

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 677.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НАНОВОЛОКНИСТЫХ
ЭЛЕКТРОСПИННИНГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ ЭТАЛОННОЙ
КОНТАКТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

© 2019 г. Ю. М. Вольфович¹, *, Ив. И. Пономарев², В. Е. Сосенкин¹,
И. И. Пономарев², К. М. Скупов², Д. Ю. Разоренов²

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Россия 119071 Москва, Ленинский просп., 31

²Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
Россия 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2018 г.

После доработки 21.03.2018 г.

Принята к публикации 24.04.2018 г.

Методом эталонной контактной порометрии впервые установлены основные закономерности формирования и количественные характеристики пористости нановолокнистых электроспиннинговых композиционных материалов на основе полиакрилонитрила и его смесей с поливинилпирролидоном и коммерческими сажами Vulcan[®] XC72 или Ketjenblack[®] EC-600. Показано, что существенное повышение общей удельной площади поверхности углеродных нановолокнистых материалов может быть достигнуто за счет повышения температуры окислительного прогрева матов с 250 до 330°C и последующего пиролиза в вакууме при 900–1000°C. Такие углеродные материалы, после нанесения на них нанокристаллической платины, могут быть использованы в качестве газодиффузионных электродов среднетемпературного водородно-воздушного топливного элемента на полибензимидазольной мембране.

Ключевые слова: пористость, метод эталонной контактной порометрии, электроспиннинг, углеродные нановолокна

DOI: 10.1134/S004418561901025X

ВВЕДЕНИЕ

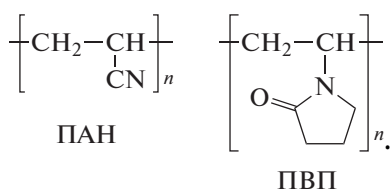
Создание газодиффузионных электродов (ГДЭ) для водородно-воздушных топливных элементов (ТЭ) на полимерной электролитной мембране является сложной фундаментальной и научно-технической задачей. Повышение эффективности работы ТЭ напрямую связано с качеством используемых ГДЭ, содержащих наноразмерную платину, нанесенную на высокопористый углеродный носитель, в качестве электрокатализатора [1–7].

В работах [8–10] впервые показано, что эффективные ГДЭ для среднетемпературного водородно-воздушного ТЭ на полибензимидазольной мембране могут быть получены на основе платинированных карбонизированных пористых нановолокнистых нетканых материалов (ННМ), полученных из электроспиннинговых полиакрилонитрильных (ПАН) матов. Хорошо известно, что полиакрилонитрильные волокна являются одним из лучших прекурсоров для получения вы-

сокомодульных углеродных волокон с микронными диаметрами [11] и используются в производстве композиционных материалов, выполняя функцию армирующего наполнителя. Электроспиннинг является удобным масштабируемым и высокопроизводительным методом получения наноматериалов, в частности нановолокон и нановолокнистых материалов из растворов полимеров под действием электростатических сил, создаваемых источником питания высокого напряжения. Для получения отдельной нити необходимо подать жидкость в капилляр или на струну и приложить высокий электрический потенциал. Под воздействием сил электростатического поля высокого напряжения из жидкости вытягивается тонкая струя. Если жидкость, представляет собой раствор полимера в летучем растворителе, то после испарения последнего останется нить наноразмерного диаметра, который, можно изменять, варьируя параметры растворов и электрического

поля [12–17]. После пиролиза полимерные нановолокна сохраняют свою форму.

Следует отметить, что активные слои на основе платинированных матов ПАН, пиролизованных при температурах 900–1200°C, очень хорошо работали только на анодной стороне топливной ячейки, тогда как восстановление кислорода на катодной стороне ТЭ было весьма малоэффективным. Измеренные методом циклической вольтамперометрии значения каталитической активности платины в реакции электровосстановления O₂ не превысили значения в ~18 А/г Рт при потенциале 0.9 В, а ее удельная площадь поверхности (УПП) составляла 27 м²/г, что явно недостаточно для получения высокой плотности мощности ТЭ. Существенный прогресс был достигнут при испытаниях ННМ на основе композиционных углеродных материалов типа ПАН/поливинилпирролидон (ПВП)/сажа [9]



Ранее УПП нановолокон ПАН в матах подробно не была исследована и оказалась явно недостаточной с точки зрения требований, применяемых к углеродным носителям платины в электрокатализаторах для ТЭ. Поэтому в данной работе впервые было проведено систематическое изучение всех видов пористости пиролизованных электроспиннинговых матов методом эталонной контактной порометрии (МЭКП), позволяющим оценить пористую структуру исследуемых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор от 0.2 до 3 × 10⁵ нм, существенно превосходящим возможности других порометрических методов [18–20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Нетканые нановолокнистые материалы (ННМ) на основе полиакрилонитрила (гомополимер ПАН, M = 150000 г/моль, Sigma Aldrich) были получены методом электроспиннинга с открытой поверхности на лабораторной установке Nanospider™ NSLAB (Чехия) из 6–8% по весу растворов ПАН (в ряде случаев с добавками поливинилпирролидона (ПВП) и коммерческих саж: Vulcan® XC72 или Ketjenblack® EC-600) в N,N-диметилформамиде (ДМФА) при рабочем напряжении 60–70 кВ (давлении между электродами 170–190 мм). После формования маты нановолокон ПАН толщиной 10–100 мкм и диаметром волокон 50–300 нм подвергались окислительному

прогреву на воздухе при температурах 250–330°C в течение 6 ч, а затем карбонизации в вакууме 10⁻⁵ Торр в интервале температур 900–1000°C в течение 1 ч. Получение формовочных растворов для композитных ННМ с 10–30% добавками ПВП и 5–7% добавками высокодисперсных саж в ДМФА проводили при 50°C в ультразвуковой ванне в течение 2 ч.

Методы исследования структуры нановолокнистых электроспиннинговых материалов на основе полиакрилонитрила

Наиболее распространенным и известным методом исследования пористой структуры (ПС) различных материалов до недавнего времени являлся метод ртутной порометрии (МРП) [21]. Он основан на вдавливании ртути в поры образца при различных давлениях. Расчет радиусов пор из величин давления вдавливания ртути производится по известному уравнению Лапласа [22], в которое входит поверхностное натяжение ртути σ и краевой угол θ ее смачивания исследуемого материала МРП применяется в широком диапазоне радиусов пор (~ от 5 нм до 10⁵ нм). МРП широко используется для исследования ПС различных материалов. В то же время, этот метод имеет ряд серьезных недостатков. Он требует применения очень высоких давлений (до сотен МПа), что для многих образцов приводит к их деформации или деструкции, а значит, к искажению порограмм. По этой причине МРП не применим для исследования мягких и хрупких материалов. Также он не применим для исследования большинства металлов, которые амальгируются ртутью (Al, Cu, Zn, Cd, Ag, Sn, Pb, Au, Pt, Pd и т.д.). Принципиальным недостатком МРП является то, что для большинства материалов, особенно для композитных и природных, неизвестна величина θ, что приводит к ошибкам при его применении. Эти недостатки практически исключают применение МРП для большинства компонентов ТЭ, таких как: мембраны, газодиффузионные и каталитические слои, которые деформируются при повышенных давлениях, КС с платиновыми катализаторами, которые амальгируются ртутью. Кроме того, серьезным недостатком МРП является токсичность ртути.

Известны также некоторые другие методы исследования ПС материалов. Каждый из них имеет собственные недостатки и ограничения. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей [23] может быть использовано только для радиусов пор ~ от 2 до 50 нм. Метод центробежной порометрии, [24] а также оптические методы практически не применимы для пор с размерами, меньшими 1 мкм. Метод пористой диафрагмы [25] или, как его стали называть в последнее время, метод жидкостной порометрии [26], основанный на выдавлива-

нии смачивающей жидкости из пор под действием давления газа, тоже применяется только для крупных пор с радиусами от 1 до 1000 мкм. Метод капиллярной конденсации (МКК) [22] может быть использован только в узком диапазоне размеров пор примерно от 1 до 50 нм. Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) используется для определения удельной поверхности пористых материалов [22]. Методы микроскопии (электронная [27, 28], туннельная [29, 30] и атомно-силовая [31]) связаны с трудностями подготовки образцов и с количественной интерпретацией результатов.

Применение различных микроскопических методов для исследования новых материалов является широко распространенным. Они обладают наглядностью, однако имеют следующие существенные недостатки: полуколичественный характер результатов (микрофотографий); нестатистический характер результатов; произвольный, т.е. случайный выбор конкретных мест исследований на поверхности образца, зависящий от выбора исследователя; недостаточно широкий диапазон измеряемых размеров пор. По всем этим причинам результаты микроскопических методов практически невозможно использовать для количественного анализа структуры и связать их с количественными результатами электрохимических и вообще физико-химических измерений. МЭКП [18–20] не обладает вышеперечисленными недостатками микроскопических методов. Его преимущества следующие: 1) результаты, получаемые МЭКП, носят полностью количественный характер; 2) эти результаты носят статистический характер, потому что охватывают все поры исследуемого образца; 3) эти результаты носят полностью объективный характер, не зависящий от исследователя; 4) в отличие от микроскопических методов МЭКП, дает возможность исследования не только чисто структурных, но и гидрофильно- гидрофобных свойств образцов, в частности, углеродных образцов, которые имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры [19, 20, 32]; 5) МЭКП обладает максимально широким диапазоном измеряемых размеров пор \sim от 0.2 до 3×10^5 нм, т.е. в интервале 6 порядков величины, что намного превосходит возможности других порометрических методов. В результате ИЮПАК официально признал МЭКП в качестве нового порометрического метода [33]. 6) Получаемые МЭКП количественные характеристики пористой структуры позволяют напрямую связать их с количественными электрохимическими характеристиками, как это было, например, в работах [19, 20, 34].

В настоящей статье были исследованы исключительно структурные свойства ранее подробно не исследованных образцов, и поэтому, в качестве измерительной жидкости был использован

октан [18–20]. Были измерены интегральные кривые распределения объема пор по радиусам, а также интегральные и дифференциальные кривые распределения удельной поверхности пор по радиусам. На осях абсцисс всех этих кривых был отложен логарифм радиусов пор вследствие очень большого диапазона измеренных радиусов пор (см. выше). Были также получены следующие интегральные величины: полная пористость, полная удельная площадь поверхности (УПП), удельная площадь поверхности мезо- и макропор, средний радиус пор, средний логарифмический радиус пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, результаты исследования пористости углеродных материалов микроскопическими методами носят полуколичественный характер и их практически нельзя количественно сопоставить с результатами электрохимических измерений. Поэтому данная работа сосредоточена на исследованиях с помощью МЭКП. Основные интегральные характеристики пористой структуры образцов приведены в табл. 1.

Для исследования на первом этапе в качестве основного критерия была выбрана общая УПП материала, выраженная в $\text{м}^2/\text{г}$ вещества. С учетом диаметра нановолокон (он находится в интервале 50–250 нм – см. рис. 1) и поверхностной плотности матов по простой формуле можно определить площадь гладкой, непористой поверхности нановолокон. Так, для исследованных материалов она находится в диапазоне 15–40 $\text{м}^2/\text{г}$. Полученные МЭКП более высокие величины УПП указывают на наличие мелких пор внутри нановолокон. (см. табл. 1)

*Маты со средним диаметром волокон
200 ± 30 нм (образцы 1-6).*

Ниже перечислены исследованные образцы в этой серии и приведены величины УПП.

Образец 1: гладкие композиционные нановолокнистые маты, состоящие из 76.5% ПАН, 17.5% поливинилпирролидона (ПВП) и 6.0% сажи Ketjenblack® EC600. Полная площадь поверхности (включая поры) составляет 44 $\text{м}^2/\text{г}$; мезо- и макропоры составляют 44 $\text{м}^2/\text{г}$.

Образец 2: исходный материал **1** был подвергнут экстракции ПВП смесью воды со спиртом, для увеличения пористости. В результате после экстракции получаем материал с УПП (включая поры) 64 $\text{м}^2/\text{г}$; вклад мезо- и макропор 39.7 $\text{м}^2/\text{г}$.

Образец 3: экстрагированный от ПВП материал был подвергнут окислительному прогреву на воздухе при 250°C (операция необходима для карбонизации ПАН). После окисления при 250°C

Таблица 1. Характеристики пористой структуры образцов

№	Удельная поверхность микропор, м ² /г	Средний логарифмический радиус пор $\lg r$, \lg нм	Средний радиус пор r , нм	Пористость, см ³ /г	Пористость, см ³ /см ³	УПП мезо- и макропор, м ² /г	УПП мезо- и макропор, м ² /см ³	Полная УПП, м ² /г
1	0	3.01	9059	5.72	0.87	44	6.68	44
2	24.3	3.16	13900	4.20	0.83	39.7	7.86	64
3	49.8	3.36	14200	4.30	0.86	37.2	7.4	87
4	50.2	2.98	10300	3.18	0.82	49.7	12.8	100
5	143.8	3.04	14151	5.33	0.89	71.2	11.9	215
6	161.8	2.54	5901	5.33	0.89	80.2	13.4	242
7	200.1	3.15	7988	4.01	0.84	37.9	7.99	238
8	125	2.20	2407	2.90	0.84	125	36.0	250
9	100	2.69	11022	7.24	0.92	156	19.9	256

получена величина УПП (включая поры) 87 м²/г; вклад мезо- и макропор составил 37.2 м²/г

Образец 4: экстрагированный и окисленный при 250°C материал пиролизовали при 1000°C в вакууме. Полученная после экстракции, окисления и пиролиза полная площадь поверхности (включая поры) 100 м²/г; вклад мезо- и макропор составил 49.7 м²/г

Первые образцы 1–4 получены из раствора, который готовился при последовательном добавлении, сначала ПВП к тонкой дисперсии сажи Ketjenblack® EC600 в N,N'-диметилформамиде (DMФА), затем ПАН к смеси сажи с ПВП. В таком случае поверхность сажи занята, в основном, молекулами ПВП.

На рис. 2–4 приведены измеренные МЭКП, соответственно, интегральные кривые распределения объема пор по радиусам, а также интегральные и дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам. Для всех кривых была использована логарифмическая шкала радиусов пор вследствие очень широкого диапазона радиусов пор от 1 до 10⁵ нм, т.е. в интервале 5 порядков величины.

Из табл. 1 и рис. 2–4 следует, что из матов со средним диаметром волокон 200 ± 30 нм наибольшими величинами УПП обладает образец, подвергнутый окислительному прогреву на воздухе при 250°C (87 м²/г), а также образец, пиролизированный при 1000°C в вакууме (100 м²/г).

Из рис. 2–4 можно сделать следующие выводы. Основной объем пор простирается приблизи-

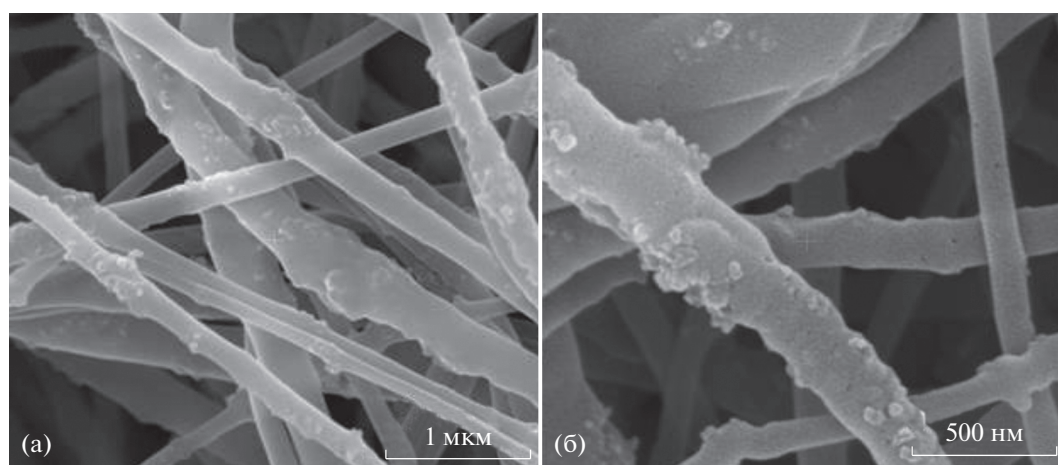


Рис. 1. (а) Микофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии образца ПАН/ПВП/Ketjenblack® EC-600 после экстракции ПВП этанолом и (б) после дальнейшего окисления на воздухе (300°C).

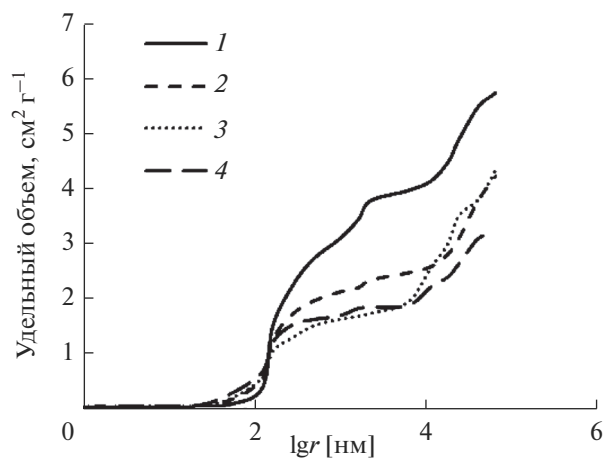


Рис. 2. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов 1–4.

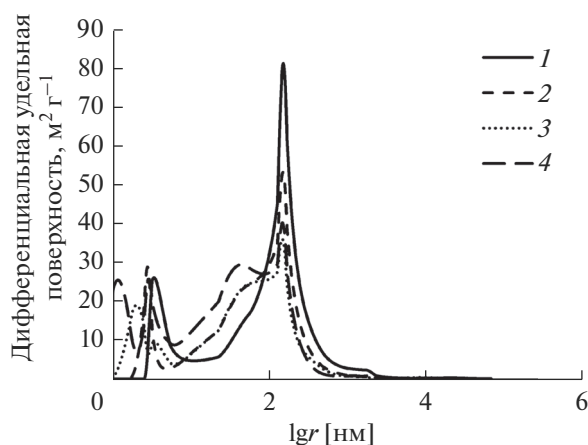


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения поверхности мезо- и макропор по радиусам для образцов 1–4.

тельно от пор с радиусами (r) 0.03 мкм до 100 мкм. Однако вклад в удельную поверхность мезо- и макропор практически вносят поры с r от 0.001 мкм до 0.1 мкм, причем на соответствующем рис. 5 явно видны два максимума в области от 1 нм до 10 нм, и от 10 нм до 1000 нм. Из табл. 1 следует, что у образцов 2–4 существенный вклад в суммарную УПП вносят микропоры с $r \leq 1$ нм, причем для образца 4 вклад в УПП микропор практически равен вкладу мезопор. Согласно [35] минимальный размер частиц платины в нанесенном катализаторе 1–3 нм. Отсюда следует, что самые мелкие частицы платины в принципе могут осажаться в микропорах, а более крупные частицы не могут вследствие стерических затруднений. Поэтому однозначно можно утверждать только о том, что частицы Pt могут осажаться во всех мезо- и макропорах, и в части микропор. Однако, с другой стороны, те частицы, которые осаждаются в мик-

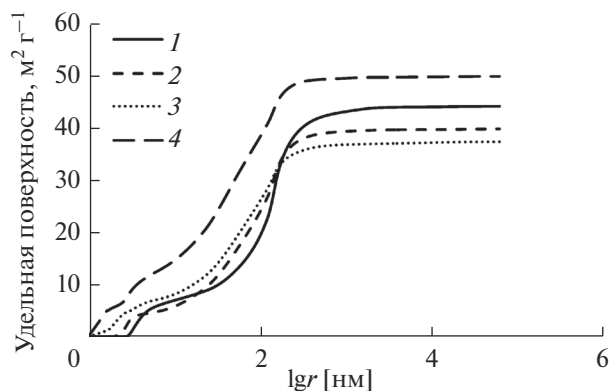


Рис. 3. Интегральные кривые распределения поверхности мезо- и макропор по радиусам для образцов 1–4.

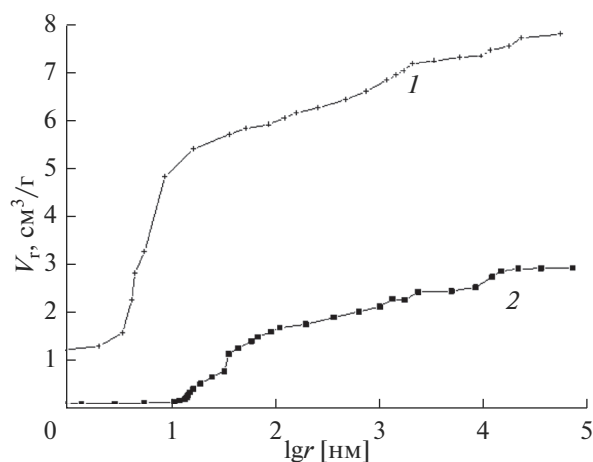


Рис. 5. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для сажи Ketjenblack® EC600 (1) и для сажи Vulcan® XC72 (2).

ропорах и в наиболее мелких мезопорах, вследствие стерических затруднений, практически не будут подвержены агломерации, которая обычно происходит во времени и является частью более общего процесса старения катализатора при его работе. Агломерация же частиц Pt катализатора приводит к уменьшению его активной поверхности во времени, а значит и к снижению его каталитической активности.

Образец 5 получен при обратном порядке смешивания дисперсии сажи в ДМФА с полимерами: сначала добавлялся ПАН, затем ПВП. До пиролиза образец был подвергнут экстракции ПВП, окислению при 250°C на воздухе и затем пиролизу при 1000°C в вакууме. После экстракции, окисления и пиролиза полная площадь поверхности (включая поры) составила 215 м²/г; вклад мезо- и

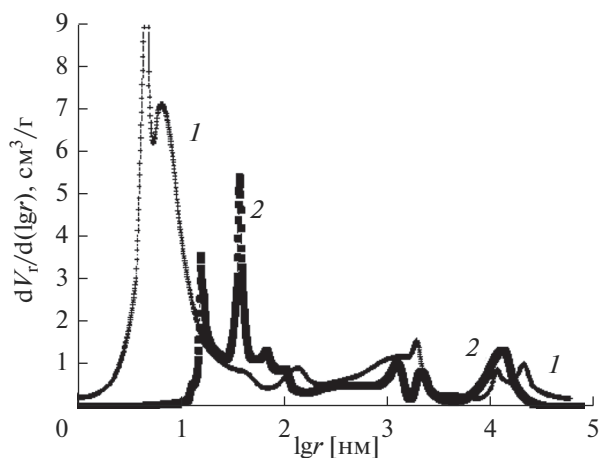


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для сажи Ketjenblack® EC600 (1) и для сажи Vulcan® XC72 (2).

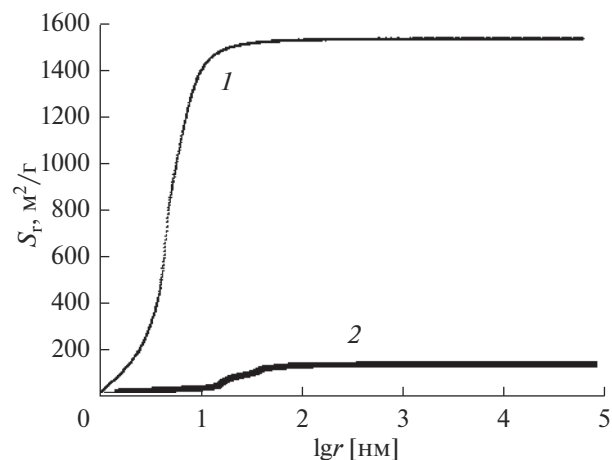


Рис. 7. Интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам для сажи Ketjenblack® EC600 (1) и для сажи Vulcan® XC72 (2).

макропор составил 71.2 м²/г, а вклад микропор составил 143.8 м²/г.

Как видно, только лишь от порядка смешивания компонентов формовочного раствора, пористость пиролизованного мата может возрасти более, чем в 2 раза. При этом площадь поверхности мезо- и макропор возрастает почти в 1.5 раза.

Еще более яркий эффект наблюдается при изменении температуры окисления матов, подвергнутых удалению ПВП. Образец 6, окисленный при 300°C имеет полную площадь поверхности (включая поры) 242 м²/г, с вкладом мезо- и макропор 80.2 м²/г, и микропор 161.8 м²/г.

Образец 7 получен после окисления при 300°C и пиролиза при 950°C мата на основе смеси ПАН с 5% сажи Ketjenblack® EC600, но без добавки ПВП. Диаметры волокон в данном мате составляли 80 ± 20 нм. Полученная пористость составила при полной площади поверхности (включая поры) – 238 м²/г. На мезо- и макропоры приходится 37.9 м²/г, а вклад микропор достигает 201.1 м²/г.

Поскольку в настоящей работе в качестве компонентов нановолоконных матов использовались два вида коммерческих саж: Ketjenblack EC600 и Vulcan® XC72, с помощью МЭКП параллельно исследовали и их пористую структуру. Исследования пористой структуры сажи Vulcan® XC72 представляет отдельный интерес, поскольку обычно она используется в качестве углеродной основы для нанесения платинового катализатора известных коммерческих компаний Johnson Matthey и E-ТЕК, специализирующихся в производстве электрокатализаторов для ТЭ. [36] Кроме того представлялось интересным количественно оценить вклад пористости саж в пористую структуру ЭС матов.

На рис. 5–8 приведены, соответственно, интегральные и дифференциальные кривые распре-

деления объема и удельной поверхности пор по радиусам для сажи Ketjenblack® EC600 и сажи Vulcan® XC72 (образец 8, табл. 1).

Из рис. 5–8 можно сделать следующие выводы: 1) сажа Ketjenblack® EC600 имеет большой объем всех типов пор: микро-, мезо- и макро- в очень широком диапазоне их радиусов ~ от 0.2 до 10⁵ нм. В результате обсчета указанных порометрических кривых согласно [18–20] были получены следующие очень высокие величины полной УПП (2700 м²/г), УПП микропор (1180 м²/г) и УПП мезо- и макропор (1520 м²/г). 2) Сажа Vulcan® XC72 имеет поры в диапазоне от 10 нм до 2 × 10⁴ нм. Интегральные характеристики пористой структуры этой сажи (образец 8) приведены в табл. 1.

Сопоставление полученных значений, характеризующих пористость образцов 1–7 приводит к ряду очень важных выводов:

1) аддитивный вклад УПП саж в общую удельную площадь поверхности ННМ практически отсутствует, как для исходных, так и для пиролизованных матов;

2) для получения высокопористых композиционных углеродных матов на основе ПАН, ПВП и сажи Ketjenblack® EC600 необходимо смешивать дисперсию сажи сначала с раствором ПАН, затем с ПВП (“золь порообразователь”);

3) ПВП необходимо экстрагировать перед окислительным прогревом материала для увеличения поверхности возникающих мезо- и макропор (возрастает в 1.5 раза);

4) предварительный окислительный прогрев ННМ на основе ПАН в интервале 250–330°C оказывает решающее влияние на пористость образцов после пиролиза при 1000°C, что позволяет увеличить полную площадь поверхности матери-

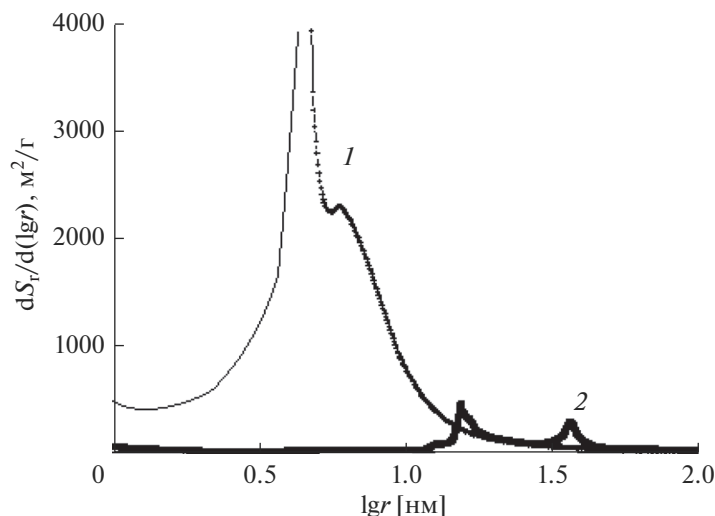


Рис. 8. Дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам для сажи Ketjenblack[®] EC600 (1) и для сажи Vulcan[®] XC72 (2).

ала до 242 м²/г, т.е. в 5.5 раза, по сравнению с исходным материалом. Как можно видеть, величины УПП для образцов 1 и 7 отличаются весьма значительно, несмотря на то, что в каждом из этих образцов применялась сажа Ketjenblack[®] EC600, которая сама имеет очень большую величину УПП. По нашим представлениям это связано с процессом формирования нановолокна методом электроспиннинга. Сажа и полимер хорошо смешиваются в растворе и, как следствие, в нановолокне. Во время пиролиза сажа встраивается в образующуюся структуру пиролизованного полимера и теряет большую часть собственной УПП. В результате УПП материала зависит в основном от его обработки, но не от наличия сажи в исходном материале.

Исследованы также электроспиннинговые материалы на основе ПАН с 7% сажи, Vulcan[®] XC72, используемой при получении платиновых электрокатализаторов Е-ТЕК. [10] Важно подчеркнуть, что даже без добавления в формовочные растворы ПВП, но увеличивая температуру окислительного прогрева мата до 330°C, удается получить после пиролиза углеродный нановолокнистый композит (образец 9) с полной площадью поверхности (включая поры) 256 м²/г при вкладе мезо- и макропор в 156 м²/г.

Приблизительно такие же соотношения параметров пористости получены методом эталонной контактной порометрии для чистой сажи Vulcan[®] XC72 (образец 8): полная площадь поверхности (включая поры) – 250 м²/г – мезо- и макропоры – 125 м²/г (см. табл. 1).

Для получения качественного платинового электрокатализатора на основе саж очень важным параметром является большая поверхность

и суммарный объем микро- и мезопор. У сажи Vulcan[®] XC72, как подтверждают авторы многих работ и производители платиновых электрокатализаторов Е-ТЕК, это соотношение сбалансированно [36].

Полученные нами платинированные маты на основе углеродного композиционного материала 9, проявили в тестах мембранно-электродного блока (МЭБ) водородно-воздушного ТЭ на полибензимидазольной мембране показатели, лишь на 10%, уступающие коммерческим МЭБ P1000 фирмы BASF (PEMEAS) [8–10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных, полученных методом эталонной контактной порометрии (МЭКП), установлены основные закономерности развития пористости нановолокнистых электроспиннинговых композиционных материалов на основе полиакрилонитрила, при различных режимах электроформования и последующих термообработках, обеспечивающих существенное повышение электрохимических характеристик газодиффузионных электродов для среднетемпературного водородно-воздушного топливного элемента с полибензимидазольной мембраной. При этом были получены следующие закономерности. 1) Для матов со средним диаметром волокон 200 ± 30 нм наибольшими величинами УПП обладает образец, подвергнутый окислительному прогреву на воздухе при 250°C (87 м²/г), а также образец, пиролизированный при 1000°C в вакууме (100 м²/г). 2) Для получения высокопористых композиционных углеродных матов на основе ПАН, ПВП и сажи Ketjenblack[®] EC600 необходимо смешивать дисперсию сажи сначала с ПАН,

затем с ПВП. 3) ПВП необходимо экстрагировать перед окислительным прогревом материала для увеличения поверхности возникающих мезо- и макропор (возрастает в 1.5 раза). 4) Окислительный прогрев следует проводить при температуре не ниже 300°C, что позволяет после пиролиза увеличить полную площадь поверхности материала до 242 м²/г, т.е. в 5.5 раза по сравнению с исходным до пиролиза. 5) Для электроспиннинговых материалов на основе ПАН с добавками сажи Vulcan® XC72 даже без добавления формовочных растворов ПВП, но увеличив температуру окислительного прогрева мата до 330°C, удается после пиролиза получить углеродный нановолокнистый композит с УПП 256 м²/г. Полученные платинированные маты на основе данного углеродного композиционного материала показали в тестах для мембранно-электродного блока (МЭБ) водородно-воздушного ТЭ на полибензимидазольной мембране вольт-амперные характеристики, близкие к характеристикам коммерческих МЭБ P1000 фирмы BASF (PEMEAS) [8–10, 36–38].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ офи-м 14-29-04011. Исследования элементного анализа проведены в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagotsky V.S.* Fuel cells: problems and solutions. New York: Wiley, 2009.
2. *Gottesfeld S., Zawodzinski T.A.* / In: Alkire R.C., Gericher H., Kolb D.M., Tobias C.W. Advances in electrochemical Sciences and Engineering. V. 5. Weinheim: WileyVCH Verlag GmbH, 1997. P. 195.
3. *Costamagna P., Srinivasan S.* // J. Power Sources. 2001. V. 102. P. 242.
4. *Mehta V., Cooper J.S.* // J. Power Sources. 2003. V. 114. P. 32.
5. *Shao Y., Yin G., Wang Z., Gao Y.* // J. Power Sources. 2007. V. 167. P. 235.
6. *Mader J., Xiao L., Schmidt T.J., Benicewicz B.C.* // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 216. P. 63.
7. *Reinemann K.V., Nunes S.P.* Membranes for Energy Conversion. V. 2. Weinheim: WileyVCH, 2008. 304 p.
8. *Пономарев И.И., Пономарев Ив.И., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н. и др.* // ДАН. 2013. Т. 448. С. 670. [*Ponomarev I.I., Ponomarev Iv.I., Filatov I.Yu. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2013. V. 448. P. 23.]
9. *Пономарев И.И., Скупов К.М., Разоренов Д.Ю. и др.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 823. [*Ponomarev I.I., Skupov K.M., Razorenov D.Yu. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 735.]
10. *Скупов К.М., Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю. и др.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 820. [*Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Yu. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 728.]
11. *Конкин А.А.* Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. Москва: Химия, 1978.
12. *Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 4886.
13. *Тенчурин Т.Х., Крашенинников С.Н., Орехов А.С. и др.* // Химические волокна. 2014. Т. 46. С. 12. [*Tenchurin T.Kh., Krashennnikov S.N., Orekhov A.S. et al.* // Fibre Chem. 2014. V. 46. P. 151.]
14. *Ignaki M., Yang Y., Kang F.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 2547.
15. *Burger C., Hsiao B.S., Chu B.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 333.
16. *Zhang B., Kang F., Tarascon J.-M., Kim J.-K.* // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 76. P. 319.
17. *Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Филатов И.Ю.* // Химические волокна. V. 44. P. 8. [*Rylkova M.V., Bokova E.S., Kovalenko G.M., Filatov I.Y.* // Fibre Chem. 2012. V. 44. P. 146.]
18. *Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Bagotsky V.S.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 5429.
19. *Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 936. [*Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 936.]
20. *Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer-Verlag London, 2014. 328 p.
21. *Drake C.* // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 1. P. 780.
22. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. New York: Academic Press, 1967.
23. *Dubin M.M., Plavnik G.M.* // Carbon. 1968. V. 6. P. 183.
24. *Miklos S., Pohl A.* // Bergakademie. 1970. V. 22. P. 97.
25. *Swata M.J., Jansta I.* // Czech. Chem. Commun. 1965. V. 30. P. 2455.
26. *Miller B., Tyomkin I.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 162. P. 163.
27. *Watkins D.S.* Fuel Cell Systems. New York: Plenum Press, 1993.
28. *Schlögl R., Schuring H.* // Z. Elektrochem. 1961. V. 10. P. 863.
29. *Tersoff J., Hamann D.R.* // Physical Review. 1985. V. 31. P. 805.
30. *Bardeen J.* // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. P. 57.
31. *Dietz P., Hansma P.K., Inacker O.* // J. Membr. Sci. 1992. V. 65. P. 101.
32. *Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Кулова Т.Л.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 300. [*Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Kulova T.L.* // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 278.]
33. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 84. P. 107.
34. *Volfkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin A.A., Bagotsky V.S.* // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1351.
35. *Mikhaylova A.A., Tusseeva E.K., Mayorova N.A. et al.* // Electrochim. Acta 56 (2011) 3656–3665.
36. *Zhang J.* PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications. London: Springer-Verlag London Limited, 2008. P. 1137.
37. *Kondratenko M.S., Ponomarev I.I., Gallyamov M.O. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 481.
38. *Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 3792.