

нагрева). Расхождение теоретических и экспериментальных результатов составили 9%. Разработанная модель процесса отверждения связующего с учетом тепловых эффектов, позволила определить температуру и продолжительность нагрева на каждом этапе отверждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нелюб В.А. Оценка адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и эпоксидным связующим // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. 37. С.20-22.
2. Баурова Н.И., Зори В.А. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин / Учебное пособие. М.: МАДИ. – 264 с.
3. Буянов И.А., Малышева Г.В. Методика оценки качества прошивки при изготовлении аксиальных углеродных тканей // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №3. С.24-27.

УДК 621.3.035.221.45

### **ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ ПОДЛОЖЕК ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **EXPERIENCE IN THE DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF TECHNOLOGIES FOR MANUFACTURE OF FUEL CELL GAS DIFFUSION LAYERS BASED ON CARBON FIBER COMPOSITE MATERIALS**

А.А. Лысенко, В.А. Лысенко, М.В. Крисковец  
А.А. Lysenko, V.A. Lysenko, M.V. Kriskovets

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Saint-Petersburg state University of industrial technologies and design  
E-mail: thvikm@yandex.ru, valys@mail.ru, kriskovets.maksim@list.ru

Разработаны методы системного проектирования и информационного моделирования композитов из углеродных волокнистых материалов и технологии их изготовления. Созданы отечественные технологии производства газодиффузионных подложек топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами. Организовано опытно-промышленное производство газодиффузионных подложек.

**Ключевые слова:** водородная энергетика; системное проектирование; топливный элемент; газодиффузионная подложка; газодиффузионный слой; углеродное волокно; углерод-углеродный композит.

**System engineering and information modeling methods of carbon fiber composites and their manufacturing technologies are designed. Domestic technologies for fuel cells with polymer proton-exchange membranes gas diffusion layers production are developed. Gas diffusion layers industrial production is organized.**

**Keywords:** Hydrogen energy, system engineering, fuel cell, gas diffusion layer, carbon fiber, carbon-carbon composite.

В последние годы наблюдается возросший интерес к волокнистым углеродным электропроводящим пористым композитам (УЭПК), обусловленный интенсивной коммерциализацией в области водородной энергетике при создании бортовых, резервных и аварийных источников питания авиационной и космической техники, подводных лодок, мобильных зарядных устройств для армии и др., где предъявляются специальные требования к электрофизическим, техническим, экономическим и другим параметрам УЭПК, а также

расширением коммерческого применения электропроводящих наполнителей: углеродных нанотрубок, нановолокон, микронитей, графенов, – для создания таких композитов. Доля стоимости газодиффузионных подложек (ГДП) из волокнистых УЭПК в составе топливных элементов (ТЭ) с полимерными протонообменными мембранами (ППМ) может составлять 28 %, а на разработку таких ТЭ выделяется в рамках государственных программ США и стран ЕС сотни миллионов долларов в год. Российская Федерация не является исключением, и работы по водородной энергетике активно ведутся в рамках ряда государственных программ. УЭПК также находят широкое применение для изготовления электродов электрохимических устройств (электролизеры, источники тока, ионисторы), нагревательных элементов, покрытий для защиты от электромагнитного излучения, токопроводящих и антиэлектростатических покрытий, датчиков температуры, давления, оптического и инфракрасного излучения, датчиков химических веществ, биосенсоров и пр.

Вместе с тем, использование УЭПК в ТЭ с ППМ в оборонных и гражданских областях сдерживалось в Российской Федерации отсутствием отечественных разработок, доведенных до промышленного внедрения. Поэтому создание отечественных конкурентоспособных как по характеристикам, так и по экономической доступности ГДП, с использованием импортозамещающих технологий и материалов, является важной задачей и целью настоящей работы.

Для достижения поставленной цели решены следующие вопросы: • проведен критический анализ существующих технологий, способов получения и свойств УЭПК, в т.ч. для ГДП ТЭ [1, 2]; • разработаны модели технологий и материалов УЭПК с использованием методов системного проектирования [3, 4]; • выполнены: исследования влияния параметров получения на свойства углеродных волокнистых материалов-наполнителей из гидратцеллюлозы и альтернативных полимеров [5 – 7]; • проведена экспериментальная оценка эффективности использования полимерных связующих в процессах получения УЭПК [8]; • изучено влияние микро- и наночастиц на свойства полимерных компаундов для получения углеродных матриц УЭПК [9, 10]; • проведено экспериментальное обоснование и отработка технологических параметров получения УЭПК с использованием углеволокнистых материалов [11, 12].

Работы выполнены в рамках контракта по теме «Разработка технологий и оборудования для производства на гидратцеллюлозной основе углеродных нетканых и углерод-углеродных композиционных материалов многофункционального назначения», научно-технической программы Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 – 2016 годы», утвержденной постановлением Совета Министров Союзного государства от 12 декабря 2012 г. № 46, а также в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Развитие гражданской морской техники» на 2009 – 2016 годы».

На рисунке 1 [13] представлена схема конструкции ТЭ с ППМ.

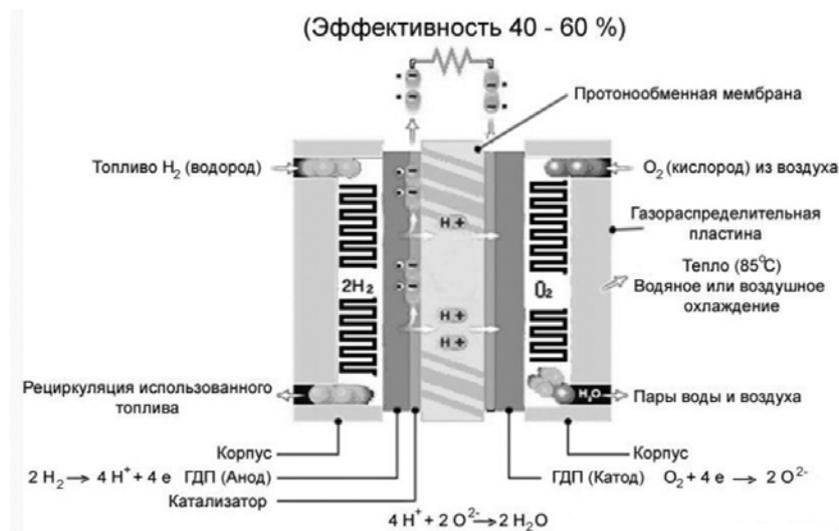


Рис. 1 Схема топливного элемента, в котором в качестве электролита используется полимерная протонообменная мембрана

Основные компоненты ТЭ – это полимерная протонообменная мембрана на основе фторполимеров (например, марки Nafion® фирмы Du Pont) или полибензимидазола [14], слой катализатора, газодиффузионные подложки (ГДП), газораспределительные пластины и оконечные пластины. ГДП являются одним из важнейших компонентов ТЭ [15] и выполняет следующие основные технические функции [13, 16]: доставка газов и жидких реагентов (топливо/окислитель: водород/кислород, метанол/кислород воздуха и пр.) к нужным электродам; распределение реагентов необходимым и контролируемым образом; подвод электронов к электродам, каталитическим слоям и отведение электронов от них; механическая поддержка и защита полимерных мембран и катализатора; помощь в отведении тепла; передача нагрузок газораспределительных пластин и уплотнителей сборки батареи ТЭ; участие в сопряжении внутренних частей батареи ТЭ в составе мембранно-электродного блока ТЭ и др.

Создание и выпуск УЭПК в промышленном масштабе представляет комплексную задачу, решение которой оптимально с применением методов системного проектирования и информационного моделирования [17]. При этом анализ, например, УЭПК как объекта системного проектирования (ОСП) и анализ процесса информационного моделирования целесообразно проводить с позиций теории систем [18].

В таблице 1 представлена упрощенная схема ГДП как материальной системы.

Таблица 1

**ГДП как материальная система**

| Компоненты          | Элементы системы ГДП   |
|---------------------|--|
| Материалы ГДП       | 1. Базовые ГДП<br>Наполнитель: углеродные волокна, графит, терморасширенный графит, сажа, металл, сочетание материалов<br>Матрица: углеродные материалы, фторполимеры (лаки, суспензии)<br>2. ГДП-системы: базовые ГДП + гидрофобные покрытия + микропористые слои + каталитические слои |
| Структурные единицы | Волокна. Отрезки волокон. Микроволокна. Нановолокна. Наночастицы. Атомы материала  |

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Связи между структурными единицами | Переплетение, трение (ткань, нетканый материал).<br>Композиционные материалы: углерод-углеродные композиты, углерод-полимерные композиты<br>На атомном уровне (пены, У-углерод и пр.)  |
| Структура базовой ГДП              | Ткань. Бумага. Бумага из субмикронных волокон и нановолокон. Нетканый материал. Пены. Структуры, полученные по золь-гель технологии. Сетки из ТРГ. Сочетания структурных единиц. Сочетания структур (нити + нанонити, бумага + нанобумага) |

Воздействуя на компоненты системы (структуру ГДП, материалы, структурные единицы, связи между структурными единицами) можно управлять свойствами ГДП. Анализ вариантов сочетания элементов системы ГДП, их экспериментальная проработка позволили найти оптимальные конструктивные и технологические решения, разработать ГДП в виде волокнистого непрерывнонаполненного УУКМ, полученного из графитированных гидратцеллюлозных волокон, с заданной структурой, в виде иглопробивного нетканого материала, обладающего одновременно высокой пористостью и электропроводностью. Более подробно об основах системного проектирования смотрите [19].

При промышленном производстве ГДП особое значение приобретают такие параметры ОСП как базовая функциональность, потенциал функциональности, время и другие ресурсы, затраченные на создание ОСП, себестоимость и рыночная стоимость ОСП как потребительского продукта.

На основании приведенных теоретических и некоторых предварительных экспериментальных исследований была разработана принципиальная технологическая цепочка получения графитированного УУКМ электротехнического назначения, в том числе для ГДП ТЭ с ППМ, представлена на рисунке 2.



Сокращения:

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| ГЦВ - гидратцеллюлозное волокно | УВНМ - углеродный волокнистый нетканый материал   |
| НМ - нетканый материал          | УУКМ - углерод-углеродный композиционный материал |
| Кат - раствор катализатора      | ВТО - высокотемпературная обработка               |

Рис. 2 Принципиальная технологическая цепочка изготовления УУКМ ГДП

Характеристики разработанных новых видов гидратцеллюлозных и углеродных материалов для ГДП и самих пористых токопроводящих композитов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики разработанных новых видов УУКМ электротехнического назначения

| Наименование созданных новых видов материалов, продукции и их показатели | Значение    |
|--|-------------|
| <b>1. Нетканый материал из гидратцеллюлозных волокон</b>                 |             |
| Ширина, мм   | 1080 – 1120 |

Продолжение таблицы 2

|   |             |
|---|-------------|
| Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>                               | 250 – 450   |
| Толщина, мм   | 2 – 4       |
| <b>2. Углеродный нетканый материал из гидратцеллюлозных волокон</b>     |             |
| Ширина, мм  | 1000        |
| Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>                               | 80 – 300    |
| Толщина, мм   | 0,5 – 1,5   |
| Удельная объемная плотность, г/дм <sup>3</sup>                          | 85 – 260    |
| <b>3. Препрег (углепластик) для УУКМ электротехнического назначения</b> |             |
| Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>                               | 160 – 260   |
| Толщина, мм   | 0,29 – 0,33 |
| Удельная объемная плотность, г/дм <sup>3</sup>                          | 550 – 780   |
| <b>4. УУКМ для токопроводящих материалов</b>                            |             |
| Толщина, мм   | 0,25 – 0,40 |
| Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>                               | 100 – 200   |
| Удельное сопротивление, Ом·см   | 0,02 – 0,03 |
| Содержание углерода, %  | > 99        |
| Пористость, %   | 60 – 75     |
| Радиус пор, мкм   | 10 – 12     |
| Удельная объемная плотность, г/дм <sup>3</sup>                          | 400 – 500   |

Таким образом, в результате проведенных НИОКР экспериментально установлены и математически описаны зависимости удельного объемного сопротивления от толщины сжатия таких углеродных волокнистых материалов [20]; обоснована и экспериментально доказана возможность прогнозирования свойств углерод-углеродных электропроводящих пористых композиционных материалов на этапе изготовления углепластиков, без проведения дорогостоящих, длительных операций карбонизации и графитации [21, 22].

Ниже приведены характеристики ГДП зарубежных аналогов в сравнении с разработанными нами ГДП, смотри табл. 3.

Таблица 3

| Производитель, марка ГДП          | Конструкция                     | Толщина, мкм | Пористость, % | $\rho_v, \parallel / \perp =$ , мОм·см | Стоимость, USD                                    |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------|---------------|--|---|
| Toray, TGP-H-60                   | УУКМ на основе бумаги           | 191 ± 6      | 77 ± 2        | 7,3/5,1 = 1,43                         | 560 – 1400 за м <sup>2</sup><br>3200 – 9950 за кг |
| Hollingsworth & Vose, GDL 75-8-UC | УУКМ на основе бумаги           | 177 ± 5      | 76 ± 2        | 14,2/14,2 = 1                          |   |
| Ballard, P 50T                    | УУКМ на основе бумаги           | 163 ± 5      | 77 ± 2        | 34,5/17,1 = 2,02                       |   |
| Ballard, AvCarb 1071 HCB          | УУКМ на основе углеродной ткани | 244 ± 9      | 79 ± 2        | 12,6/10,5 = 1,20                       |   |

|  |   |           |         |         |                                      |
|--|---|-----------|---------|---------|--------------------------------------|
| УУКМ<br>СПбГУПТД и<br>ОАО<br>«Светлогорск<br>Химволокно»   | УУКМ на основе<br>углеродного<br>нетканого<br>материала | 250 – 400 | 60 – 75 | 20 – 30 | Менее<br>зарубеж-<br>ных<br>аналогов |
| Примечание: $\rho_v$ – удельное объемное электрическое сопротивление, $\parallel$ – поперек направления выработки, $=$ – вдоль направления выработки |   |           |         |         |                                      |

Теоретически обосновано и показано при наработках в условиях производственного предприятия ОАО «СветлогорскХимволокно», что наиболее эффективными углеволокнистыми наполнителями для УЭПК являются нетканые материалы; разработаны технологии и параметры получения из гидратцеллюлозных волокон углеродных нетканых материалов с комплексом свойств, требуемых для УЭПК ГДП.

В рамках контракта выполнена разработка технологических процессов и отдельных видов оборудования для опытно-промышленного производства углеродных нетканых и углерод-углеродных композиционных материалов для изготовления газодиффузионных подложек топливных элементов на основе гидратцеллюлозных волокон. Решены следующие задачи: разработаны технологии, технологические регламенты и технические условия производства углерод-углеродных композитов электротехнического назначения; проведена модернизация оборудования и предложены технические решения нового оборудования для производства УУКМ электротехнического назначения.

На основе разработанных технологий изготовления прекурсоров и УЭПК освоен промышленный выпуск ГДП ТЭ с ППМ на ОАО «СветлогорскХимволокно».

Мировой уровень технической новизны выполненных разработок подтвержден 4 патентами, 1 свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 свидетельством о государственной регистрации базы данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лысенко В.А. Газодиффузионные подложки топливных элементов: промышленный выпуск / В.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2008. – №3. – С. 42 – 48.
2. Лысенко В.А. Промышленный выпуск газопроницаемых токопроводящих подложек / В.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2009. – №1. – С. 53 – 59.
3. Лысенко В.А. Электропроводящие волокнистые пористые композиты как объекты системного проектирования / В.А. Лысенко, А.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12. – №2. – С. 10 – 13.
4. Лысенко В.А. Углеродные электропроводящие композиты: системное проектирование и информационное моделирование / В.А. Лысенко // Химические волокна. – 2012. – №1. – С. 31 – 40.
5. Лысенко В.А. Особенности выбора материала матрицы пористых электропроводящих углеволокнистых композитов / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, А.А. Михалчан, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина // Композитные материалы: Специальный выпуск. Материалы Междунар. науч. конф. «Полимерные композиты: методы получения, свойства, применение». Днепропетровск. – 2010. – Т. 4. – № 2. – С. 9 – 11.
6. Жданок С.А. Получение полиакрилонитрильных волокон, наполненных углеродными нанотрубками / С.А. Жданок, Д.А. Житенева, С.С. Янченко, А.А. Лысенко, В.А. Лысенко // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12. – №2. – С. 25 – 30.
7. Гладунова О.И. Полиоксадиазольные волокна, модифицированные нанодобавками / О.И. Гладунова, В.А. Лысенко, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко, В.Н. Докучаев // Российский химический журнал. – 2011. – Т. 55. – №3. – С. 35 – 38.

8. Лысенко В.А. Углерод-фторполимерные композиты: увеличение электропроводности / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, А.А. Михалчан // Химические волокна. – 2012. – №1. – С. 41 – 44.
9. Михалчан А.А. Получение углерод-углеродных композиционных материалов с использованием в качестве связующих токопроводящих компаундов / А.А. Михалчан, В.А. Лысенко, О.В. Мельник, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. – №2. – С. 56 – 60.
10. Лысенко В.А. Изучение процессов карбонизации композитов, наполненных наночастицами углерода / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2015. – №2. – С. 44 – 48.
11. Лысенко А.А. Сравнительная оценка технологий и характеристик пористых токопроводящих композитов, используемых в водородных топливных элементах / А.А. Лысенко, В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, О.В. Лысенко, О.В. Асташкина // Химические волокна. – 2010. – №1. – С. 44 – 48.
12. Тарасенко А.А. Разработка (дизайн) сверхтонких углеродных тканей для газодиффузионных подложек / А.А. Тарасенко, О.В. Мельник, В.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Е.П. Галунова, А.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. – №4. – С. 37 – 41.
13. Kumar R. Fuel Cell Handbook (Sixth Edition) / R. Kumar, M. Farooque, B. Ernst [et al]. – EG&G Technical Services, Inc., 2002. – 451 p.
14. Javaid Naidi S.M. Polymer Membranes for Fuel Cells / S.M. Javaid Naidi, T. Matsuura. – Springer Science + Business media, 2009. – 431 p.
15. U.S. Department of Energy. Hydrogen Program. 2007 Annual Progress Report. V Fuel Cell. – Washington: US Department of Energy. – P. 278 – 279, 680 – 684, 1281.
16. Spiegel C. PEM fuel cell modeling and simulation using matlab / C. Spiegel. – Academic Press in an imprint of Elsevier, 2008. – 443 p.
17. Ульрих К. Промышленный дизайн: создание и производство продукта / К. Ульрих, С. Эппингер; пер. с англ. М. Лебедева; под общ. ред. А. Матвеева. – М.: Вершина, 2007. – 448 с.
18. Волкова В.Н. Теория систем / В.Н. Волкова, А.А. Денисов. – М.: Высшая школа, 2006. – 511 с.
19. Лысенко В.А. Научные основы создания электропроводящих пористых композитов. Теория и практика / В.А. Лысенко. – Palmarium Academic Publishing. – 2015. – 368 с. – ISBN 978-3-659-60150-7.
20. Буринский С.В. Электропроводящие бумаги из углеродных волокон / С.В. Буринский, В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – №5. – С. 26 – 30.
21. Лысенко В.А. Анизотропия электропроводности углеродных волокнистых материалов / В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова, А.А. Лысенко // Химические волокна. – 2009. – №6. – С. 21 – 23.
22. Лысенко В.А. Электропроводящие волокнистые пористые композиты как объекты системного проектирования / В.А. Лысенко, А.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12. – №2. – С. 10 – 13.