

## Государственный контракт

№ П2270 от 13 ноября 2009 г.

«Разработка научных основ использования прессованного микрографита, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками, для электролитического получения водорода».

В Российской Федерации практически не налажено производство углеродных нанотрубок в значительных масштабах. Их основным производителем является расположенный в г. Тамбове ОАО «Комсомолец», производящий до 2000 кг этих материалов в год, причем организовано было это производство только в 2008 году. В связи с этим в России практически не проводятся исследования электрохимии наноуглеродных материалов и тем более смешанных структур микрографит – многослойные углеродные нанотрубки. Кроме того, не проводятся исследования адсорбционных характеристик углеродных нанотрубок по отношению к электролитически получаемому водороду. Исследователи практически не владеют методами создания модифицированных нанотрубками микрографитовых электродов. Из недавно опубликованного обзора Кривенко А.Г., Комаровой Н.С. «Электрохимия наноструктурированного углерода» (Успехи химии. 2008. Т. 77. № 11. С. 995 -1012) следует, что подобные работы сегодня практически не ведутся ни в нашей стране, ни за рубежом. Таким образом, планируемые исследования, по которым у участников проекта имеется существенный задел, являются совершенно оригинальными и, по существу, пионерскими. Перспективность подобных исследований не вызывает сомнений в связи с тем, что углеродные нанотрубки являются, по существу, идеальными аккумуляторами водорода. Помимо этого, на композициях микрографит – многослойные углеродные нанотрубки заметно понижено перенапряжение водорода в кислых средах по сравнению с исходным немодифицированным микрографитом.

В последние полтора–два десятилетия остро стоит вопрос о создании принципиально нового поколения функциональных конструкционных материалов, которые позволили бы существенно изменить представления о возможности многих технических решений. Речь идет о создании материалов необходимой структуры. Хотя структурные уровни различного типа взаимосвязаны, осуществить прогнозируемый подход с одного на другой практически не удастся в силу целого ряда причин. Среди них существенную роль играют эффекты синергизма и антагонизма, обуславливающие несогласованность действий различных элементов сложной системы, непредсказуемо ведущих себя на микро- и наноуровнях.

Этим вопросам в последние годы в отечественной и иностранной литературе посвящено большое количество обстоятельных обзоров, анализирующих сложившуюся ситуацию на базе многих источников. Однако к решению очень многих возникающих проблем мировая наука только приступает. К ним можно отнести:

- ~ фундаментальные аспекты изменения свойств системы в результате перехода от макро- и микро- к наноуровню;
- ~ технологические аспекты синтеза структур с заранее заданными размерами частиц и свойствами;
- ~ использование новых материалов с размеро- и структурозависимыми свойствами в технологических и других устройствах.

Экспериментальные данные, полученные на углеродных материалах, свидетельствуют, что независимо от их природы и метода получения характер катодных поляризационных кривых остается практически единым: начиная от положительного бестокового потенциала и сдвигая потенциал в катодную область. В условиях катодно-анодного циклирования наблюдаются широкие петли гистерезиса, которые можно существенно уменьшать и даже устранять, если повторную катодную поляризацию проводить без предварительной выдержки углеродного материала в растворе электролита или эту выдержку сводить к минимуму. Это показывает, совместно с

литературными данными, что все углеродные материалы, обычно именуемые как технический углерод, содержат на поверхности функциональные группы, содержащие гетероатомы кислорода и водорода. Более того, следует полагать, что эти функциональные группы находятся и в объеме технических углеродных материалов и диффундируют из объема на поверхность по мере катодного восстановления подобных поверхностных функциональных образований. Очевидно, как это следует из экспериментальных данных, скорость объемной диффузии таких функциональных групп, которые сравнительно прочно связаны с углеродными атомами, сравнительно невелика. Во всяком случае, много ниже скорости их катодного восстановления в кислых хлоридных растворах. Именно благодаря этому удается в процессе катодной поляризации выйти на истинные тафелевские зависимости, связанные непосредственно с реакцией катодного восстановления ионов водорода. Таким образом, на углеродных материалах, независимо от их природы, можно успешно реализовать получение электролитического водорода, но для этого необходима предварительная катодная очистка поверхности и работа в соответствующей области потенциалов электрода.

При выходе на тафелевский участок реакции выделения водорода на углеродных материалах эта реакция протекает в полном соответствии с закономерностями электрохимической кинетики. Наблюдаемые экспериментально отклонения от стадийных процессов, связанных с реализацией известных реакций Фольмера, Гейровского и Тафеля, определяются вторичными факторами.

Следует иметь в виду, что реакция выделения водорода, как правило, может приводить как к негативным, так и к позитивным последствиям. Негативные связаны, например, с абсорбцией металлами водорода, ведущей к потере ими механических характеристик, часто обусловленным явлением, называемым водородным охрупчиванием. В этом случае необходимо стремиться к тому, чтобы максимальная доля водорода, адсорбированного в

результате реакции Фольмера, удалялась в газовую фазу по механизму Гейровского или Тафеля и как можно меньший вклад в этот процесс вносила абсорбция водорода твердой фазой. И, напротив, в условиях создания аккумуляторов водорода, картина должна быть обратной. В этом случае наибольший вклад в удаление адсорбированного водорода, возникающего по той же реакции Фольмера, должна вносить абсорбция его твердой фазой, а унос молекулярного водорода в газовую фазу должен быть минимальным. Исходя из этих принципов, необходимо планировать исследования по созданию аккумуляторов электролитического водорода.

Методом импедансной спектроскопии изучены поверхностные свойства неактивированных и активированных композитных электродов, в частности, влияние фрагментов функциональных групп на электрохимические характеристики углеродных композитных материалов, в том числе, сопротивление переноса заряда процессов их формирования и удаления и влияние на емкость двойного электрического слоя. Измерения электрохимического импеданса в условиях катодных потенциалов, соответствующих тафелевскому участку реакции выделения водорода, позволили доказать независимым методом удаление функциональных кислородсодержащих групп в этих условиях и оценить влияние концентрации УНТ в композите на сопротивление переноса заряда электрохимической реакции восстановления и массопереноса. Полученные данные указывают на отсутствие диффузионного контроля в процессах, протекающих при бестоковом потенциале и в реакции катодного выделения водорода. МУНТ усиливают специфическое взаимодействие ионов электролита и атомарного водорода с поверхностью катодно поляризованного электрода.

Разработаны научные основы активации многослойных углеродных нанотрубок при использовании их в качестве электродов для процессов получения электролитического водорода.

Разработаны методы создания композитных электродов на базе электродных материалов, включающих заданные концентрации многослойных углеродных нанотрубок.

Разработаны методы проведения измерений электрохимического импеденса в кислых хлоридных средах.

Проведены экспериментальные исследования реакции выделения водорода, его перенапряжения на композитных электродах, содержащих многослойные углеродные нанотрубки, и изучены кинетика и механизм этого процесса как функция потенциала электрода, концентрации углеродных нанотрубок, кислотности среды и природы растворителя (вода, этиленгликоль, смешанный растворитель «вода + этиленгликоль»). Разработаны методы выхода в область потенциалов тафелевского участка реакции выделения водорода; найдена область потенциалов и плотности катодных токов, в которой устойчиво протекает реакция получения электролитического водорода. Сформулированы условия повторного выхода в область тафелевского участка РВВ, если по тем или иным причинам процесс был прекращен.

Рост концентрации МУНТ в составе композита увеличивает скорость выделения водорода с порядком от 0,2 до 0,6, величина которого зависит от вязкости используемого растворителя, определяющего коэффициент диффузии сольватированных протонов.

Анализ литературных данных по абсорбции электролитического водорода углеродными нанотрубками показал широкий спектр мнений от полного отсутствия абсорбции водорода нанотрубками до достаточно высокой емкости его хранения в них. Согласно полученным нами результатам, микрографитовые электроды, модифицированные многостенными углеродными нанотрубками, не показали возможности поглощения электролитического водорода в заметных количествах. Однако МУНТ, нанесенные на стальную подложку, продемонстрировали заметную

емкость водородного хранения от 7 до 9% в зависимости от концентрации хлороводорода в растворе.

#### Список публикаций.

1. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Гладышева И.Е. Актуальные вопросы наноматериаловедения// Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2009. Т.15. № 4. С. 812-825.

2. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Гладышева И.Е. Роль кластерообразования в кинетике и механизме растворения интерметаллических соединений// Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2009. Т.15. № 4. С. 750-765.

3. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Гладышева И.Е. Кинетика катодного выделения водорода на микрографите, наполненном углеродными нанотрубками// Коррозия: материалы, защита. 2010. №1. С. 8-14.

4. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых водных и спиртовых растворах на композитных углеродных материалах// Научные технологии, 2011, Т. 12, № 2, С 72-77.

5. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Гладышева И.Е. Катодное выделение водорода и его поглощение углеродными нанотрубками, модифицирующими прессованные микрографитовые катоды// Вестник ТГУ, серия естественные и технические науки. 2011. Т. 16, Вып. 3, С. 801-805.