. Житенева, Я.О. Перминов, В.И. Вовк, В.Н. Докучаев, М.В. Полховский, О.В. Крючков ; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – 12 с.
188. Патент №2593142 Российская Федерация, МПК D04H 1/00. Нетканый материал : №2015120221/12 : заявл. 28.05.2015 : опубл. 27.07.2016 / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Д.А. Житенева, Я.О. Перминов, В.И. Вовк, В.Н. Докучаев, М.В. Полховский, О.В. Крючков ; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – 15 с.
189. Патент №2318932 Российская Федерация, МПК D01F 9/145. Графитовые ткани на основе пека и прошитые иглами войлоки для подложек газодиффузионного слоя топливного элемента, и армированные композиты с высокой теплопроводностью : №2005106254/12 : заявл. 30.07.2003 : опубл.

- 10.03.2008 / Д. Крофорд, Ж-Ф. Лекостаук, П.Т. Кеннеди ; заявитель и патентообладатель Олбани Интернэшнл Текнивив, инк. – 12 с.
190. Zhang, Q. Chemically Engineered Microporous Layer with Superhydrophobicity for High-Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells / Q. Zhang, T. Gu, R. Shi // *Energy & Fuels*. – 2023. – V. 38. – № 2. – P. 1477-1486.
191. Omrani, R. Review of gas diffusion layer for proton exchange membrane-based technologies with a focus on unitised regenerative fuel cells / R. Omrani, B. Shabani // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – I. 7. – P. 3834-3860.
192. Morgan, J.M. Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance / J.M. Morgan, R. Datta // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 251. – P. 269-278.
193. Freeze-dried solid foams prepared from carbon nanotube aqueous suspension: application to gas diffusion layers of a proton exchange membrane fuel cell / K. Nakagawa, Y. Yasumura, N. Thongprachan, N. Sano // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2011. – V. 50. – I. 1. – P. 22-30.
194. Fang, W. Transfer Influences of the perforation on effective transport properties of gas diffusion layers / W. Fang, Y. Tang, L. Chen // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 126. – P. 243-255.
195. Петрова, Д.А. Получение и исследование свойств волФокон-композитов на основе полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06 / Петрова Дарья Александровна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2016. – 171 с.
196. Москалюк, О.А. Разработка и исследование свойств композитных полипропиленовых волокон с углеродными нанонаполнителями : диссертация ... кандидата технических наук : 05.19.01, 05.17.06 / Москалюк Ольга Андреевна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2012. – 208 с.
197. Ключев, И.Ю. Электрофизические свойства композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной наноразмерными углеродными наполнителями :

- диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.06 / Ключев Иван Юрьевич; [Место защиты: ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук]. – Москва, 2020. – 113 с.
198. Сальникова, П.Ю. Разработка и исследование свойств электропроводящих углероднаполненных волокон и композитов : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06 / Сальникова Полина Юрьевна; [Место защиты: С.-Петербург. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2014. – 160 с.
199. SGL Carbon. SIGRACET Brennstoffzellen-Komponenten ®. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/sigracet-brennstoffzellenkomponenten/> (дата обращения 06.06.2025).
200. Diffusion media materials and characterization. Polymer electrolyte membrane fuel cells and systems (PEMFC) / M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert // Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Wiley, 2013. – P. 517-537.
201. Патент №2755984 Российская Федерация, МПК D21H 11/04. Способ получения распушенной целлюлозы : №2020113939 : заявл. 03.04.2020 : опубл. 23.09.2021 / И.И. Осовская, В.С. Антонова, Г.К. Малиновская, А.Ю. Добош, М.Ю. Литвинов, А.С. Смолин ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». – 5 с.
202. Патент №2549090 Российская Федерация, МПК D21D 1/34. Диспергатор : №2012148851/12 : заявл. 16.11.2012 : опубл. 20.04.2015 / В.М. Дробосюк, Г.К. Малиновская, Р.Х. Хакимов ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». – 7 с.
203. Патент №2100508 Российская Федерация, МПК D21H 27/00. Способ аэродинамического изготовления картона и писчей или печатной бумаги :

- №94043433/12 : заявл. 08.12.1994 : опубл. 27.12.1997 / О.А. Терентьев, В.М. Дробосюк ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». – 10 с.
204. Патент №2633535 Российская Федерация, МПК D21F 11/00. Способ введения наполнителя при аэродинамическом формовании бумаги : №2016137440 : заявл. 19.09.2016 : опубл. 13.10.2017 / Г.К. Малиновская, Л.В. Литвинова ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». – 9 с.
205. Патент № 2211269 Российская Федерация, МПК D21D 1/34. Устройство для получения аэровзвеси волокон из волокнистого материала : № 2001129487/12 : заявл. 24.10.2001 : опубл. 27.08.2003 / В.М. Дробосюк, В. П.Васильев, О.М. Герасимов, А.В. Ефимов ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Технобум». – 10 с.
206. Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективны применения: монография / Под. ред. А.В. Вураско. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2024. – 195 с.
207. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом / Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2011. – 56 с.
208. Модификация бумаги при аэродинамическом формовании / Г.К. Малиновская, Е.Г. Смирнова, А.К. Хрипунов, Н.Н. Сапрыкина // Химия растительного сырья. – 2022. – № 1. – С. 367-376.
209. Taherian, R. Fabrication and investigation of polymer-based carbon composite as gas diffusion layer of proton exchange membrane of fuel cells / R. Taherian, M. Nasr, S.R. Kiahosseini // Materials Science: Advanced Composite Materials. –2018. – V. 1. – I. 1. – P. 1-12.
210. New Gas-Diffusion Electrode Based on Heterocyclic Microporous Polymer PIM-1 for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / I.I.

- Ponomarev, K.M. Skupov, D.Y. Razorenov [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2019. – V. 55. – № 6. – P. 552-557.
211. Влияние температуры стабилизации и карбонизации на свойства микропористых углеродных нановолоконных катодов для топливных элементов на полибензимидазольной мембране / К.М. Скупов, И.И. Пономарев, Ю.М. Вольфович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2020. – Т. 62. – № 2. – С. 237-244.
212. FuelCellStore. SIGRACET® Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells, Electrolyzers and Batteries. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/sigracet-gdl-white-paper-new-generation.pdf> (дата обращения 06.06.2025).
213. FuelCellStore. Carbon Paper Without Microporous Layer (MPL) . [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers/carbon-paper/carbon-paper-without-microporous-layer> (дата обращения 06.06.2025).
214. FuelCellStore. Avcarb Carbon Paper. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers/carbon-paper/avcarb-carbon-paper> (дата обращения 06.06.2025).
215. FuelCellStore. Freudenberg. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers/carbon-paper/freudenberg-gas-diffusion-layers> (дата обращения 06.06.2025).
216. FuelCellStore. Spectracarb. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers/carbon-paper/spectracarb> (дата обращения 06.06.2025).
217. FuelCellStore. Toray Carbon Paper. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers/carbon-paper/toray-carbon-paper> (дата обращения 06.06.2025).
218. Wang, P. Hydrophilic and Hydrophobic Composite Microporous Layer Coated Gas Diffusion Layers for Performance Enhancement of Polymer Electrolyte Fuel Cells /

- P. Wang, H. Nakajima, T. Kitahara // Journal of the Electrochemical Society. – 2024. – V. 171. – № 1. – P. 014501.
219. Rashapov, R.R. Characterization of PEMFC Gas Diffusion Layer Porosity / R.R. Rashapov, J. Unno, J.T. Gostick // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – V. 162. – № 6. – P. 603-612.
220. Probing of complex carbon nanofiber paper as gas-diffusion electrode for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell / I.I. Ponomarev, K.M. Skupov, A.V. Naumkin [et al.] // RSC Adv. – 2019. – №9(1). – P. 257-267.
221. Патент № 5783325 США, МПК H01M 4/88. GAS OFFUSON ELECTRODES BASED ON POLYOVINYLLIDENE FLUORIDE) CARBON BLENDS : №697582 : заявл. 27.08.1996 : опубл. 21.07.1998 / I. Cabasso, Y. Yuan, X. Xu ;заявитель и патентообладатель The Research Foundation of State of New York. – 14 с.
222. The impact of ionomer type on the morphological and microstructural degradations of proton exchange membrane fuel cell electrodes under freeze-thaw cycles / A. Ozdena, S. Shahgaldi, X. Li, F. Hamdullahpur // Progress in Energy and Combustion Science. – 2019. – V. 74. – P. 50-102.
223. Thomas, Y.-R.J. New method for super hydrophobic treatment of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells using electrochemical reduction of diazonium salts / Y.-R.J. Thomas, A. Benayad, M. Schroder // ACS Appl Mater Interfaces. – 2015. – V. 7. – P. 15068-15077.
224. Gas diffusion layer development using design of experiments for the optimization of a proton exchange membrane fuel cell performance / B. Laoun, H.A. Kasat, R. Ahmad, A.M. Kannan // Energy. – 2018. – V. 151. – P. 689-695.
225. Ozden, A. Assessment of Graphene as an Alternative Microporous Layer Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / A. Ozden, S. Shahgaldi, J. Zhao // Fuel. – 2018. – V. 215. – P. 26-34.
226. Experimental study of mass transport in PEMFCs: Through plane permeability and molecular diffusivity in GDLs / P. Mangal, L.M. Pant, N. Carrigy [et al.] // Electrochimica Acta – 2015. – V. 167. – P. 160-171.

227. Effects of hardware design and operation conditions on PEM fuel cell water flooding / J. Zhang, H. Li, Z. Shi [et al.] // International Journal of Green Energy. – 2010 – V. 7. – P.461-474.
228. Martinez-Rodreguez, M. Characterization of microporous layer in carbon paper GDL for PEM fuel cell / M. Martinez-Rodreguez, C. Tong, S. Shimpalee, J. Van Zee // The Electrochemical Society. – 2010. – V. 33. – P. 1133-1141.
229. ГОСТ 28005-88. Материал углеродный волокнистый Урал. Технические условия : дата введения 01.01.1990 / Государственный комитет СССР по стандартам. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 1989 – 13 с.
230. СветлогорскХимволокно. Продукция. Углеродные материалы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.sohim.by/produktsiya/uglerodnye-materialy/karbofon-v-22/> (дата обращения 06.06.2025).
231. Технические условия Республики Беларусь 00204056.125-97 Ткань техническая оксалонная. Технические условия : дата введения 01.01.1997.
232. UMATEX. Углеволокно. Технические характеристики углеродного волокна UMT. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://umatex.com/production/fiber/> (дата обращения 06.06.2025).
233. ZOLTEK. Zoltek PX35. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://zoltek.com/products/pX35/> (дата обращения 06.06.2025).
234. Fuel Cell Earth. Toray Carbon Fiber Paper «TGP-H». [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://www.fuelcellearth.com/wp-content/uploads/converted_files/pdf/Toray_specs.pdf (дата обращения 06.06.2025).
235. FuelCellStore. Freudenberg Gas Diffusion Layers. Technical Data. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/freudenberg-gdl-technical-data.pdf> (дата обращения 06.06.2025).
236. TUBALL. Single wall carbon nanotube products. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://tuball.com/carbon-nanotube-products> (дата обращения 06.06.2025).

237. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия (с изменениями №1, №2, №3, №4) : дата введения 01.01.1988 / Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1986 – 37 с.
238. Технические условия 6-05-1781-84. Фторопласт Ф-2М (с изменениями №1, №2) : дата введения 01.12.1984. – 53 с.
239. ГОСТ 14906-77. Фторопласт-4Д. Технические условия (с изменениями №1, №2, №3) : дата введения 01.01.1979 / Государственный комитет стандартов Совет Министров СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1987 – 18 с.
240. ГОСТ 25428-82. Фторопласт-42. Технические условия (с изменениями №1) : дата введения 01.07.1983 / Министерство химической промышленности. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1982 – 21 с.
241. Первый фторопластовый завод. Продукция. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://1fz.ru/product/> (дата обращения 06.06.2025).
242. ГОСТ 6709-72. 2.5. Требования к качеству воды и водоподготовке. Вода дистиллированная. Технические условия (с изменениями №0, №1, №2) : дата введения 01.01.1974 / Министерство химической промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2008 – С. 167-178.
243. ГОСТ 20289-74. Реактивы. Диметилформамид. Технические условия : дата введения 01.01.1975 / Министерство химической промышленности. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1974 – 18 с.
244. ГОСТ 2768-84. Ацетон технический. Технические условия : дата введения 01.07.1985 / Министерство нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1984 – 14 с.
245. ГОСТ 12023-2003. Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения толщины : дата введения 01.12.2005 / Госстандарт России, Технический комитет по стандартизации ТК 412 «Текстиль». – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2003 – 8 с.

246. ГОСТ 3811-72. Материалы текстильные. Ткани, нетканые полотна и штучные изделия. Методы определения линейных размеров, линейной и поверхностной плотностей (с изменениями №1, №2, №3, №4) : дата введения 01.01.1973 / Министерство легкой промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Госстандарт, 1973 – 15 с.
247. ГОСТ 15902.2-2003. Полотна нетканые. Методы определения структурных характеристик : дата введения 01.09.2004 / Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт нетканый материалов» (ОАО «НИИНМ»). – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 2004 – 16 с.
248. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения : дата введения 01.09.2015 / Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Огнеупоры» (ООО «НТЦ «Огнеупоры»). – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2014 – 8 с.
249. ГОСТ 20214-74. Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении : дата введения 01.01.1976 / Министерство химической промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1974 – 11 с.
250. ГОСТ 4668-75. Материалы углеродные. Метод измерения удельного электрического сопротивления порошка : дата введения 01.01.1977 / Министерством цветной металлургии СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1978 – 16 с.
251. ГОСТ 8.266-77. Государственная система обеспечения единства измерений. Гониометры. Методы и средства поверки: дата введения 01.01.1979 / Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1978 – 22 с.

252. Методика определения краевого угла смачивания для веществ с низкой температурой кристаллизации / В.С. Солодов, А.В. Папин, В.И. Косинцев [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – № 3(97). – С. 106-109.
253. ГОСТ 3816-81. Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств (с изменениями №1, №2, №3, №4) : дата введения 01.07.1982 / Министерство легкой промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1981 – 13 с.
254. Мухина, О.Ю. Получение и исследование свойств активированных углеродных волокнистых материалов с различной пористой структурой : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06. – Санкт-Петербург, 2003. – 162 с.
255. Брунауер, С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция: Пер. с англ. Б.П. Беринга, В.П. Древинга [и др.]; Под ред. акад. М. М. Дубинина, 1948. – 783 с.
256. Jaroniec, M. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves / M. Jaroniec, M. Kruk, A. Sayari // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – V. 117. – P. 325-332.
257. Большакова, А.В. Исследование структуры полимеров электронно-микроскопическими методами. Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения» / А.В. Большакова, Е.С. Трофимчук // Москва, 2022. – 36 с.
258. Garche, J. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. 1st Edition / J. Garche, C.K. Dyer, P.T. Moseley [et al.] // Elsevier, 2009. – 4538 p.
259. ГОСТ 8420-2022. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости : дата введения 01.03.2023 / Ассоциация «Производителей, поставщиков и потребителей лакокрасочных материалов и сырья для их производства «Центрлак». – Изд. официальное. – Москва : Российский институт стандартизации, 2022 – 8 с.

260. ГОСТ 25699.14-93. Ингредиенты резиновой смеси. Углерод технический (гранулированный). Определение насыпной плотности : дата введения 01.01.1995 / Госстандарт России. – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2007 – 5 с.
261. ГОСТ IEC/TS 62282-7-1-2016. Технологии производства топливных батарей Часть 7-1 Топливные элементы с полимерным электролитом. Методы испытаний единичного элемента : дата введения 01.09.2017 / Общество с ограниченной ответственностью «КВТ» (ООО «КВТ») и некоммерческий партнер «Национальная ассоциация водородной энергетики (НП «НАВЭ»). – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2017 – 39 с.
262. Лысенко, В.А. Получение и исследование свойств углеродных волокон на основе полиоксадиазола / В.А. Лысенко, М.В. Крисковец // Перспективные полимерные композиционные материалы. альтернативные технологии. переработка. применение. экология («КОМПОЗИТ-2016»). доклады Международной конференции «Композит-2016» (к 60-летию Энгельсского технологического института (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. посвящается). Редактор Панова Л.Г., 2016. – С. 331-333.
263. Федотов, А.А. Влияние структуры анодного газодиффузионного слоя на характеристики топливного элемента / А.А. Федотов, А.Б. Тарасенко, Д.А. Каранова // Энергосбережение теория и практика : труды Десятой Международной школы-семинара молодых ученых и специалистов, Москва, 19–23 октября 2020 года. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2020. – С. 282-284.
264. Оборудование для переработки полимеров и производства пленки. Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4). [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://proplast.ru/articles/ptfe/> (дата обращения 06.06.2025).
265. Бузник, В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров / В.М. Бузник // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – № 1(26). – С. 29-34.

266. Лоскутов, А.Б. Исследование характеристик ПОМТЭ в установившихся и динамических режимах работы / А.Б. Лоскутов, И.А. Липужин, Р.Ш. Бедретдинов // Интеллектуальная электротехника. – 2022. – № 4. – С. 53-77.
267. Беляев, П.В. Исследование топливного элемента с протонообменной мембраной при изменении концентрации кислорода / П.В. Беляев, Д.А. Подберезкин, Эм Р.А. // Динамика систем, механизмов и машин. – 2018. – Т. 6. – № 3. – С. 9-15.
268. Патент № 2804329 Российская Федерация, МПК Н01В 1/04. Способ получения углеродного волокнистого электропроводящего материала и материал на его основе : № 2022118193 : заявл. 04.07.2022 : опубл. 28.09.2023 / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, В.В. Марценюк [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».
269. Sim, J. Effects of porosity gradient and average pore size in the in-plane direction and disposition of perforations in the gas diffusion layer on the performance of proton exchange membrane fuel cells / J. Sim, M. Kang, K. Min // Journal of Power Sources. – 2022. – V. 544. – P. 231912.
270. Okonkwo, P.C. A review of gas diffusion layer properties and water management in proton exchange membrane fuel cell system / P.C. Okonkwo, C. Otor // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 45. – No. 3. – P. 3780-3800.
271. Chu, H.-S. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell / H.-S. Chu, C. Yeh, F. Chen // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 123. – I. 1. – P. 1-9.
272. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells / L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua // Electrochimica Acta. – 1998. – V. 43. – I. 24. – P. 3675-3680.
273. Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure / G. Velayutham, J. Kaushik, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan // Fuel Cells. – 2007. – V. 7. – I. 4. – P. 314-318.

274. Определение краевого угла смачивания оросителей градири из полимерных композиционных материалов / И.В. Скопинцев, Г.В. Божко, С.А. Носков, В.М. Нечаев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2017. – V. 23. – № 4. – P. 665-671.
275. Виладчева, Ю.Ю. Разработка углерод-полимерных композитов с фторопластовыми матрицами как компонентов водородных топливных элементов / Ю.Ю. Виладчева, В.В. Марценюк, О.В. Асташкина // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах : Тезисы докладов V Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 09–10 декабря 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2024. – С. 74-75.
276. PEMFC performance at nonstandard operating conditions: A review / R.M. Mensharapov, N.A. Ivanova, D.D. Spasov [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 96. – P. 664-679.
277. Patterned hydrophobic gas diffusion layers for enhanced water management in polymer electrolyte fuel cells / F. Calili-Cankir, E.M. Can, D.B. Ingham [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 484. – P. 149711.
278. Пименова, А.В. Сравнение технологических приемов получения электропроводящих композитных мембран на основе углеродных материалов и различных фторопластов / А.В. Пименова, В.В. Марценюк, О.В. Асташкина // Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы : Материалы всероссийской научной конференции и молодежного конкурса научных докладов Санкт-Петербург, 18-19 мая 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 51-53.
279. Российские фторполимеры: история, технология, перспективы / Б.А. Логинов, А.Л. Виллемсон, В.М. Бузник // Москва, 2013. – 318 с.
280. ГОСТ Р 55416-2013. Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения : дата введения 01.07.1983 / Федеральное государственное

- унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации и сертификации в машиностроении (ФГУП «ВНИИНМАШ»)). – Изд. официальное. – Москва : Стандартиформ, 2014 – 11 с.
281. Терукова, Е.Е. Каталитические и газораспределительные слои для создания источников тока : диссертация ... кандидата технических наук : 05.27.06 / Терукова Екатерина Евгеньевна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. электротехн. ун-т (ЛЭТИ)]. – Санкт-Петербург, 2011. – 142 с.
282. Грозова, Н.А. Исследование хемостойкости углерод-полимерных газодиффузионных подложек / Н.А. Грозова, В.В. Марценюк, А.А. Лысенко // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. III междунаро. науч. конф. / С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. – СПб.: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2022. – С. 82-83.
283. Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Углеродные волокна. – Москва: Химия, 1974. – 375 с.
284. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред (с изменениями №1, №2, №3) : дата введения 01.10.2018 / Министерство химической промышленности СССР. – Изд. официальное. – Москва : Издательство стандартов, 1973 – 21 с.
285. Разработки композитов для водородных топливных элементов / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, В.В. Марценюк [и др.] // Композитный мир. – 2024. – № 2(107). – С. 50-53.
286. Некоторые свойства углерод-фторопластовых композиционных материалов / В.В. Марценюк, Ю.Ю. Вилачева, Н.А. Грозова [и др.] // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. : Сборник материалов IX Международной конференции, Энгельс, 25–27 октября 2022 года. – Энгельс: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2022. – С. 182-186.

287. Яркевич, А. Получение и исследование микропористого слоя для газодиффузионных подложек на основе углеродных и фторопластовых частиц / А. Яркевич, В.В. Марценюк // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах : Тезисы докладов IV Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 28-30 ноября 2023 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2023. – С. 87-88.
288. Волокнистые композиты на основе фторполимерных матриц / В.В. Марценюк, А.В. Пименова, Д.В. Пяташева [и др.] // Промышленные процессы и технологии. – 2022. – Т. 2. – № 4. – С. 66-75.
289. Куриганова, А.Б. Разработка компонентов топливных элементов с протонообменной мембраной и технологий их изготовления / А.Б. Куриганова, В.А. Таранушич // Материалы V Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск. – С. 143-144.
290. Астафьев, Е.А. Практическое руководство по методу электрохимического импеданса. изд. 2-е, перераб. и доп. – Черноголовка, Московская обл.: ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2024. – 287 с.
291. Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб. пособие / Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Михайловская [и др.] // Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2017. – 156 с.

Приложение А
Основные характеристики газодиффузионных слоёв с микропористым слоем
различного состава при температурах прессования от 60 до 90 °С

Таблица А1 – Характеристики УПГДС с МПС полученных при давлении 100 кгс/см² и температуре 60 °С до и после проведения термообработки (370 °С)

ТУ/УНТ	Толщина, мкм		Поверхностная плотность, г/м ²		Объёмная плотность, г/см ³		УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	
	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО
95/5	322±16	277±14	220±11	214±11	0,68±0,03	0,63±0,03	19,0±0,9	15,1±0,7
90/10	330±17	286±14	209±10	175±8	0,73±0,04	0,65±0,03	19,2±0,9	14,0±0,7
85/15	335±17	288±14	232±11	200±10	0,80±0,04	0,68±0,03	14,0±0,7	11,2±0,5
80/20	332±17	277±14	247±12	229±11	0,82±0,04	0,72±0,04	17,1±0,8	16,3±0,8

Таблица А2 – Характеристики УПГДС с МПС полученных при давлении 100 кгс/см² и температуре 70 °С до и после проведения термообработки (370 °С)

ТУ/УНТ	Толщина, мкм		Поверхностная плотность, г/м ²		Объёмная плотность, г/см ³		УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	
	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО
95/5	342±17	308±15	234±12	207±10	0,68±0,03	0,67±0,03	22,0±1,0	21,2±1,1
90/10	358±17	264±13	219±11	151±7	0,61±0,03	0,57±0,03	18,1±0,9	16,1±0,8
85/15	352±18	346±17	205±10	207±10	0,60±0,03	0,60±0,03	15,2±0,7	11,5±0,6
80/20	356±18	342±17	197±9	202±10	0,55±0,02	0,59±0,03	21,0±1,0	19,2±0,9

Таблица А3 – Характеристики УПГДС с МПС полученных при давлении 100 кгс/см² и температуре 80 °С до и после проведения термообработки (370 °С)

ТУ/УНТ	Толщина, мкм		Поверхностная плотность, г/м ²		Объёмная плотность, г/см ³		УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	
	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО
95/5	336±17	292±15	230±12	228±11	0,78±0,04	0,68±0,03	25,2±1,3	21,0±1,0
90/10	343±17	312±16	223±11	221±11	0,71±0,04	0,64±0,03	18,2±0,6	17,1±0,8
85/15	322±16	274±14	210±10	186±9	0,76±0,04	0,57±0,02	14,1±0,7	12,2±0,6
80/20	294±15	278±14	208±10	203±10	0,73±0,04	0,71±0,04	20,0±1,0	19,3±0,9

Таблица А4 – Характеристики УПГДС с МПС полученных при давлении 100 кгс/см² и температуре 90 °С до и после проведения термообработки (370 °С)

ТУ/УНТ	Толщина, мкм		Поверхностная плотность, г/м ²		Объёмная плотность, г/см ³		УЭС поперек плоскости, мОм/см ²	
	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО	до ТО	после ТО
95/5	342±17	294±15	234±12	209±10	0,71±0,04	0,68±0,03	29,0±1,5	22,4±1,1
90/10	314±15	290±15	245±12	214±11	0,85±0,04	0,63±0,03	19,2±0,9	16,7±0,8
85/15	326±16	304±15	226±11	223±11	0,75±0,04	0,68±0,03	14,2±0,7	13,9±0,7
80/20	338±17	318±16	236±12	216±11	0,69±0,03	0,66±0,03	30,1±1,5	25,0±1,3

Приложение Б
Исследования пористой структуры микропористых слоёв

Таблица Б1 – Диаметр пор и соответствующим им объём в пересчёте на размер пор в микропористом слое состава ТУ/УНТ 85/15, полученного методом прессования

Диаметр пор, нм	Объём пор, см ³ /г·нм
70,61	0,0002
57,41	0,0012
45,92	0,0019
35,27	0,0034
26,71	0,0046
20,83	0,0050
17,93	0,0048
15,70	0,0046
13,66	0,0044
12,23	0,0044
11,06	0,0042
10,05	0,0041
9,24	0,0040
8,54	0,0039
7,93	0,0038
7,40	0,0038
6,92	0,0037
6,50	0,0037
6,12	0,0036
5,78	0,0035
5,47	0,0034
5,18	0,0033
4,92	0,0032
4,68	0,0031
4,44	0,0030
4,23	0,0029
4,04	0,0029
3,85	0,0028
3,68	0,0029

Таблица Б2 – Диаметр пор и соответствующая им площадь в пересчёте на размер пор в микропористом слое состава ТУ/УНТ 85/15, полученного методом прессования

Диаметр пор, нм	Площадь пор, м ² /г·нм
70,61	0,2300
57,41	0,3722
45,92	0,4942
35,27	0,7946
26,71	1,0083
20,83	1,1889
17,93	1,2861
15,70	1,4276
13,66	1,4525
12,23	1,5595
11,06	1,5264
10,05	1,6265
9,24	1,7749
8,54	1,7601
7,93	1,9272
7,40	1,9830
6,92	2,0687
6,50	2,1682
6,12	2,2675
5,78	2,3382
5,47	2,4146
5,18	2,4579
4,92	2,5014
4,68	2,5898
4,44	2,6343
4,23	2,7016
4,04	2,7461
3,85	2,7546
3,68	2,9217

Таблица БЗ – Диаметр пор и соответствующим им объём в пересчёте на размер пор в микропористом слое состава ТУ/УНТ 85/15, полученного методом напыления

Диаметр пор, нм	Объём пор, см ³ /г
70,61	0,00009
57,41	0,0004
45,92	0,0015
35,27	0,0027
26,71	0,0035
20,83	0,0039
17,93	0,0041
15,70	0,0043
13,66	0,0046
12,23	0,0048
11,06	0,0048
10,05	0,0047
9,24	0,0047
8,54	0,0046
7,93	0,0045
7,40	0,0044
6,92	0,0043
6,50	0,0042
6,12	0,0041
5,78	0,0040
5,47	0,0038
5,18	0,0036
4,92	0,0034
4,68	0,0032
4,44	0,0030
4,23	0,0030
4,04	0,0029
3,85	0,0028
3,68	0,0029

Таблица Б4 – Диаметр пор и соответствующая им площадь в пересчёте на размер пор в микропористом слое состава ТУ/УНТ 85/15, полученного методом напыления

Диаметр пор, нм	Площадь пор, м ² /г·нм
70,61	0,0130
57,41	0,0872
45,92	0,1824
35,27	0,4594
26,71	0,8083
20,83	1,0389
17,93	1,1361
15,70	1,2776
13,66	1,3825
12,23	1,5095
11,06	1,6264
10,05	1,7265
9,24	1,8349
8,54	1,9201
7,93	2,0172
7,40	2,1430
6,92	2,2587
6,50	2,3582
6,12	2,4575
5,78	2,5282
5,47	2,6046
5,18	2,6479
4,92	2,6914
4,68	2,7798
4,44	2,8243
4,23	2,8916
4,04	2,9361
3,85	2,9446
3,68	3,1117

Приложение В
Патент на изобретение №2804329 «Способ получения углеродного волокнистого электропроводящего материала и материал на его основе»



Рисунок В1 – Копия патента Российской Федерации на изобретение №2804329

Приложение Г
Акт внедрения от ООО «НПК «Композит»



ООО «НПК «Композит»

ИНН 7806137395 КПП 470301001, ОГРН 1037816006392
Р/с № 40 702 810 655 130 170 532 Северо-Западный банк ПАО Сбербанк
К/с № 30 101 810 500 000 000 653 БИК 044030653
188686, Ленинградская область, Всеволожский м. р-н, с.п. Колтушское, (тер. Промышленно-
деловая зона Рыжики), ул. Северная д. 13, стр. 2, оф. 1
Тел. (812) 564-50-21, 564-50-17, 564-50-18
e-mail npk-compozit.ru@yandex.ru

**Акт
внедрения**

с.п. Колтушское

«17» марта 2022 г.

Настоящий Акт составлен о том, что в течение 2022 года на базе ООО «НПК «Композит» (Ленинградская область, Россия) совместно со специалистами ООО «НПК «Композит» в лице инженера-технолога Коллерова Ф.В. и начальника цеха углеродных волокон Шварца М.В., и при их непосредственном участии, специалистами ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» в лице заведующего кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса (НВКМ) А.А. Лысенко, профессора кафедры НВКМ О.В. Асташкиной и аспиранта кафедры НВКМ Марценюка В.В., и при их непосредственном участии, на производственном оборудовании ООО «НПК «Композит» была наработана экспериментальная партия газодиффузионных слоев по технологии, включающей следующие стадии: раскрой углеродного волокнистого непрерывного наполнителя, приготовление раствора или суспензии фторопласта, пропитка фторопластовым связующим углеродного наполнителя, сушка и термообработки, механическая обработка готового газодиффузионного слоя. Часть экспериментальной партии газодиффузионных слоев передана для испытаний вольт-амперных характеристик в топливной ячейке в ООО «ИнЭнерджи», а часть в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий на кафедру НВКМ для исследования основных характеристик.

Для готовых газодиффузионных слоев были исследованы основные характеристики такие, как: толщина (мкм), поверхностная (г/м^2), объемная (г/см^3) и истинная (г/см^3) плотности, общая пористость (%), водоупорность (мм. вод. ст.) и краевой угол смачивания ($^\circ$), удельное электрическое сопротивление вдоль ($\text{МОм}\cdot\text{см}$) и поперек (МОм/см^2) плоскости материала. По названным характеристикам газодиффузионные слои, полученные в производственных условиях ООО «НПК «Композит» не уступают аналогичным импортным газодиффузионным слоям марок Toray, Freudenberg, Sigracet.

Техническая и технологическая новизна газодиффузионных слоев, разработанных специалистами кафедры НВКМ проф. А.А. Лысенко, доц. О.В. Асташкиной и асп. В.В. Марценюком защищена патентом РФ на изобретение № 2804329 «Способ получения углеродного волокнистого электропроводящего материала и материал на его основе».

От ООО «НПК «Композит»

Генеральный директор



В.Г. Бедикян

Инженер-технолог

Ф.В. Колеров

Начальник цеха углеродных волокон

М.В. Шварц

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и
дизайна»

Зав. каф. НВКМ, д.т.н.,
проф. А.А. Лысенко

Проф. каф. НВКМ, к.т.н.,

доцент О.В. Асташкина

Аспирант каф. НВКМ

В.В. Марценюк

Рисунок Г2 – Копия акта внедрения

Приложение Д Акт внедрения от ООО «ИнЭнерджи»



ООО «ИнЭнерджи»

Юр. адрес: Россия, 111524, Москва,
ул. Электродная, 12, стр. 1, этаж 2, пом. 5
Факт. адрес: Россия, 115201, Москва,
2-ой Котляковский пер., 18
info@inenergy.ru; www.inenergy.ru
тел.: +7 (495) 181 96 96
ОКПО 14823047, ОГРН 1135658005152
ИНН/КПП 5609089340/772001001

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий Акт составлен о том, что в течение 2022 года на базе ООО «ИнЭнерджи» (г. Москва, Россия) совместно со специалистами ООО «ИнЭнерджи» в лице Директора департамента водородных электротехнологий, Мельниковым А.П. и Руководителем опытного производства департамента водородных электротехнологий, Ивашкиным К.Г., и при их непосредственном участии, специалистами ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» в лице заведующего кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса (НВКМ) А.А. Лысенко, профессора кафедры НВКМ О.В. Асташкиной и аспиранта кафедры НВКМ Марценюка В.В., и при их непосредственном участии, собран мембранно-электродный блок водород-воздушного низкотемпературного топливного элемента с протонообменной мембраной, с использованием в качестве электродов (катода и анода) газодиффузионных слоев, разработанных специалистами кафедры НВКМ проф. А.А. Лысенко, доц. О.В. Асташкиной, асп. В.В. Марценюком. Результаты испытаний, а именно, вольт-амперные характеристики (напряжение, плотность тока, удельная мощность), зафиксированные в ходе работы водород-воздушного низкотемпературного топливного элемента с протонообменной мембраной, являются сопоставимыми с характеристиками, полученными с использованием импортных аналогичных газодиффузионных слоев.

Совместно с вольт-амперными характеристиками исследованы некоторые свойства разработанных специалистами кафедры НВКМ проф. А.А. Лысенко, доц. О.В. Асташкиной, асп. В.В. Марценюком газодиффузионных слоев, которые сопоставимы со свойствами импортных аналогов, например, компаний Toray, Freudenberg, Sigracet.

От ООО «ИнЭнерджи»

Директор департамента водородных
электротехнологий, Мельников А.П.

Руководитель опытного производства
департамента водородных
электротехнологий, Ивашкин К.Г.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

Зав. каф. НВКМ, д.т.н.,
проф. А.А. Лысенко

Проф. каф. НВКМ, к.т.н.,
доцент О.В. Асташкина

Аспирант каф. НВКМ В.В. Марценюк

Рисунок Д1 – Копия акта внедрения

Приложение Е
Акт внедрения от ООО «НПК «Полимерпродукт»

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОМПАНИЯ
"ПОЛИМЕРПРОДУКТ"**

188425, РФ, Ленинградская область, Волосовский р-н, дер. Буяницы, д.84.,
ИНН 4705066738, КПП 470501001, ОГРН 1154705000218
Р/С 40702810300700006155 в ПАО БАНК «АЛЕКСАНДРОВСКИЙ»
г. Санкт-Петербург, к\с 30101810000000000755, БИК 044030755

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

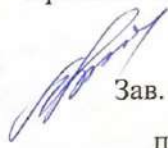
Настоящий Акт составлен о том, что в течение 2022 года на базе ООО «НПК «Полимерпродукт» (Ленинградская область, Россия) совместно со специалистами ООО «НПК «Полимерпродукт» в лице заведующего лабораторией Кононова О.В. и технолога Кузнецовой О.В. и при их непосредственном участии, специалистами ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» в лице заведующего кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса (НВКМ) А.А. Лысенко, профессора кафедры НВКМ О.В. Асташкиной и аспиранта кафедры НВКМ Марценюка В.В., и при их непосредственном участии, на производственном оборудовании ООО «НПК «Полимерпродукт» была наработана экспериментальная партия газодиффузионных электродов (ГДЭ), состоящих из газодиффузионного слоя (ГДС) и микропористого слоя (МПС). На предприятии был изготовлен состав (паста) методом ультразвукового смешения из фторопластового связующего в виде суспензии и дисперсных углеродных частиц, включая технический углерод и углеродные нанотрубки, для нанесения МПС по двум технологиям: прессование МПС на ГДС и распыление пасты МПС на ГДС. Такие стадии как: приготовление пасты, нанесение пасты с формированием МПС, сушка, термообработки и механическая обработка, предшествующие получению ГДЭ также были проведены на предприятии ООО «НПК «Полимерпродукт».

Готовые ГДЭ были переданы специалистам ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» кафедры НВКМ им. А.И. Меоса для дальнейших исследований, включающих определение основных эксплуатационных свойств, предъявляемых к ГДЭ и испытаний материалов в лабораторной топливной ячейке с определением вольт-амперных характеристик.

От ООО «НПК «Полимерпродукт»

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и
дизайна»

Заведующий лабораторией,
Кононов О.В.


Зав. каф. НВКМ, д.т.н.,
проф. А.А. Лысенко

Технолог
Кузнецова О.В.



Проф. каф. НВКМ, к.т.н.,
доцент О.В. Асташкина
Аспирант каф. НВКМ
В.В. Марценюк





Генеральный
директор
ООО «НПК «Полимерпродукт»




М.А. Пузин

Рисунок Е2 – Копия акта внедрения