

На правах рукописи

Терукова Екатерина Евгеньевна

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

**05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники**

**АВТОРЕФЕРАТ
на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Санкт-Петербург - 2011

Работа выполнена на кафедре Микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Мошников Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Бобыль Александр Васильевич

кандидат технических наук, доцент Агафонов Дмитрий Валентинович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка);

Защита состоится «15» декабря 2011 г. в 14 часов 00 минут на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, дом 5, корпус 5, ауд. 5183.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «14» ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и
кандидатских диссертаций

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Топливный элемент – это электрохимическое устройство, которое напрямую и непрерывно превращает энергию поступающего извне топлива в электрическую энергию. В последние годы особое внимание стали привлекать твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), что связано с простотой их использования, высокой плотностью мощности, надежностью, возможностью работать при низких температурах (от 0 до 80 °С) и компактностью систем на их основе. Последнее качество особенно привлекательно для широко развивающейся в последние десятилетия портативной электроники.

Основными проблемами при разработке эффективных ТПТЭ являются выявление недорогостоящей и при этом эффективной технологии изготовления каталитических слоев (КС), а также выбор оптимальных составов КС мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТПТЭ. Экспериментальный подбор является дорогостоящим в связи с использованием катализатора на основе платины и протонпроводящей мембраны (ППМ). В этой связи возникает необходимость найти взаимосвязь между микроструктурными особенностями компонентов системы и работой системы в целом.

Использование новейших наноструктурных материалов в качестве носителей электрокатализатора является на сегодняшний день перспективным направлением в области топливной энергетики. Наиболее активно идут исследования углеродных наноматериалов (УНМ) в качестве носителей катализаторов или в качестве сокатализаторов при добавлении их в каталитические слои.

Состав КС слоя задает параметры эффективности работы топливного элемента. Другой важной характеристикой является структура КС, которая зависит от состава каталитических чернил, а также от способа формирования слоя.

В настоящее время актуальна задача исследования микро- и наноструктурных особенностей и свойств КС. В литературе существует большое количество информации по этому вопросу, но в связи с новизной исследований и несформировавшихся на данном этапе стандартов исследований и методик измерений, достаточно сложно судить о результатах в этой области. Этот факт вызывает необходимость глубокого и всестороннего изучения свойств материалов и электрокаталитических систем на их основе.

Цель работы состояла в установлении взаимосвязи между микро- и наноструктурой и свойствами материалов и электрокаталитических систем на их основе и эффективностью работы ТПТЭ. Для достижения поставленной цели был сформулирован ряд задач: исследование потенциальных носителей

электрокатализатора; исследование различных электрокаталитических систем; оптимизация состава и структуры КС МЭБ. Одной из параллельных задач стало исследование влияния дизайна и материала электродов на эффективность, стабильность и долговечность работы топливной.

Методы исследования

Исследования электрохимических свойств полученных электрокаталитических систем в составе МЭБ проводились методом снятия поляризационных кривых. Сравнивались удельные характеристики предварительно кондиционированных образцов – плотность токов и плотность мощности. Измерения проводились при подаче водорода на анод и кислорода или воздуха на катод. При более детальном исследовании причин возникновения потерь при работе топливного элемента использовался метод импедансной спектроскопии. Структура и морфология УНМ, катализаторов и электрокаталитических систем исследованы комплексом методов физического анализа - атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа.

Научная новизна

Предложены и модифицированы методы формирования МЭБ путем непосредственного нанесения КС на ППМ.

Разработаны и исследованы оптимальные составы КС для ТПТЭ.

Впервые разработан и применен композитный КС с применением коммерческого катализатора и функционализированных многостенных углеродных нанотрубок, который при использовании в МЭБ приводит к повышению эффективности электрокатализа и работы ТПТЭ в целом.

Проведены исследования в составе КС катализаторов на углеродных носителях с высокоразвитой поверхностью. Показано, что использование разработанного метода синтеза катализатора имеет перспективы для применения в области водородной энергетики.

Применение двухуровневого щелевого кремния в качестве газораспределительного и токосъемного элемента ТПТЭ способствует увеличению удельных характеристик, а также стабилизации параметров при рабочих нагрузках за счет эффективного отвода продукта реакции на катоде – воды.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанные методики, основанные на непосредственном нанесении каталитических слоев на протонпроводящую мембрану, обеспечивают снижение омических потерь по сравнению с известным методом термокомпрессии, что в

целом приводит к увеличению удельной мощности твердополимерного топливного элемента.

2. Оптимизация состава нанокompозитного каталитического слоя путем дополнительного введения к коммерческим катализаторам углеродных нанотрубок приводит к изменению кинетики протекания реакции и в конечном итоге позволяет увеличить мощность мембранно-электродных блоков более чем в 2 раза.

3. Предложенный способ изготовления катализаторов применим к широкому классу наноуглеродных носителей и обеспечивает контроль затрат платины при возможности достижения каталитической активности на сильно развитой поверхности. Новизна технического решения защищена патентом РФ.

4. Повышение уровня иерархии целевого кремния в сочетании с эффективным токоъемом при использовании угольной бумаги обеспечивает повышение мощностных характеристик свободно-дышащего твердополимерного топливного элемента.

Практическая значимость работы

Разработаны и оптимизированы установки для формирования МЭБ путем непосредственного нанесения каталитических чернил на ППМ. Применение тонкопленочных технологий нанесения КС позволило снизить загрузки платины, сохраняя характеристики электрохимического преобразования.

Разработан цикл лабораторных работ по курсу "Альтернативная энергетика".

Разработан комплекс методик для анализа электрокаталитических систем, позволяющий выявить взаимосвязь микроструктурных, композитных и электрохимических свойств. На базе экспериментальных данных были оптимизированы по структуре и составу каталитические слои мембранно-электродных блоков топливных элементов.

Использование УНМ в качестве носителей катализаторов и в качестве сокатализаторов позволило улучшить эффективность МЭБ и стабильность работы ТПТЭ на их основе. Получены и апробированы в составе источника тока МЭБ с удельной мощностью 425 мВт/см^2 и стабильностью работы при рабочих напряжениях.

Исследована возможность применения кремниевых технологий при разработке газораспределительных токоъемных элементов свободно-дышащих ТПТЭ. Получены топливные ячейки, превосходящие по удельным мощностям мировые аналоги.

Реализация и внедрение результатов работы

Данные измерений и анализ результатов исследований, методики получения каталитических систем, полученные в ходе работ образцы мембранно-электродных блоков и топливных элементов использованы в следующих НИР и НИОКР, выполненных в течение 2008-2011 г.г.: ГК № П2279, ГК № 02.740.11.0051, ГК № П 1605, НИИ-3306.2010.2, гранты для студентов и аспирантов ВУЗов и академических институтов Правительства Санкт-Петербурга в 2010 и 2011, при выполнении тематических планов НИР, проводимых СПбГЭТУ «ЛЭТИ» по заданию министерства образования и науки РФ в 2008, 2009, 2010, 2011 гг., при выполнении заданий по грантам для поддержки НИР студентов и аспирантов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в 2009, 2010, 2011 гг.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2008), международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2008, 2010), международных форумах по нанотехнологиям (Москва, 2008, 2009, 2010), международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Ялта, 2009), Международном симпозиуме по водородной энергетике (Москва, 2009), научных молодежных школах по твердотельной электронике «Нанотехнологии, наноматериалы, нанодиагностика» (Ленинградская область, 2008, 2009), Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (Рязань, 2009), российских конференциях «Физические проблемы водородной энергетике» (Санкт-Петербург, 2009, 2010 (8 докладов)), международной конференции «Опто- и наноэлектроника и возобновляемые источники энергии» (Болгария, 2010), конференции «Физика СПб» (Санкт-Петербург, 2010), конференции профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ (Санкт-Петербург, 2010 (2 доклада)), научной молодежной школе «Физика и технология микро- и наносистем» (Ленинградская область, 2010), всероссийской конференции «Новые наносистемы и нанотехнологии» (интернет-конференция, 2010), конференции «Технические науки в России и за рубежом» (Москва, 2011). 25 докладов доложены и получили одобрение на 18 конференциях.

Публикации

Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 31 работе, из них 6 публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК, 3 статьи в других журналах, 22 работ в материалах международных, всероссийских научно-технических конференций. По результатам работ получен патент РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнена часть работы связанная с отработкой и оптимизацией методов формирования, получением КС мембранно-электродных блоков и исследованием их свойств с помощью метода поляризационных кривых. Обработка и интерпретация экспериментальных данных проведена совместно с сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Автором проводилась оптимизация состава КС мембранно-электродных блоков. Подготовка публикаций проведена автором совместно с соавторами. По части работы относительно применения низкотемпературной керамики автор принимал участие в изготовлении части образцов, их исследовании и в анализе полученных результатов во время прохождения научно-исследовательской стажировки в Институте Керамических технологий и систем Фраунхофера (Дрезден, Германия).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Она изложена на 142 страницах машинописного текста, включает 55 рисунков, 11 таблиц и содержит список литературы из 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные положения, выносимые на защиту.

Технология формирования каталитических систем мембранно-электродных блоков ВВТЭ

Материалы компонентов, структура и методы формирования мембранно-электродных блоков играют важную роль в повышении эффективности. Основные составляющие мембранно-электродного блока - это каталитический слой и протонпроводящая мембрана. В ходе работ были применены два метода формирования мембранно-электродных блоков путем непосредственного

нанесения каталитических чернил на протонпроводящие мембраны: метод нанесения под давлением воздуха и метод диспергирования под действием электрического поля.

Основной задачей было получить тонкий каталитический слой, обеспечивающий хорошую протонную и электронную проводимость, с минимальной загрузкой платины. Мембраны с нанесенными анодным и катодным каталитическими слоями испытывались в стандартных ячейках для испытания топливных элементов (фирмы Heliocentris). Водород и воздух подавались на электроды через входные отверстия ячейки. Измерения проводились после приведения МЭБ в стационарное состояние. Характеристики сняты при скорости развертки 20 мВ/с с помощью электронной нагрузки ElinsPL 150 (ООО “Элинс”) при комнатной температуре, при подаче сухого водорода и воздуха из атмосферы.

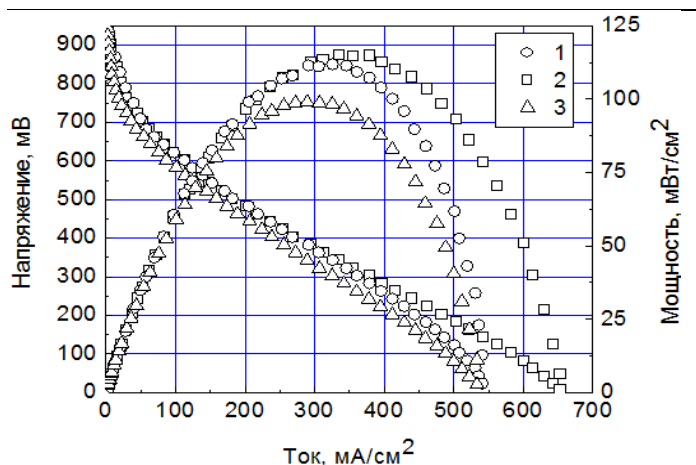
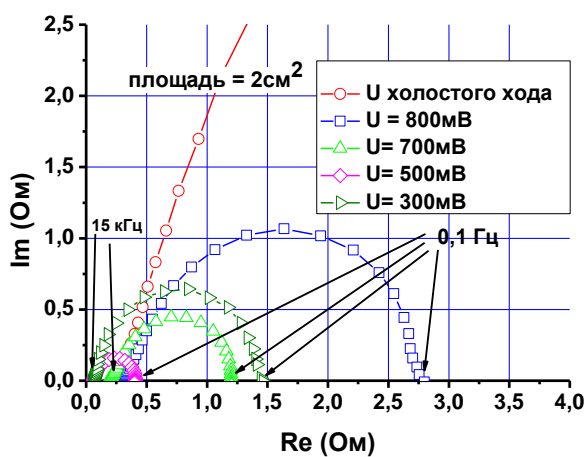


Рисунок 1. Поляризационная и мощностная характеристики ТЭ с каталитическим слоем, формируемым методом распыления под давлением (1), методом электродиспергирования (2) и методом термокомпрессии (3)

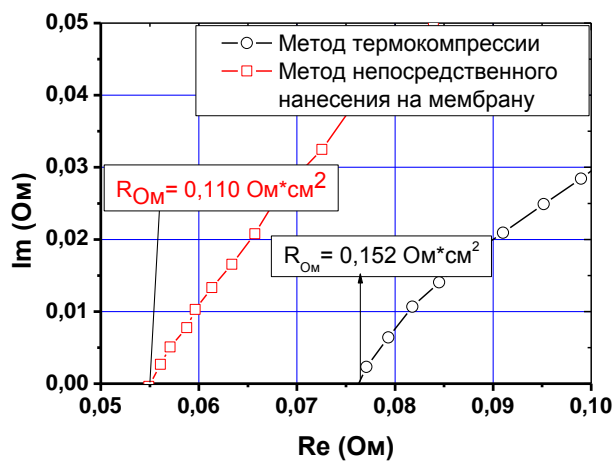
Поляризационные кривые имеют схожий характер и отличаются в основном на участке высоких токов (рисунок 1). Максимальные удельные мощности практически не отличаются и составляют порядка 110 мВт/см², что сопоставимо с удельной мощностью коммерчески доступных МЭБ, изготовленных фирмой BASFFuelCellIncorporation (120 мВт/см²). В области контактных сопротивлений поляризационные кривые практически совпадают, а в области диффузионных ограничений

сопротивление образца, полученного методом электродиспергирования ниже, а токи соответственно выше, что свидетельствует о лучшей газопроницаемости слоя этого образца. Оба метода показали высокую эффективность в области рабочих напряжений (500-800 мВ).

При более детальном исследовании образцов полученных методами непосредственного нанесения каталитических чернил на протонпроводящую мембрану и метода заключающегося в нанесении каталитических чернил на газодиффузионный слой (угольную бумагу) и последующей термокомпрессии было выявлено, что контактные сопротивления предложенных в работе методов в 1,5 раза меньше (рисунок 2).



(a)



(б)

Рисунок 2. а) годографы импеданса МЭБ при различных значениях выходного напряжения ячейки.; б) область графиков годографов импеданса для МЭБ, полученных различными методами (700 мВ). Т – 22 °С; анод – Н₂ влажности 85%; катод – О₂ влажности 85%. Площадь МЭБ – 1 см²

Такие результаты показала импедансная спектроскопия, которая позволяет определить составные части омического сопротивления за счет измерения отклика системы при воздействии на нее переменным током заданной частоты.

С помощью полученных годографов по величине высокочастотной отсечки по оси абсцисс определяется омическое сопротивление (сопротивление мембраны, сопротивление каталитических слоев и сопротивление подводящих электродов). По величине низкочастотной отсечки по оси абсцисс определяется «фарадеевское» сопротивление ячейки. В области величин выходного напряжения 700 мВ, то есть вблизи рабочей точки топливного элемента, омическое сопротивление ниже для методов непосредственного нанесения каталитических чернил на протонпроводящую мембрану на ППМ (рисунок 2, б). Результаты измерения параметров работы полученных МЭБ показали, что использованные методы формирования каталитических слоев дают схожие результаты, однако по простоте использования и воспроизводимости наиболее применимым представляется метод распыления под давлением, к тому же согласно экспериментальному анализу потери при использовании метода нанесения под давлением меньше, чем при использовании метода электродиспергирования.

На рисунке 3 представлены РЭМ-изображения среза МЭБ, полученного с помощью метода распыления под давлением каталитических чернил на протонпроводящую мембрану. На рисунке 3, а видны два активных электрода (КС) и мембрана. При снятии РЭМ-изображения каталитического слоя можно различить частицы катализатора, входящего в его состав (рисунок 3, б).



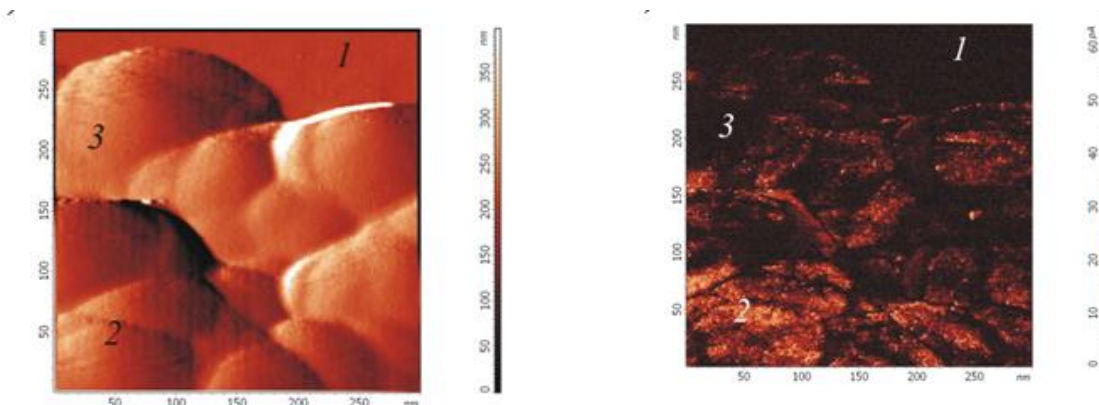
(а)

(б)

Рисунок 3. а) РЭМ-изображения среза мембранно-электродного блока; б) РЭМ изображения структуры каталитического слоя образца

Слой имеет пористую структуру с большим количеством транспортных пор, что обеспечивает хорошую газопроницаемость слоя. В данном случае проявляется роль УНТ как структурообразующего компонента. Самих УНТ с помощью РЭМ увидеть не удалось, что связано с недостаточным разрешением для рассмотрения объектов менее 10 нм (внешний диаметр применяемых УНТ составлял 6-10 нм).

На рисунке 4 приведена совокупность данных форвакуумного АСМ исследования каталитического слоя, осажденного на кремний. Цифрами обозначены: поверхность кремния – 1; углеродные гранулы, частично покрытые полимером -2 и хорошо -3 полностью покрытые полимером.



(а)

(б)

Рисунок 4. а) АСМ топография рельефа; б) токовое изображение.

Изучая в форвакуумных условиях карту проводимости на поверхности углеродной гранулы, можно, выявить неравномерности в распределении полимерного покрытия на грануле.

Измерения велись в области границы капли материала каталитического слоя на гладкой поверхности кремния, см. топографию рельефа на рисунке 4 (а), на которой выявлены углеродные гранулы диаметром менее 100 нм. На рисунке 4 (б) приведена карта проводимости гранул: светлому контрасту соответствуют хорошо проводящие, а темному непроводящие места. Продемонстрирована возможность выявлять с нанометровым разрешением детали распределения полимерной компоненты на углеродных гранулах КС.

В работе проводились эксперименты по оптимизации КС путем варьирования следующих характеристик: весовой доли платины в используемом каталитическом порошке, весовой доли иономера в КС, весовой доли платины в анодном и катодном КС. Как отмечалось ранее, структура КС оказывает сильное влияние на характеристики МЭБ. Важным является создание оптимальной структуры пор в слое, обеспечивающей доступность поверхности катализатора для реагентов, что было достигнуто путем добавления в КС углеродных нанотрубок. В работе исследовались два вида многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) фирмы «Eljin» и фирмы «Плазмас».

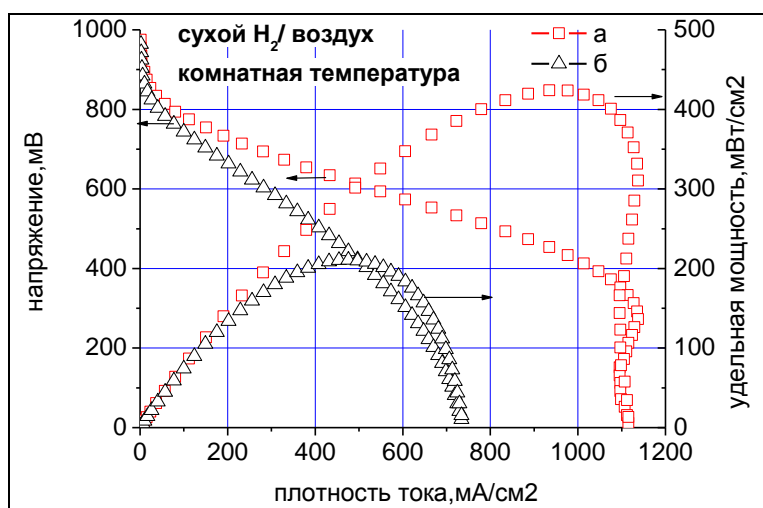


Рисунок 5. Характеристики МЭБ с каталитическими слоями, изготовленными с добавлением в состав чернил МСУНТ Плазмас (а, Санкт-Петербург) и МСУНТ Eljin (б, Корея)

На рисунке 5 показаны характеристики МЭБ с каталитическими слоями, изготовленными с добавлением к коммерческому катализатору (E-Tek с содержанием Pt 20%) МСУНТ «Плазмас» и МСУНТ «Eljin». Загрузка платины в обоих образцах около 0,3 мг/см².

Из рисунков следует, что при использовании разработанной композитной электрокаталитической системы Pt/C+МСУНТ Плазмас удается

достичь лучших характеристик работы МЭБ. Добавление такого типа УНТ в состав КС позволяет существенно увеличить мощность МЭБ. В таблице 1 приведены данные по результатам измерений.

Таблица 1. Сводные характеристики работы МЭБ.

Образец	T, °C	U _{xx} , мВ	P _{max} , мВт/см ²
Е-ТЕК + МСУНТ Eljin	24	980	210
	80	894	443
Е-ТЕК + ПлазмасHNO ₃	24	960	425(стабильная работа)
	80	934	581

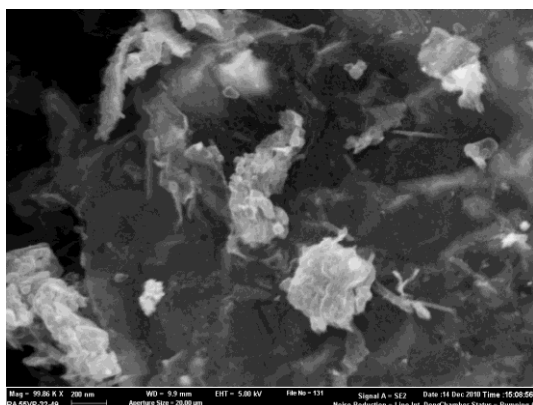
Особенности технологии катализаторов твердополимерных топливных элементов

Явление ускорения электрохимических реакций при помощи катализаторов, входящих в состав электродов, получило название электрокатализа. В ТПТЭ чаще всего используется платиновые катализаторы. УНМ с нанесенной платиной являются многообещающими материалами для топливной энергетики. Обладая высокой площадью поверхности УНМ выступают промоутерами и участвуют в сокатализе.

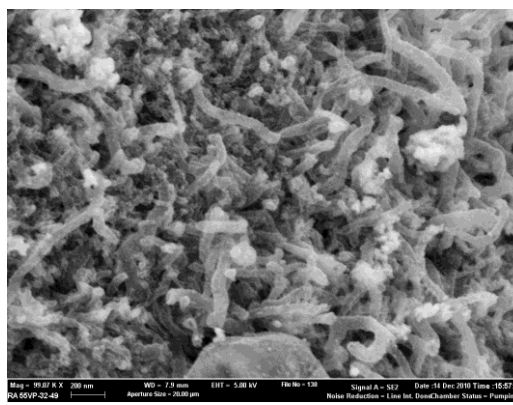
Объектами исследований стали УНМ различных производителей: МСУНТ «Плазмас» и углеродное нановолокно «Таунит-М» (таблица 2).

Таблица 2. Параметры МСУНТ «Плазмас» и УНВ «Таунит-М»

Характеристика	МСУНТ "Плазмас"	УНВ Таунит-М
Средняя длина	от 150 до 350 нм	2 и более мкм
Средний внешний диаметр	от 6 до 10 нм	15÷40 нм
Средний внутренний диаметр	от 1.8 до 2.9 нм	5÷8 нм
Удельная поверхность	20-30 м ² /г	180 и более м ² /г



(а)



(б)

Рис. 6. РЭМ микрофотографии платинированных углеродных наноматериалов: а) платинированные МСУНТ «Плазмас»; (б) платинированное УНВ «Таунит-М».

Структурные особенности катализаторов представлены на рисунке 6.

Работы по функционализации и платинированию углеродных наноматериалов проводились в Институте Высокомолекулярных Соединений РАН.

В ходе платинирования МСУНТ Плазмас была нарушена структура носителя (рисунок 6, а), произошла агломерация УНТ и платины, отсутствует равномерность распределения катализатора. В случае применения УНВ Таунит-М в качестве носителя катализатора были достигнуты лучшие результаты: структура волокон в ходе нанесения платины не нарушилась и осажденная платина дисперсна и равномерно распределена (рисунок 6, б). Для исследования кинетики восстановления молекулярного кислорода был использован метод вращающегося дискового электрода, по результатам исследований были рассчитаны плотности кинетических токов (таблица 3).

Таблица 3. Сравнение плотностей кинетических токов по методу ВДЭ

Образец	Плотность кинетического тока, mA/cm^2	Удельная плотность кинетического тока, mA/cm^2 (Pt)
Pt/C	4.33	0.20
Pt/УНВ	5.32	0.21

Как следует из таблицы, катализатор Pt/УНВ имеет сравнимую удельную плотность кинетического тока, как и катализатор Pt/C (коммерческий катализатор E-Текс 20% содержанием платины).

С помощью разработанного метода получения мембранно-электродных блоков были изготовлены МЭБ с каталитическими слоями на основе коммерческого катализатора E-Тек и полученного в ходе работ катализатора Pt/УНВ Таунит-М. Загрузка платины составила около $0,7 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

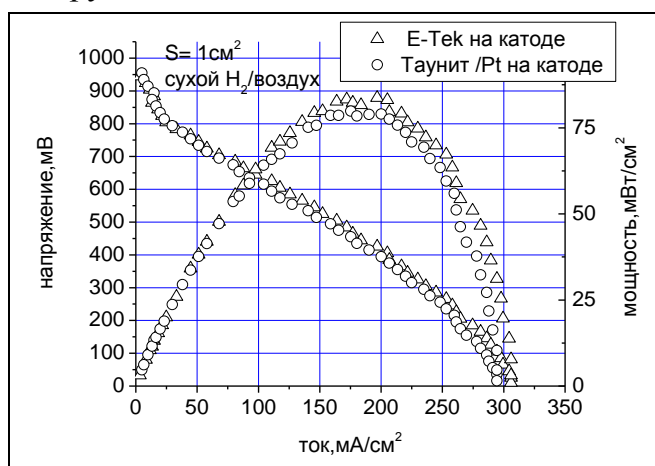


Рисунок 7. Поляризационные кривые образца с каталитическими слоями на основе E-Тек и Pt/Таунит

В случае применения синтезированного катализатора на стороне катода, он работает с той же эффективностью, что и коммерческий катализатор при сравнимых загрузках платины (рисунок 7).

Таким образом, показана возможность использования полученных по лабораторной технологии, разработанной в Институте Высокомолекулярных Соединений, нанокатализаторов в водород-воздушных топливных элементах.

Оптимизация топливных ячеек

В состав топливной ячейки входят такие элементы, как мембранно-электродный блок, включающий в себя мембрану, каталитические слои и газодиффузионные слои, токосъемы и газовые каналы, чаще всего объединенные в пластины. При разработке планарных топливных батарей со свободнодышащим катодом важно учитывать структуру и конфигурацию газоподводящих-токосъемных пластин. Эти элементы конструкции должны обеспечивать жесткость конструкции, эффективный газоподвод и эффективный отвод продуктов реакций, а также хорошую электропроводность для снижения омических потерь.

Современные потребности по миниатюризации электрохимических устройств для преобразования энергии выдвигают на первый план интерес к кремниевым технологиям. Одна из задач, которую помогает решить микромеханическая обработка кремния, это обеспечение эффективного газораспределения. В работе предложена конструкция двухуровневого щелевого электрода. Электрод содержит два слоя: один с широкими каналами, другой с узкими щелями. Первый служит для подачи газов в воздушно-водородном топливном элементе, второй может выполнять различные функции: 1) носителя катализатора и 2) газодиффузионного слоя. Схематическое изображение двухуровневого щелевого электрода представлено на рис. 8.

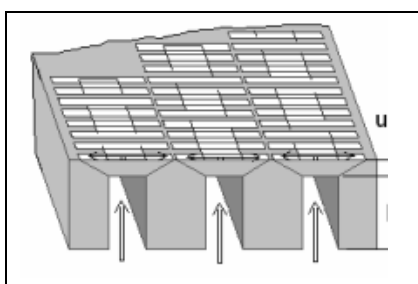


Рис. 8. Схематическое изображение двухуровневого щелевого электрода

В первом случае каталитический слой наносился на верхнюю поверхность двухуровневого кремниевого электрода методом пульверизации. Для проведения сравнительных испытаний таких электродов аналогичный каталитический слой наносился на гидрофобную углеродную бумагу Тогау. Изготовленные таким образом электроды испытывались в качестве анодов или катодов в воздушно-водородных ТПТЭ.

В качестве контр-электрода использовалась полусборка, состоящая из активного углерод-платинового катализатора, нанесенного на одну сторону протонпроводящей мембраны. Изменялись вольтамперные характеристики ТПЭ.

Таблица 4. Характеристики каталитических слоев на разных носителях

Характеристика	Нааноде		Накатоде	
	Кремний	Бумага	Кремний	Бумага
Площадь электрода, см ²	2.56	5.76	2.56	5.76
Содержание Pt в активном слое, мг/см ²	0.17	0.2	0.17	0.2
Удельная мощность, мВт/см ²	108.6	48.4	42.6	44.5
Каталитическая активность, мВт/мг Pt	639	242	250	222

Из приведенных данных следует, что при использовании двухуровневого кремниевого электрода в качестве анода, по сравнению с аналогичным электродом на основе углеродной бумаги, наблюдается выигрыш по максимальной удельной мощности ТЭ в 2.2 раза и по каталитической активности (КА) в 2.6 раза. В то же время, при использовании двухуровневого электрода в качестве катода максимальная удельная мощность и КА платины практически не изменились по сравнению с углеродной бумагой. Это связано со сложностью катодных диффузионных процессов. Таким образом, проведенные эксперименты указывают на перспективность использования двухуровневого щелевого кремния в микротопливных элементах как в качестве носителя катализатора с увеличенной эффективной площадью, так и для улучшения параметров газодиффузионного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработанные и модифицированные технологии формирования МЭБ ТПТЭ позволили получить КС с высокой пористостью и равномерностью и снизить контактные сопротивления на интерфейсах КС-ППМ.

2. Усовершенствование КС за счет применения в их составе УНТ привело к повышению мощностных характеристик более чем в два раза и позволило добиться стабильности работы при рабочих напряжениях

3. Разработка технологии модификации поверхности и последующего платинирования УНМ позволили получить электрокатализаторы с высокой дисперсностью платины и сравнимыми с коммерческими катализаторами удельными плотностями кинетического тока.

4. Достигнуто повышение эффективности и стабильности ТПТЭ с помощью разработки дизайна транспорта газа в газораспределительных слоях на основе двухуровневого щелевого кремния.

5. Двухуровневый щелевой кремний в качестве газораспределительного электрода обеспечивает улучшение в 2.2 раза мощностных характеристик ТПТЭ со свободнодышащим катодом по сравнению с углеродной бумагой. Применение многоуровневого щелевого кремния в сочетании с углеродной бумагой позволяет гармонизировать режим работы МЭБ.

Выражаю огромную благодарность за совместную работу, помощь в проведении экспериментов и в анализе полученных результатов сотрудникам ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН Нечитайлову А.А., Глебовой Н.В., Томасову А.А., Анкудинову А.В., Гущиной Е.В., Горохову М.В. и Астровой Е.В.

Отдельную благодарность выражаю своему научному руководителю Вячеслав Алексеевичу Мошникову за помощь в постановке задач, анализе результатов, за поддержку в работе над диссертацией.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Атомно-силовая микроскопия компонентов топливных элементов / Анкудинов А.В., Гущина Е.В., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Горохов М.В., Терукова Е.Е., Коньков О.И., Титков А.Н. // *Альтернативная энергетика и экология*, №10, 2008.
2. Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия поливных протонпроводящих мембран микротопливных элементов / Анкудинов А.В., Глебова Н.В., Гущина Е.В., Нечитайлов А.А., Е., Боброва Л.П., Терукова Е.Е., Тимофеев С.В. // *Альтернативная энергетика и экология*, №10, 2008.
3. Оптимизация мембранно-электродных блоков на основе полимерно-электролитных мембран для топливных элементов / Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А. // *Письма в Журнал технической физики*, № 35, вып. 20, 2009.
4. Воздушно-водородные топливные элементы с двухуровневым щелевым электродом на основе кремния / Астрова Е.В., Томасов А.А., Горячев Д.Н., Зеленина Н.К., Терукова Е.Е. // *Письма в Журнал технической физики*, № 36, вып. 10, 2010.
5. Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок / Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Томасов А.А., Зеленина Н.К. // *Письма в Журнал Технической Физики*, №, 36, вып. 23, 2010.
6. Углеродные наноструктурированные материала для активных слоев электрохимических преобразователей энергии / Глебова Н. В., Нечитайлов А. А., Терукова Е. Е., Теруков Е. И., Кукушкина Ю.А., Филиппов А. К. *Альтернативная энергетика и экология*, № 9, 2011.

Другие публикации, статьи материалы конференций:

7. Разработка лабораторных работ по курсу альтернативная энергетика / Е.Е. Терукова, Кошкина Д.В., Кукин А.В., Вербицкий В.Н. // *Материалы Второго Международного форума по нанотехнологиям*, 2009.
8. Investigation of novel carbon nanomaterials for PEM FC catalyst layer optimization (Исследование новейших наноматериалов для оптимизации каталитических слоев мембранно-электродных блоков твердополимерных топливных элементов) / E.Terukova, V.A. Moshnikov // *Proceedings of International scientific and applied conference "Opto-nanoelectronics and renewable energy sources"*, 2010.
9. Высокоэффективные методы прямого нанесения каталитических слоев на протонпроводящую мембрану для формирования мембранно-электродных

блоков твердополимерных топливных элементов / Тербукова Е.Е., Мошников В.А., Кошкина Д.В. // Сборник статей по материалам конференции «Технические науки в России и за рубежом» (г. Москва, май 2011 г.), с. 54-57.

Патент:

10. Патент на полезную модель № 89424 (U1) РФ. Катализатор для водород-воздушных топливных систем / Шаманин В. В., Николаев Ю. А., Тербуков Е. И., Надеждина Л. Б., Меленевская Е. Ю., Тербукова Е. Е. (Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН). - Заявка № 2009128106/22 от 20.07.2009. Дата публикации 10.12.2009.

11. Авторство и соавторство глав монографии: Основы водородной энергетики / Под ред. проф. В.А. Мошникова и проф. Е.И. Тербукова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. 288 с.