

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»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискания учёной степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (СПбГУПТД) на кафедре наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса

Научный руководитель:

Асташкина Ольга Владимировна
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет промышленных
технологий и дизайна»,
и.о. заведующего кафедрой наноструктурных,
волокнистых и композиционных материалов
им. А.И. Меоса.

Официальные оппоненты:

Редина Людмила Васильевна
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство)»,
профессор кафедры химии и технологии
полимерных материалов и нанокомпозитов

Добровольский Юрий Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
ООО «Центр водородной энергетики»,
генеральный директор

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Защита диссертации состоится «17» марта 2026 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.01 на базе СПбГУПТД по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 437.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте СПбГУПТД <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/> и в библиотеке по адресу: 190068, г. Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46.

Автореферат разослан «_____» 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета 24.2.385.01
д.т.н., профессор

Витковская Раиса Федоровна

Диссертация посвящается памяти доктора технических наук, профессора, лауреата премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, Александра Александровича Лысенко.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Углеродные композиционные материалы (КМ) широко используются во многих отраслях промышленности и в зависимости от вида наполнителя могут быть непрерывно- и дисперсно-наполненные. Одним из актуальных направлений применения углеродных КМ является водородная энергетика, где важны их термо- и хемостойкие, токопроводящие свойства. Среди источников энергии, использующих в качестве топлива водород, стоит выделить топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Одним из основных компонентов ПОМТЭ является газодиффузионный слой (ГДС), представляющий собой непрерывно-наполненный КМ, имеющий либо углерод-углеродную (УУКМ), либо углерод-полимерную структуру (УПКМ). ГДС в ПОМТЭ необходим для равномерного подвода и распределения реагентов, отвода побочных продуктов (воды), для обеспечения электропроводности и поддержания заданной влажности. Дополнительным материалом, повышающим эффективность работы ГДС, является микропористый слой (МПС), который изготавливают в виде дисперсно-наполненного КМ из фторполимерных связующих и токопроводящих углеродных дисперсных наполнителей.

Наиболее широкое применение для изготовления ГДС нашли электропроводящие пористые КМ, состоящие чаще всего из углеродной или полимерной матрицы и токопроводящего наполнителя. Основой (непрерывным наполнителем) таких КМ является углеродный материал (ткань, нетканый материал, бумага), а матрица может быть как углеродной (карбонизованный или графитированный термореактивный полимер), так и полимерной (например, фторполимерной). Поэтому в зависимости от типа матрицы различают ГДС с углерод-углеродной или углерод-полимерной (УПГДС) структурами. Каждый из этих композитов имеет свои преимущества и недостатки. Технология УПГДС является менее ресурсо- и энергозатратной, так как при получении таких КМ 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 фторполимеров совмещены, что позволяет сократить количество технологических операций.

Степень разработанности темы диссертации. Известно применение токопроводящих пористых КМ, как с углеродной матрицей, так и с полимерной, в качестве ГДС в ПОМТЭ. Например, наложен 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 фильтров 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 гостирующие методы определения характеристик КМ (толщина, поверхностная и

объёмная плотности, истинная плотность и общая пористость, удельное электрическое сопротивление (УЭС) 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 (ВАХ) 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, выносимые 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, индексированном 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведён аналитический обзор научных и технических источников информации, посвящённых водородной энергетике, ПОМТЭ и опыту их внедрения в транспорт, стационарные энергоустановки и др., подробно рассмотрено устройство ПОМТЭ и его компонентов, а также проанализированы технологии получения ГДС, представляющих собой УУКМ или УПКМ. По результатам аналитического обзора сформулирована цель и задачи диссертационной работы, определены направления разработок и исследований УПГДС в виде КМ с непрерывными волокнистыми и комбинированными углеродными наполнителями в том числе с МПС.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Представлены свойства выбранных углеродных волокнистых непрерывных наполнителей (ткань на основе углеродных волокон (УВ) из гидратцеллюлозного (ГЦ-прекурсора) прекурсора (УТ-ГЦ) и нетканый материал на основе ГЦ-прекурсора (УНМ)), углеродных наполнителей для получения настилов и бумаг на их основе: УВ из ГЦ-прекурсора, УВ из полиоксацизольного (ПОД-прекурсора) прекурсора, ровинги из полиакрилонитрильного (ПАН-прекурсор) прекурсора марок UMT45-12K-EP (ПАН-1) и Zoltek PX35 (ПАН-2), свойства аналогов (ГДС с углерод-углеродной структурой (ГДС-УУКМ) и импортных, промышленно-выпускаемых ГДС фирм Togay (ГДС-Toray) и Freudenberg (ГДС-Freudenberg)), дисперсных наполнителей для получения МПС (технический углерод (ТУ) и углеродные нанотрубки (УНТ)), а также фторополимерных связующих: растворимые в органических растворителях (диметилформамид и ацетон соответственно), частично фторированные поливинилиденфторид марки Ф-2М (ФП-1) и сополимер тетрафторэтилена и фтористого винилидена Ф-42В (ФП-3); полностью фторированный фторополимер марки Ф-4Д (ФП-2) в виде водной суспензии наночастиц политетрафторэтилена. Дано описание методов исследований и определений основных характеристик УПКМ.

В третьей главе в качестве основ (наполнителей) для изготовления УПГДС экспериментально подобраны волокнистые материалы разной структуры: углеродная ткань (УТ-ГЦ), углеродный нетканый материал (УНМ) и углеродная бумага (УВ). Исследованы характеристики углеродных волокнистых материалов, которые важны для изготовления УПГДС, а также аналогов по идентичным методикам. Построены карты разнотолщинности для УПГДС с различными фторополимерными матрицами и выбранных аналогов (ГДС-УУКМ и ГДС-Toray). Установлено, что методом капельной пропитки удается получить однородные по толщине УПГДС и сравнимые по толщине и равномерности с ГДС-Togay и значительно превосходящие по равномерности ГДС-УУКМ.

Разработаны две технологические схемы получения УПГДС: из углеродных непрерывных наполнителей и фторополимерных матриц (рис. 1) или с применением комбинированного наполнителя (рис. 2), состоящего из углеродного непрерывного наполнителя и дисперсного углеродного наполнителя (ТУ или УНТ). При получении УПГДС с комбинированным наполнителем раствор или суспензию фторополимеров вводили в дисперсию углеродного наполнителя в соответствующем органическом растворителе или воде.



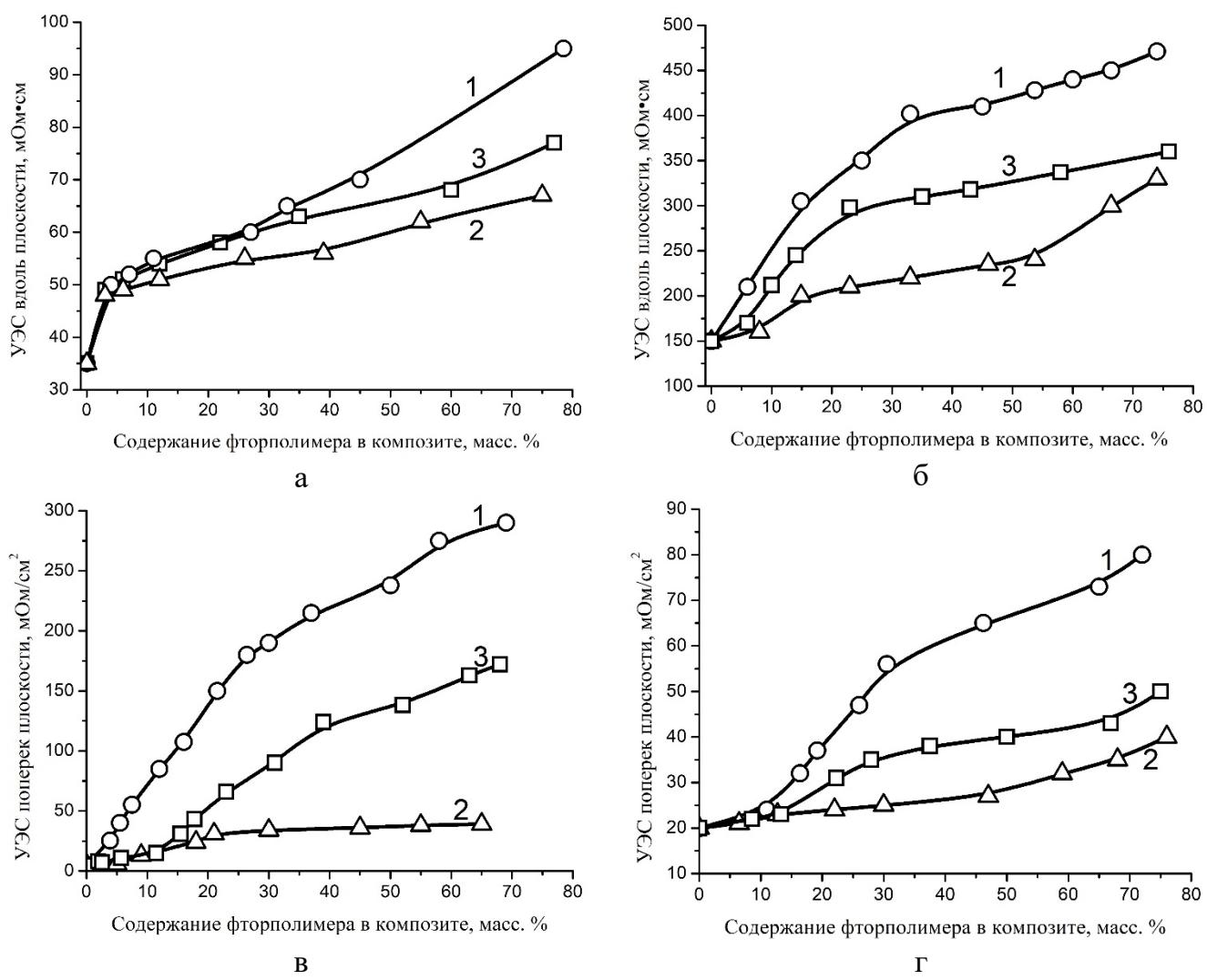
Рисунок 1 – Технологическая блок-схема получения УПГДС с непрерывным наполнителем



Рисунок 2 – Технологическая блок-схема получения УПГДС с комбинированным наполнителем

Определены технологические параметры получения УПГДС, такие как: концентрация исходных растворов/сусpenзий 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 фторопластового связующего (капельная пропитка), продолжительность сушки (24 ч 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 течение 7 мин для ФП-1 и ФП-3), температура и продолжительность термообработки препрегов (последовательно при 300 и 370 °C в течение 30 мин для ФП-2). Данные технологические режимы позволяют объединить стадии совмещения фторполимерного связующего и углеродного наполнителя (как непрерывного, так и комбинированного) с необходимой стадией гидрофобизации УПГДС. Капельная пропитка позволяет получить УПКМ толщиной в пределах 150-300 мкм.

Для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ установлено, что УЭС вдоль и поперёк плоскости материалов повышается с увеличением содержания как частично фторированных, так и полностью фторированной матриц в УПКМ (рис. 3). Для обеспечения УЭС вдоль плоскости, сравнимое с аналогами и составляющее 60 (ГДС-Toray и ГДС-Freudenberg) и 200 (ГДС-УУКМ) мОм·см, в УПКМ на основе УТ-ГЦ и УНМ (рис. 3 а,б) содержание любой из представленных фторполимерных матриц должно быть не более 20 масс. %. УЭС поперёк плоскости (15-25 мОм/см² для всех аналогов) УПКМ на основе УТ-ГЦ и УНМ обеспечивается при содержании матриц ФП-2 и ФП-3 10-15 масс. %, а для матрицы ФП-1 5 масс. % (рис. 3 в,г).



а, в – УПГДС на основе УТ; б, г – УПГДС на основе УНМ.

Рисунок 3 – Зависимости УЭС вдоль и поперёк плоскости УПГДС от содержания фторполимерных матриц ФП-1 (1), ФП-2 (2) и ФП-3 (3)

Влияние содержания фторполимеров на общую пористость УПГДС на основе УТ-ГЦ имеет экстремальный характер (рис. 4а). Для УПГДС на основе ткани (УТ-ГЦ) происходит повышение общей пористости (до 50 %) относительно исходной ткани при содержании как частично фторированных, так и полностью фторированной матрицы 15 масс. %, что связано со склеиванием углеродных филаментов в УВ полимерным связующим в форме раствора или суспензии. Дальнейшее увеличение содержания фторполимера в УПГДС приводит к уменьшению общей пористости. Общая пористость УПГДС на основе УНМ снижается при увеличении содержания матрицы (рис. 4б), а рекомендуемое содержание фторполимеров не более 20 масс. %.

Гидрофобность разработанных композитов определена по краевому углу смачивания (поверхностная гидрофобность), а самые высокие показатели обеспечивает полностью фторированный фторполимер ФП-2 при содержании 15 масс. % для УПГДС на основе УТ-ГЦ и УНМ 120-130 и 130-140° соответственно. Водоупорность (объёмная гидрофобность) сопоставимая с аналогом ГДС-Toray (200 мм. вод. ст.) достигается в УПГДС на основе УНМ при содержании ФП-2 20 масс. %.

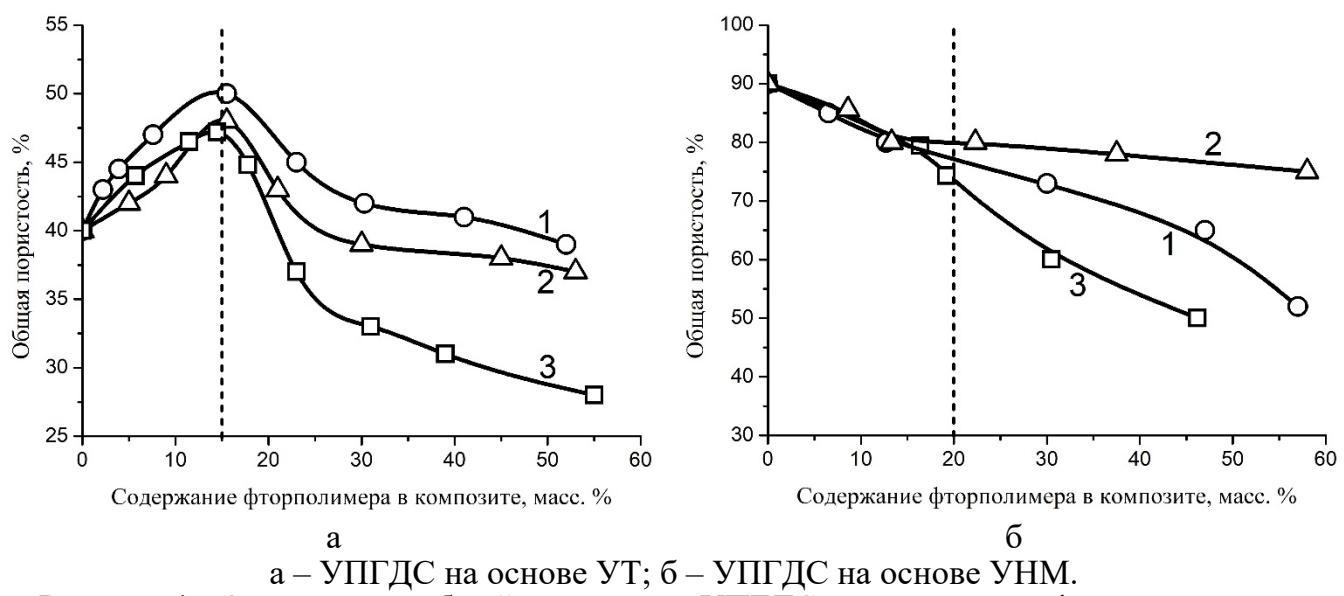
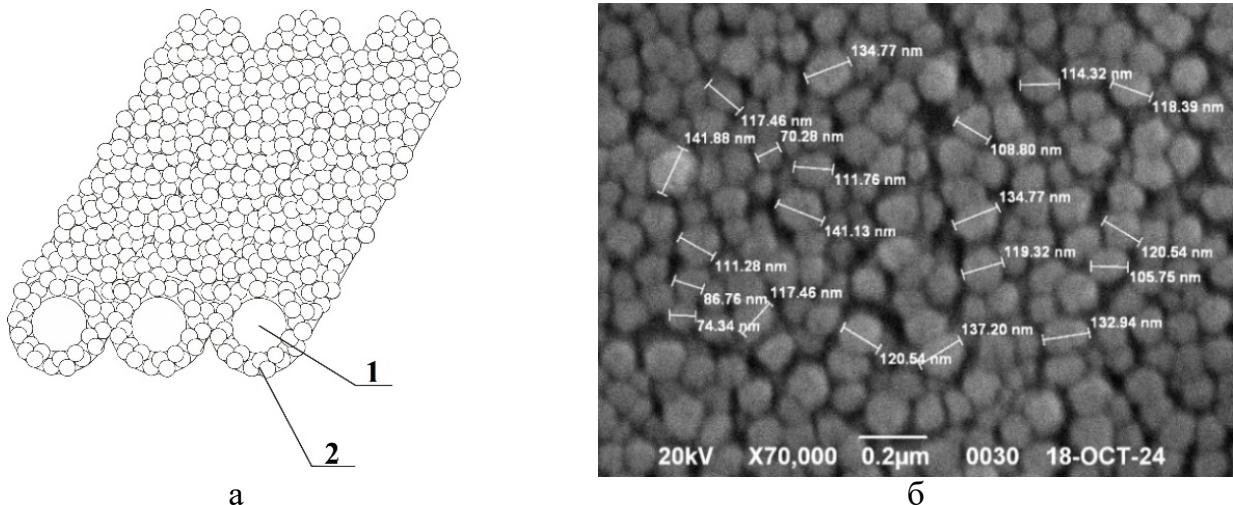


Рисунок 4 – Зависимость общей пористости УПГДС от содержания фторполимерных матриц ФП-1 (1), ФП-2 (2) и ФП-3 (3). Пунктирными линиями показано оптимальное содержание матрицы

При создании УПГДС, для снижения УЭС вдоль и поперёк плоскости материала, рекомендуется применение комбинированного наполнителя с УНТ. УЭС как вдоль плоскости, так и поперёк 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. Применение комбинированного наполнителя не оказывает влияния на общую пористость разработанных УПГДС как на основе УТ-ГЦ, так и на основе УНМ.

При использовании в качестве матрицы ФП-2 на поверхности углеродных филаментов непрерывного наполнителя формируются шаровидные наночастицы нерастворимого, полностью фторированного фторполимера, объединённые за счёт термического спекания, обеспечивающие высокую гидрофобность УПГДС при сохранении электропроводящих свойств углеродной основы за счёт большего числа электропроводящих контактов углеродных филаментов (рис. 5).



а – филаменты (1) и наночастицы ФП-2 (2); б – размеры наночастиц ФП-2.
Рисунок 5 – Условные изображения углеродных филаментов, покрытых наночастицами фторполимера и фотографии наночастиц фторполимера

Для получения углеродных настилов из резанных УВ и ровингов с целью изготовления бумаг, использован метод аэродинамического формования. При формировании настила, вне зависимости от используемого прекурсора, его поверхностная плотность должна составлять от 70 до 85 г/м². УПГДС на основе углеродных настилов с получением УПКМ в виде УБ получали в соответствии с технологической блок-схемой, представленной на рис. 6.



Рисунок 6 – Технологическая блок-схема получения УПГДС на основе УБ

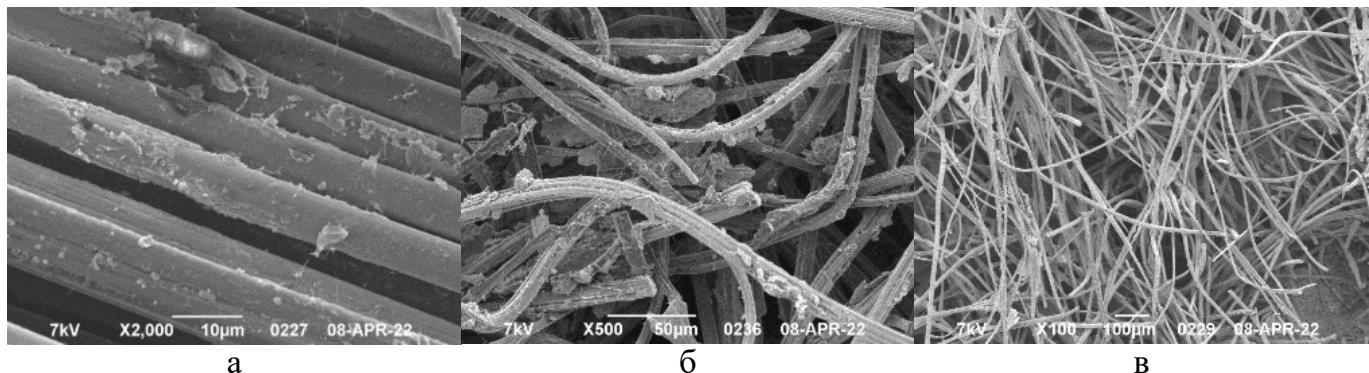
Для изготовления УПГДС на основе УБ содержание фторполимерной матрицы (как частично фторированной, так и полностью фторированной) должно составлять не менее 35 масс. % для скрепления резанных УВ, что позволяет за счёт метода капельной пропитки получить УПГДС с полностью фторированной матрицей ФП-2. Для УПГДС на основе УБ также применимо использование комбинированного наполнителя, включающего настил резанных УВ (непрерывный наполнитель) и дисперсный наполнитель (ТУ или УНТ). В табл. 1 представлены характеристики УПГДС на основе бумаг из УВ и ровингов различных прекурсоров (ГЦ, ПОД и ПАН) с матрицей ФП-2.

Таблица 1 – Характеристики УПГДС на основе бумаг

| Наименование показателя | УВ из ГЦ-прекурсора | УВ из ПОД-прекурсора | ПАН-1 (UMT45-12K-EP) | ПАН-2 (Zoltek PX35) |
|--|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| Толщина, мкм | 220±20 | 220±20 | 230±10 | 240±20 |
| Поверхностная плотность, г/м ² | 75±2 | 90±2 | 80±2 | 90±5 |
| Объёмная плотность, г/см ³ | 0,42±0,02 | 0,50±0,02 | 0,45±0,02 | 0,43±0,05 |
| Общая пористость, % | 72±1 | 54±1 | 85±1 | 78±2 |
| УЭС вдоль плоскости, мОм·см | 80±2 | 50±2 | 66±2 | 68±5 |
| УЭС поперёк плоскости, мОм/см ² | 60±2 | 47±2 | 52±2 | 54±5 |

Для изготовления углеродных настилов и УПКМ в виде УБ на их основе рекомендовано использовать ровинг ПАН-1 с 12К филаментов и длиной резки 5 мм, т.к. УБ из УВ из ГЦ-прекурсора обладают наибольшим УЭС, а УБ из УВ из ПОД-прекурсора и ПАН-2 хоть и обладают сравнимыми с ПАН-1 значениями УЭС, однако, в следствие малого (3К для ПОД-прекурсора) и большого (50К для ПАН-2) числа филаментов в волокне, УБ на их основе не обладают равномерной толщиной.

Анализ морфологии поверхности УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ показал (рис. 7), что полученные материалы обладают высокоразвитой структурой, выбранные концентрации и способы нанесения фторополимерных матриц из растворов или супензии обеспечивают их равномерное распределение в объёме материала.



а – УПГДС на основе УТ-ГЦ; б – УПГДС на основе УНМ; в – УПГДС на основе УБ.
Рисунок 7 – Морфология УПГДС на основе различных непрерывных наполнителей

В четвертой главе описана разработка дисперсно-наполненных УПКМ, состоящих из углеродных наночастиц и полностью фторированной матрицы ФП-2. Нанесение таких КМ (МПС) позволяет получить УПГДС с МПС в виде слоистых композитов. Исследованы некоторые свойства (УЭС в ячейке, объём сорбционного пространства по толуолу, насыпная плотность) углеродных дисперсных наполнителей (ТУ и УНТ) для изготовления дисперсно-наполненных УПКМ. Получены МПС на основе дисперсных углеродных наполнителей (ТУ и УНТ) и полностью фторированного ФП-2 с различным соотношением компонентов двумя методами: прессование и напыление. Отработаны составы пасты МПС, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Составы пасты МПС

| Компоненты | Содержание компонентов в масс. % (прессование) | Содержание компонентов в масс. % (напыление) | Соотношения ТУ и УНТ в углеродной дисперсии, масс. % | | | |
|--------------|--|--|--|----|----|----|
| ТУ | 5-6 | 2,5-3,0 | 95 | 90 | 85 | 80 |
| УНТ | | | 5 | 10 | 15 | 20 |
| ФП-2 | 11-12 | 5,5-6,0 | | | | |
| Вода | 82-84 | 91-92 | | | | |
| Всего | 100 | 100 | | | | |

На основании серии экспериментов по оценки адгезии пасты МПС к УПГДС выбран оптимальный состав углеродной составляющей пасты: соотношение ТУ/УНТ должно быть 85/15 масс. %. Для нанесения МПС на УПГДС методом напыления пасту (состоящую из водной супензии полностью фторированного фторополимера и углеродных наночастиц) дополнительно разбавляли водой в два раза для снижения вязкости. Отработаны режимы получения МПС методами прессования и напыления (рис. 8) и способы его нанесения на УПГДС.

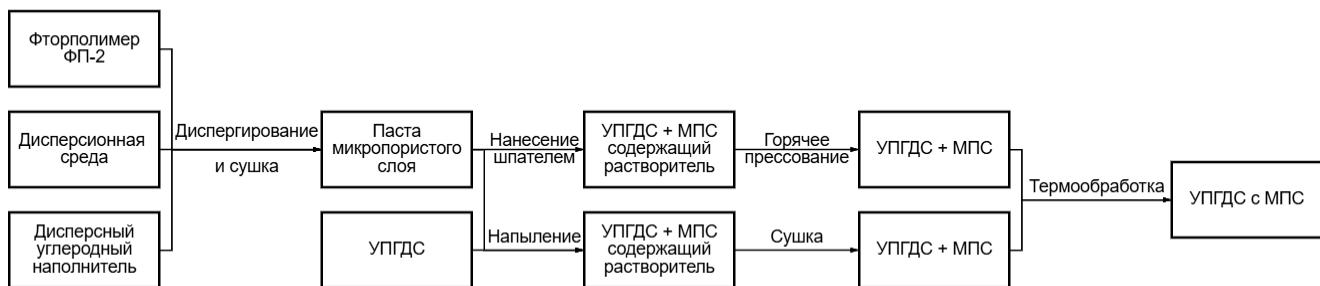


Рисунок 8 – Технологическая блок-схема получения УПГДС с МПС методами напыления или прессования

Установлено, что наилучшими характеристиками обладают УПГДС с МПС полученные методом прессования при давлении 100 кгс/см² и температуре прессования 70 °C в течение 5 мин. При нанесении МПС методом напыления стадия прессования отсутствует, однако необходимо проводить сушку при 70 °C в течение 30 мин. После прессования или напыления обязательными стадиями для получения УПГДС с МПС также являются термообработка при 300 °C для удаления ПАВ из остатков суспензии ФП-2 и при 370 °C для спекания полностью фторированных наночастиц фторполимера. Данные режимы обеспечивают получение равномерного слоя МПС, хорошую адгезию МПС к УПГДС, поверхность МПС без дефектов.

При нанесении МПС на УПГДС уменьшается УЭС поперёк плоскости слоистого УПКМ, а МПС можно наносить на все виды углеродных основ ГДС, включающие УТ, УНМ и УБ (табл. 3). Нанесение МПС на УПГДС позволяет снизить УЭС поперёк плоскости с 18,9 до 17,0 мОм/см² (УТ-ГЦ); с 23,8 до 24,1 мОм/см² (УНМ) и с 52,0 до 46,8 мОм/см² (УБ из ПАН-1), то есть в среднем на 10 % в случае нанесения МПС методом прессования, а также с 18,9 до 15,1 мОм/см² (УТ-ГЦ); с 23,8 до 19,0 мОм/см² (УНМ) и с 52,0 до 41,6 мОм/см² (УБ из ПАН-1), то есть в среднем на 20 % при нанесении МПС методом напыления.

Таблица 3 – Значения УЭС поперёк плоскости УПГДС и УПГДС с МПС

| Основа УПГДС | Структура УПКМ | Содержание ФП-2 в УПГДС, масс. % | УЭС поперёк 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 из ПАН-1 | УПГДС | 35 | 52,0±2,0 | |
| | УПГДС с МПС | | 46,8±2,0 | 41,6±2,0 |

Анализ пористой структуры МПС методом криосорбции азота показал (рис. 9), что размер пор зависит от способа нанесения МПС, однако в обоих случаях преимущество имеют мезопоры. Для состава МПС ТУ/УНТ с отношением 85/15 масс. % по объёму пор преобладают поры с размером 15-25 нм для нанесения методом прессования (рис. 9а) и 5-15 нм для нанесения методом напыления (рис. 9б).

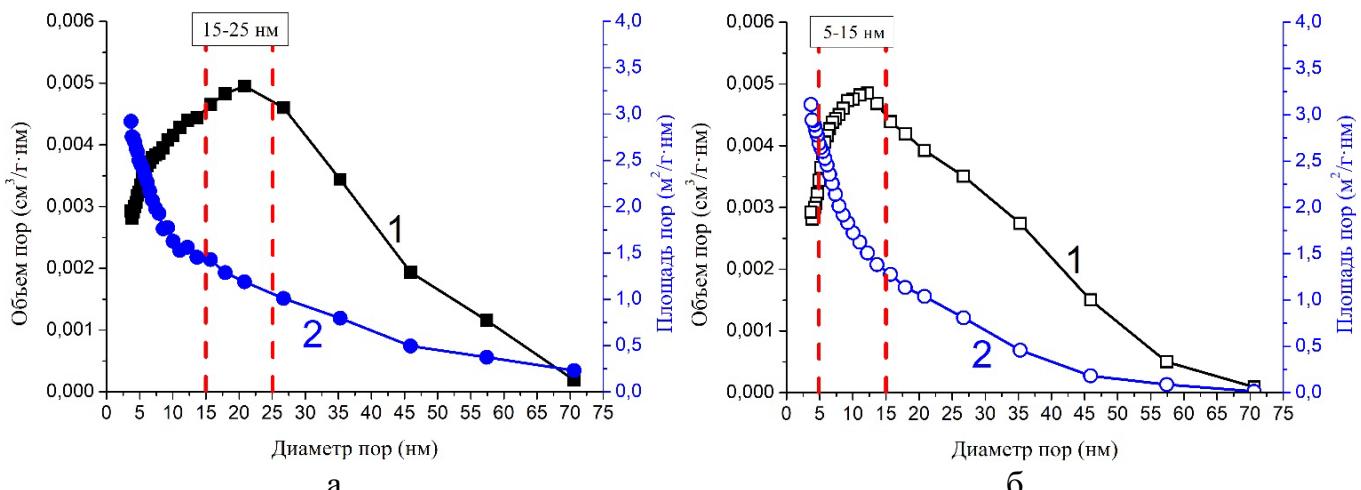


Рисунок 9 – Распределение объёма пор (1) и площади пор (2) МПС, полученных различными способами в зависимости от размера пор в материале

Исследования морфологии УПГДС с МПС демонстрируют, что толщина слоя МПС при нанесении методом прессования составляет 200 мкм, а при нанесении методом напыления – 50 мкм.

В пятой главе исследована возможность применения разработанных УПГДС и УПГДС с МПС в единичном ПОМТЭ, и для этого были выбраны УПГДС с различными непрерывными наполнителями и с фторполимерной матрицей ФП-2, характеристики которых представлены в табл. 4.

Все исследования проводили в стандартном лабораторном единичном ПОМТЭ, а сравнение ВАХ разработанных материалов и аналогов проводили при рабочем напряжении 0,6 В. По результатам определения ВАХ в единичном ПОМТЭ для УПГДС на основе УТ-ГЦ, УНМ и УБ из ПАН-1 с фторполимерной матрицей ФП-2 установлено, что по удельной мощности при напряжении 0,6 В разработанные УПГДС с непрерывными волокнистыми наполнителями обладают сравнимыми показателями.

Таблица 4 – Характеристики УПГДС на основе УТ, УНМ и УБ из ПАН-1

| Наименование показателя | УПГДС на основе УТ | УПГДС на основе УНМ | УПГДС на основе УБ |
|--|--------------------|---------------------|--------------------|
| 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 поперёк плоскости, мОм/см ² | 20±2 | 23±2 | 52±2 |
| Удельная мощность, Вт/см ² | 0,15 | 0,16 | 0,16 |

Далее было определено влияние комбинированного наполнителями в УПГДС с МПС на ВАХ, а также проведено сравнение с аналогом, который тоже содержит МПС (ГДС-Freudenberg). Характеристики УПГДС с комбинированным наполнителем на основе УБ из ПАН-1 и УНТ (5 масс. % от ФП-2), аналогичного УПГДС с МПС в виде слоистого УПКМ, с нанесённым методом напыления МПС и выбранного аналога представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Характеристики УПГДС с комбинированным наполнителем без МПС, УПГДС с МПС, а также аналога ГДС-Freudenberg

| Наименование показателя | УПГДС на основе УБ из ПАН-1 с УНТ | УПГДС с МПС на основе УБ из ПАН-1 с УНТ | ГДС-Freudenberg |
|--|-----------------------------------|---|-----------------|
| Толщина, мкм | 230±10 | 280±10 | 290±10 |
| Поверхностная плотность, г/м ² | 80±2 | 105±2 | 145±2 |
| Объёмная плотность, г/см ³ | 0,45±0,02 | 0,75±0,02 | 0,60±0,02 |
| Общая пористость, % | 85±1 | 75±1 | 75±1 |
| УЭС вдоль плоскости, мОм·см | 53±2 | 66±2 | 70±2 |
| УЭС поперёк плоскости, мОм/см ² | 50±2 | 35±2 | 8,8±2 |
| Удельная мощность, Вт/см ² | 0,22 | 0,29 | 0,31 |

Применение комбинированного наполнителя, включающего непрерывный волокнистый наполнитель на основе УБ из ПАН-1 и УНТ в матрице ФП-2, приводит к повышению удельной мощности ПОМТЭ примерно на 38 % (с 0,16 (табл. 4) до 0,22 Вт/см² (табл. 5)) за счёт снижения УЭС с комбинированным наполнителем. Сравнение ВАХ разработанного УПГДС с МПС с аналогом представлено на рис. 10.

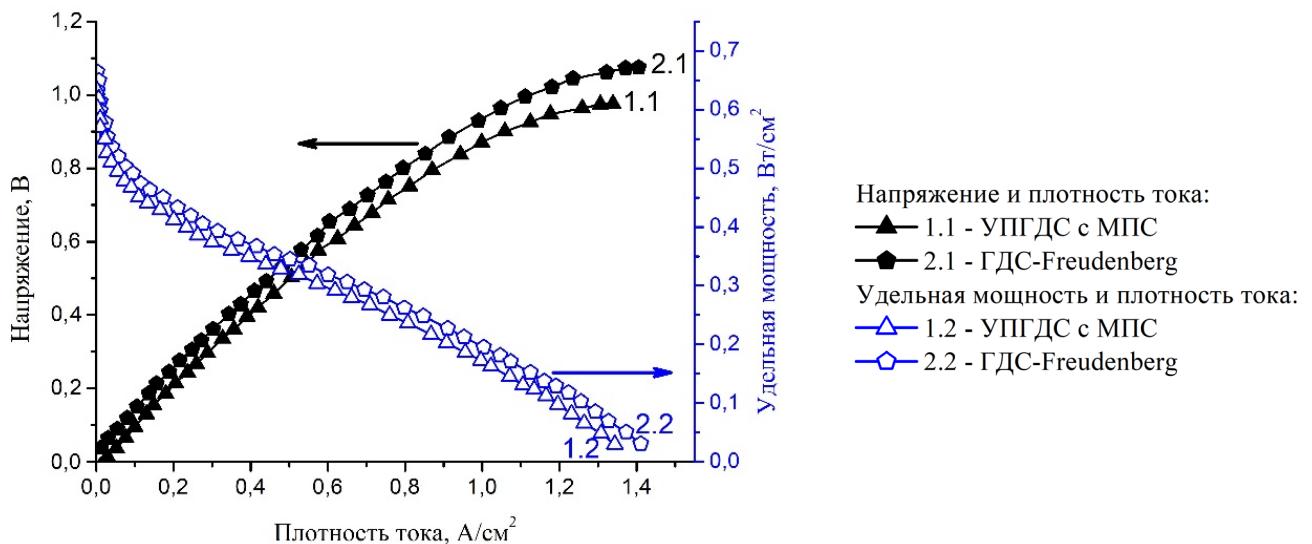
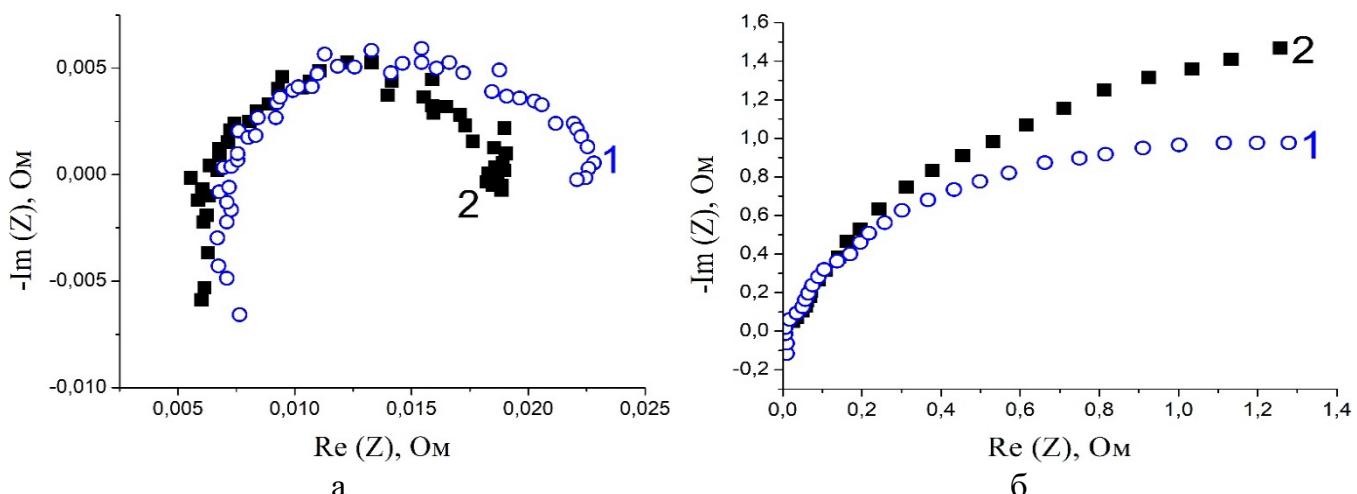


Рисунок 10 – Сравнение ВАХ УПГДС с МПС с комбинированным наполнителем на основе УБ из ПАН-1, нанесенного методом напыления и аналога ГДС-Freudenberg

Нанесение МПС на УПГДС, т.е. изготовление УПГДС с МПС, также приводит к повышению ВАХ, что выражается в возрастании удельной мощности с 0,22 до 0,29 Вт/см² (на 32 %) для УПГДС на основе УБ из ПАН-1 и аналогичного УПГДС с МПС соответственно. Спектры импеданса единичного ПОМТЭ под нагрузкой 0,6 В и без нагрузки (при разомкнутой цепи) с разработанным УПГДС с МПС и выбранным аналогом ГДС-Freudenberg представлены на рис. 11. Видно, что при нагрузке в 0,6 В, т.е. при рабочем напряжении единичного ПОМТЭ по полному электрическому сопротивлению (импедансу) разработанный УПГДС с МПС только незначительно уступают аналогу ГДС-Freudenberg.



а – импеданс при напряжении 0,6 В; б – импеданс при разомкнутой цепи.
Рисунок 11 – Сравнение импедансов УПГДС с МПС (1) и ГДС-Freudenberg (2)

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 ПОМТЭ, а также разработанный материал превосходит аналог по импедансу при разомкнутой цепи в ПОМТЭ.

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science

1. Lysenko, A.A. Use of Additive Technologies to Produce Carbon-Polymer Membranes / A.A. Lysenko, V.V. Martsenyuk, N.S. Lukicheva, O.V. Astashkina and S.V. Timofeev // Fibre Chemistry. – 2022. – Vol. 54. – No. 2. – P. 78-83.
2. Vilacheva, Yu.Yu. On Hydrogen Energy, the Global Market for Fuel Cells, and the Development of Domestic Gas-Diffusion Layers / Yu.Yu Vilacheva, V.V. Martsenyuk, O.V. Astashkina, A.A. Lysenko and Yu.A. Fomenko // Fibre Chemistry. – 2023. – Vol. 55. – No. 3. – P. 174-182.
3. Vilacheva, Yu.Yu. Use of Fluoropolymers as Components of Fuel Cells / Yu.Yu. Vilacheva, Yu.A. Fomenko, V.V. Martsenyuk, and O.V. Astashkina // Fibre Chemistry. – 2024. – Vol. 56. – No. 3. – P. 149-153.

Статьи в журналах из «Перечня ВАК...»

4. Фоменко, Ю.А. Разработка и свойства композитов с фторопластовыми матрицами / Ю.А. Фоменко, С.В. Тимофеев, Ю.Ю. Вилячева, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, В.В. Марценюк // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2022. – № 2. – С. 59-64.
5. Лысенко, А.А. Получение и исследование некоторых свойств углерод-полимерных композитов на тканой основе / А.А. Лысенко, В.В. Марценюк, Н.А. Грозова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2022. – № 2. – С. 65-70.
6. Лысенко, А.А. Исследование свойств углерод-фторопластовых композиционных материалов волокнистой структуры / А.А. Лысенко, В.В. Марценюк, Д.В. Пяташева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2022. – № 2. – С. 71-75.

Статьи в журналах, индексируемых РИНЦ

7. Марценюк, В.В. Волокнистые композиты на основе фторополимерных матриц / В.В. Марценюк, А.В. Пименова, Д.В. Пяташева, Ю.Ю. Вилачева, Н.А. Грозова // Промышленные процессы и технологии. – 2022. – Т. 2. – № 4 (6). – С. 66-75.

Материалы в сборниках конференций

8. Марценюк, В.В. Некоторые свойства углерод-фторопластовых композиционных материалов / В.В. Марценюк, Ю.Ю. Вилачева, Н.А. Грозова, А.В. Пименова, Д.В. Пяташева // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Сборник материалов IX Международной конференции «Композит-2022». 25-27 октября 2022 года. – Энгельс: Из-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022. – С. 182-186.
9. Вилачева, Ю.Ю. Получение углеродных бумаг с фторопластовыми связующими / Ю.Ю. Вилачева, В.В. Марценюк // Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы : Материалы всероссийской научной конференции и молодежного конкурса научных докладов, Санкт-Петербург, 18-19 мая 2022 года. – Санкт-Петербург: СПбГУПТД, 2022. – С. 18-19.
10. Марценюк, В.В. Газодиффузионные слои для топливных элементов на основе углерод-фторопластовых композитов / В.В. Марценюк, Ю.Ю. Вилачева, Н.А. Грозова, А.В. Пименова, А.А. Лысенко // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2023. – С. 254.
11. 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: СПбГУПТД, 2023. – С. 87-88.
12. Яркевич, А. Влияние температуры прессования микропористых слоев на характеристики слоистых газодиффузионных электродов / А. Яркевич, В.В. Марценюк // Инновации молодежной науки: тезисы докладов всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием Часть 1 / Санкт-Петербург: СПбГУПТД, 2024. – С. 233-234.
13. Вилачева, Ю.Ю. Разработка углерод-полимерных композитов с фторопластовыми матрицами как компонентов водородных топливных элементов / Ю.Ю. Вилачева, 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: СПбГУПТД, 2024. – С. 74-75.

Патент

14. Пат. 2804329 Российской Федерации, Н0В 1/04, Н01М 8/0234. Способ получения углеродного волокнистого электропроводящего материала и материал на его основе / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, В.В. Марценюк, Ю.Ю. Вилачева, С.В. Тимофеев, Ю.А. Фоменко, А.В. Пименова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» – 2022118193; заявл. 04.07.2022; опубл. 28.09.2023, Бюл. № 28.