
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 677.4

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ ГАЗОДИФФУЗИОННЫЕ АНОДЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2024 г. Е. С. Втюрина^а, К. М. Скупов^{а,*}, И. И. Пономарев^а, А. Г. Буяновская^а,
Ив. И. Пономарев^а, О. М. Жигалина^б, Е. Н. Черковский^б, Д. Н. Хмеленин^б

^аИнститут элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский проспект, д. 59, Москва, 119333, Россия

*e-mail: kskupov@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 10.03.2024 г.

Принята к публикации 20.05.24 г.

Топливные элементы на полибензимидазольной (ПБИ) мембране относятся к типу высокотемпературных топливных элементов на полимерно-электролитной мембране (ВТ-ПОМТЭ от англ. HT-PEMFC) или среднетемпературных топливных элементов по более общей классификации. При использовании полимерно-электролитного комплекса полибензимидазолов (ПБИ) с о-фосфорной кислотой (ФК) в качестве протонпроводящей мембраны, протонная проводимость обеспечивается без увлажнения при температурах выше 120°C. Водородно-воздушные ВТ-ПОМТЭ способны эффективно работать при 150°–200°C, что в качестве топлива позволяет использовать конверсионный водород, загрязненный СО. Однако следует отметить, что традиционные “тонкопленочные” Pt/C электроды на основе электропроводящей сажи с наночастицами платины в агрессивной среде ФК подвергаются электрохимической коррозии, что приводит к потере частиц Pt электрокатализатора и их агрегации (остальдовское созревание). Очевидно, что существует необходимость замены сажи на более устойчивые наноструктурированные углеродные материалы. Ранее было показано, что самонесущие маты (по сути, “войлоки”), на основе углеродных нановолокон (УНВ) потенциально могут использоваться в качестве анодов ВТ-ПОМТЭ. УНВ-маты получали в три стадии. На первом этапе из раствора сополимера акрилонитрила с метилакрилатом с добавкой $ZrCl_4$ получали нановолокнистый материал-прекурсор методом электроспиннинга. Затем проводилась термо-окислительная стабилизация матов (350°C, воздух). После чего УНВ выдерживались в растворе $Zn(NO_3)_2$ (порообразователь), и проводился пиролиз (1000°C, вакуум). Для улучшения протонной проводимости, на поверхность полученных УНВ матов наносили N-этилфосфонированный кардовый ПБИ (PBI-OPHT-P), который приводит к улучшению рабочих характеристик ВТ-ПОМТЭ. Полученные материалы были исследованы методами электронной микроскопии. Методом адсорбции N_2 и CO_2 проанализированы их удельные площадь поверхности и объем (достигают 597 м²/г и 0.170 см³/г). После платинирования изученные УНВ были успешно протестированы в качестве анодов (до 0.4 мА/см² при 625 мВ) водородо-воздушного ВТ-ПОМТЭ.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, адсорбция, пиролиз, электроспиннинг, углеродные нановолокна, HT-PEMFC

DOI: 10.31857/S0044185624030079, EDN: MDULRK

ВВЕДЕНИЕ

Среднетемпературные топливные элементы (СТЭ) на протонообменной полибензимидазольной (ПБИ) мембране (также известны как высокотемпературные топливные элементы на полимерно-электролитной мембране, ВТ-ПОМТЭ, от *англ.* HT-PEMFC) представляют собой большой интерес в качестве замены традиционных источников тока (нефть, природный газ) в рамках развития водородной энергетики. ВТ-ПОМТЭ обладают рядом преимуществ, например, они способны работать с загрязненным СО водородом, получаемого с помощью газового риформинга, и не требуют увлажнения за счет высоких температур эксплуатации (150°C – 200°C) [1–5] (в отличие от низкотемпературных топливных элементов, работающих при 60°C – 80°C). При сравнении ВТ-ПОМТЭ с востребованными твердооксидными ТЭ (рабочая температура 500°C – 1000°C), ВТ-ПОМТЭ имеют меньшую стоимость эксплуатации (т.к. при работе твердооксидного ТЭ высокие затраты связаны с затратами на систему изоляции и дорогостоящие материалы, а также с затратами, связанными с запуском и деградацией). Для мембранно-электродного блока (МЭБ) ВТ-ПОМТЭ обычно используются тонкопленочные газодиффузионные электроды на основе смеси платинированной сажи (Pt-катализатор окислительно-восстановительной реакции) с тефлоновой суспензией, нанесенной распылением или трафаретной печатью на поверхность углеродной бумаги или ткани. В качестве протонообменной мембраны используются полимерно-электролитные комплексы на основе полибензимидазолов (ПБИ), допированных ФК [6,7]. В этом случае протонный перенос в МЭБ протекает в соответствии с механизмом Гротгуса без увлажнения [8], и мембраны на основе комплексов ПБИ/ H_3PO_4 работают при температурах 150°C – 200°C [9–11].

Одним из серьезных недостатков ТЭ на основе тонкопленочных, сажевых электрокатализаторов является электрохимическая коррозия сажи при высоких потенциалах (и при высоких температурах) в кислотной среде ФК, что приводит к разрушению сажи, потере и агрегации наночастиц Pt и, соответственно, снижению рабочих характеристик ТЭ. Поэтому для повышения эффективности работы ВТ-ПОМТЭ требуется совершенствование электродов, например, использование более устойчивых к агрессивной температурно-кислотной среде материалов. В качестве замены электропроводящей сажи

могут быть использованы различные наноструктурированные углеродные материалы, в т.ч., например, углеродные нановолокна (УНВ) [3, 4, 12–26].

Недавно нами было показано, что маты УНВ на основе коммерчески доступных полимеров, например, таких как полиакрилонитрил (ПАН) или полигетероарилены (хорошо перерабатываемых методом электроспиннинга в нановолокнистые материалы) после температурной стабилизации [27–30,31] и последующего пиролиза [32,33] в вакууме при 900°C – 1200°C могут быть использованы в качестве носителя платинового электрокатализатора и применены в качестве газодиффузионных электродов (ГДЭ) для МЭБ ВТ-ПОМТЭ [34–50]. Для улучшения электрохимических характеристик таких ГДЭ в электроспиннинговые растворы ПАН могут быть добавлены соли переходных металлов или лантаноидов [27–29].

Следует отметить, что коммерчески доступные и дешевые ПАН являются сополимерами с небольшим содержанием других, чаще всего акриловых сомономеров (1–10 масс. %) наряду с акрилонитрилом [51–55]. Поэтому в рамках настоящей работы было решено использовать сополимер акрилонитрила с метилакрилатом в качестве предшественника УНВ. В данном случае, мы ожидали улучшение процесса электроспиннинга с образованием полимерных волокон за счет повышенной концентрации и увеличения полярности исходного полимерного раствора. При этом, предполагалась возможность увеличения удельной площади поверхности нановолокон, которая может развиваться за счет разрушения метилакрилатного звена при температурной обработке полимерного волокна выше 200°C . Это является желательным результатом, т.к. развитая пористость необходима для газотранспортного баланса, а именно потоков газов (H_2 и воздуха) и паров воды по всей толщине активного слоя электродов. Как было показано, удельную поверхность УНВ можно также развить методом нанесения 0.5% раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (используемого в качестве порообразователя) на термостабилизированные маты. В результате последующего пиролиза при 1000°C в нановолокнах происходит формирование мезопор за счет образования паров Zn ($T_{\text{кип}} 906^{\circ}\text{C}$) [56].

Ранее нами было показано [39, 40, 56] увеличение эффективности работы ВТ-ПОМТЭ и формирование трехфазной границы платины с тонким слоем ФК и сетью газовых каналов достигается на твердой фазе платинированного

УНВ (электрода), за счет большого свободного объема мата (достигает 90% общего объема), обеспечивающего эффективный газовый перенос, и создания тонкого слоя ФК на поверхности электрода за счет его допирования ФК. Более активный перенос протонов от тройной точки Pt/C к мембране ПБИ на аноде достигается за счет наличия в нановолокнах протонпроводящих компонентов. Введение $ZrCl_4$ в электроспиннинговый полимерный раствор на начальном этапе приводит к образованию композиционных полимерных нановолокнистых матов, которые после пиролиза образуют углеродные нановолокна с равномерно распределенными частицами ZrO_x , при этом протонная проводимость способна повышаться за счет образования кислых фосфатов Zr в процессе работы ВТ-ПОМТЭ [39, 40]. Преимущество тонкослойного покрытия платинированных УНВ матов полимером PBI-O-PhT-P, показанное нами ранее, также приводит к заметному улучшению работоспособности за счет введения дополнительных фосфорсодержащих функциональных протонпроводящих групп [56] и лучшего контакта электрода с протонообменной мембраной.

В данном исследовании, композитные Zr-содержащие УНВ-маты на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом были изготовлены впервые для их применения в качестве анодов ВТ-ПОМТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроспиннинг

Композитные нановолокна на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом были получены методом электроспиннинга (со струны) по разработанной технологии Nanospider™. Процесс электроспиннинга проводился на установке NS Lab Nanospider™ (Elmarco, Чехия) при относительной влажности 8% и напряжении 50 кВ, с расстоянием между электродами 180 мм из раствора с содержанием 5.4 г сополимера акрилонитрил-метилакрилат (ПАН-МА; $M_w = 85 \cdot 10^3$ Da, (Goodfellow, Великобритания) содержание метилакрилата (МА) 5.8 масс.%, 0.3 г сажи УМ-76 (5.5 масс.% относительно сополимера) и 0.029 г хлорида циркония (IV) (~0.5 масс.% относительно сополимера), диспергированных в 50 мл ДМФА в ультразвуковой бане в течение 3 ч (ПАН-МА/УМ/Zr). Также, были изготовлены образцы без содержания Zr (ПАН-МА/УМ).

Стабилизация, нанесение цинка и пиролиз

Полученные методом электроспиннинга ПАН-МА/УМ и ПАН-МА/УМ/Zr маты были температурно-стабилизированы при 250 и 350 °C на воздухе в течение 2 ч используя печь Binder MDL 115 (Туттинген, Германия) с получением, устойчивых к пиролизу, матов: ПАН-МА/УМ-250, ПАН-МА/УМ/Zr-350 и ПАН-МА/УМ-350. Полученные маты ПАН-МА/УМ-250 и ПАН-МА/УМ/Zr-350 погружали в раствор вода-изопропанол (1:3 v/v) нитрата цинка в количестве 0.5 масс.% на 24 ч, а затем высушивали при 100 °C в течение 2 ч. Пиролиз матов проводили при 1000 °C в течение 2 ч под вакуумом (скорость нагрева 3 °C/мин) с использованием вакуумной печи Carbolite STF 12/80/700 (Хоп Вэлли, Великобритания) оснащенной контроллером серии Eurotherm 3216 (Watlow Electric Manufacturing Company, США). В результате были получены следующие УНВ маты: ПАН-МА/УМ-250–1000 (1), ПАН-МА/УМ-250/Zn-1000 (2), ПАН-МА/УМ-350–1000 (3) и ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4) и сохранена их форма.

Элементный анализ и электропроводность

Данные элементного анализа были получены с использованием анализатора Elementar vario MICRO cube C, H, N, S-analyzer (Германия), оснащенного колонкой термодесорбции.

Удельную электропроводность матов УНВ определяли с помощью измерителя иммитанса RLC E7–8 (Беларусь), оснащенным четырехточечным зондом. Толщину образца, необходимую для измерения электропроводности, определяли с помощью толщиномера ElektroPhysik eXacto (Германия).

Исследование адсорбции N_2 (77 K) и CO_2 (273 K) для полученных УНВ

Изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 были получены на анализаторе удельной площади поверхности и пористой структуры 3P Micro 200 (3P Instruments, Германия) при температуре 77 K и давлении 10^{-3} – 1 бар. Уравнение Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) было применено для полученных изотерм адсорбции N_2 , согласно с критерием Рукерола [57]. Площадь поперечного сечения N_2 и плотность адсорбированного N_2 приняты равными 0.162 нм² и 0.808 г/мл соответственно.

Изотермы адсорбции CO_2 были получены на анализаторе удельной площади поверхности и пористой структуры 3P Micro 200 (3P Instruments, Германия) при температуре 273 К и давлении 10^{-3} – 1 бар. Теория Дубинина-Радушкевича и нелокальная теория функционала плотности (NL-DFT) были применены для полученных изотерм адсорбции CO_2 с использованием программного обеспечения NovaWin, version 11.04, Quantachrome Instruments (площадь поперечного сечения для молекулы CO_2 была принята равной 0.210 нм², плотность адсорбируемого CO_2 1.044 г/мл, давление насыщенных паров адсорбата p_0 3.485 МПа при 273 К, коэффициент аффинности β 0.35 [58]). Распределение пор по размерам было получено в соответствии с методом NL-DFT.

Нанесение платины

Осаждение платины на маты УНВ с площадью поверхности 6.76 см² проводили отдельно для каждого мата, в данном случае для образца (4) ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000, в 10 мл воды, содержащей расчетное количество $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как источника платины, для получения матов Pt/УНВ с концентрацией Р. 1.2 мг/см² и 0.5 г муравьиной кислоты в качестве восстановителя в течение 3 дней. Полученные маты с нанесенной Pt тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C (2 ч, вакуум). В результате были получены платинированные маты УНВ: Pt/ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (в дальнейшем обозначены как Pt/УНВ).

Электронная микроскопия

Структуру композиционного электроспиннингового УНВ на основе сополимера акрилонитрил-метилакрилат исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа FEI Quanta 3D (США) и микроскопа Hitachi TM4000Plus (Токио, Япония), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) с помощью микроскопа Thermo Fisher Scientific Osiris (США), сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля (HAADF STEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) для получения карт распределения химических элементов, оснащенной системой детекторов Super-X, основанной

на технологии Silicon Drift Detector (SDD). Изображения, полученные в электронном микроскопе, анализировали с использованием встроенного программного обеспечения Digital Micrograph (GMS 3, Gatan, США), TIA (TIA 16, Siemens AG, Мюнхен, Германия), Esprit (Esprit 2, Bruker, США) и программного обеспечения JEMS (P. Stadelmann JEMS—EMS Java версии 2004 EPFL, Швейцария). Для электронно-микроскопических исследований образцы УНВ (4) ПАН-GF/УМ/Zr-350/Zn-1000 и Pt/УНВ, диспергировали в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 20–30 мин, затем полученные суспензии наносили на медные сетки с тонкой дырчатой аморфной углеродной подложкой.

Осаждение полимера PBI-O-PhT-P

Протонпроводящий полимер PBI-O-PhT-P (или N-фосфонэтилированный карбоновый полибензимидазол, PEPBI-O-PH) был синтезирован в соответствии с [59]. Его осаждение на поверхности Pt/УНВ проводилось путем добавления 200 мг раствора PBI-O-PhT-P в муравьиной кислоте (0.1 масс. %) в течение 30 мин под аргоном. В результате было получен образец Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P для использования в качестве анода.

Тестирование электродов в ВТ-ПОМТЭ

Для тестирования анодов, были изготовлены МЭБ с рабочей площадью 5 см². МЭБ помещали в стандартные рабочие ячейки Arbin Instruments (Колледж Стейшен, Техас, США) с двумя графитовыми пластинами для ВТ-ПОМТЭ. Топливные элементы работали с катодом Celtec®-P 1000 MEA [60] и анодами Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P и Pt/УНВ, разработанными в данном исследовании. В качестве мембраны использовали PBI-OPhT, сшитую с помощью $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2)_4$ и допированную фосфорной кислотой (350–400%, до 25 молекул *o*-фосфорной кислоты на единицу полимера), которая была разработана ранее в нашей группе [61–63]. Работа топливного элемента осуществлялась при 160° и 180°C. На анод подавали водород, полученный электролизом с помощью генератора водорода ГВЧ-6 (Химэлектроника, Россия) со скоростью 200 мл/мин, а на катод подавали атмосферный воздух со скоростью 1000 мл/мин без дополнительного увлажнения. Поляризационные кривые были получены на потенциостате-гальваностате Р. 150Х (Electrochemical Instruments, Россия). Для вольтамперометрических измерений напряжение

топливного элемента сканировалось со скоростью 10 мВ/с в диапазоне напряжений элемента 0.9–0.02 В. Измерение комплексного сопротивления для мембраны (мОм/см²) проводилась методом спектроскопии электрохимического импеданса на потенциостате-гальваностате SmartStat PS-250 (Electrochemical Instruments, Россия) при 0.4 А см^{−2} с подачей синусоидального тока амплитудой 50 мА в диапазоне частот 50 кГц – 0.1 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ, электропроводность и анализ пористости

Элементный анализ и электропроводность полученных образцов УНВ приведены в таблице 1.

Полученные УНВ образцы были исследованы методами адсорбции N₂ и CO₂ для определения удельной площади поверхности (S_{уд}, м²/г) и удельного объема пор (V_{уд}, см³/г). При этом, ожидается более высокое значение S_{уд} для данных материалов (по сравнению с чистым ПАН) за счет разрушения метилакрилатного звена при температурной обработке полимерного волокна выше 200°С.

Применение расчетной теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) к изотерме адсорбции N₂ (при 77 К) показывают довольно низкие значения для образцов 1 и 3 и более высокие значения для образцов 2 и 4. Вероятнее всего,

это связано с тем, что образцы 1 и 3 имеют большее число микропор, недоступных для молекул азота из-за кинетических затруднений при значительно пониженной температуре анализа (77 К). Нанесение Zn(NO₃)₂ на температурно-стабилизированные полимерные маты действительно развивает мезопористость образцов после пиролиза при температуре 1000°С, о чем свидетельствуют полученные расчетные данные по теории БЭТ для образцов 2 и 4 – (19 и 35 м²/г соответственно). Корреляция значений S_{уд} при помощи метода нелокальной теории функционала плотности NLDFT для изотерм адсорбции N₂ показала, что форма пор образцов 1–3 является цилиндрической. Образец 4 обладает как цилиндрическими, так и щелевидными порами. Полученные значения приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 1. Удельная электропроводность и элементный анализ полученных УНВ образцов

Образец	σ, См/см	%C	%N	%H	%Zr
ПАН/УМ-250–1000 (1)	26.2	80.92	5.46	2.33	–
ПАН/УМ-250/ Zn-1000 (2)	20.7	85.57	5.77	1.09	–
ПАН/УМ-350–1000 (3)	26.3	80.38	4.92	1.34	–
ПАН/УМ/Zr-350/ Zn-1000 (4)	21.1	83.97	4.69	1.33	0.60

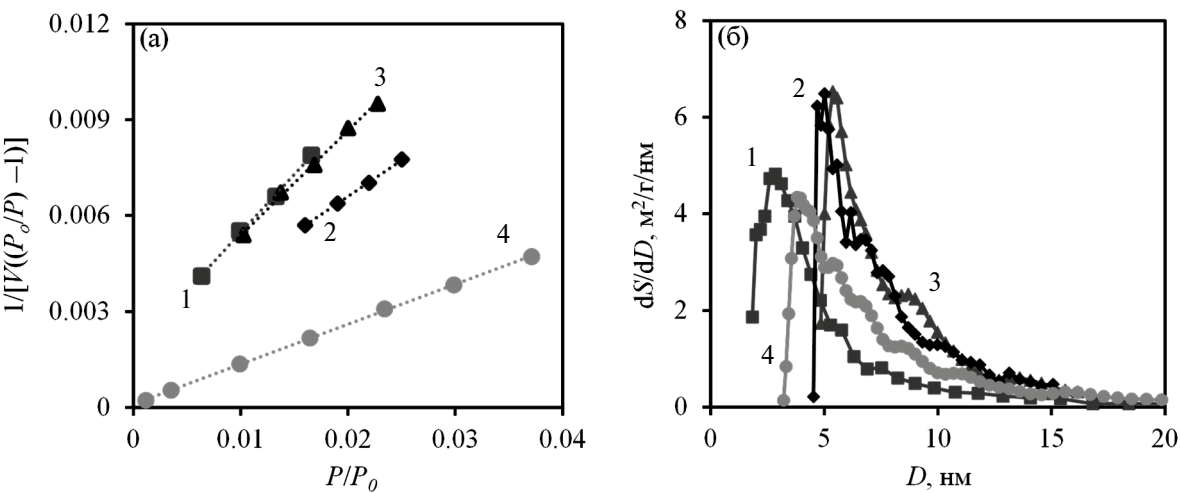


Рис. 1. Графики БЭТ (а) и NL-DFT (б) для образцов ПАН-МА/УМ-250–1000, (квадраты) (1); ПАН-МА/УМ-250/
Zn-1000, (ромбы) (2); ПАН-МА/УМ-350–1000 (треугольники) (3); ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (круги) (4).

Следует отметить, разность в значениях удельных порометрических характеристик связана с применением различных методов для расчета, а именно различных физических, математических подходов и допущений. Для преодоления кинетических затруднений ввиду низких температур адсорбции в случае N_2 , для более глубокого анализа пористой структуры образцов был применен метод адсорбции CO_2 (273 K). Давление насыщенного пара CO_2 при такой температуре 273 K очень велико (P_0 3.49 МПа), поэтому относительное давление P/P_0 достигает значений не более ~ 0.03 . Для расчета удельной площади поверхности по БЭТ такое относительно давление недостаточно. Поэтому, для анализа микропористой структуры была применена теория Дубинина-Радушкевича (ДР), где рассматривается объемное заполнение микропор. Таким образом,

методом ДР были определены значения $V_{уд}$. Значения $S_{уд}$ и распределения пор по размерам было рассчитано с помощью NLDFT (рис. 2, табл. 2). Как видно из полученных значений, стабилизации при 250°C недостаточно для получения высоких значений удельных поверхностных характеристик ($V_{уд}$ по ДР и $S_{уд}$ по NLDFT 0.062 см³/г и 88 м²/г соответственно). Увеличение температуры стабилизации (350°C) приводит к резкому росту $V_{уд}$ по ДР и $S_{уд}$ м²/г соответственно по NLDFT (0.248 см³/г и 565 м²/г соответственно). Добавление соли цинка на температурно-стабилизированные маты несколько увеличивает $S_{уд}$ по NLDFT (597 м²/г соответственно), однако уменьшает $V_{уд}$ по ДР и NLDFT (0.206 см³/г и 0.170 см³/г). Таким образом, микропористость образцов начинает развиваться благодаря более повышенным температурам в процессе стабилизации.

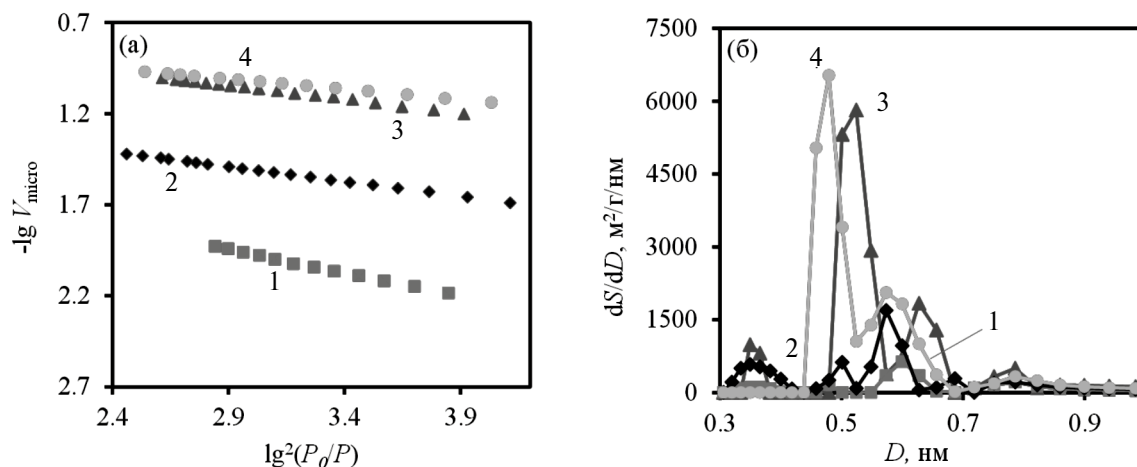


Рис. 2. Графики ДР (а) и NL-DFT (б) для образцов ПАН-МА/УМ-250–1000 (1), (оранжевый, квадраты); ПАН-МА/УМ-250/Зп-1000 (2), (ромбы); ПАН-МА/УМ-350–1000 (3) (треугольники); ПАН-МА/УМ/Зп-350/Зп-1000 (4), (круги).

Таблица 2. Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), удельный объем пор ($V_{уд}$), энергия адсорбции ($E_{адс}$) и средний размер пор (D) для образцов УНВ

Образец	БЭТ (N_2 , 77 K)	NLDFT (N_2 , 77 K)	ДР (CO_2 , 273 K)			NLDFT (CO_2 , 273 K)	
	$S_{уд}$, м ² /г	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд}$, см ³ /г	$E_{адс}$, кДж/моль	D , нм	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд}$, см ³ /г
1	12	17	0.062	19.5	1.3	84	0.030
2	19	24	0.095	24.5	1.1	214	0.069
3	13	24	0.248	25.3	1.0	565	0.175
4	35	34	0.206	29.5	0.9	597	0.170

Электронная микроскопия

Композитный УНВ мат ПАН-МА/УМ/ Zr-350/Zn-1000 (4), используемый в дальнейшем в качестве анода (Pt/УНВ) для МЭБ ВТ-ПОМТЭ, был изучен методом электронной микроскопии (рис. 3, 4).

Из рис. 3 видно, что волокна скреплены полимером и представляют собой “сетку”, которая

не распадается на отдельные волокна даже при воздействии ультразвука. Увеличенные изображения фрагментов волокон (рис. 4) свидетельствуют о том, что они не имеют ярко выраженной кристаллической структуры.

Как было сказано ранее, улучшенный перенос протонов достигается за счет наличия в нановолокнах равномерно распределенных частиц ZrO_x . На рис. 5 приведены HAADF-изображение волокна

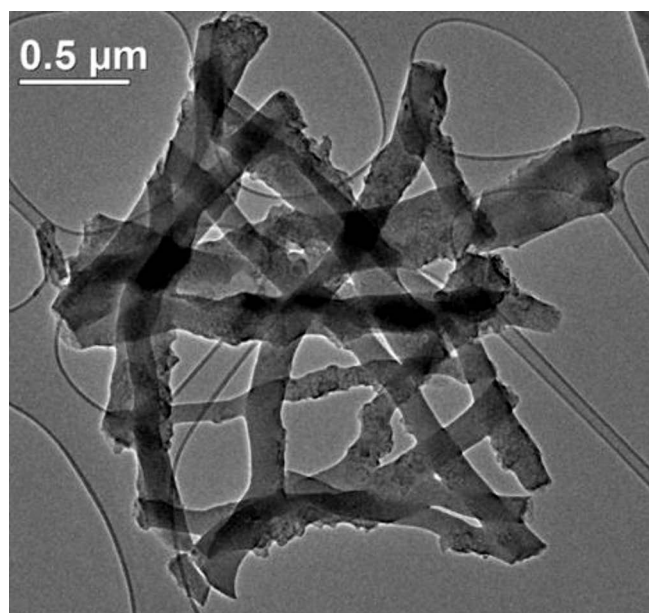


Рис. 3. ПЭМ-изображение УНВ образца 4: “сетка” УНВ неплатинированного образца.

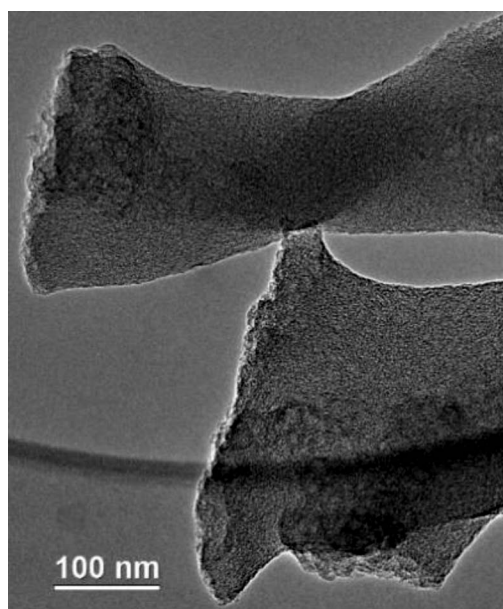


Рис. 4. ПЭМ-изображение УНВ образца 4: фрагменты аморфных волокон.

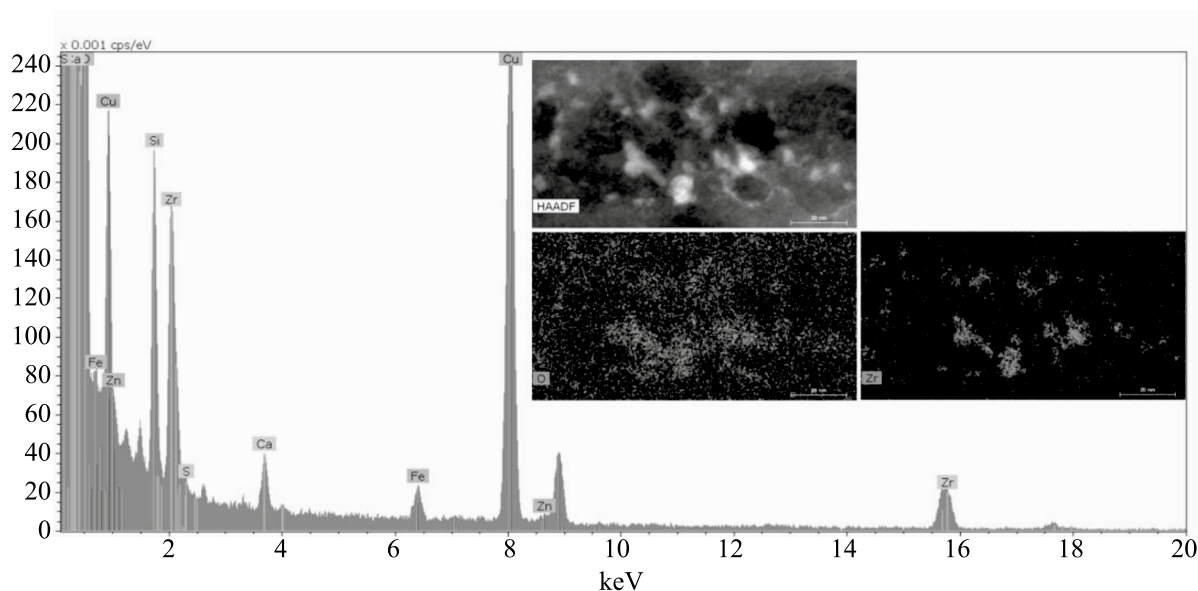


Рис. 5. HAADF-изображение фрагмента волокна образца 4 с картами распределения циркония, кислорода, а также ЭДС-спектром, полученным от этого участка.

с картами распределения циркония и кислорода в нем и соответствующий участку ЭДС-спектр.

Карты распределения указывают на наличие оксидов циркония, образующихся после пиролиза полимерного волокна. Осаждение платины на поверхность образца произошло неравномерно. При этом, платиновое покрытие образует шаровидные скопления (3–5 нм), о чем свидетельствует изображение РЭМ (рис. 6), а на некоторых участках длинные (до 25–30 нм) иголки (рис. 7) с близкой ориентировкой (о чем свидетельствует Фурье-дифрактограмма, полученная от кристаллов с игольчатой морфологией).

Видно, что УНВ образец (4) ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (рис. 8) имеет высокую плотность спутывания углеродных волокон.

Таким образом, в композиционных нановолокнистых матах протонная проводимость по поверхности нановолокон, пропитанных фосфорной кислотой, предположительно увеличивается

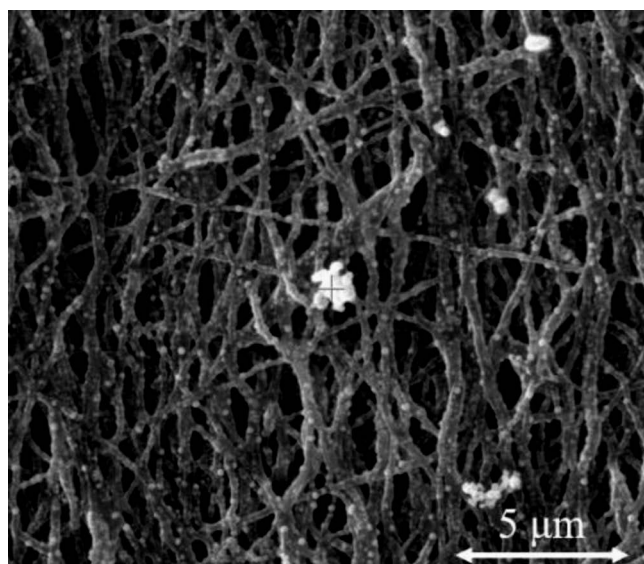


Рис. 6. РЭМ-изображение РЭМ УНВ образца ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4) после платинирования.

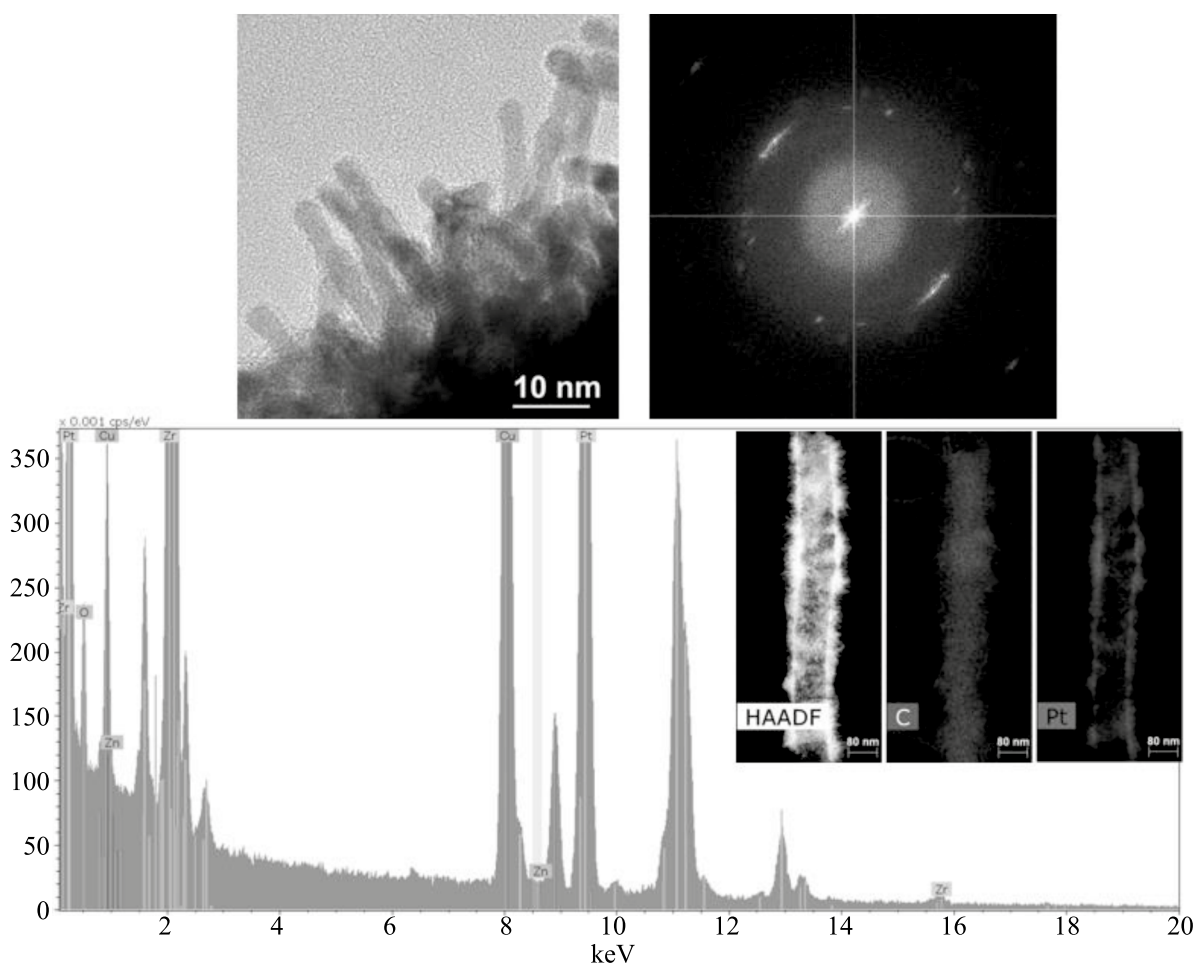


Рис. 7. ВРЭМ-изображение платиновых частиц на поверхности волокна и Фурье-дифрактограмма (сверху) от игольчатых кристаллов; HAADF-изображение волокна, карты распределения углерода и платины в нем, ЭДС-спектр, полученный от данного участка (снизу) для образца 4 после платинирования.

за счет образования кислых фосфатов циркония во время работы ВТ-ПОМТЭ [38].

Тестирование анодов в МЭБ ВТ-ПОМТЭ

После нанесения протонпроводящего полимера РВИ-О-PhT-P на поверхность Pt/УНВ, полученный мат использовался в качестве анода для МЭБ ВТ-ПОМТЭ. Для сравнения эффективности применения нанесения РВИ-О-PhT-P на углеродный мат, в качестве анода также использовали Pt/УНВ без нанесения полимера

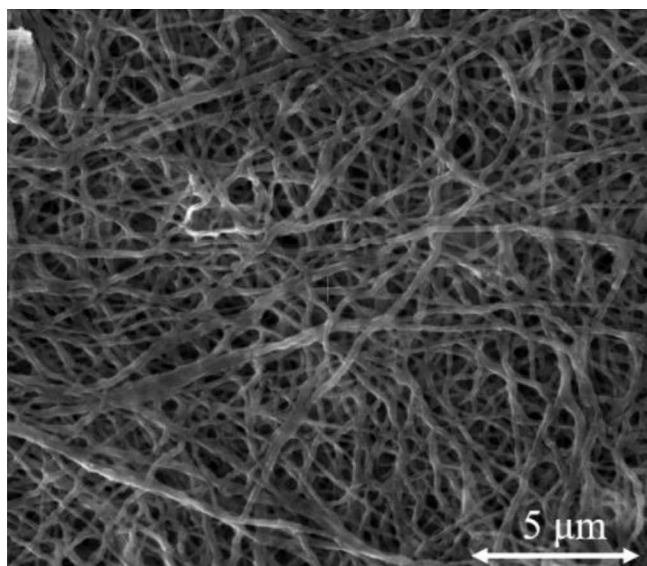


Рис. 8. РЭМ-изображение УНВ образца ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4) до платинирования.

на поверхность. Поляризационные кривые и зависимость плотности мощности от плотности тока для МЭБ ВТ-ПОМТЭ с анодами на основе УНВ при 180°C показаны на рис. 9.

Как видно из рисунка, нанесение РВИ-О-PhT-P на анод Pt/УНВ демонстрирует более высокие мощностные характеристики, что согласуется с результатами, полученные в [56]. При плотности тока 0.4 А/см² рабочий потенциал единичной ячейки (анод Pt/УНВ) составлял 581 мВ. При использовании в качестве анода Pt/УНВ/РВИ-О-PhT-P при плотности тока 0.4 А/см² потенциал достигал 625 мВ (244 мВт/см²). При этом максимальная мощность достигала 534 мВт/см² (при 1.4 А/см²). Все характеристики МЭБ не изменялись на протяжении 240 ч непрерывных испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показана возможность успешного использования платинированных УНВ на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом для анодов ВТ-ПОМТЭ. Показана возможность увеличения производительности МЭБ при поверхностной обработке Pt-анода раствором N-фосфонэтилированного карбонового полибензимидазола. Полученные образцы УНВ до платинирования были исследованы методами адсорбции N₂ и СО₂ для определения удельной площади поверхности и удельного объема пор. Метилакрилатное звено в сополимере акрилонитрила с метилакрилатом разрушается при окислительной термостабилизации на воздухе (350°C) и участвует

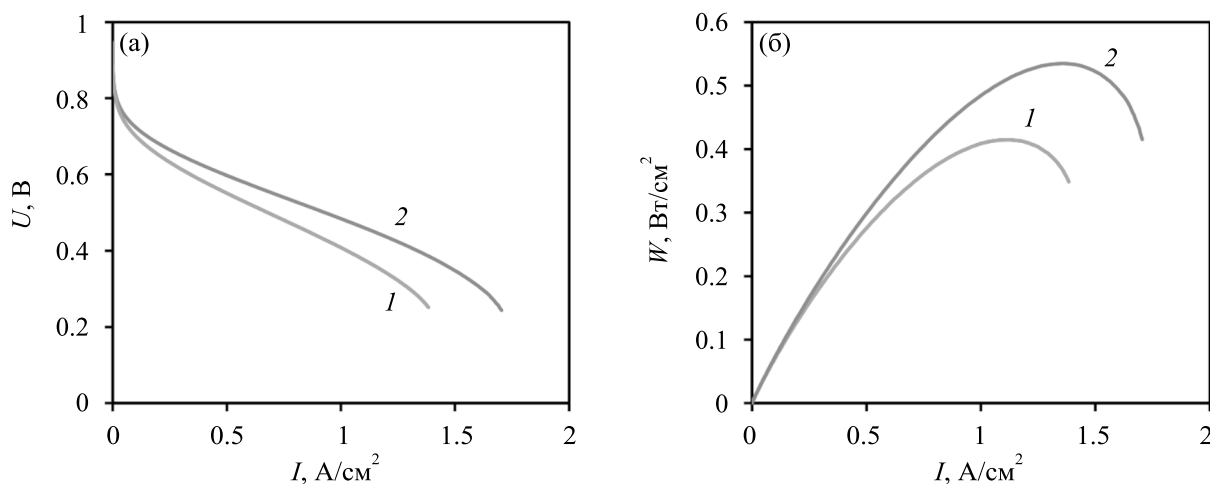


Рис. 9. Поляризационные (а) и мощностные (б) кривые и данные плотности мощности для МЭБ ВТ-ПОМТЭ с анодами на основе УНВ при 180°C для Pt/УНВ (1) и Pt/УНВ/РВИ-О-PhT-P (2).

в развитии микропористости образца, однако, мезо- и макропористость УНВ снижается за счет высокой плотности спутывания волокон в образце. Композитный УНВ мат ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4), используемый в дальнейшем в качестве анода (Pt/УНВ) для МЭБ ВТ-ПОМТЭ, был охарактеризован методом электронной микроскопии, а также протестирован в работе МЭБ ВТ-ПОМТЭ. Нанесение протонпроводящего полимера РВИ-О-PhT-Р на анод Pt/УНВ позволяет улучшить протонпроводящие свойства поверхности нановолокон и получить более высокие мощностные характеристики МЭБ. Плотность тока достигала 0.40 А/см² при стабильном рабочем потенциале 625 мВ на протяжении 240 ч при непрерывной работе МЭБ при 180°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проводился при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, используя оборудование Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22–13–00065).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Escorihuela J., Olvera-Mancilla J., Alexandrova L. et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1861. <https://doi.org/10.3390/polym12091861>
2. Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B. // *Polym.-Plast. Tech. Mat.* 2019. V. 58. P. 465. <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1482919>
3. Chandan A., Hattenberger M., El-kharouf A. et al. // *J. Power Sources*. 2013. V. 231. P. 264. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126>
4. Araya S.S., Zhou F., Liso V. et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2016. V. 41. P. 21310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.024>
5. Myles T., Bonville L., Maric R. // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 16. <https://doi.org/10.3390/catal7010016>
6. Lipman T. Weber A. Fuel Cells and Hydrogen Production. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series* / New York: Springer, 2019. P. 477. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7789-5_143
7. Zeis R. // *Beilstein. J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 68. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.8>
8. Agmon N. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 244. P. 456. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J)
9. Authayanum S., Im-orb K., Arpornwichnop A. // *Chin. J. Catal.* 2015. V. 36. P. 473. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60272-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60272-2)
10. Quartarone E., Angioni S., Mustarelli P. et al. // *Materials*. 2017. V. 10. P. 687. <https://doi.org/10.3390/ma10070687>
11. Rosli R.E., Sulong A.B., Daud W.R.W. et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. P. 9293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.211>
12. Zhang J. PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers / London: Springer, 2008. P. 1137. <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>
13. Rosli R.E., Sulong A.B., Daud W.R.W. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 9293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.211>
14. Ren X., Wang Y., Liu A. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 24284. <https://doi.org/10.1039/d0ta08312g>
15. Pasupathi S., Gomez J.C.C., Su H. et al. Recent Advances in High-Temperature PEM Fuel Cells / Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 86. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-06917-9>
16. Delikaya O., Bevilacqua N., Eifert L. et al. // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 345. P. 136192. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136192>
17. Borup R., Meyers J., Pivovar B. et al. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 3904. <https://doi.org/10.1021/cr050182l>
18. Debe M.K. // *Nature*. 2012. V. 486. P. 43. <https://doi.org/10.1038/nature11115>
19. Steele B.C.H., Heinzel A. // *Nature*. 2001. V. 414. P. 345. <https://doi.org/10.1038/35104620>
20. Arsalis A. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 105. P. 391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.013>
21. Wang Y., Chen K.S., Mishler J. et al. // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. P. 981. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
22. Zamora H., Canizares P., Rodrigo M. A., Lobato J. // *Fuel Cells*. 2015. V. 15. P. 375. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400139>
23. Zamora H., Plaza J., Canizares P. et al. // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. P. 1187. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600050>
24. Jeon Y., Park J.-I., Ok J. et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2016. V. 41. P. 6864. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.021>

25. Wang X.X., Tan Z.H., Zeng M. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4437. <https://doi.org/10.1038/srep04437>
26. Chan S., Jankovic J., Susac D. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 11633. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2411-4>
27. Inagaki M., Yang Y., Kang F. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 2547. <https://doi.org/10.1002/adma.201104940>
28. Tenchurin T.Kh., Krashennnikov S.N., Orekhov, A.S. et al. // Fibre Chem. 2014. V. 46. P. 151. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9580-y>
29. Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y. et al. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 4886-4904. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.090>
30. Zhang W., Wang Y., Sun C. // J. Polym. Res. 2007. V. 14. P. 467. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9130-x>
31. Dubal S., Chavan S., Jadhav P. // J. Inst. Eng. India Ser. C. 2022. V. 103. P. 1415. <https://doi.org/10.1007/s40032-022-00874-0>
32. Yusof N., Ismail A.F. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2012. V. 93. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.001>
33. Zhang L., Aboagye A., Kelkar A. et al. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 463. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7705-y>
34. Skupov K.M., Vtyurina E.S., Ponomarev I.I. et al. // Polymer. 2023. V. 264. P. 125546. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125546>
35. Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I. et al. // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. P. 110613. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110613>
36. Ponomarev I.I., Skupov K.M., Zhigalina O.M. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1340. <https://doi.org/10.3390/polym12061340>
37. Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 3792. <https://doi.org/10.1039/C7CE00599G>
38. Ponomarev I.I., Skupov K.M., Naumkin A.N. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 257. <https://doi.org/10.1039/C8RA07177B>
39. Ponomarev I.I., Zhigalina O.M., Skupov K.M. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 27406. <https://doi.org/10.1039/C9RA05910E>
40. Ponomarev I.I., Skupov K.M., Zhigalina O.M. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 891. <https://doi.org/10.3390/catal12080891>
41. Пономарев И.И., Пономарев Ив.И., Филатов И.Ю. и др. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. С. 670. [Ponomarev I.I., Ponomarev Iv.I., Filatov I.Y. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2013. V. 448. P. 23. <https://doi.org/10.1134/S0012501613020036>]
42. Вольфкович Ю.М., Пономарев Ив.И., Сосенкин В.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. С. 100. [Vol'fkovich Y.M., Ponomarev Iv.I., Sosenkin V.E. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 195. <https://doi.org/10.1134/S2070205119010258>]
43. 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.Y. et al. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 735. <https://doi.org/10.1134/S1023193516080097>]
44. Пономарев И.И., Филатов Ю.Н., Пономарев Ив.И. и др. // Химические волокна. 2017. Т. 49. С. 47. [Ponomarev I.I., Filatov Y.N., Ponomarev Iv.I. et al. // Fibre Chem. 2017. V. 49. P. 183. <https://doi.org/10.1007/s10692-017-9866-y>]
45. Скупов К.М., Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю. и др. // Электрохимия. 2017. V. 53. С. 820. [Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y. et al. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 728. <https://doi.org/10.1134/S1023193517070114>]
46. Пономарев И.И., Скупов К.М., Пономарев Ив.И. и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. С. 727. [Ponomarev I.I., Skupov K.M., Ponomarev Iv.I. et al. // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. P. 552. <https://doi.org/10.1134/S1023193519060156>]
47. Скупов К.М., Пономарев И.И., Вольфкович Ю.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2020. V. 62. С. 237. [Skupov K.M., Ponomarev I.I., Vol'fkovich Y.M. et al. // Polym. Sci. Ser. C. 2020. V. 62. P. 231. <https://doi.org/10.1134/S1811238220020149>]
48. Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y. et al. // Macromol. Symp. 2017. V. 375. P. 1600188. <https://doi.org/10.1002/masy.201600188>
49. Скупов К.М., Пономарев И.И., Вольфкович Ю.М. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. №6. С.1106. [Skupov K.M., Ponomarev I.I., Vol'fkovich Y.M. et al. // Russ. Chem Bull. 2020. V. 69. P. 1106. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2875-7>]
50. Vtyurina E.S., Ponomarev Ig I., Buyanovskaya A.G., et al. // Her. Bauman Mosc. State Tech. Univ. Ser. Nat. Sci. 2023. V. 107. P. 160. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-160-172>
51. Choi D., Kil H.-S., Lee S. // Carbon. 2019. V. 142. P. 610. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.028>
52. Yoo S.H., Park S., Park Y. et al. // Carbon. 2017. V. 118. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.039>
53. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. P. 493. <https://doi.org/10.1002/mame.201100406>
54. C.D. Warren. Lightweighting Composites and Lower Cost Carbon Fiber / Oak Ridge: US Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, 2013.
55. Khan H., Kaur J., Naebe M. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 31. P. 103231. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103231>

56. Skupov K.M., Ponomarev I.I., Vtyurina E.S. *et al.* // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 479.
<https://doi.org/10.3390/membranes13050479>
57. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W. *et al.* *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 2nd ed. / Amsterdam: Academic Press, 2012.
<https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>
58. Linares-Solano A., Stoeckli F. // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 658.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.007>
59. Пономарев Ив.И., Пономарев И.И., Петровский П.В. и др. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. С. 632. [*Ponomarev Iv.I., Ponomarev I.I., Petrovskii P.V. et al.* // *Dokl. Chem.* 2010. V. 432. P. 168.
https://doi.org/10.1134/S0012500810060042_1]
60. Schmidt T.J., Baurmeister J. // *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 428.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.055>
61. Kondratenko M.S., Ponomarev I.I., Gallyamov M.O. *et al.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013. V. 4. P. 481. .10.3762/bjnano.4.57
62. Ponomarev I.I., Skupov K.M., Modestov A.D. *et al.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 956.
<https://doi.org/10.3390/membranes12100956>
63. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Skupov K.M. *et al.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 1078.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111078>