

Свердловинний амортизатор / *Островський І.Р., Лісниченко В.А., Сірик В.Ф. та ін.*; опубл. 2006, Бюл. № 11. **12.** Пат. № 7442 України. Хвилевий відбивач / *Малярчук Б.М., Огородніков П.І. та ін.*; опубл. 2005, Бюл. № 6. **13.** Пат. № 7279 України. Антивібраційна компоновка низу бурильної колони / *Малярчук Б.М., Огородніков П.І. та ін.*; опубл. 2005, Бюл. № 6. **14.** Пат. № 15483 України. Амортизатор бурильної колони / *Рибчич І.Й., Малярчук Б.М., Огородніков П.І. та ін.*; опубл. 2006, Бюл. № 7. **15.** *Блинов Г.А.* Справочник по алмазному буренню геологорозведочных скважин / [Г.А. Блинов, В.И. Васильев, О.С. Головин и др.]. – Л.: Недра, 1975 – 296 с.

Поступила в редколлегию 17.07.10

УДК 621.355

В.Ю. БАКЛАН, канд. хім. наук, пров. наук. співроб.,
ОНУ ім. І.І. Мечникова, м. Одеса

НАНОГРАФІТ ЯК КАТАЛІЗАТОР КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДУ ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТУ

В статті дається історичний опис розвитку низькотемпературних воднево-кисневих паливних елементів на Україні, а потім досліджується новий матеріал – нанографіт як каталізатор електровідновлення кисню. Створені газодифузійні електроди з активною масою та гідрозатворним шаром на основі нанографіту з доданням тефлону Ф-4Д. Активність таких електродів нижча чим вугілля, але набагато вища чим графіт.

The historical essay on development of low temperature hydrogen-oxygen fuel cells in Ukraine is given. A new carbon material - nanographite as the catalyst of oxygen electroreduction have investigated. Belay-ered gasdiffusion electrodes with active mass and hydrolocking layers on the basis of nanographite with addition of teflon F-4D suspension are made. Activity of such electrodes is less, than coal, but much higher then graphite.

Вступ. В Україні паливними елементами (електрохімічними генераторами струму неперервної дії, в якому енергія хімічної реакції безпосередньо перетворюється в електричну) займаються в проблемній науково-дослідній лабораторії паливних елементів (ПНДЛ ПЕ) Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, створеної в 1962 р. відповідно Постанови Ради Міністрів УРСР № 67 від 20 січня 1962 р. Засновник – видатний, всесвітньо відомий в області фізичної та квантової хімії вчений, доктор технічних наук, професор, батько українських паливних елементів Давтян Оганес Карапетович.



Рис. 1. Проф. Давтян О.К. зі своєю ученицею Баклан В.Ю. на II Фрумкінському симпозиумі в м. Москві, 1981 год

За порівняно короткий час під керівництвом проф. Давтяна О.К., а у подальшому, з 1969 р., і проф. В.О. Преснова і завідуючого лабораторією доцента Макордея Ф.В. в ПНДЛ ПЕ було виконано ряд принципово важливих досліджень каталізаторів елект-рохімічних процесів, що не вміщують дефі-цитних матеріалів, створені різні типи елек-тродів, розроблені конструкції паливних елементів, батарей паливних елементів (рис. 2) та електрохімічних генераторів [1 – 2].

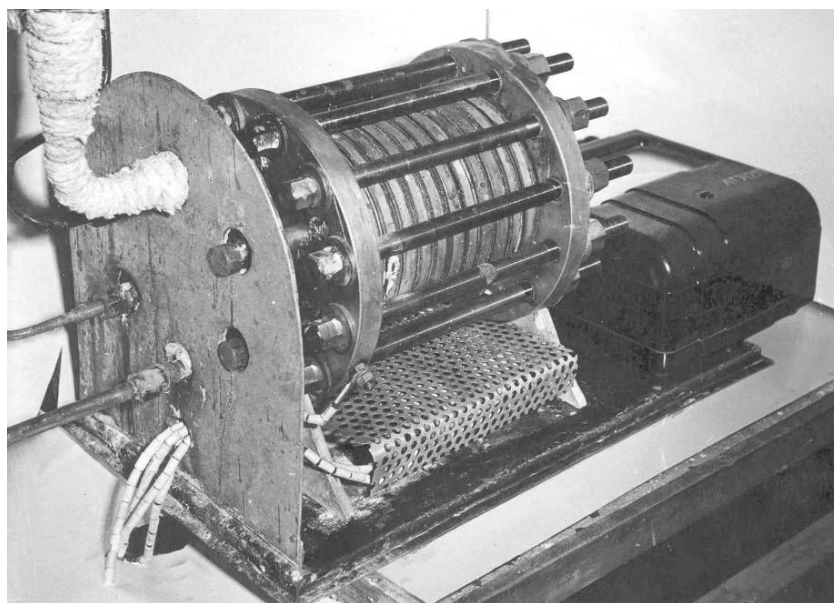


Рис. 2. Однокіловатна воднево-киснева батарея паливних елементів

Постановка задачі. Як відомо, самими активними каталізаторами реакції електровідновлення кисню є платина та срібло. Однак, широке використання таких матеріалів обмежене в зв'язку з високою їх вартістю та дефіцитністю. На зміну їм розроблені та досліджені декілька типів каталізаторів електровідновлення кисню для повітряних (кисневих) електродів хімічних джерел струму, а саме – активоване вугілля в чистому вигляді та промотоване оксидами перехідних металів, промотована ацетиленова сажа, складні оксиди перехідних металів типу шпінелей (NiCo_2O_4) та перовскитів [3 – 5].

Виклад основного матеріалу. Газодифузійні електроди на основі вищезазначених каталізаторів виготовлялись декількома методами.

Для роботи з перепадом тиску використовувалися металокерамічні пористі гідрозатворюючі шари, а для роботи повітряних (кисневих) електродів використовували затворюючий шар на основі ацетиленової сажі, гідрофобізованої фторопластом Ф-4Д.

Таким чином, границя трьох фаз (зона реакції) створюється перепадом тиску між електролітом та газовою стороною електроду або градієнтом змочування шарів.

Електрохімічна активність досліджувалася в 30 % розчині КОН при кімнатній температур – трьох повітряних електродів з активною масою на основі ацетиленової сажі, активованої 10 % MnO_2 , з активною масою на основі шпінелі $NiCo_2O_4$ та з активною масою на основі активованого вугілля.

Електроди різняться величиною початкового потенціалу, який змінюється від 0,2 В (для сажі + MnO_2) до 0,05 В (для вугілля). Але при одній величині поляризації, наприклад 0,2 В, щільність струму практично співпадають.

Нанотехнології, що розвиваються в останні часи, дозволили одержати новий вуглецевий матеріал – нанографіт, який по своїм властивостям відрізняється від відомих вуглецевих матеріалів.

Їх питома поверхня складає $4,10^3$ м²/г, а електропровідність близька до електропровідності графіту.

Нанографіт одержують термічним розпиленням графітового електроду в плазмі дугового розряду, палаючого в атмосфері He.

Продукти розпилення містять поряд з частками графіту також деяку кількість фулеренів, що осаджуються на холодних стінках розрядної камери, а також на поверхні катоду більш холодного в порівнянні з анодом.

При розгляді цього осаду знайшли протяжні циліндричні трубки довжиною понад мікрон і діаметром у декілька нанометрів, поверхня яких утворена графітовими шарами [6, 7].

Новий матеріал використовувався для виготовлення гідрозапираючого шару в двошарових газодифузійних електродах і активного шару таких само електродів. Електроди досліджувалися як катоди в реакції електровідновлення кисню.

Гідрофобізація матеріалу, що необхідна для створення границі трьох фаз, проводилася введенням тефлонової суспензії Ф-4Д в кількостях 15 – 50 мас. % для активного шару і 50 – 75 мас. % для гідрозапираючого шару.

Для порівняння були виготовлені і досліджені електроди із сажевим гід-

рофобізованим гідрозапірним шаром і активною масою на основі активованого вугілля, нікель-кобальтової шпінелі і графіту.

Виготовлення електродів проводили одночасним пресуванням двох шарів (активного та затворного) на нікелеву сітку, розташовану між ними. Спінання електродів проводили при 300 °С на повітрі.

Електрохімічна активність повітряних електродів визначалася зняттям вольт-амперних характеристик в напівелементах при кімнатній температурі в 30 % КОН за допомогою окисно-ртутного електроду порівняння. Дані наведені в таблиці.

Таблиця

Електрохімічна активність газодифузійних електродів

Активна маса	Запираючий шар 30 % Ф-4Д	Щільність струму мА/см ² при 0.2 В	Час до промокання під навантаженням, доба
Вугілля	Сажа	80-90	>60
Ni-Co шпінель	Сажа	90-100	20
Графіт	Сажа	5-10	30
Вугілля	Нанографіт	75-80	40
Ni-Co шпінель	Нанографіт	75-80	10
Нанографіт 50% Ф-4Д	Нанографіт	60	90
Нанографіт 30% Ф-4Д	Нанографіт	30	15

Досліджувалися повітряні електроди на основі нанографіту та графіту: електрод з активною масою на основі нанографіту та 15 % тефлону, на основі нанографіту та 50 % тефлону та на основі графіту та 15 % тефлону.

Початкові потенціали електродів з використанням нанографіту та графіту менше 0,05 В і не залежить від змочування [8].

Електроди на основі нанографіту не відрізняються високою активністю в порівнянні з активованим вугіллям і Ni-Co шпінеллю [5].

Однак в порівнянні з графітом активність збільшується на порядок.

Так, на електродах з графіту отримана щільність струму складає 5 – 10 мА/см², на електродах з нанографіту – 60 мА/см².

Недоліком дослідженого матеріалу є його часткова гідрофільність, яка зв'язана з капілярними властивостями.

Треба відмітити, що дослідження вуглецевого нанографіту представляють значний фундаментальний та прикладний інтерес.

Фундаментальний інтерес до цього об'єкту обумовлений, в першу чергу, його незвичайною структурою та широким діапазоном змін фізико-хімічних властивостей в залежності від хіральності.

Висновки:

До проблеми дослідження фундаментальних властивостей вуглецевого нанографіту щільно примикає проблема прикладного використання.

Рішення цієї проблеми, в свою чергу, залежить від створення способів дешевого одержання вуглецевого нанографіту у великій кількості.

Ця проблема поки виключає можливість великомасштабного використання цього матеріалу.

Проте такі властивості нанографіту, як поверх мініатюрні розміри, хороша електропровідність, високі емісійні характеристики, висока хімічна стабільність при існуючій пористості і здібність приєднувати до себе різноманітні хімічні радикали, дозволяє сподіватися на ефективне застосування нанографіту в таких областях, як вимірювальна техніка, електроніка і наноелектроніка, хімічна технологія тощо.

У випадку успішного рішення цих задач ми станемо свідками ще одного прикладу ефективного впливу фундаментальних досліджень на науково-технічний прогрес.

Список літератури: 1. *Baklan V.* The State of Fuel Cells and Its Development in Ukraine / *V. Baklan, M. Uminsky, I. Kolesnikova* // NATO ARV "Fuel Cell Technologies", Yune 06-10 2004. – Kyiv, 2004. – P. 89. 2. *Baklan V.Yu.* The state of Fuel Cells and its development in Ukraine / *V.Yu. Baklan, M.V. Uminsky, I.P. Kolesnikova* // In Fuel Cells Technologies State and Perspectives. NATO Science. Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. – Springer, Dodrecht, 2005. – Vol. 22. – P. 181 – 186. 3. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов / *М.Р. Тарасович.* – М.: Наука, 1984. – 253 с. 4. *Фиалков А.С.* Углеродные материалы / *А.С. Фиалков.* – М.: Энергия, 1979. – 320 с. 5. *Уминский М.В.* Влияние условий синтеза на электрофизические свойства ацетиленовой сажи, активированной диоксидом марганца / *М.В. Уминский, Ф.В. Макордей, В.Ф. Хитрич* // Укр. хим. Журнал. – 2001. – Т. 67, № 10. – С. 94 – 97. 6. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972. 7. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 431 – 438. 8. *Баклан В.Ю.* Вуглецеві нанотрубки як каталізатори електровідновлення кисню / *В.Ю. Баклан, І.П. Колеснікова, М.В. Умінський М.В.* // Тез. доп. XVII Укр. конф. з неорг. Хімії за міжнародною участю. – Львів, 2008. – С. 265.

Поступила в редколлегию 20.08 2010