

*На правах рукописи*



**Сальникова Полина Юрьевна**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ УГЛЕРОДНАПОЛНЕННЫХ  
ВОЛОКОН И КОМПОЗИТОВ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка  
полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»

Научный руководитель: **Лысенко Александр Александрович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»,  
заведующий кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов

Официальные оппоненты: **Аким Эдуард Львович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров»,  
заведующий кафедрой технологии целлюлозы и композиционных материалов

**Мизеровский Лев Николаевич**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»  
(г. Иваново), главный научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится 18 июня 2014 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна», по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна», <http://www.sutd.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Витковская Раиса Федоровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Электропроводящие углероднаполненные композиты находят широкое применение для изготовления нагревательных элементов, датчиков температуры, электродов электрохимических устройств, в том числе в таком активно развивающемся и стратегическом направлении, как водородная энергетика – в качестве газодиффузионных подложек (ГДП) топливных элементов (ТЭ) с полимерными протонообменными мембранами (ППМ).

Принципиально возможно изготовление ГДП в виде углерод-фторполимерных или углерод-углеродных композитов (УУКМ). Однако, технология УУКМ, используемая в настоящей работе, позволяет получить композиты с более высокой электропроводностью, чем технология углерод-фторполимерных композитов, что важно практически для всех электрохимических областей их использования. Таким образом, увеличение электропроводности углеродных материалов из традиционных прекурсоров, а также поиск альтернативных прекурсоров является актуальной задачей.

При получении УУКМ полимерные материалы проходят стадии высокотемпературной обработки (ВТО), что неизбежно приводит к большой потере массы полимера. С позиций ресурсосбережения, экономической эффективности крайне важна разработка способов увеличения выхода углеродных остатков при проведении ВТО полимерных прекурсоров.

Помимо практических целей, немаловажным является развитие теоретических представлений о термохимических процессах, происходящих при ВТО полимеров в композиции с углеродными наполнителями. Этот вопрос в настоящее время проработан недостаточно.

Об актуальности работы свидетельствует также то, что она проводится в рамках: • научно-технической межгосударственной программы (Россия – Беларусь) «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 – 2016 годы»; • федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 годы».

Направление диссертационной работы соответствует ряду критических технологий, утвержденных Указом Президента РФ 7 июля 2011 г., № 899.

### Цель и задачи работы

*Целью работы* является разработка электропроводящих углерод-углеродных композиционных материалов, в том числе на основе углероднаполненных волокон, для газодиффузионных подложек топливных элементов водородной энергетике.

#### *Задачи работы:*

1. Анализ научно-технической информации в области углеродных наполнителей, углеродных матриц и их прекурсоров, углерод-углеродных композитов с высокой электропроводностью.

2. Получение и исследование свойств углероднаполненных волокнистых материалов и материалов матриц на основе различных полимеров.

3. Получение и исследование свойств углеродного волокнистого материала на основе альтернативного полимера – полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола.

4. Разработка и исследование свойств композитов с повышенной электропроводностью на основе модифицированных углеродных наполнителей и матриц, а также композитов с регулируемой структурой.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые установлено существенное влияние материала матрицы из полиакрилонитрила (ПАН) и полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД), по сравнению с гидратцеллюлозой (ГЦ), на увеличение электропроводности наполненных техническим углеродом композитов.

Показано, что после термообработки композитов с конечной температурой термообработки (КТТО) 800 °С электропроводность наполненных техническим углеродом ПАН и ПОД больше, чем ГЦ, в 5 и 2 раза, соответственно.

2. Установлено, что введение в пленочные и волокнистые композиты на основе ПАН технического углерода в количестве до 15 масс. % приводит к существенному увеличению выхода карбонизованного остатка, который для пленочных композитов с содержанием технического углерода 10 масс. % составляет 60 % при КТТО 1000 °С.

3. Обнаружено образование графитоподобных структур при нагреве ПАН волокон, модифицированных техническим углеродом, в диапазоне температур 450 – 520 °С.

4. Установлено, что термообработка нетканого материала из ПОД волокон в инертной среде в диапазоне температур 700 – 1000 °С приводит к снижению удельного объемного электрического сопротивления с  $12,6 \cdot 10^4$  мОм · см до 55 мОм · см, а при КТТО 2200 °С удельное объемное электрическое сопротивление составляет 11 мОм · см.

#### **Практическая значимость и реализация результатов работы**

1. Предложен метод увеличения выхода углеродных материалов путем введения в полимерные матрицы недорогого, промышленно выпускаемого наполнителя – технического углерода.

2. Показано, что углеродный волокнистый материал из ПОД является перспективным наполнителем для электропроводящих композиционных материалов, так как после высокотемпературной обработки при КТТО 2200 °С он обладает низким удельным объемным электрическим сопротивлением, процесс его получения характеризуется высоким выходом углеродного остатка.

3. На основе бумаг из разработанных графитированных углероднаполненных ГЦ и ПАН волокон, углеродного нетканого материала из ПОД и связующего на основе модифицированного технического углеродом ПАН созданы углерод-углеродные композиты с повышенным выходом композиционного материала и низким удельным объемным электрическим

сопротивлением 5 – 21 мОм · см, пригодные для использования в качестве газодиффузионных подложек топливных элементов.

4. Разработан способ получения углерод-углеродных композитов, содержащих вертикальные сквозные цилиндрические каналы, за счет изменения количества и диаметра которых можно целенаправленно регулировать удельное объемное электрическое сопротивление и пористость композитов.

Разработанные технологии и материалы внедрены на ООО «НПК «Композит» и ОАО «СветлогоскХимволокно», что подтверждено соответствующими актами.

Новизна и оригинальность полученных результатов подтверждены 4 патентами на изобретения, поданы 2 заявки на патенты.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности увеличения выхода карбонизованного остатка пленочных и волокнистых композитов ПАН, наполненных техническим углеродом.

2. Физико-химические закономерности влияния материалов матрицы и добавок технического углерода на свойства углеродонаполненных ГЦ и ПАН волокон-композитов в процессе их высокотемпературной обработки.

3. Результаты апробации ПОД нетканого материала как альтернативного прекурсора непрерывного углеродного волокнистого наполнителя для углерод-углеродных композитов.

4. Способ получения углерод-углеродных композитов с возможностью целенаправленного регулирования их свойств.

#### **Достоверность полученных результатов**

Подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, полученных с использованием современных методов и средств исследований; сопоставимостью и согласованностью с теоретическими представлениями и практическими достижениями мирового уровня; широкой апробацией на всероссийских и международных конференциях.

#### **Личный вклад автора**

На всех этапах выполнения работы автор под руководством научного руководителя принимал личное участие в разработке стратегии исследования, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов, подготовке материалов для публикаций совместно с соавторами.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: ● Международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов», Санкт-Петербург, 2008 г., ● Международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Краснодар, 2009 г., ● XVIII Региональных Каргинских чтениях, Тверь, 2011 г., ● Международной научно-практической конференции-семинаре «Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных

материалов» «Волокна и пленки 2011», Могилев, 2011 г., • Международных конференциях «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» («Композит-2013»), Саратов, 2013 г.

### **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 научных работах, включая 7 статей (в том числе 5 статей в научных журналах из перечня ВАК РФ), 7 тезисов докладов на конференциях, 4 патента на изобретения РФ и 4 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ и баз данных. Поданы 2 заявки на патенты.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы (123 наименования), 2 приложений. Работа изложена на 142 страницах без учета приложений, включает 61 рисунок и 18 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана краткая характеристика диссертационной работы, указаны ее актуальность, научная новизна и практическая значимость.

**В разделе 1** проведен анализ научно-технической информации в области углеродных наполнителей, углеродных матриц и их прекурсоров, УУКМ с высокой электропроводностью.

Анализ прекурсоров непрерывных углеродных волокнистых наполнителей и матриц, доступных в СНГ, показал, что такими прекурсорами могут быть гидратцеллюлоза (ГЦ) и полиакрилонитрил (ПАН). В качестве возможного прекурсора может выступать ароматический термостойкий полимер полипарафенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД), однако сведения о его поведении при ВТО крайне ограничены.

Среди дисперсных углеродных наполнителей технический углерод (ТУ) марки П-805 Э отмечен как перспективный для целей получения углероднаполненных волокон и композитов.

Проанализированы способы получения и области применения УУКМ, в частности, в качестве ГДП ТЭ с ППМ.

На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи работы.

**В разделе 2** описаны объекты и методы исследований.

В качестве исходных объектов для получения электропроводящих углероднаполненных волокон и композитов выбраны ТУ, растворы ксантогената целлюлозы, ПАН, ПОД и ПОД волокнистый нетканый материал.

В работе использованы методы определения удельного объемного электрического сопротивления, пористости, толщины, воздухопроницаемости, зольности, – гостированные и оригинальные, разработанные автором, а также методы сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM 6390, JEOL, Япония), термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциально-термического анализа (ДТА) (дериватограф С1500, MOM, Венгрия), рентгенофазного анализа (дифрактометр ДРОН-3М, НПО «Буревестник», Россия), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

(РФЭС) (спектрометр Axis Ultra DLD, KRATOS Analytical Ltd., Великобритания), ртутной порометрии (порозиметр Pascal 240, ThermoFinnigan, Бельгия – Германия).

**В разделе 3** приведены сведения о структуре ТУ, получении и исследовании пленочных композиционных материалов, наполненных ТУ.

Исследована морфология ТУ с помощью сканирующей электронной микроскопии. Показано, что его агломераты размером 300 – 400 нм состоят из мелких частиц, размер которых не превышает 60 – 80 нм.

Методом РФЭС исследован состав поверхности ТУ (рисунок 1).

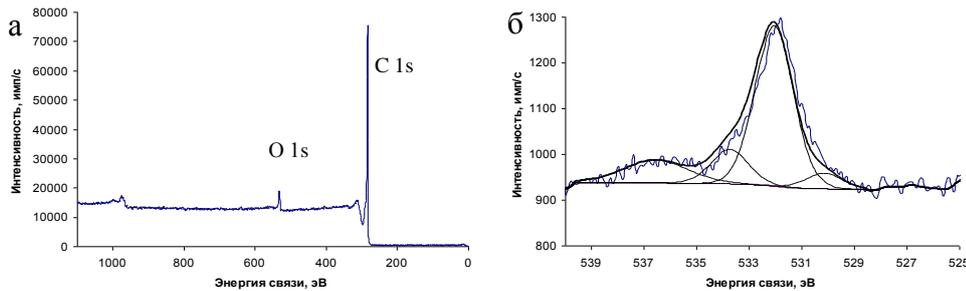


Рисунок 1 – РФЭС спектры ТУ: обзорный (а) и развернутый для фотоэлектронной линии кислорода (б)

Установлено, что поверхность частиц ТУ содержит значительные количества кислородсодержащих функциональных групп: на обзорном РФЭС спектре видны фотоэлектронные линии атомов С и О. На развернутом спектре для фотоэлектронной линии кислорода пики соответствуют группам  $-\text{O}-\underset{\text{C}}{\text{C}}=\text{O}$  (532,6 эВ);  $>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$  (533,4 эВ);  $>\text{C}=\text{O}$  (530,4 эВ). В процессе термообработки количество кислородсодержащих групп на поверхности ТУ существенно уменьшается. Это подтверждено РФЭС спектрами, снятыми для ТУ с конечной температурой термообработки (КТТО) 800 °С.

Проведенный ТГ анализ указывает на потерю массы ТУ в среде аргона около 2 % при температуре 800 °С и до 5 % при 1000 °С.

Описан процесс получения ГЦ, ПАН и ПОД пленок, наполненных ТУ. Максимальное содержание ТУ в ГЦ пленках составило 20 масс. %, при большем содержании ТУ пленки после ВТО обладают высокой хрупкостью, что существенно затрудняет работу с ними. Максимальное содержание ТУ в пленках ПАН и ПОД составило 50 масс. %

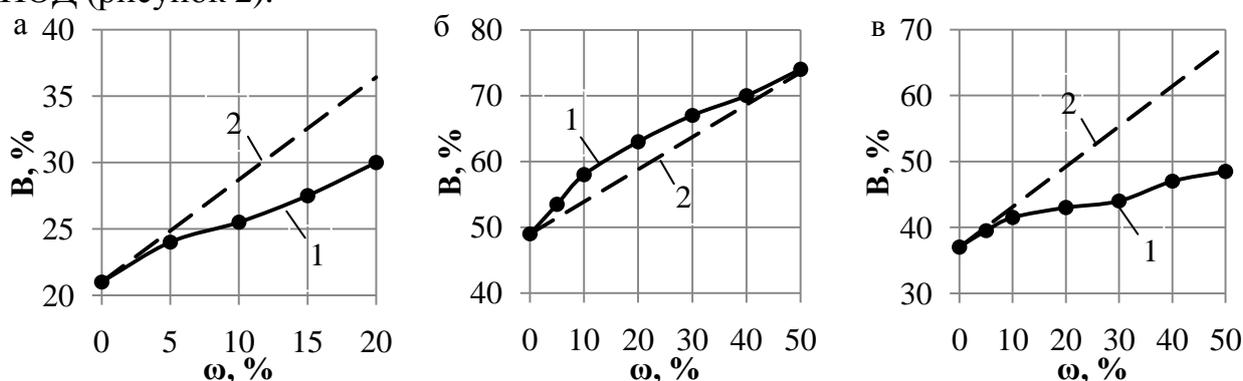
Исследовано термическое поведение наполненных пленок в среде азота. Предложена формула для оценки зависимости выхода углеродного остатка композита от содержания ТУ, учитывающая отмеченную выше потерю массы ТУ в процессе ВТО:

$$B_k = \frac{\omega_{ТУ}}{100} \times B_{ТУ} + \frac{\omega_n}{100} \times B_n, \quad (1)$$

где  $B_k$  – расчетный выход углеродного остатка композита при КТТО, %;  $\omega_{ТУ}$  – содержание ТУ в полимере при начальной температуре, равной 20 °С, %;  $B_{ТУ}$  – выход ТУ при КТТО, %;  $\omega_n$  – содержание полимера в композите при начальной температуре, равной 20 °С, %;  $B_n$  – выход углеродного остатка полимера, не содержащего ТУ, при КТТО, %.

Соотнесение экспериментально полученных зависимостей выхода карбонизованного остатка от температуры термообработки в среде азота с

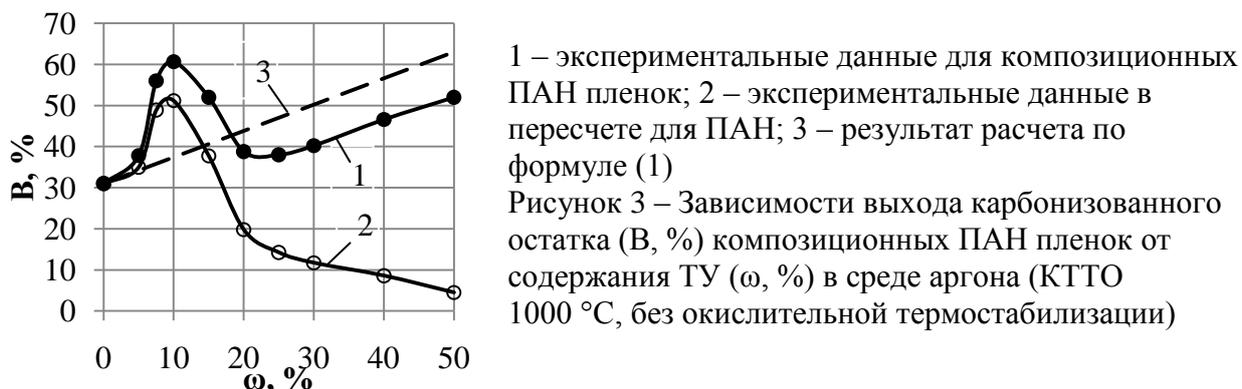
расчетом по формуле (1) показывает неожиданный эффект увеличения выхода карбонизованного остатка (до 5 %), по сравнению с расчетным. Однако такой эффект наблюдается только на ПАН пленках и не наблюдается на пленках ГЦ и ПОД (рисунок 2).



1 – экспериментальные данные; 2 – результат расчета по формуле (1)

Рисунок 2 – Зависимости выхода карбонизованного остатка (B, %) композиционных ГЦ (а); ПАН, предварительно прошедших окислительную термостабилизацию (б); ПОД (в) пленок от содержания ТУ (ω, %) в среде азота (КТТО 800 °С)

Для дальнейшего исследования обнаруженного эффекта проведен ТГ анализ ПАН пленок с различным содержанием ТУ без предварительной окислительной термостабилизации, в среде аргона, на основании данных которого построена зависимость, приведенная на рисунке 3.



1 – экспериментальные данные для композиционных ПАН пленок; 2 – экспериментальные данные в пересчете для ПАН; 3 – результат расчета по формуле (1)

Рисунок 3 – Зависимости выхода карбонизованного остатка (B, %) композиционных ПАН пленок от содержания ТУ (ω, %) в среде аргона (КТТО 1000 °С, без окислительной термостабилизации)

Увеличение содержания ТУ в композите приводит к увеличению выхода карбонизованного остатка выше расчетного, при содержании ТУ 10 масс. % выход карбонизованного остатка достигает величины 60 %. Вычитание из полученного экспериментального выхода композиционных пленок содержания ТУ (кривая 2 рисунка 3) показывает, что при содержании ТУ более 10 масс. % выход карбонизованного остатка ПАН снижается. Такие результаты, вероятно, обусловлены влиянием взаимно конкурирующих процессов: небольшое содержание ТУ увеличивает выход карбонизованного остатка, так как кислород, содержащийся на поверхности ТУ участвует в окислительной термостабилизации ПАН, кроме того вокруг частиц ТУ могут формироваться адсорбционные слои ПАН, имеющие более плотную структуру, что увеличивает вероятность циклизации с участием соседних макромолекул ПАН. Однако избыточное содержание кислорода при большом

содержании ТУ приводит к сдвигу процессов карбонизации в сторону термодеструкции и снижению выхода карбонизованного остатка.

Исследована удельная объемная электропроводность полученных ГЦ, ПАН и ПОД пленок, наполненных ТУ. Показано, что даже при максимальном содержании ТУ 20 масс. % ГЦ пленки остаются диэлектриками, что, вероятно, можно объяснить физико-химическим взаимодействием наполнителя и ГЦ матрицы, приводящим к разрушению проводящих цепочек ТУ и значительному снижению электропроводности. Удельная объемная электропроводность наполненных ПАН и ПОД пленок растет с увеличением содержания наполнителя и при его содержании 50 масс. % составляет  $0,58 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $0,28 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , соответственно.

Исследовано изменение удельной объемной электропроводности пленок в процессе карбонизации. Наибольшей удельной объемной электропроводностью после термообработки с КТТО  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $32 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  обладают ПАН пленки с содержанием ТУ 50 масс. %.

**В разделе 4** описаны получение и исследование углеродистых бумаг на основе углероднаполненных ГЦ и ПАН волокон, а также углеродного нетканого материала на основе ПОД. Такие углеродные бумаги и нетканые материалы являются наполнителями для получения электропроводящих углерод-углеродных композитов.

#### *Углероднаполненные ГЦ волокна и углеродные волокна на их основе*

Для реализации промышленного процесса получения ГЦ волокон-композитов отработан метод введения ТУ в раствор ксантогената целлюлозы и приведены параметры получения ГЦ волокон-композитов с содержанием ТУ 5 и 10 масс. %.

Исследована морфология ненаполненных и наполненных волокон с помощью сканирующей электронной микроскопии. Отмечено характерное изменение морфологии наполненных волокон, по сравнению с ненаполненными, о чем свидетельствуют снимки срезов (рисунок 4).

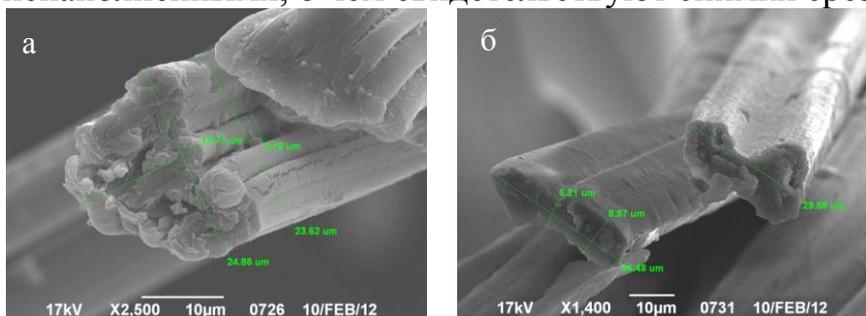


Рисунок 4 – Фотографии среза ГЦ волокна без ТУ (а) и ГЦ волокна, содержащего 10 масс. % ТУ (б)

Исследовано термическое поведение волокон и волокон-композитов в среде азота и на воздухе. Показано, что введение в ГЦ волокна до 10 масс. % ТУ приводит к увеличению выхода углеродного остатка до 6 % при КТТО  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  в среде азота. Показано, что введение ТУ в ГЦ волокна приводит к увеличению их термостабильности в окислительной среде воздуха и сдвигу тепловых эффектов в сторону более высоких температур.

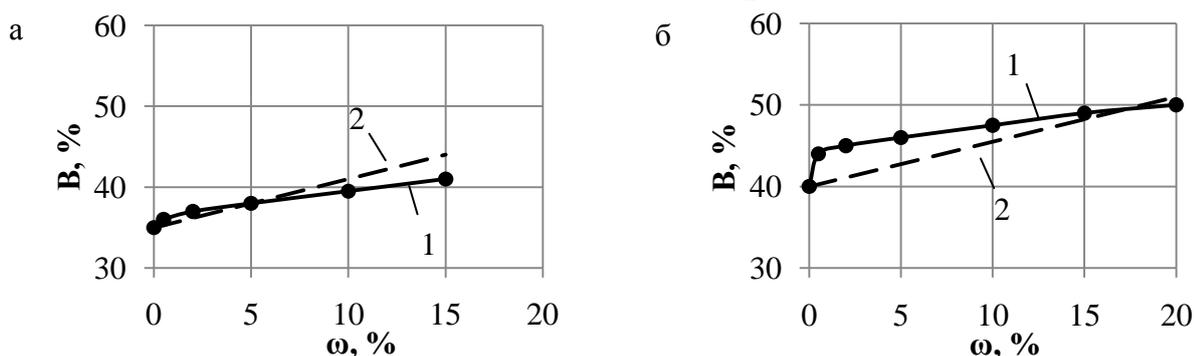
Разработанные графитированные ГЦ волокна-композиты использованы для получения углеродных бумаг.

### Углероднаполненные ПАН волокна и углеродные волокна на их основе

Разработаны методики введения ТУ в прядильные растворы ПАН и отработаны параметры получения волокон по водно-роданидному способу с содержанием ТУ до 15 масс. % и по диметилформамидному способу с содержанием ТУ до 20 масс. %.

Проведен дериватографический анализ полученных ПАН волокон. Выход в среде аргона карбонизованного остатка волокон, содержащих 15 масс. % ТУ, полученных по диметилформамидному способу, составил 49 %, по водно-роданидному способу – 41 %; для ненаполненных волокон – 40 % и 35 %, соответственно. Меньшую скорость потери массы, вероятно, можно объяснить тем, что волокна, сформованные по диметилформамидному методу, имеют более плотную надмолекулярную структуру, чем полученные по водно-роданидному, и при более сильном межмолекулярном взаимодействии интенсивная деструкция протекает при более высокой температуре.

Зависимости выхода карбонизованного остатка ПАН волокон от содержания ТУ в среде аргона (рисунок 5) несколько отличаются от аналогичных зависимостей для ПАН пленок (рисунок 3).

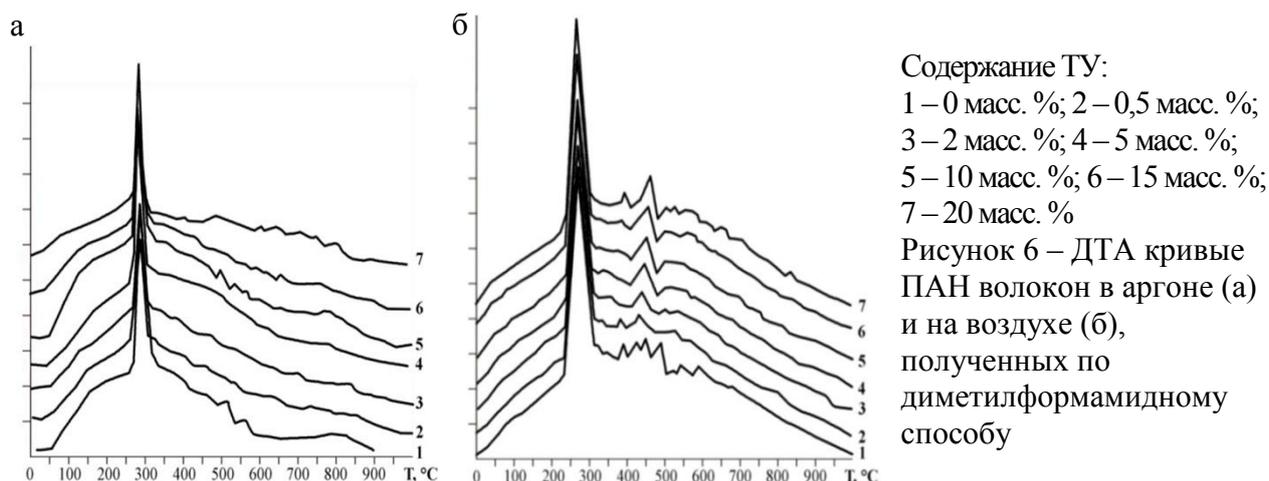


1 – экспериментальные данные, 2 – результат расчета по формуле (1)

Рисунок 5 – Зависимости выхода карбонизованного остатка (B, %) ПАН волокон-композиатов, полученных по водно-роданидному (а) и диметилформамидному (б) способам, от содержания ТУ (omega, %) в среде аргона (КТТО 1000 °С, без окислительной термостабилизации)

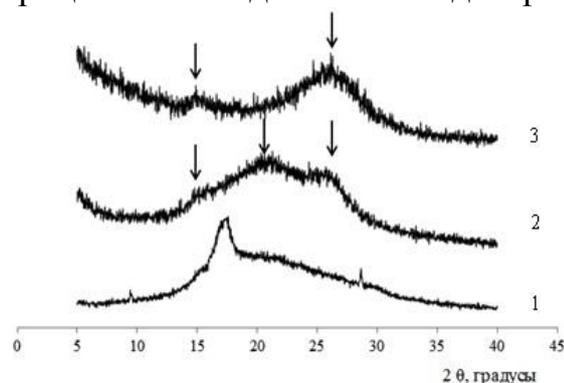
На волокнах также наблюдается увеличение выхода карбонизованного остатка по сравнению с расчетным по формуле (1), однако ниже, чем на пленках, и его максимум смещен в область меньшего содержания ТУ. Обнаруженные различия в термическом поведении можно объяснить меньшим диаметром волокон, по сравнению с толщиной пленок, а значит меньшим количеством кислорода, необходимого для окислительной термостабилизации. Увеличение количества кислорода, как было отмечено ранее, приводит к преобладанию процессов термодеструкции.

Методом ДТА изучено термическое поведение волокон ПАН в среде аргона и на воздухе. В кислородсодержащей среде (рисунок 6), в отличие от инертной, в температурной области 450 – 520 °С отмечены пики, похожие на пики кристаллизации и плавления промежуточных углеродных структур.



Содержание ТУ:  
 1 – 0 масс. %; 2 – 0,5 масс. %;  
 3 – 2 масс. %; 4 – 5 масс. %;  
 5 – 10 масс. %; 6 – 15 масс. %;  
 7 – 20 масс. %  
 Рисунок 6 – ДТА кривые  
 ПАН волокон в аргоне (а)  
 и на воздухе (б),  
 полученных по  
 диметилформамидному  
 способу

Происходящие на воздухе в отмеченной температурной области процессы исследованы методом рентгенофазного анализа (рисунок 7).



1 – ПАН волокна в исходном состоянии;  
 2 – прогретые до температуры 520 °С с  
 последующим охлаждением; 3 – прогретые до  
 температуры 520 °С с последующей  
 выдержкой в течение 30 минут  
 Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы  
 образцов волокон ПАН, содержащих  
 10 масс. % ТУ, полученных по  
 диметилформамидному способу

В исходной композиции наблюдаются интенсивный рефлекс при  $2\theta = 17,4^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию  $d = 5,1 \text{ \AA}$ , соответствующему ненаполненному ПАН, два слабых рефлекса при  $2\theta = 9,5^\circ$  ( $d = 9,4 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 28,6^\circ$  ( $d = 3,1 \text{ \AA}$ ), и слабый рефлекс (плечо) при  $2\theta = 15,5^\circ$ , по-видимому, связанные с влиянием ТУ. Прогрев композиции до 520 °С с последующим охлаждением (кривая 2) приводит к появлению рефлексов при  $2\theta = 15^\circ$ ,  $2\theta = 22^\circ$  и  $2\theta = 26^\circ$ , что свидетельствует о формировании новой кристаллической структуры композиции ПАН с ТУ. После прогрева композиции до 520 °С с выдержкой в изотермическом режиме в течение 30 минут на дифрактограмме регистрируется лишь слабое гало при  $2\theta = 15^\circ$ , и становится более интенсивным рефлекс при  $2\theta = 26^\circ$ , что свидетельствует о разрушении промежуточной кристаллической структуры и формировании графитоподобной структуры, отличающейся от структуры графита смещением атомных плоскостей друг относительно друга.

Разработанные графитированные ПАН волокна-композиты использованы для получения углеродных бумаг.

#### *Получение углеродных бумаг из ГЦ и ПАН волокон-композитов*

Углеродные бумаги получали из резаных на длину 4 – 5 мм графитированных ГЦ и ПАН волокон-композитов. Свойства полученных бумаг представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики углеродных бумаг

Характеристика	УВ на основе ГЦ волокон-композиатов	УВ на основе ПАН волокон-композиатов
Расчетная поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	100	100
Фактическая поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	98 ± 2	93 ± 2
Средняя толщина, мкм	346 ± 9	318 ± 6
Удельное объемное электрическое сопротивление, мОм · см	63 ± 1	23 ± 1

### Углеродный материал на основе ПОД нетканого материала

Углеродный нетканый материал (УНМ) получен путем ВТО промышленно выпускаемого нетканого материала из ПОД. Разработаны режимы получения УНМ из ПОД с выходом углеродного остатка при КТТО 2200 °С до 40 %.

Выявлена зависимость удельного объемного электрического сопротивления УНМ из ПОД (рисунок 8) от температуры термообработки.

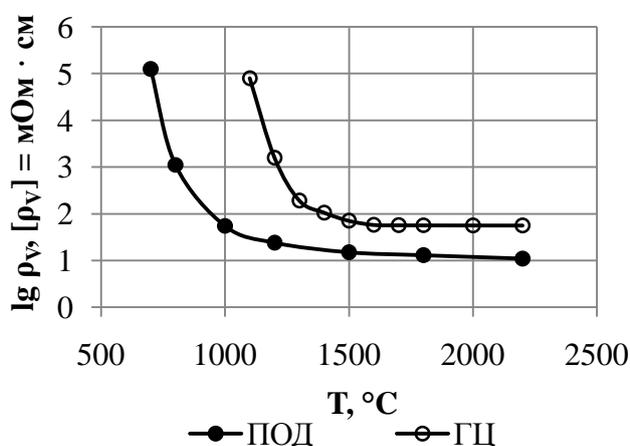


Рисунок 8 – Зависимости логарифма удельного объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ , мОм · см) УНМ из ПОД и ГЦ от температуры термообработки ( $T$ , °С) в среде азота (измерения выполнены при протекании тока в направлении выработки и предельном сжатии)

Показано, что в диапазоне температур 700 – 1000 °С удельное объемное электрическое сопротивление снижается с  $12,6 \cdot 10^4$  мОм · см до 55 мОм · см и при КТТО 2200 °С составляет 11 мОм · см. Для сравнения, резкое снижение удельного объемного электрического сопротивления нетканого материала из ГЦ сдвинуто на 400 °С в более высокотемпературную область и при КТТО 2200 °С превышает удельное объемное электрическое сопротивление УНМ из ПОД в 5 раз.

Исследовано удельное объемное электрическое сопротивление УНМ из ПОД в зависимости от направления протекания тока относительно направления выработки и при различном сжатии в момент измерения (рисунок 9). Показано, что удельное объемное электрическое сопротивление при предельном сжатии одинаково в направлении выработки и перпендикулярно ему.

**В разделе 5** рассмотрены разработка и исследование свойств электропроводящих композитов, которые могут быть использованы в качестве ГДП ТЭ.

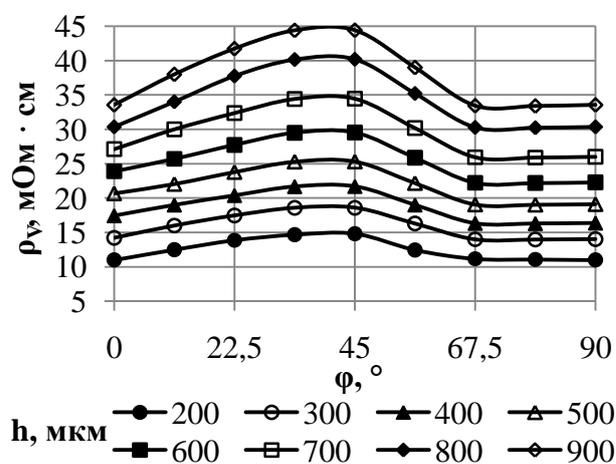


Рисунок 9 – Зависимости удельного объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ , мОм · см) УНМ из ПОД с КТТО 2200 °С от направления протекания тока относительно направления выработки ( $\phi$ , °) и при различном сжатии в момент измерения ( $h$ , мкм)

Композиты на основе бумаг из графитированных волокон-композитов, графитированного ПОД нетканого материала и модифицированного связующего

Блок-схема получения УУКМ представлена на рисунке 10.



Рисунок 10 – Блок-схема технологии получения УУКМ

Свойства полученных УУКМ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства полученных углерод-углеродных композитов

Свойства	Значения			
	ГЦ	ПАН	ПОД	ПОД
Прекурсор углеродного наполнителя	ГЦ	ПАН	ПОД	ПОД
Структура волокнистого наполнителя	бумага	бумага	нетканый материал	нетканый материал
Прекурсор углеродного связующего	ПАН + ТУ	ПАН + ТУ	ПАН	ПАН + ТУ
Степень пропитки, масс. %	200 ± 2	200 ± 2	200 ± 2	200 ± 2
Выход углеродного остатка композита, %	69 ± 1	72 ± 1	64 ± 2	71 ± 2
Толщина композита, мкм	243 ± 4	222 ± 4	216 ± 4	225 ± 4
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	204 ± 4	196 ± 4	189 ± 4	207 ± 4
Пористость, %	74 ± 1	76 ± 1	72 ± 1	69 ± 1
Максимум распределения пор по радиусам, мкм	15,2	15,8	19,9	19,6
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	2,1	2,3	2,9	2,7
Воздухопроницаемость, дм <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · с)	351 ± 8	379 ± 11	321 ± 7	336 ± 7
Удельное объемное электрическое сопротивление, МОм · см	21 ± 1	12 ± 1	7,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1
Зольность, %	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1

Исследовано распределение пор по их радиусам (рисунок 11), которое показало, что УУКМ с наполнителем со структурой нетканого материала обладают большим объемом пор, их радиусы лежат в более широком диапазоне, чем у УУКМ с наполнителем со структурой бумаги.

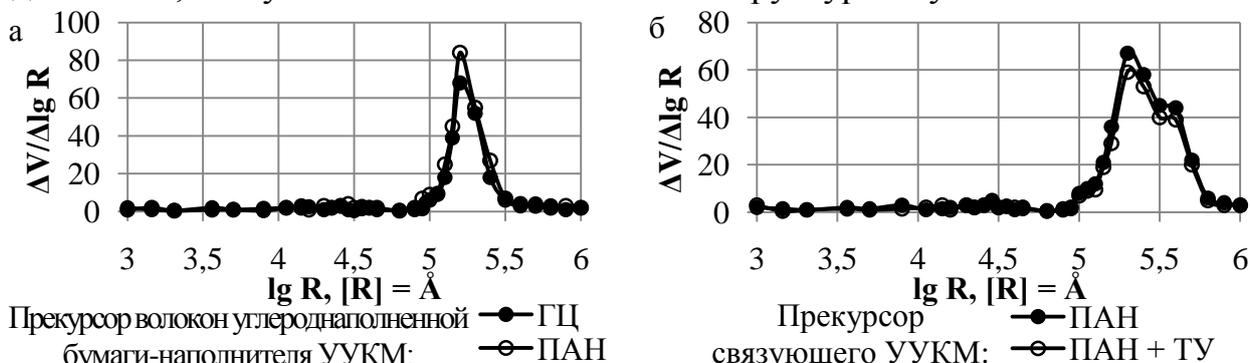


Рисунок 11 – Распределение пор по их радиусам для различных УУКМ: а – наполнитель – графитированные углероднаполненные бумаги, связующее – графитированный углероднаполненный ПАН; б – наполнитель – ПОД УНМ, связующее – графитированный ПАН и графитированный углероднаполненный ПАН

Разработанные композиты полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для ГДП ТЭ: толщина 200 – 350 мкм; поверхностная плотность 150 – 250 г/м<sup>2</sup>; удельное объемное электрическое сопротивление не более 50 мОм · см; пористость 50 – 90 %; зольность – не более 0,3 %.

### Композиты с регулируемой структурой

Композиты получены согласно блок-схеме, представленной на рисунке 12.

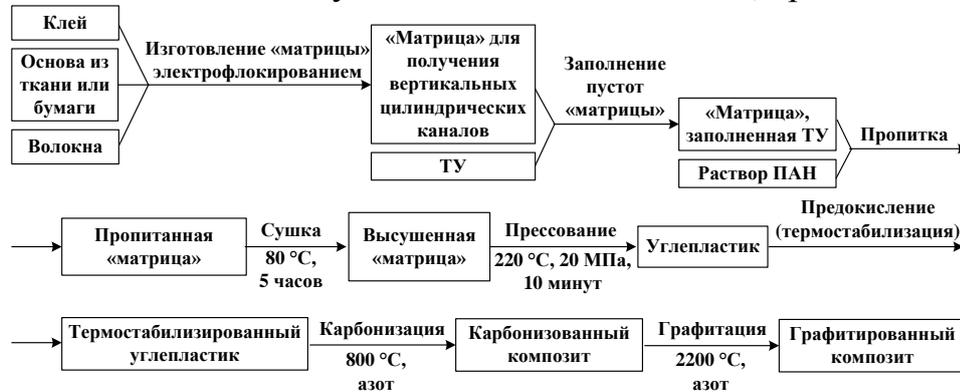
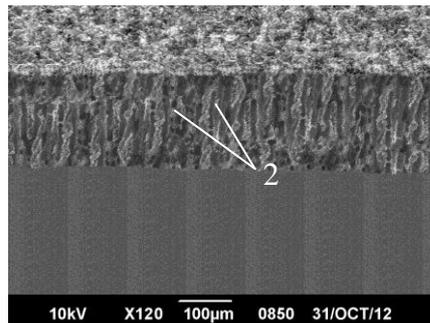
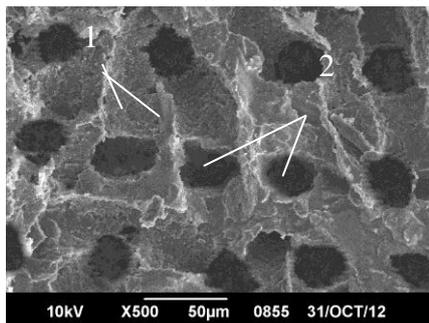


Рисунок 12 – Блок-схема технологии получения УУКМ с регулируемой структурой

Получаемые таким образом композиты (рисунок 13) обладают естественными порами между частицами ГУ и вертикальными сквозными цилиндрическими каналами, образованными в результате высокотемпературного пиролиза волокон «матрицы».



1 – естественные поры между частицами ГУ, 2 – вертикальные сквозные цилиндрические каналы  
Рисунок 13 – Фотографии поверхности (а) и поперечного среза (б) УУКМ

Показано, что за счет изменения количества вертикальных каналов с 150 до 250 на 1 мм<sup>2</sup> композита и их диаметра с 8 до 52 мкм, можно изменять свойства полученных УУКМ в следующих диапазонах: пористость 52 – 85 %, удельное объемное электрическое сопротивление 4,7 – 7,2 мОм · см. Таким образом, за счет изменения доли вертикальных каналов в объеме композита можно получать материалы ГДП для ТЭ с наилучшими характеристиками.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен критический анализ научных публикаций по теме диссертации. Показано, что перспективными прекурсорами углеродных наполнителей и матриц для получения углерод-углеродных композитов, используемых в качестве ГДП, могут быть ГЦ, ПАА и ПОД.

2. Изучены закономерности увеличения выхода карбонизованных ГЦ, ПАА, ПОД материалов матриц при введении технического углерода. Показано, что введение технического углерода увеличивает электропроводность ПАА и ПОД материалов и углеродных материалов на их основе.

3. Получены углероднаполненные ГЦ и ПАА волокна, изучены процессы их термических превращений. На основе графитированных ГЦ и

ПАН волокон-композитов разработаны углеродные наполнители со структурой бумаг с низким, до 23 мОм · см, удельным объемным электрическим сопротивлением.

4. Разработан и исследован углеродный нетканый материал на основе ПОД. Показано, что ПОД может использоваться как эффективный, альтернативный по отношению к ГЦ и ПАН, прекурсор для получения углеродного наполнителя с низким, до 11 мОм · см, удельным объемным электрическим сопротивлением и высоким выходом углеродного остатка – до 40 %.

5. На основе разработанных углеродных волокнистых наполнителей и матрицы из углероднаполненного ПАН получены углерод-углеродные композиты, со свойствами, позволяющими использовать их в качестве ГДП ТЭ.

6. Разработан способ получения углерод-углеродных композитов, содержащих вертикальные сквозные цилиндрические каналы, за счет изменения количества и диаметра которых можно целенаправленно регулировать удельное объемное электрическое сопротивление и пористость композита. Полученные композиты могут быть использованы в качестве ГДП ТЭ.

### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

#### **Статьи в журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ**

1. Сальникова, П.Ю. Анизотропия электропроводности углеродных волокнистых материалов / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, А.А. Лысенко // Химические волокна. – 2009. – № 6. – С. 21 – 23.
2. Сальникова, П.Ю. Сравнительная оценка технологий и характеристик пористых токопроводящих композитов, используемых в водородных топливных элементах / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, А.А. Лысенко [и др.] // Химические волокна. – 2010. – № 1. – С. 44 – 48.
3. Сальникова, П.Ю. Электропроводящие волокнистые пористые композиты как объекты системного проектирования / В.А. Лысенко, А.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 10 – 13.
4. Сальникова, П.Ю. Влияние углеродных наноструктур на карбонизацию полиакрилонитрила / Ю.Н. Сазанов, В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – Вып. 9. – С. 1443 – 1449.
5. Сальникова, П.Ю. Электропроводящие бумаги из углеродных волокон / С.В. Бурунский, В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – №5(30). – С. 26 – 30.

#### **Статьи в журналах и научных сборниках**

6. Сальникова, П.Ю. Особенности выбора материала матрицы пористых электропроводящих углеволоконных композитов / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, А.А. Михалчан [и др.] // Композитные материалы: Специальный выпуск. Материалы Междунар. науч. конф. «Полимерные композиты: методы получения, свойства, применение». – Днепропетровск, 2010. – Т. 4. – № 2. – С. 9 – 11.
7. Сальникова, П.Ю. Термические свойства полиакрилонитрильных волокон, модифицированных наночастицами углерода / П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева, В.А. Лысенко [и др.] // Вестник СПГУТД. – 2010. – № 4(22). – С. 8 – 12.

#### **Материалы конференций**

8. Сальникова, П.Ю. Оптимизация свойств углеродных волокнистых пористых токопроводящих подложек топливных элементов / В.А. Лысенко, А.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: докл. Междунар. науч. конф. – СПб.: СПГУТД, 2008. – С. 22 – 23.
9. Сальникова, П.Ю. Исследование углеродных волокнистых материалов – прекурсоров для пористых электродов / А.А. Лысенко, В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова [и др.] // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: сб. докл. Междунар. конф. – Краснодар: НИИ мембран КубГУ, 2009. – С. 117 – 118.

10. Сальникова, П.Ю. Электропроводность полимерных пленок, наполненных техническим углеродом / П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева // XVIII Региональные Каргинские чтения: докл. конф. с междунар. участием – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2011. – С. 74.

11. Сальникова, П.Ю. Разработка методов получения микро- и наноразмерных дисперсных наполнителей / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, К.М. Абдуллоева [и др.] // Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных материалов: материалы Междунар. науч.-практ. конф.-семинара «Волокна и пленки 2011». – Могилев: МГУП, 2011. – С. 81 – 82.

12. Сальникова, П.Ю. Новый прекурсор для углерод-углеродных композиционных материалов / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: сб. докл. Междунар. конф. «Композит-2013». – Саратов: СГТУ, 2013. – С. 127 – 129.

#### **Патенты и свидетельства об интеллектуальной собственности**

1. Пат. РФ 2480538 С2, МПК С25В11/03; С25В11/12; С04В35/532. Материал для углеродного электрода / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева [и др.], заявитель и патентообладатель СПГУТД. – 2011132720; заявл. 03.08.2011; опубл. 27.04.2013 // БИ № 12, 2013.

2. Пат. РФ 2480539 С2, МПК С25В11/03; С25В11/12; С04В35/532. Материал для углеродного электрода / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева [и др.], заявитель и патентообладатель СПГУТД. – 2011132721; заявл. 03.08.2011; опубл. 27.04.2013 // БИ № 12, 2013.

3. Пат. РФ 2482574 С2, МПК Н01М4/86; Н01М8/02. Материал для углеродного электрода / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева [и др.], заявитель и патентообладатель СПГУТД. – 2011132725; заявл. 03.08.2011; опубл. 20.05.2013 // БИ № 14, 2013.

4. Пат. РФ 2482575 С2, МПК Н01М4/96; Н01М8/02. Материал для углеродного электрода / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева [и др.], заявитель и патентообладатель СПГУТД. – 2011132724; заявл. 03.08.2011; опубл. 20.05.2013 // БИ № 14, 2013.

5. Св-во о гос. рег. прогр. для ЭВМ № 2010611439, РФ. Электропроводящие пористые композиты: системное проектирование / В.А. Лысенко, А.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова [и др.]; правообладатель СПГУТД // Оpubл. в бюл. «Программы для ЭВМ, базы данных, топологии интегральных микросхем». – № 2. – Часть 2. – 2010. – С. 344.

6. Св-во о гос. рег. прогр. для ЭВМ № 2010611564, РФ. Системное проектирование газодиффузионных подложек топливных элементов / В.А. Лысенко, М.И. Корзина, П.Ю. Сальникова [и др.]; правообладатель СПГУТД // Оpubл. в бюл. «Программы для ЭВМ, базы данных, топологии интегральных микросхем». – № 2. – Часть 2. – 2010. – С. 373.

7. Св-во о гос. рег. базы данных № 2010620156, РФ. База данных для системного проектирования электропроводящих пористых композитов и изделий на их основе / В.А. Лысенко, А.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова [и др.]; правообладатель СПГУТД // Оpubл. в бюл. «Программы для ЭВМ, базы данных, топологии интегральных микросхем». – № 2. – Часть 3. – 2010. – С. 610.

8. Св-во о гос. рег. базы данных № 2010620174, РФ. Компоненты системы проектирования газодиффузионных подложек топливных элементов / В.А. Лысенко, М.И. Корзина, П.Ю. Сальникова [и др.]; правообладатель СПГУТД // Оpubл. в бюл. «Программы для ЭВМ, базы данных, топологии интегральных микросхем». – № 2. – Часть 3. – 2010. – С. 614.