

# Новые материалы для электрохимических источников и накопителей энергии



*Добровольский Ю.А.*



Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка



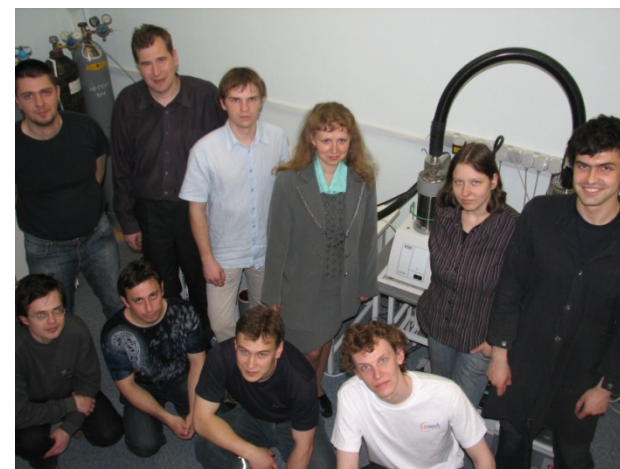
# Институт проблем химической физики РАН

## Комплекс лабораторий ионики твердого тела



### Лаборатория сегодня:

Зав. лаб.	–	проф. Добровольский Ю.А.
Докторов наук, проф.	–	6
Кандидатов наук	–	24
Инженеров	–	5
Аспирантов	–	6
Студентов	–	8



# Топливные элементы, ионисторы, аккумуляторы – преобразователи энергии химической реакции в электрическую

## Принципы работы

### Суперконденсатор

заряд накапливается на границе раздела двух сред в виде статического заряда

Кратковременная выдача большой мощности (от сек до 10-20 мин.)

### Топливный элемент

ток возникает в результате электрохимической реакции топлива и окислителя на электродах

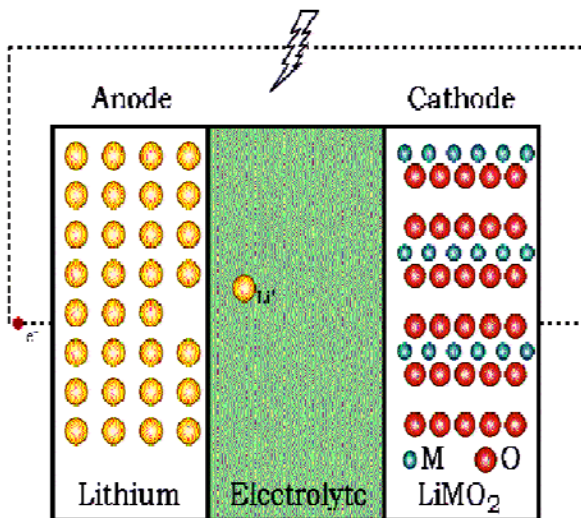
Длительная генерация большой мощности

### Литий-ионная батарея

при работе батареи  $\text{Li}^+$  интеркалируется в углеродный анод

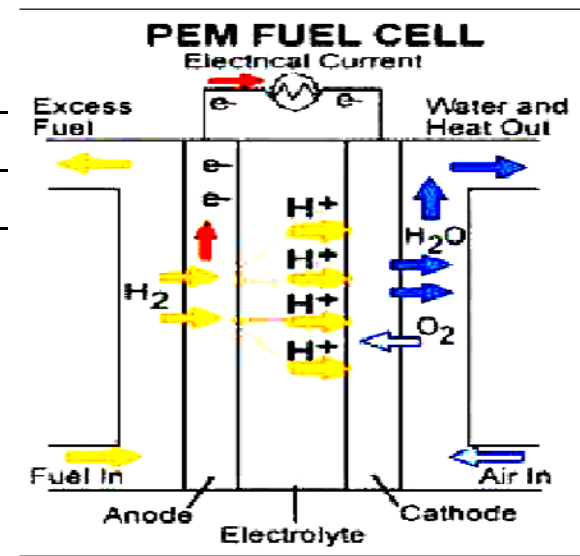
Среднее время генерации  
Средняя мощность

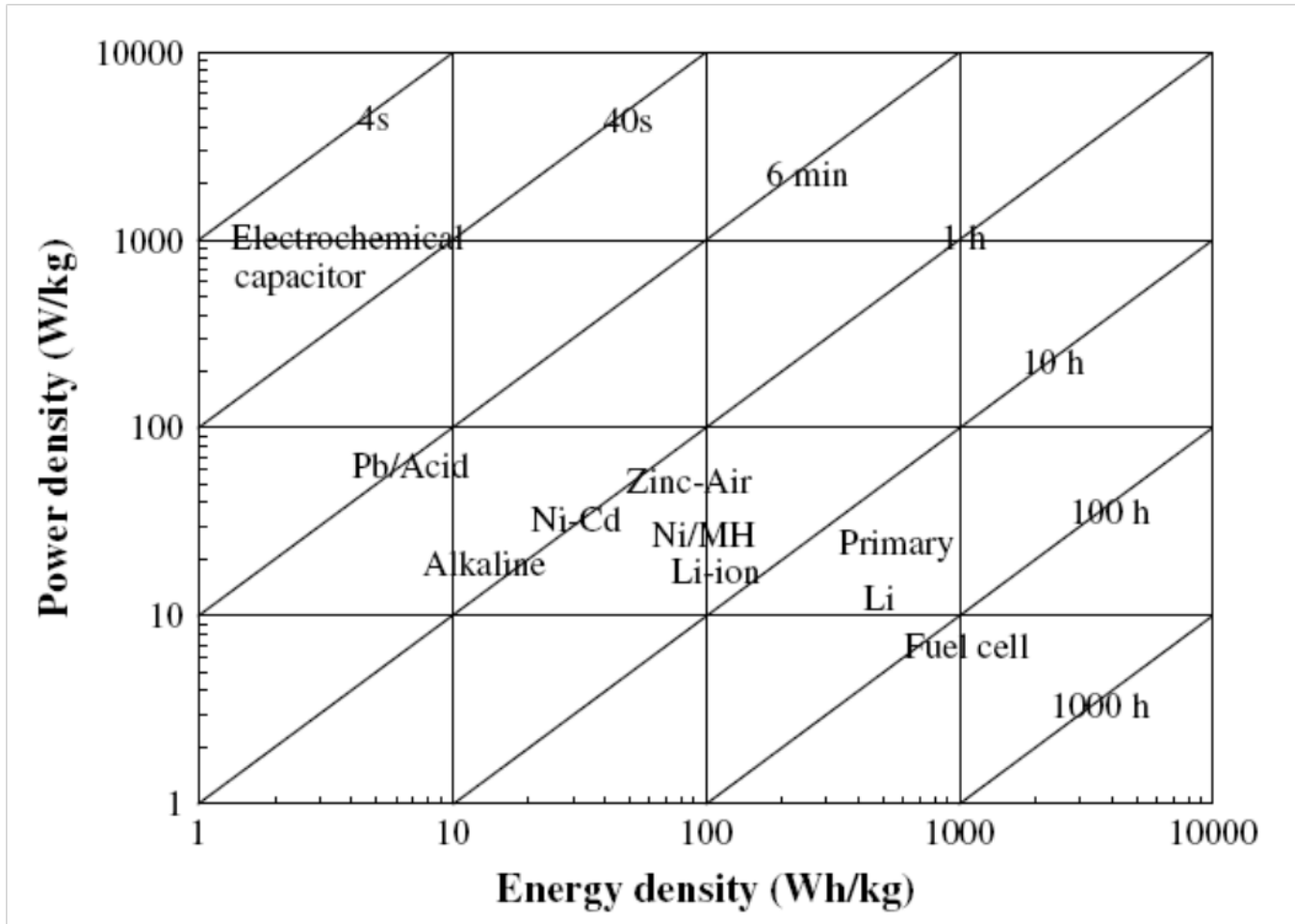
## Оценки использования на транспорте:



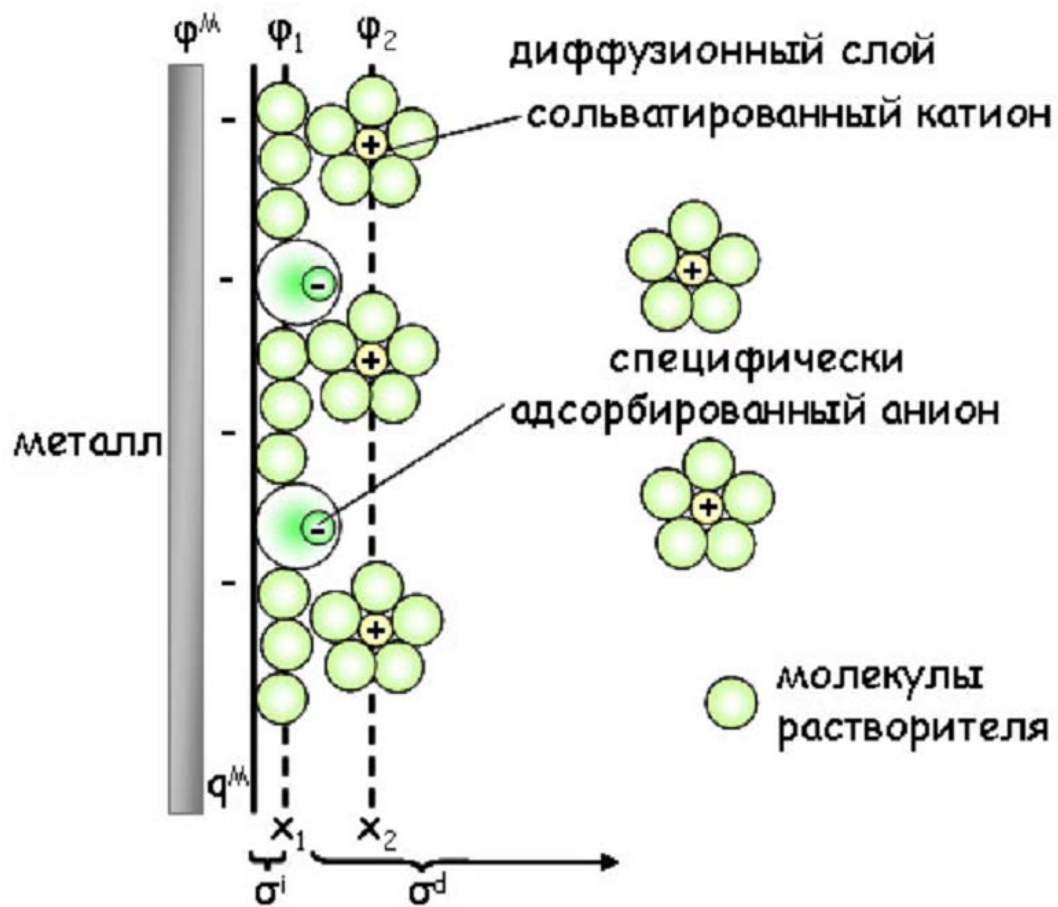
	С/к	Li-акк	ТЭ
Авто	<10 мин	до 2-3 час	2.5 час
Авиа	<1 мин	до 1(2)* час	1(2)* час

\* - для БЛА





# Ионистор (суперконденсатор)



# Двойнослойные конденсаторы

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi d}$$

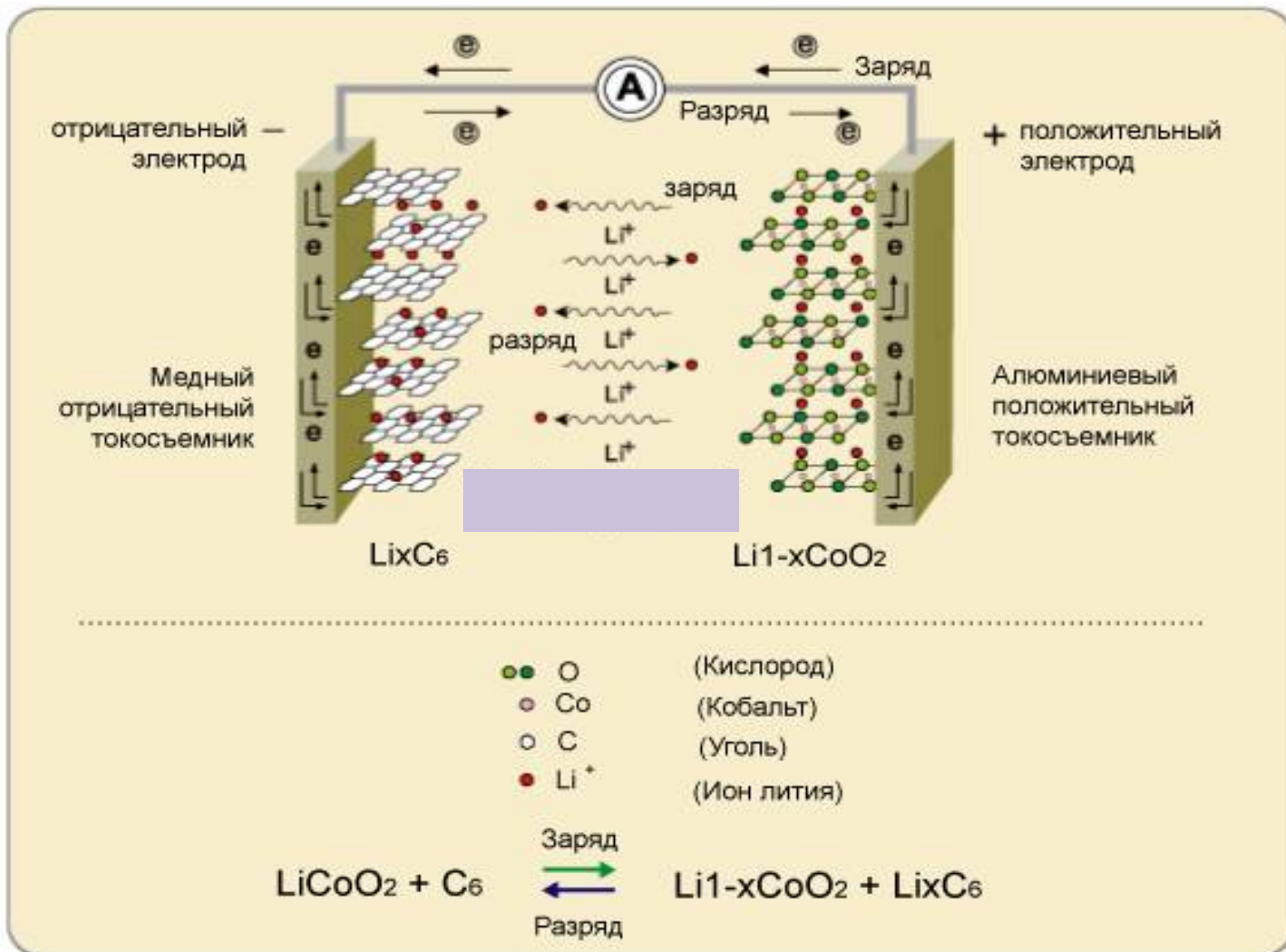
$C$  – удельная емкость ДЭС ~  
(1 - 2) x 10<sup>-5</sup> Ф/см<sup>2</sup>,

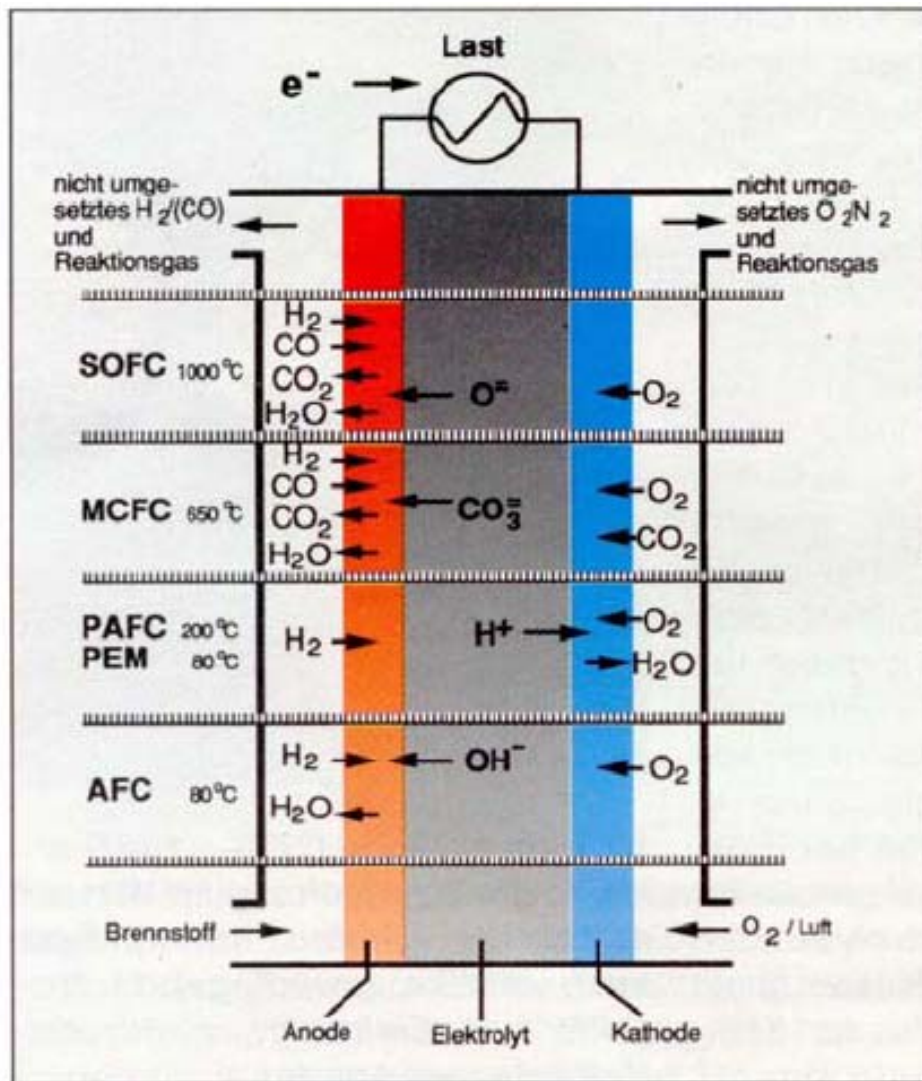
$d$  – расстояние между обкладками ДЭС  
(~ Ангстремы),

$\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,

$$C_g = C \times S \sim (0,5-2)10^{-5} \text{ Ф/см}^2) \times \\ (1-3)10^7 \text{ см}^2 / \Gamma \sim 50-600 \text{ Ф/Г}$$

# Принцип действия литий-ионного аккумулятора





**PEM** - Топливный элемент с протон-обменной мембраной (Proton Exchange Membrane Fuel Cell);

**AFC** - Щелочной топливный элемент (Alkaline Fuel Cells);

**DMFC** - Топливный элемент прямого действия на метаноле (Direct Methanol Fuel Cell);

**PAFC** - Топливный элемент на основе фосфорной кислоте (Phosphoric Acid Fuel Cell);

**MCFC** - Топливный элемент на основе карбонатного расплава (Molten Carbonate Fuel Cell);

**SOFC** – Твердооксидный топливный элемент (Solid Oxide Fuel Cell).



# Топливные элементы: классификация

## Топливные элементы с протонообменной мембраной (ТПТЭ)

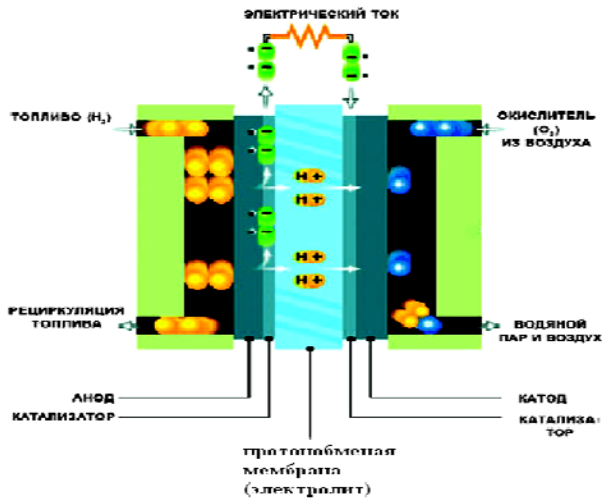
Электролит:  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Nafion, PBI

$t = -60 \text{ } +80^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{C}$ )

топливо:  $\text{H}_2$  ( $\text{CO} < 1\text{ppm}$ ), спирты

+

-



## Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)

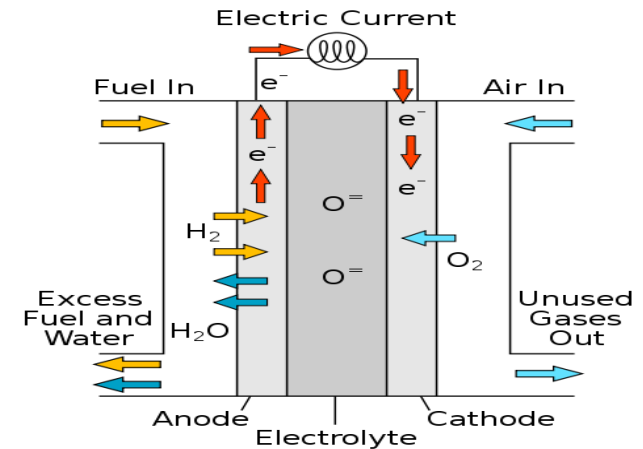
Электролит:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , ...

$t = 600\text{-}1200^\circ\text{C}$

топливо – любое

-

+



ТЭ	электролит
щелочные	$\text{KOH}$
фосфорнокислые	$\text{H}_3\text{PO}_4$
карбонат-расплавные	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$

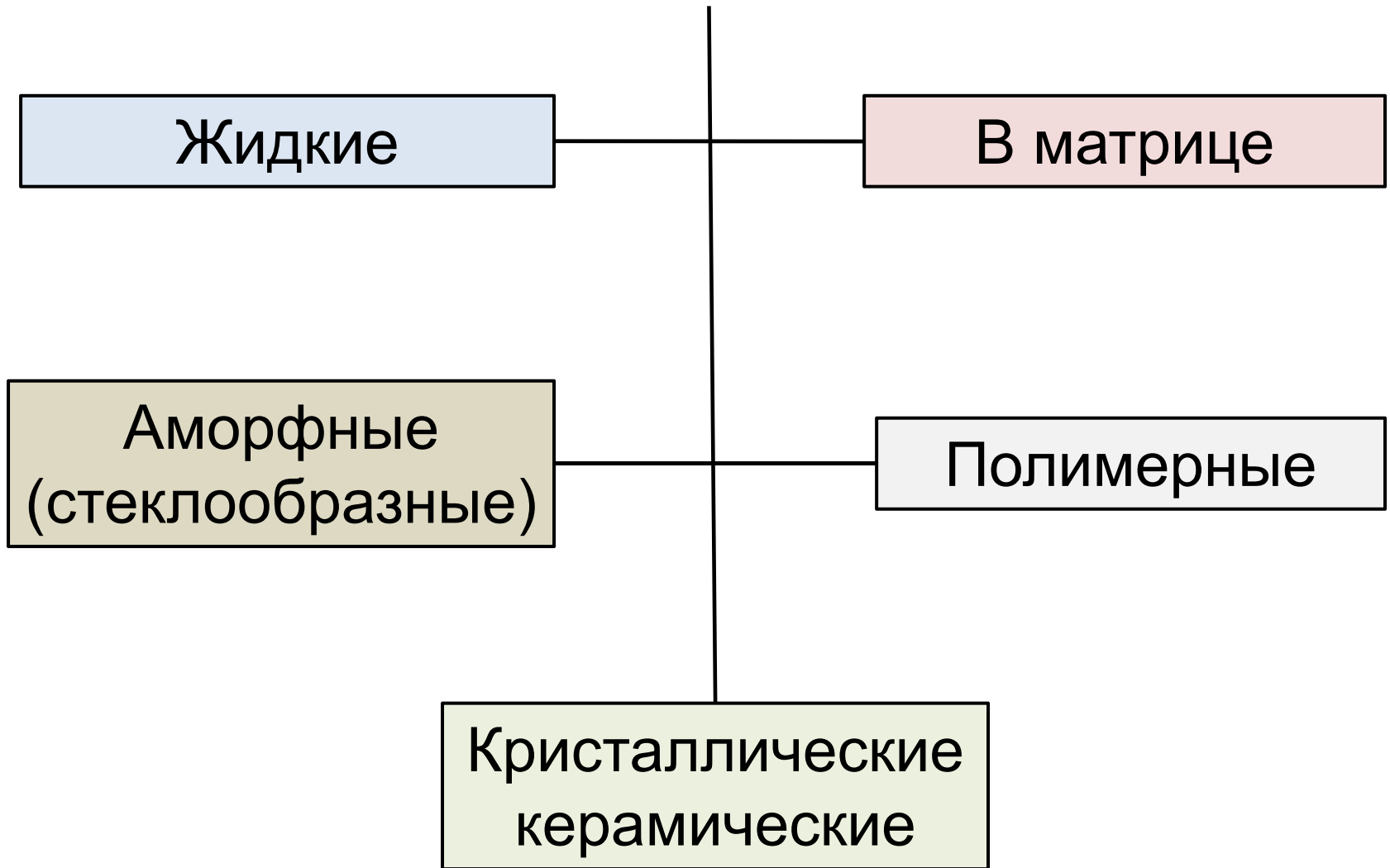
# Функции электролитов в устройствах

- √ Перенос протона
- √ Разделение электродных областей
- √ Конструкционный материал

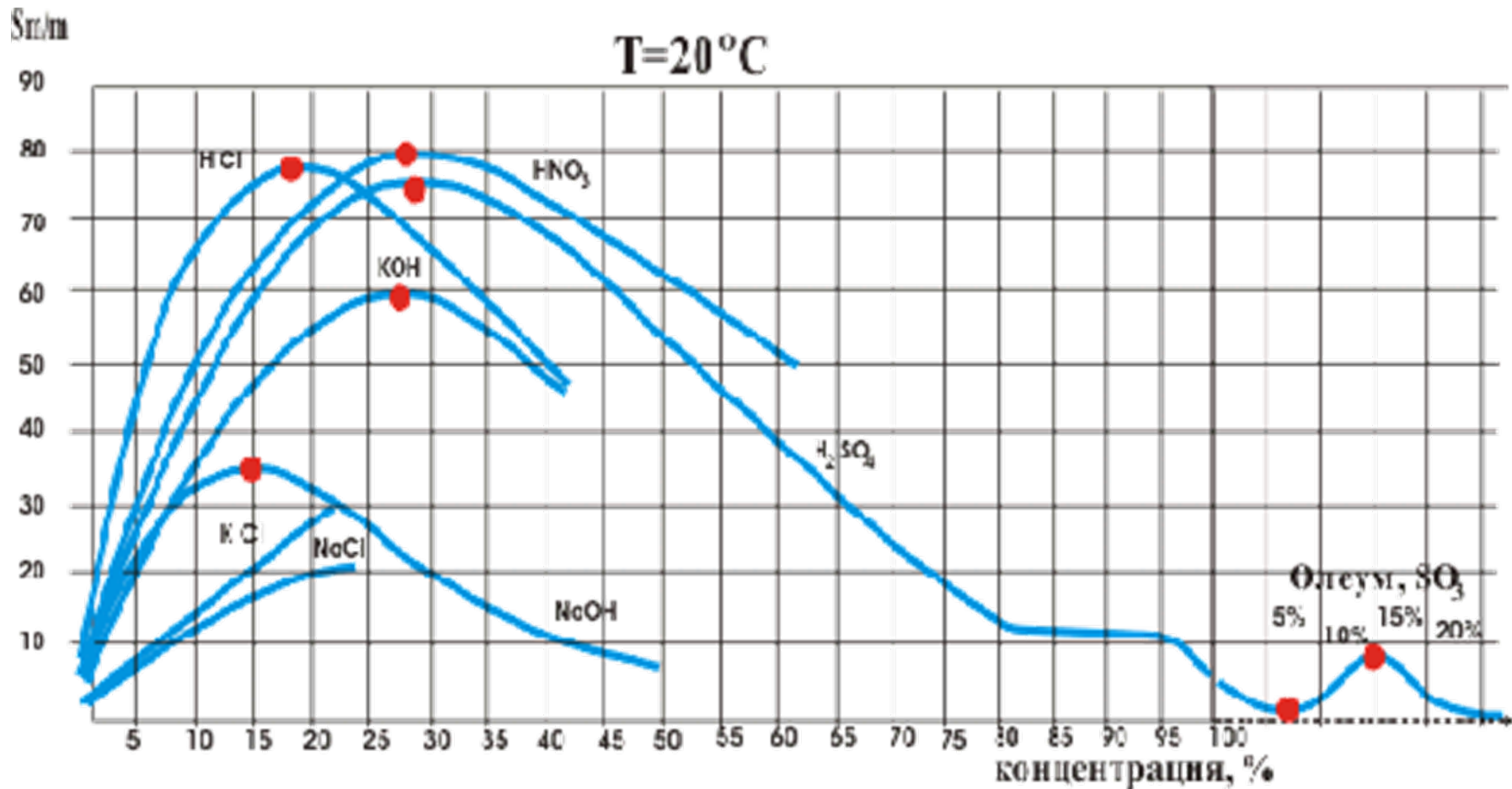
## Требования к электролитам

- √ Высокая протонная проводимость
- √ Низкая электронная составляющая
- √ Низкая проницаемость мембран по топливу и  $O_2$
- √ Устойчивость к окислительным средам
- √ Хорошие механические свойства

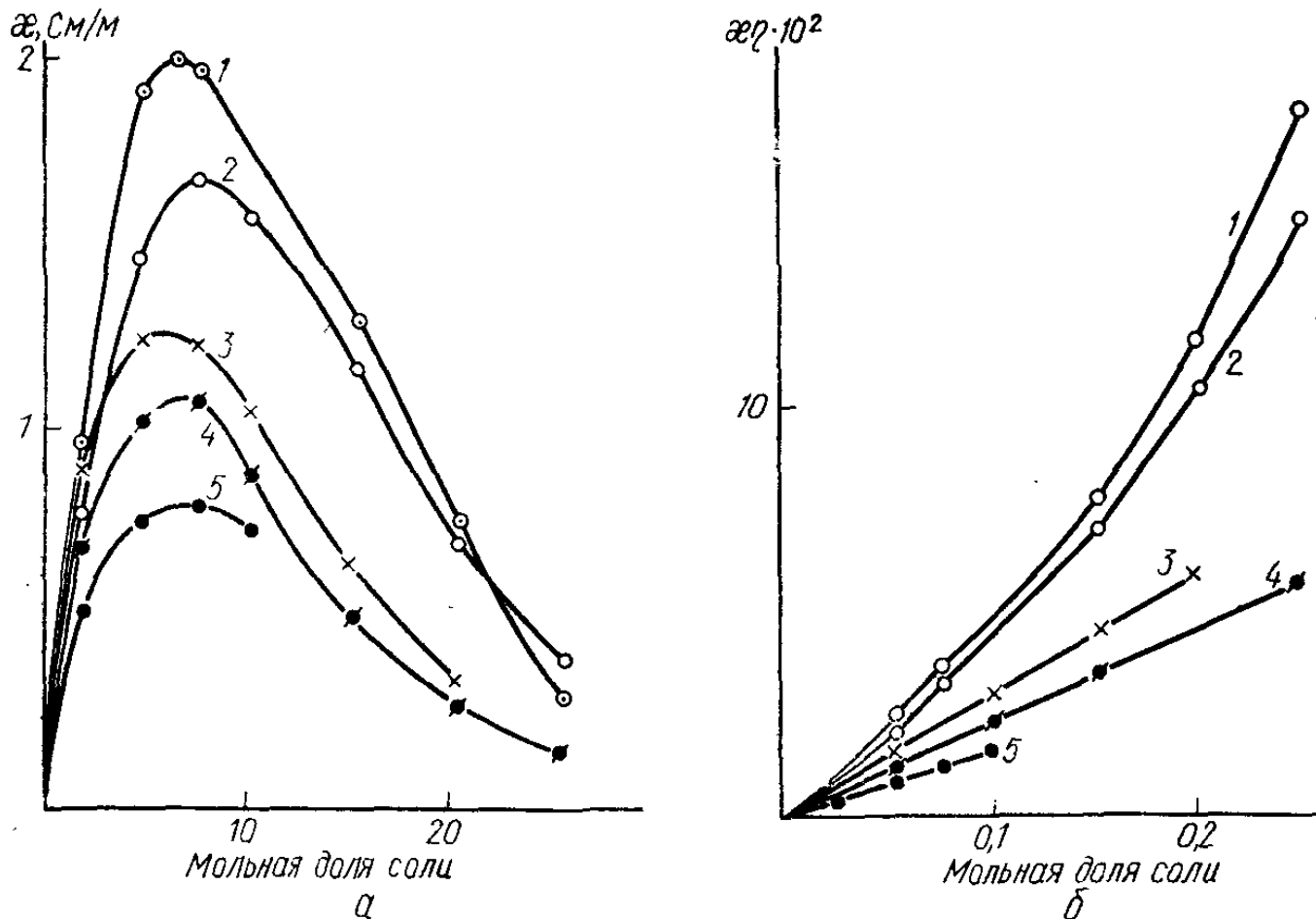
# Электролиты



# Зависимость проводимости водных растворов от концентрации



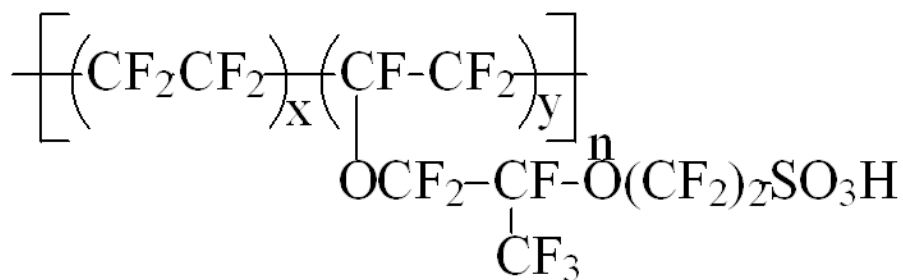
# Зависимость электропроводности от концентрации солей лития в ДМФ



а — удельная электропроводность; б — электропроводность, исправленная на вязкость раствора; 1 — перхлорат; 2 — йодид; 3 — бромид; 4 — пикрат; 5 — хлорид.

# Перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион®

(российский аналог – мембраны МФ-4СК, ОАО “Пластполимер”)



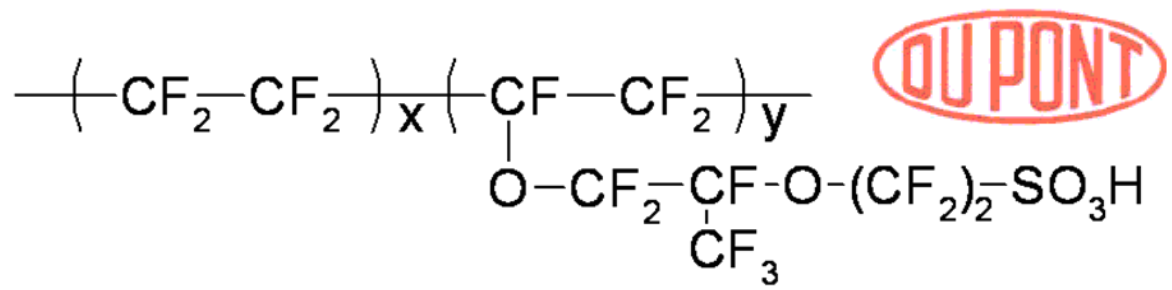
Характеристика перфторированных ПОМ

- + Химическая и термическая стабильность;
- + Высокая протонная проводимость при увлажнении

- Высокая проницаемость по метанолу;
- Резко выраженная зависимость проводимости от содержания воды;
- Рабочий интервал ограничен диапазоном -20 - 90-100°C;
- Высокая стоимость

Мембрана	Фирма-производитель	x	y	z
Нафион	«E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.» США	5-13.5	1	2
Flemion	«Asahi Glass Company» Япония	3-10	0-1	1-5
Aciplex-S	«Asahi Chemical Industry» Япония	1.5-14	0	2-5
Dow	«Dow Chemical Company» США	3.6-10	0	2

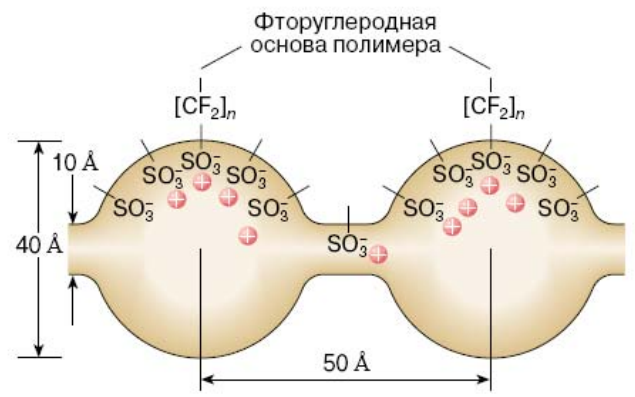
# Структура Нафион®



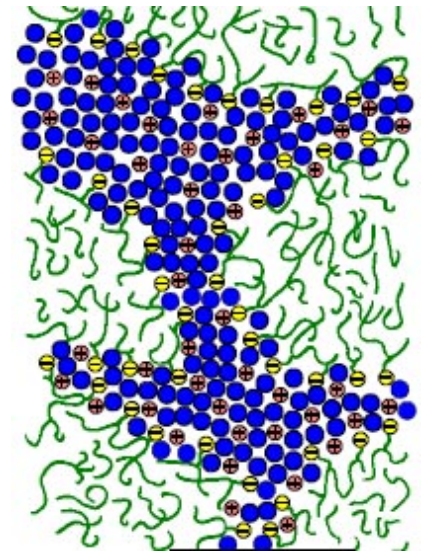
Структура мембраны Нафион®, x = 6 – 10, y = 1.

## Две модели

Кластерно-канальная

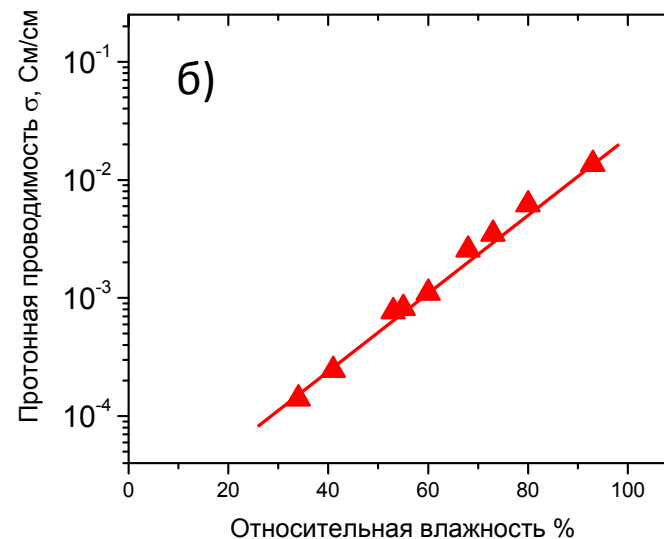
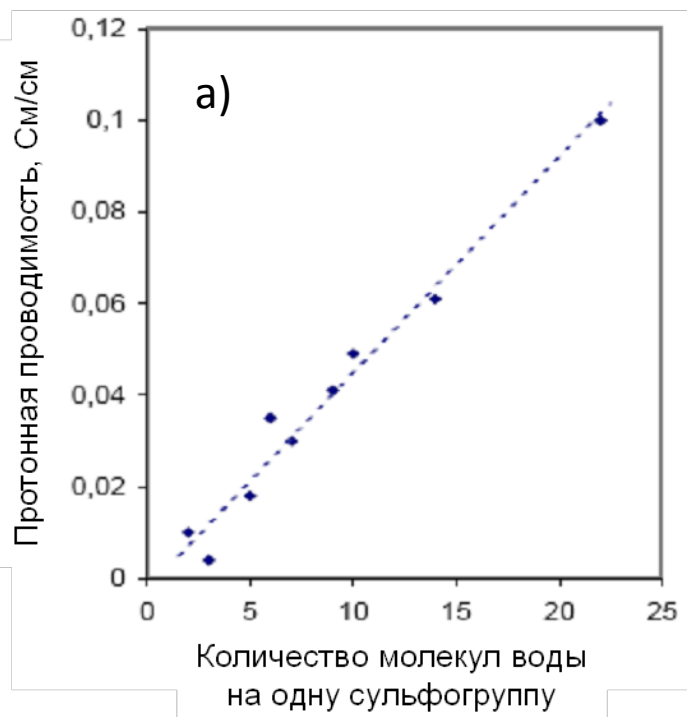


Канальная



# Свойства Нафион®

## Влияние влагосодержания



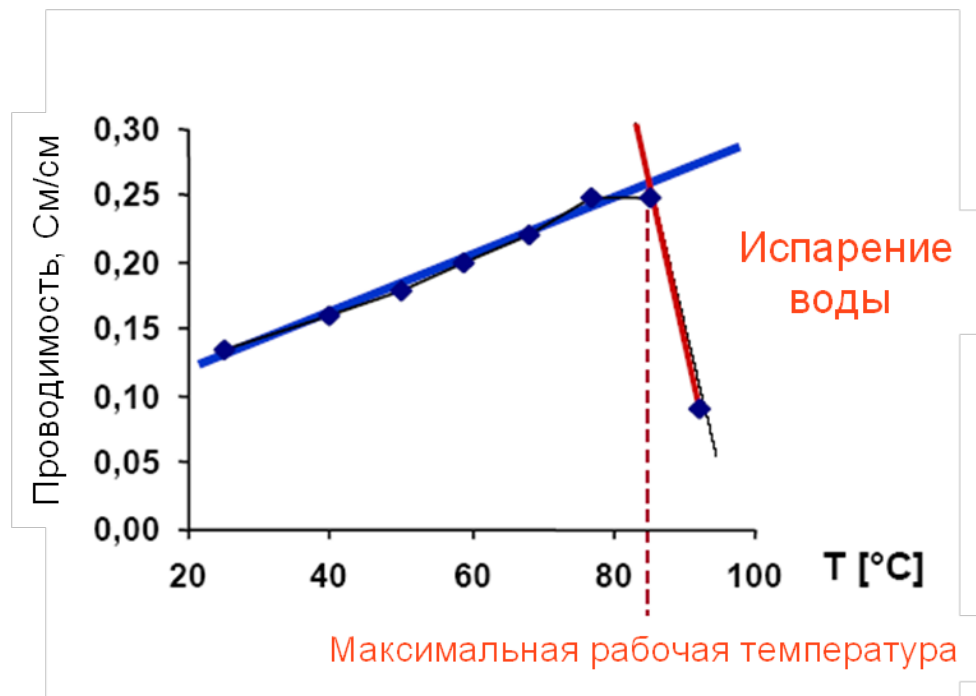
Зависимость протонной проводимости мембраны Нафион 115 от влагосодержания (а) и от влажности окружающей среды (б) при 25°C

- **Высокая протонная проводимость**
- **Проводимость сильно зависит от влагосодержания**



# Свойства Нафион®

## Влияние температуры



Зависимость протонной проводимости мембраны Нафион115 от температуры при отн. вл. 100%

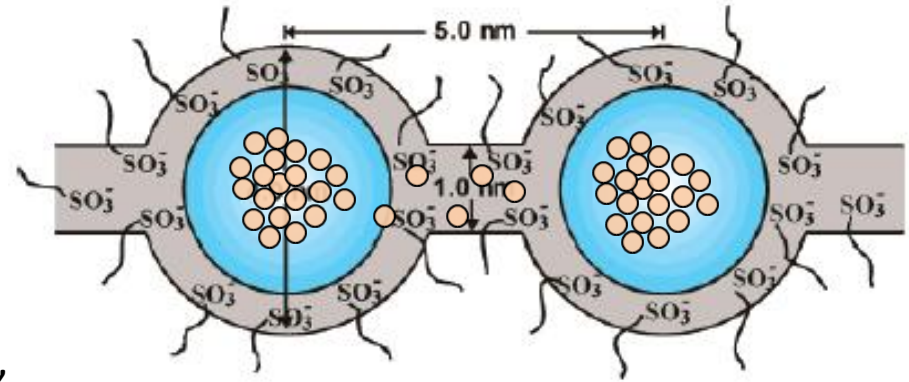
- Проводимость возрастает при повышении температуры, НО
- Проводимость пропадает при потере воды

# Нанокompозитные протонообменные мембраны

## Цель допирования

улучшение эксплуатационных свойств :

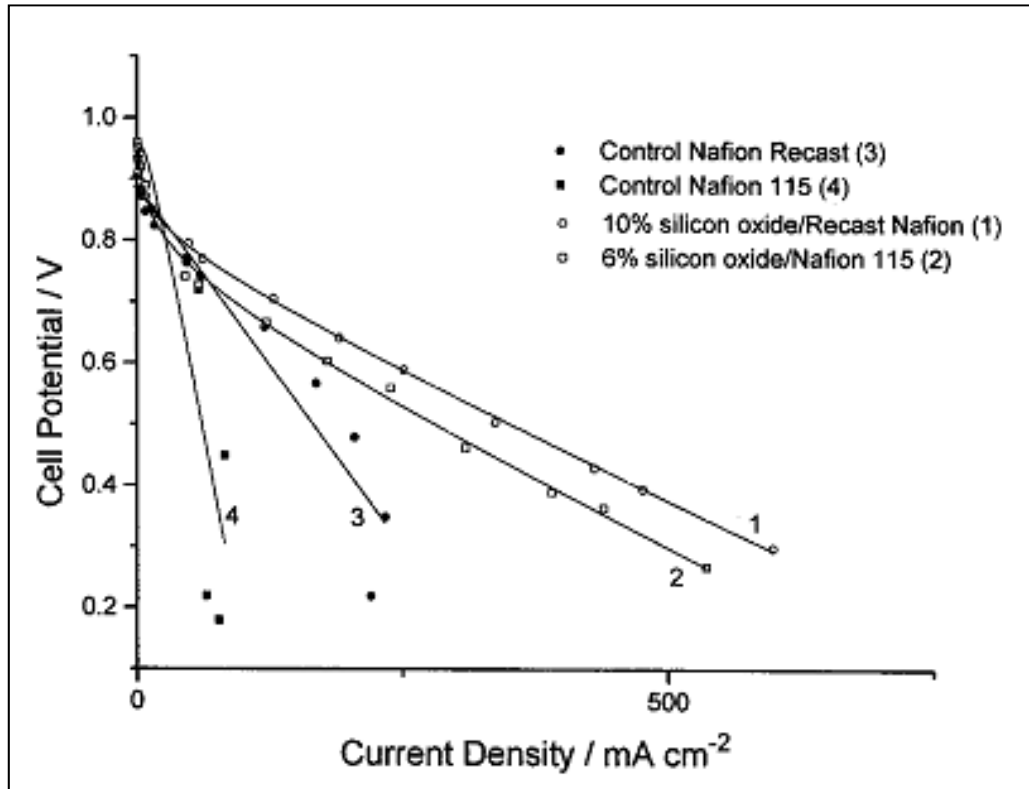
- физико-механических свойств,
- термической стабильности,
- уменьшение зависимости электротранспортных характеристик мембран от влажности окружающей среды,
- уменьшение проницаемости мембран по водороду и спиртам и т.д.



## Природа допантов

- наноразмерные оксидные или солевые системы, не генерирующие протоны, но прочно удерживающие структурно связанную воду (оксиды кремния, титана, циркония, алюминия, цеолиты и т.п.)
- неорганические твердые протонпроводящие электролиты (гетерополикислоты, фосфаты циркония, гидросульфат цезия и т.п.)

# Допирование мембран гидратированным SiO<sub>2</sub> и кремнийорганическими соединениями

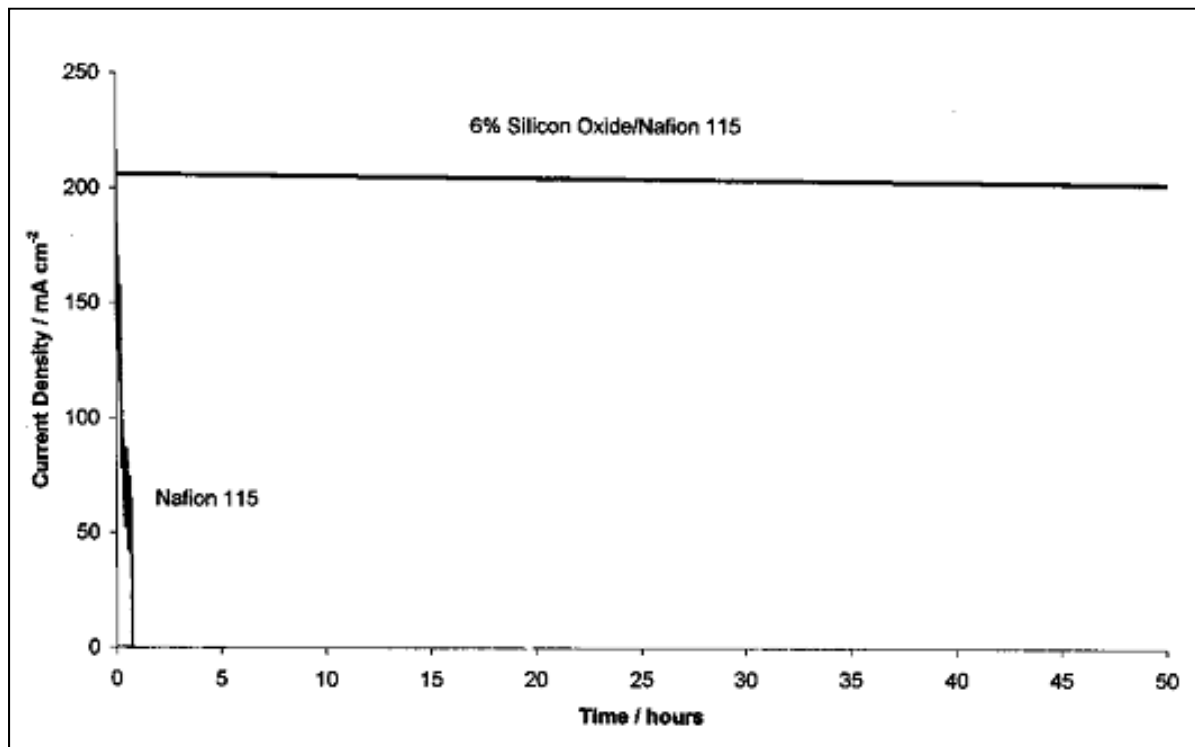


Мембрана	E <sub>0</sub> (mV)	R <sub>s</sub> (ом см <sup>2</sup> )	I <sub>0.4V</sub> (A/см <sup>2</sup> )
Нафион 115	1000	<b>1.3</b>	<b>280</b>
6% SiO <sub>2</sub> /Нафион115	932	<b>0.36</b>	<b>848</b>
10% SiO <sub>2</sub> /исх. Нафион	932	<b>0.33</b>	<b>969</b>

3 атм. H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, Тувл-130°С,  
Тячейки - 130°С

Вольтамперные характеристики ТЭ. 1 - 10% SiO<sub>2</sub>/исх. Нафион, 2- 6% SiO<sub>2</sub> /Нафион115, 3 – исх. Нафион, 4 - Нафион115 (3 атм. H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, Тувл-130°С, Тячейки - 140°С).

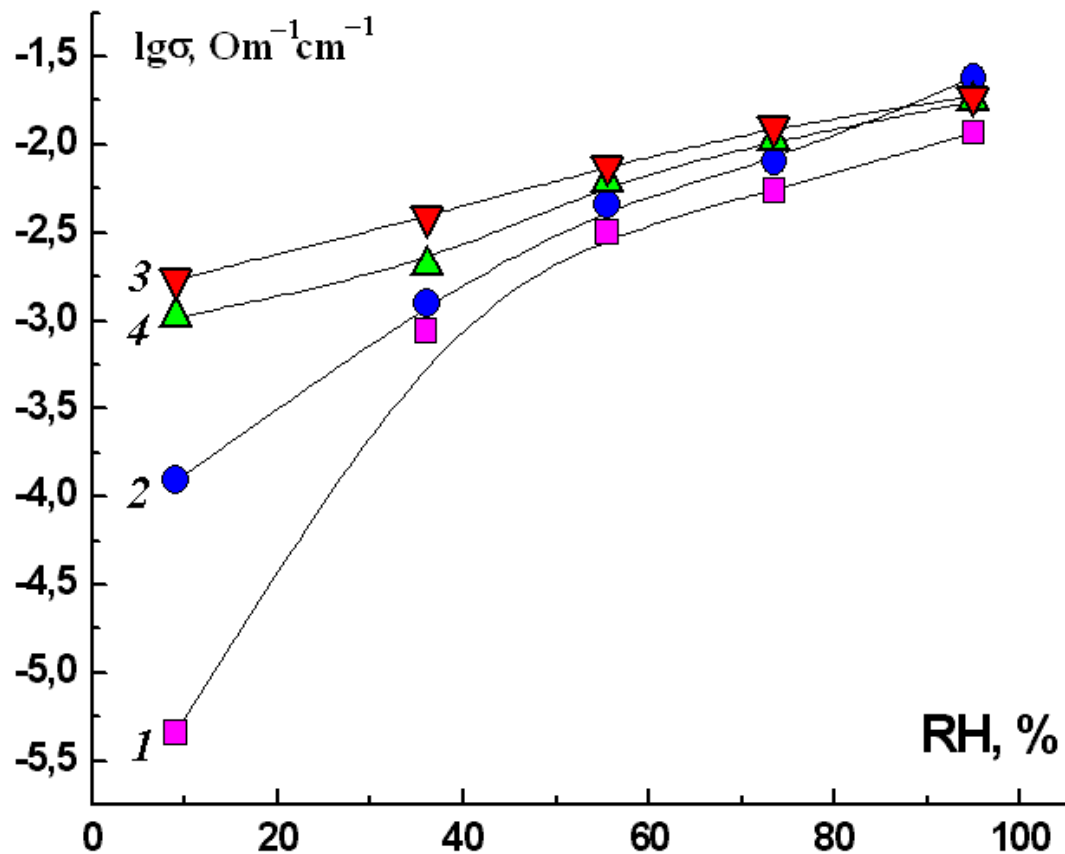
## Стабильность работы ТЭ на основе мембран Нафион, допированных $\text{SiO}_2$



ТЭ на основе мембран Нафион 115 и 6%  $\text{SiO}_2$ /исх. Нафион (3 атм.  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , Тувл-130°C, Тячеки - 130°C при потенциале 0.65 В).

[Adjemian K.T., Lee S.J., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B. J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. No. 3. P. A256-A261]

# Допирование мембран МФ-4СК гетерополисиодинениями

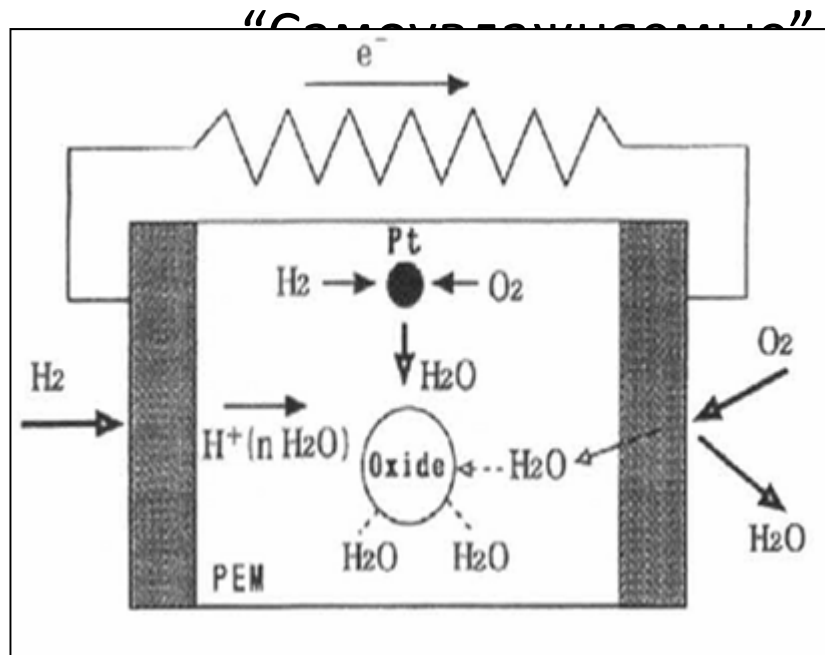


Зависимость проводимости от влажности MF-4SC (1); MF-4SC+SiO<sub>2</sub>(OH) (2); MF-4SC+SiO<sub>2</sub>(OH)+H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (3) and MF-4SC+SiO<sub>2</sub>(OH)+C<sub>s</sub><sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (4).

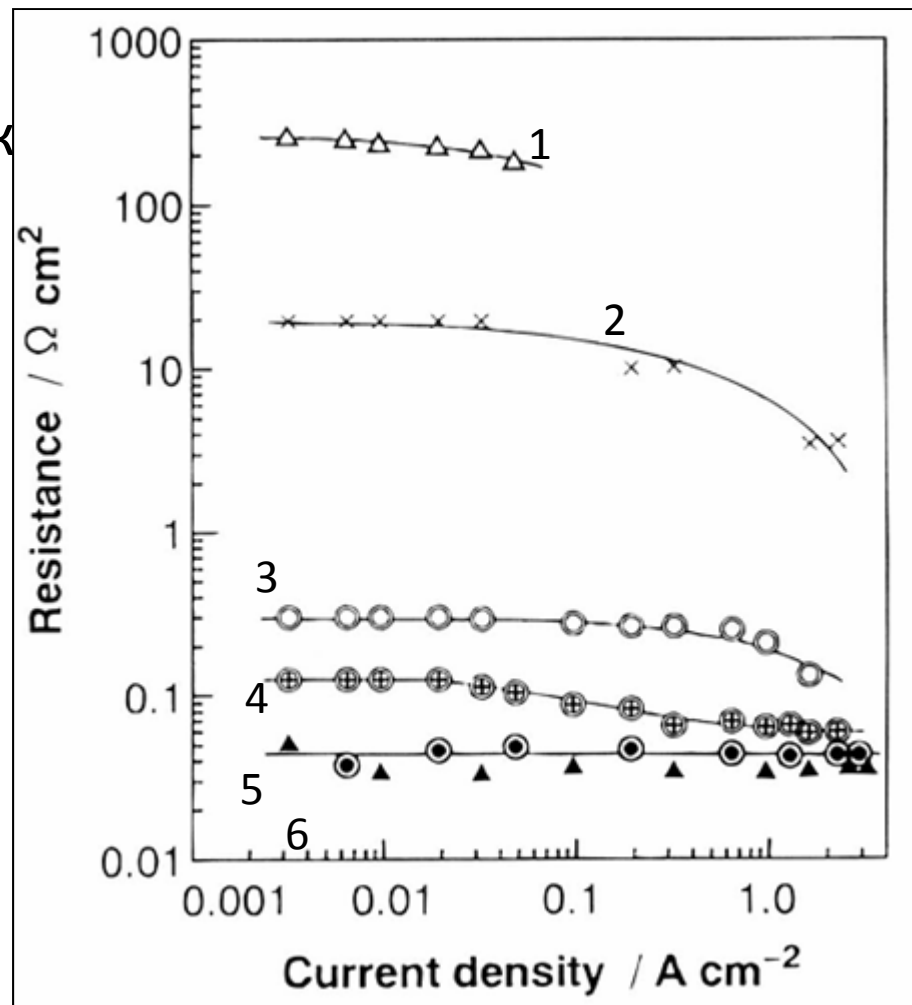
1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии, 2012, Т.81, вып. 3, с. 191-220.

2. Gerasimova E. V., Safronova E. Y., Volodin A. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A., Yaroslavtsev A. B. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells // Catalysis Today 2012. Vol. 193. P. 81-86.

# “Самоувлажняемые” композитные мембраны



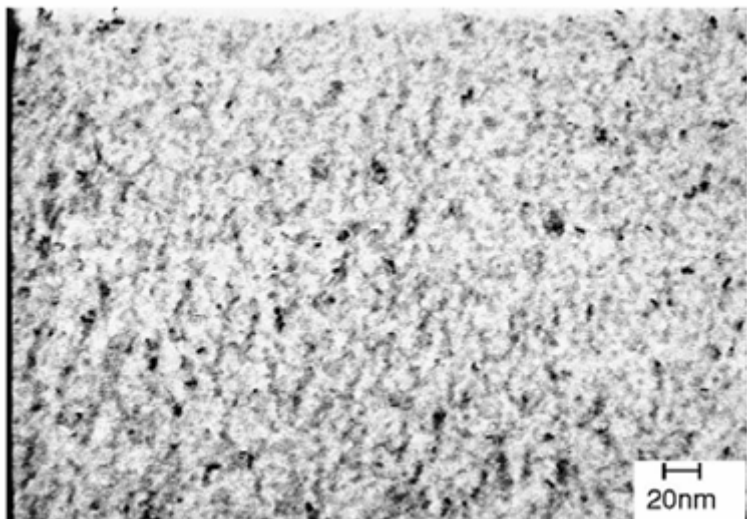
ТЭ на основе “самоувлажняемых” композитных мембран



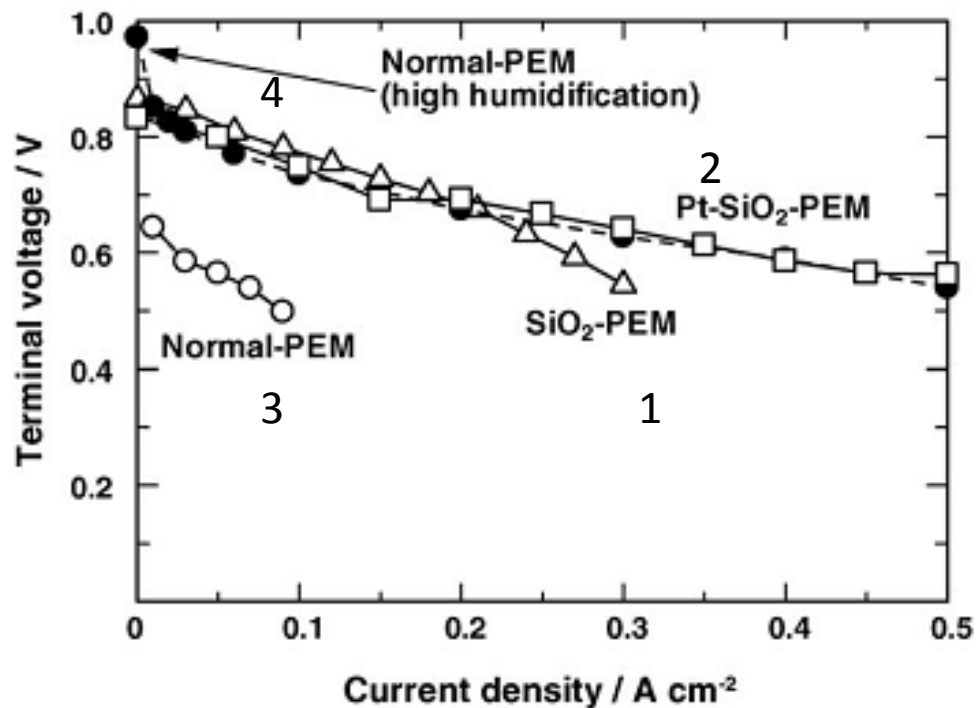
Сравнение сопротивления различных ПОМ в условиях работы ТЭ при 80 С без (1,2,3) и с внешним увлажнением (4,5,6). 1,6-Нафюн. 2-Нафюн/SiO<sub>2</sub>. 3,4,5 -Нафюн/SiO<sub>2</sub>/Pt

[Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M. J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. No. 12. P. 3847]

# “Самоувлажняемые” композитные мембраны



Фотография Pt ( $0.1 \text{ mg/cm}^2$ )  $\text{SiO}_2$  (4.5 вес.%) - Нафийон

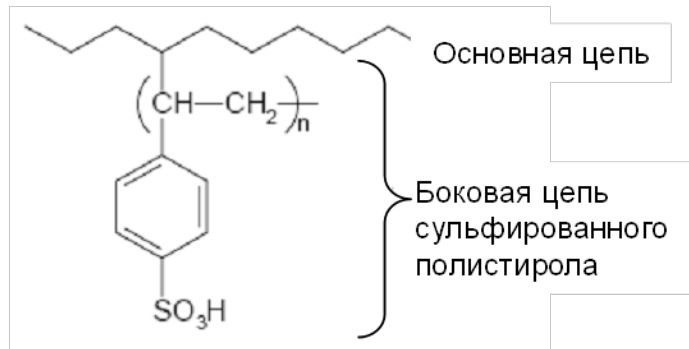


Вольтамперные характеристики ТЭ (при 80С). 1 - Pt-SiO<sub>2</sub>-PEM, 2- SiO<sub>2</sub>-PEM и 3 - Нафийон – (Тувл – 30С). 4 - Нафийон, Тувл-80°С.

# Мембраны на основе сульфированного полистирола

Полимерный скелет (различные фторзамещенные полимеры):

- тефлон
- поливинилиденфторид
- сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом
- сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и т.д.



1 кВт генератор, построенный компанией General Electric, космический проект Gemini в середине 60-х годов

- При высоких степенях прививки протонная проводимость сопоставима с Нафион (до 0,11 См/см при 100% влажности и комнатной температуре)
- Газопроницаемость по водороду сопоставима с Нафион
- Высокая степень набухания, сильно превосходящая значения для Нафион
- Низкая химическая стойкость (деградация мембран из-за образования на катоде пероксидов)



# Гелевые протонные проводники

**Полимерная матрица** – гидрофильный полимер (поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиэтиленоксид)

**Протонгенерирующий компонент** – неорганические и органические кислоты

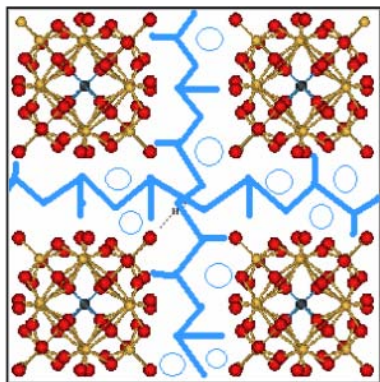
+++

низкая стоимость,

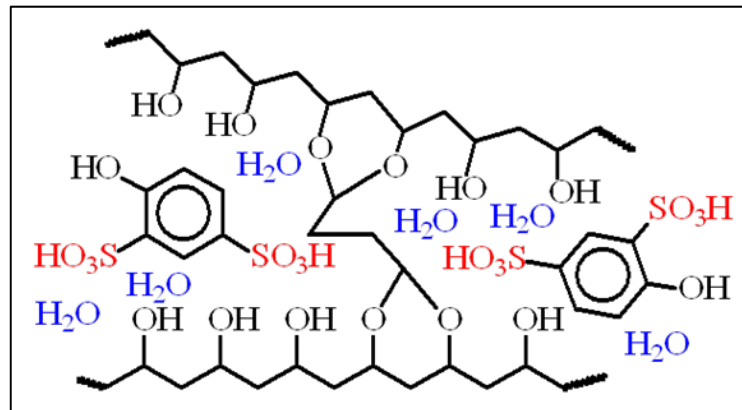
высокая протонная проводимость (в том числе и при низкой влажности) ,

низкая газопроницаемость

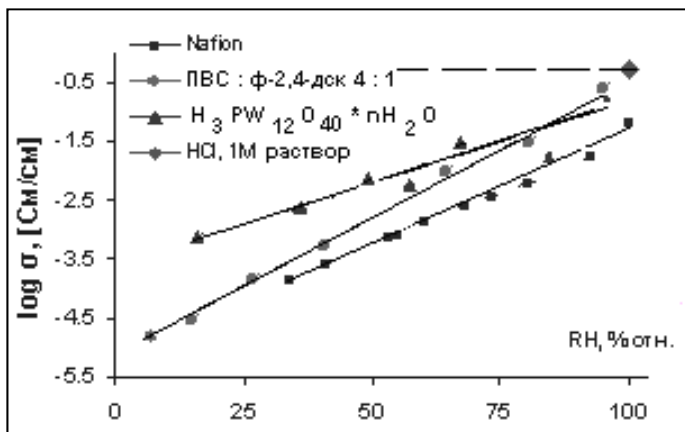
# Гель-электролиты на основе поливинилового спирта (ПВС), допированного протонгенерирующими добавками



ПВС, допированный фосфорновольфрамовой кислотой



ПВС, допированный фенол-2,4-дисульфокислотой и сшитый диальдегидом



Сравнительная характеристика протонной проводимости различных материалов при 298 К

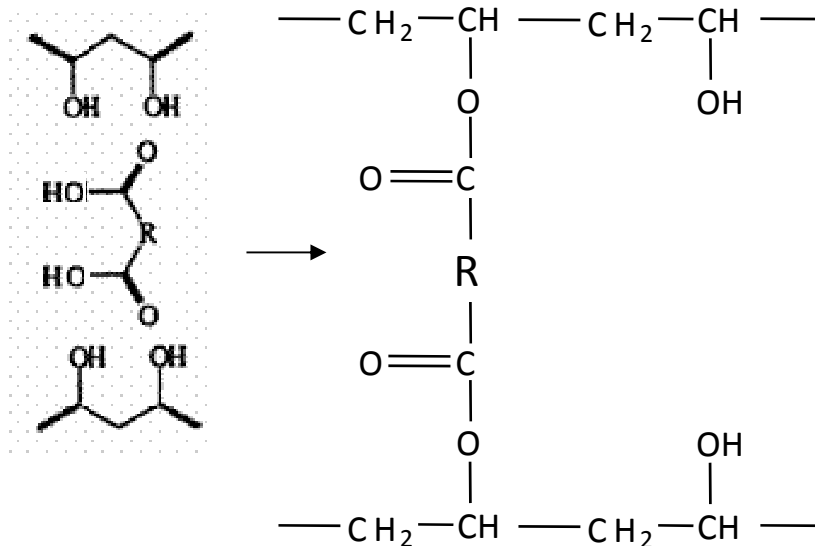
- рекордная протонная проводимость
- низкая зависимость транспортных свойств от влагосодержания
- низкая стоимость
- испытана 5000 ч в макете водородно-воздушного ТЭ

# Мембраны на основе ПВС/ФСК

## Сшивка

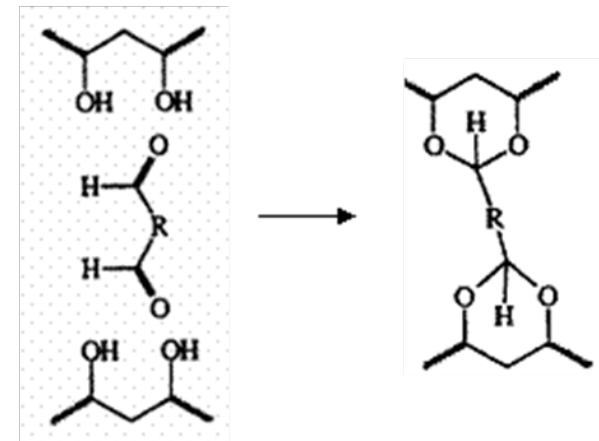
### Сшивка дикарбоновыми кислотами

- Глутаровая
- Пимелиновая
- Субериновая
- Янтарная
- Щавелевая
- Адипиновая



### Сшивка диальдегидами

- Терефталевый
- Глутаровый

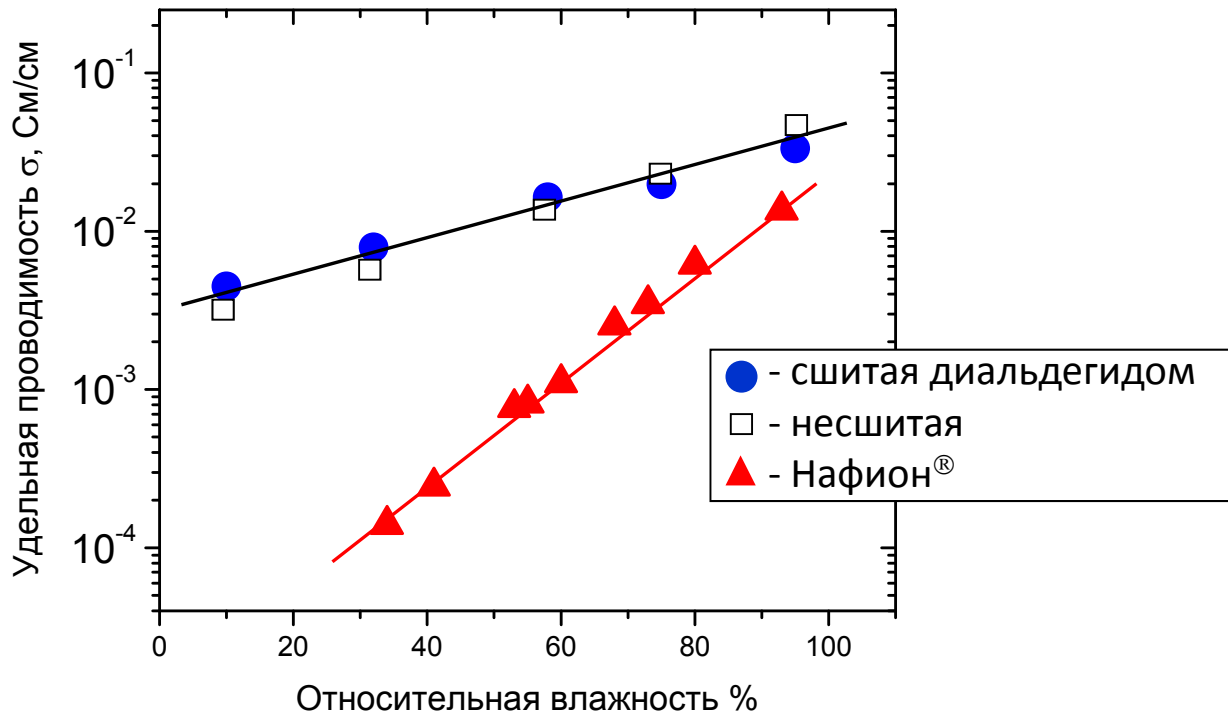


- Сшивка придает мембранам водонерастворимость и приводит к улучшению механических свойств мембран
- Оптимальные характеристики получены при сшивании терефталевым альдегидом

# Мембраны на основе ПВС/ФСК

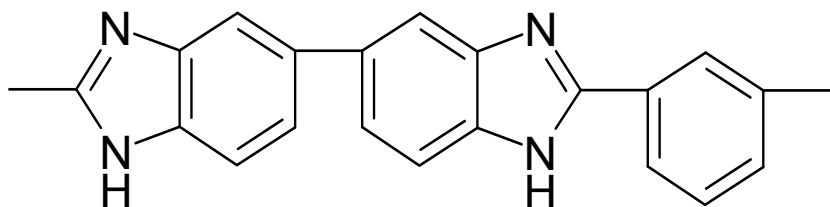
## Влияние сшивки на проводимость

### Импедансная спектроскопия



- Сшивка мембран диальдегидами не влияет на протонную проводимость
- Проводимость мембран ПВС/ФСК существенно превосходит проводимость Нафион®

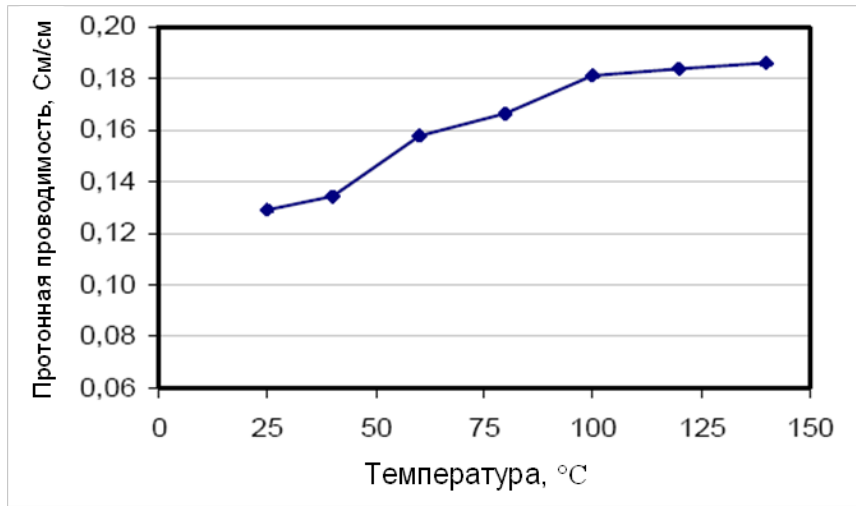
## Среднетемпературные протонпроводящие мембраны (120 – 180°C)



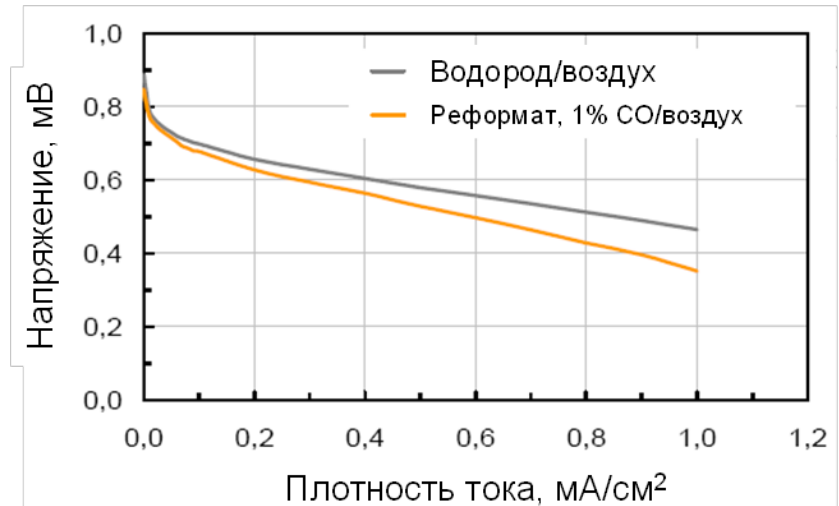
- Температура деструкции – более 450°C
- Высокая механическая прочность
- Высокая химическая стойкость
- Способен удерживать кислоту

Мембраны на основе полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой (степень допирования – до 700 вес %) являются основным кандидатом на коммерциализацию

# Свойства мембран на основе ПБИ с фосфорной кислотой



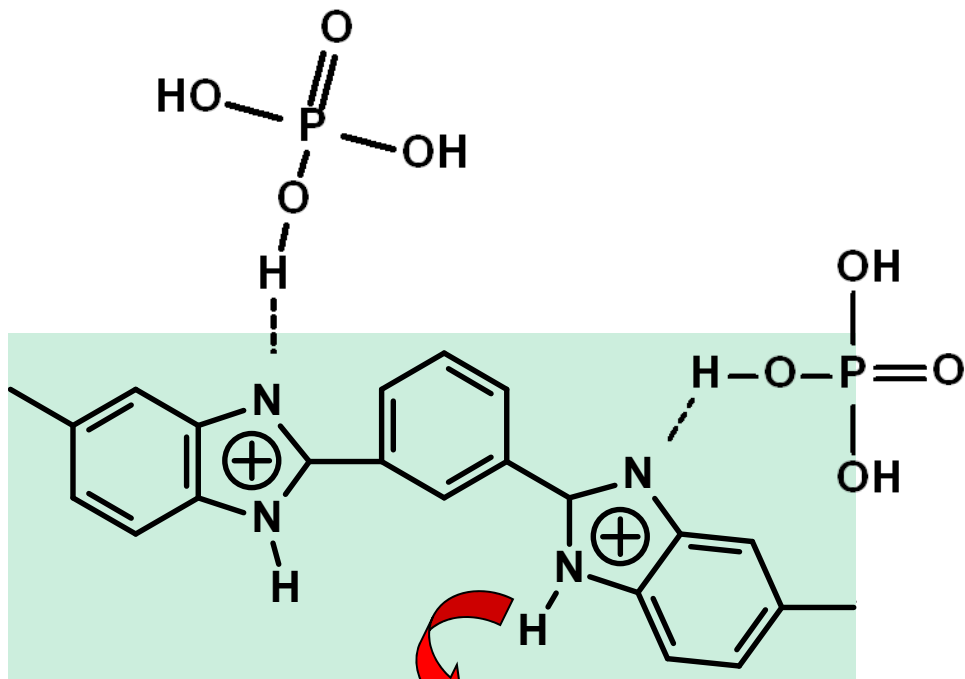
Зависимость протонной проводимости мембран на основе ПБИ, допированного фосфорной кислотой от температуры



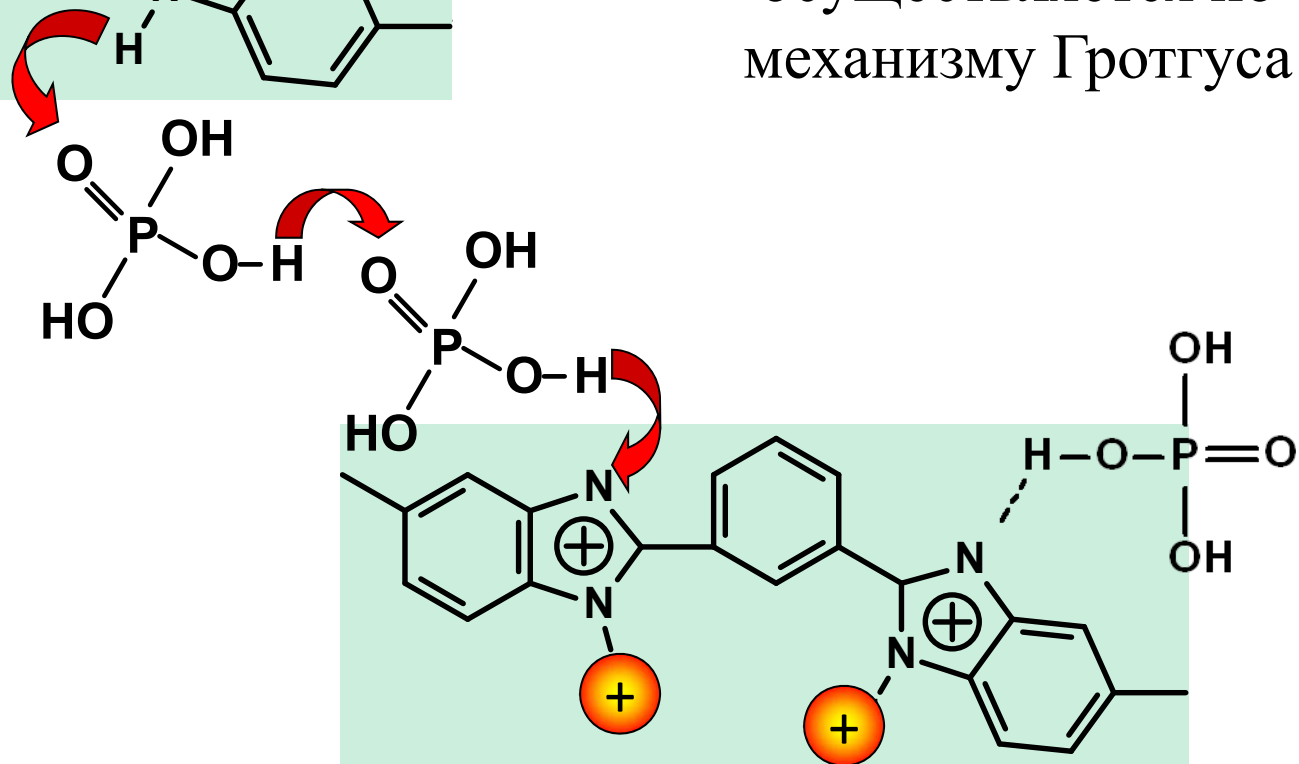
Вольтамперные характеристики ТЭ, при использовании водорода или реформата в качестве топлива, и воздуха. Рабочие условия: 160°C, давление – атмосферное, реформат содержит 70% водорода, 29% CO<sub>2</sub> и 1% СО

Проводимость сохраняется при потере воды

- При добавлении примесей СО практически не ухудшаются
- Достоинство высоких рабочих температур (но не мембраны!)
- В топливном элементе стабильны более 18000 часов



Проводимость  
осуществляется по  
механизму Гротгуса



# ПБИ/фосфорная кислота

## Что тормозит внедрение

Опасность вымывания фосфорной кислоты!

Процедура выключения топливного элемента:

- 1) Снятие нагрузки
- 2) Продувка сухим аргоном
- 3) Герметизация
- 4) Охлаждение

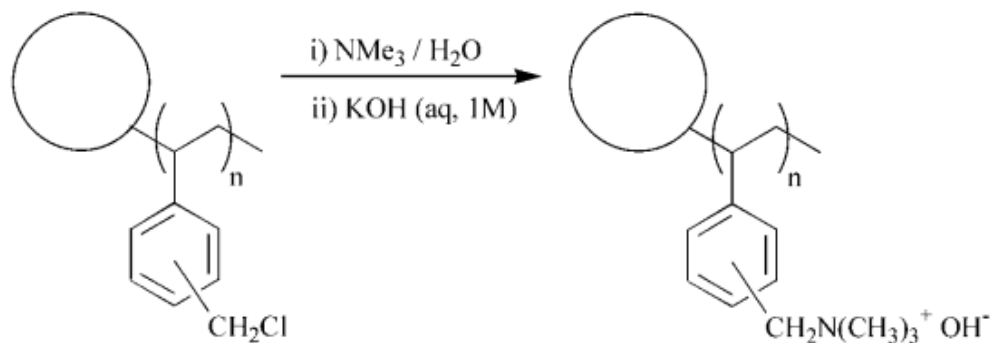
- Данная процедура требует введения дополнительного оборудования



# Анионообменные полимерные мембраны

## Основные группы:

$R_4N^+OH^-$ ,  $R_4P^+OH^-$ , полимеры, допированные щелочами



### Преимущества:

- + высокая скорость электродных процессов, в частности, в реакциях восстановления кислорода
- + высокой коррозионной устойчивости катализаторов => снижение стоимости катализатора.
- + отсутствие проблем с карбонизацией

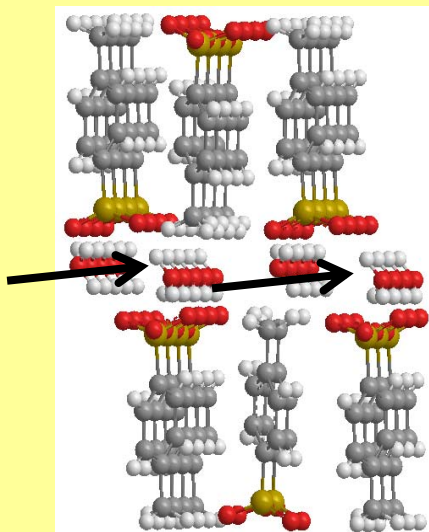
### Недостатки:

- Невысокие значения ионной проводимости
- Невысокая термостабильность

# Объемная проводимость

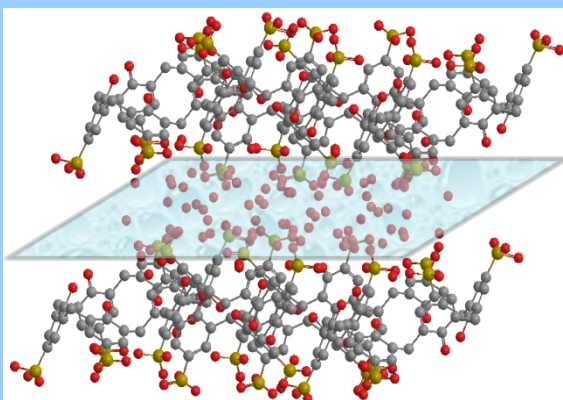
1D каналы

*Бензол-  
сульфокислоты*



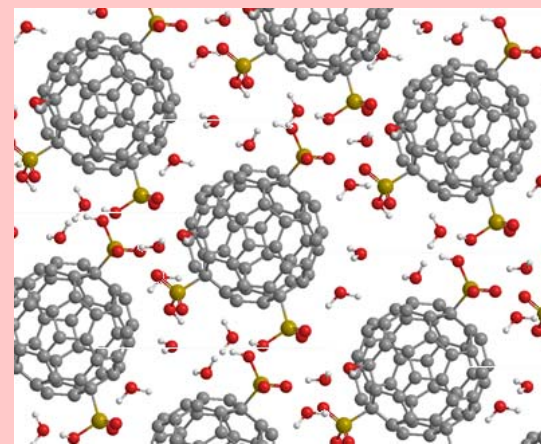
2D каналы

*Каликсарены*

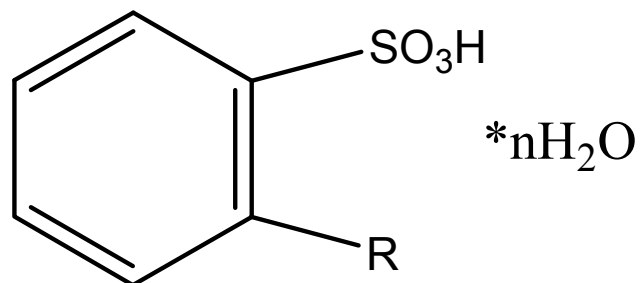


3D каналы

*Фуллерен  
кислоты*



# Образование гидратов ароматических сульфокислот

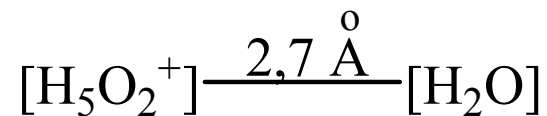
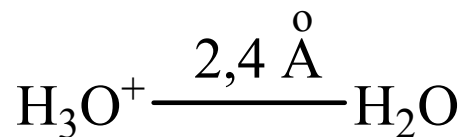


R = H, CH<sub>3</sub>, Cl, F, COOH

n = 1  
**[H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>**  
t > 90 °C

n = 2  
**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>**  
t ≤ 60 °C

n = 3  
**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[H<sub>2</sub>O]**  
t ≤ 40 °C



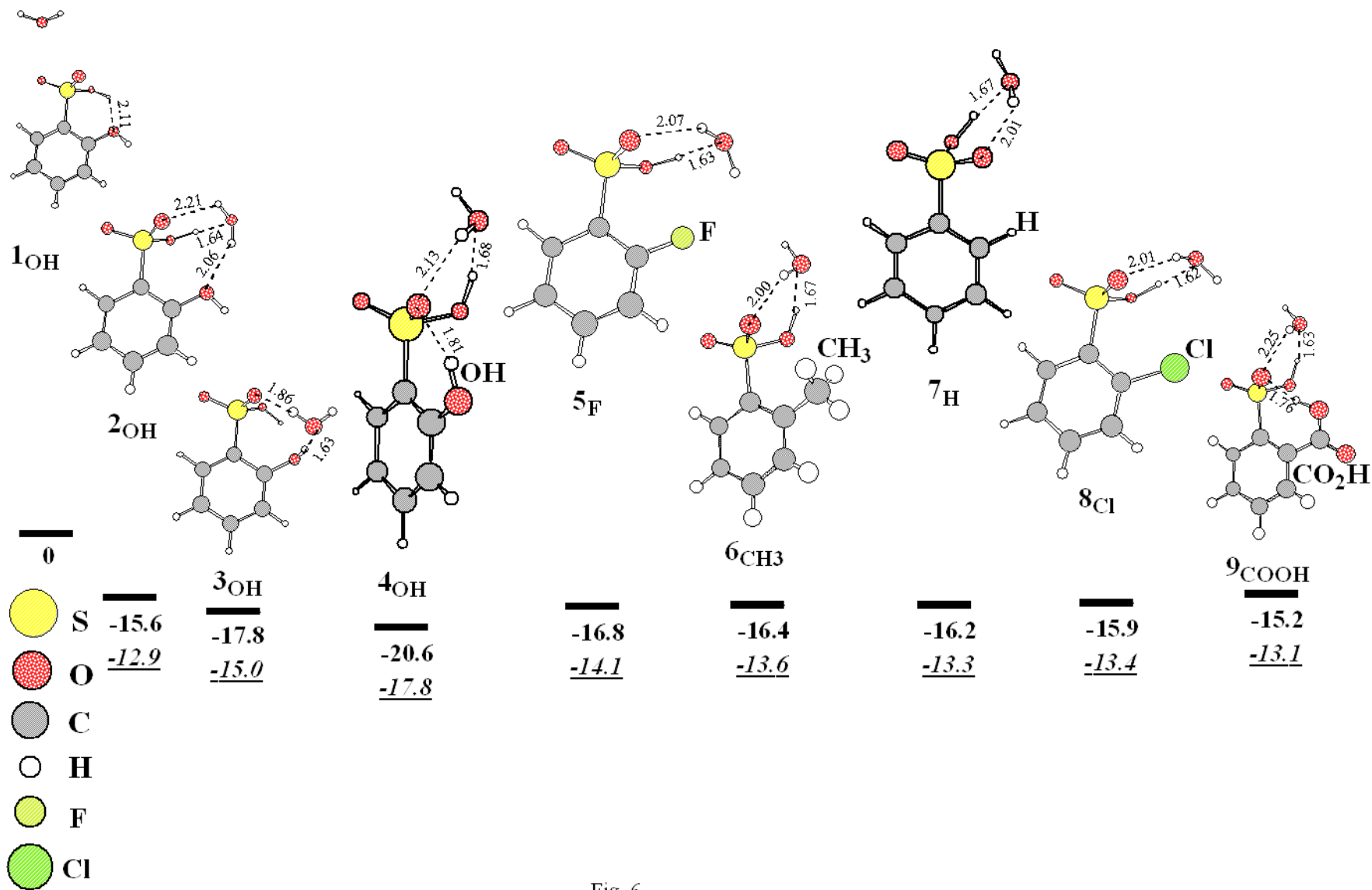


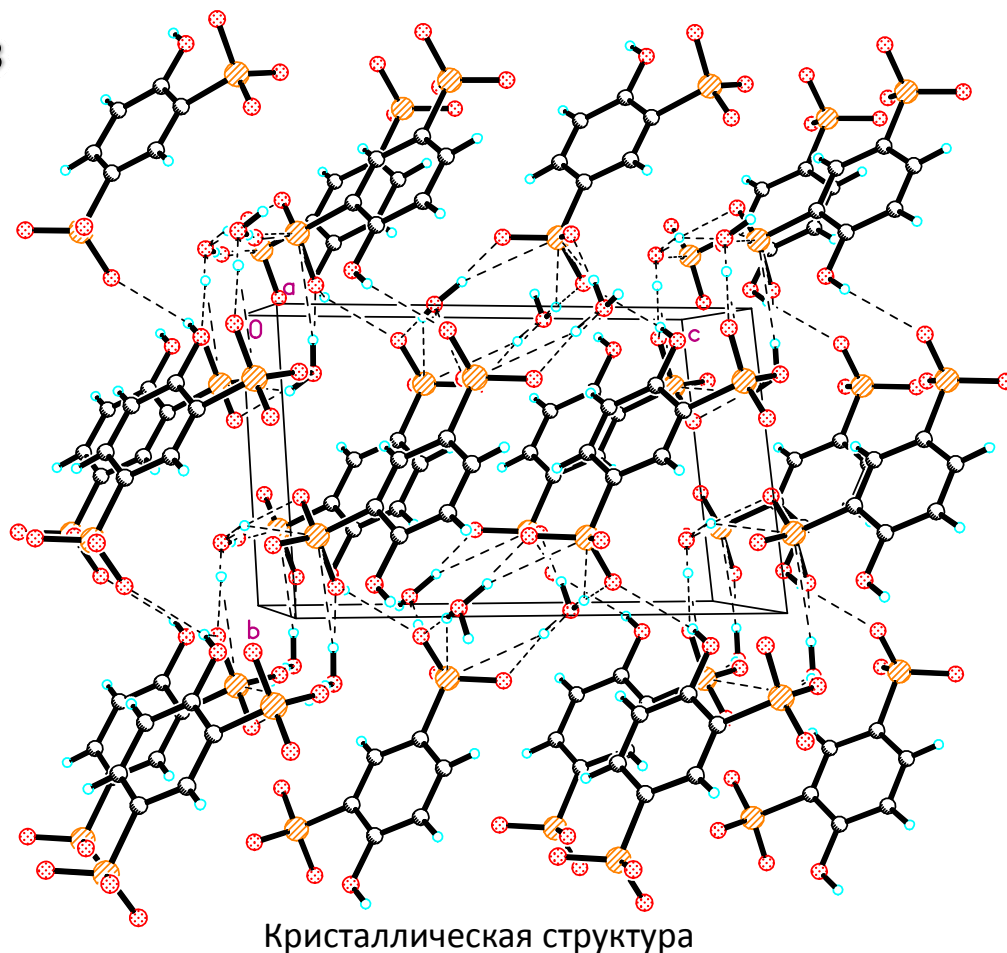
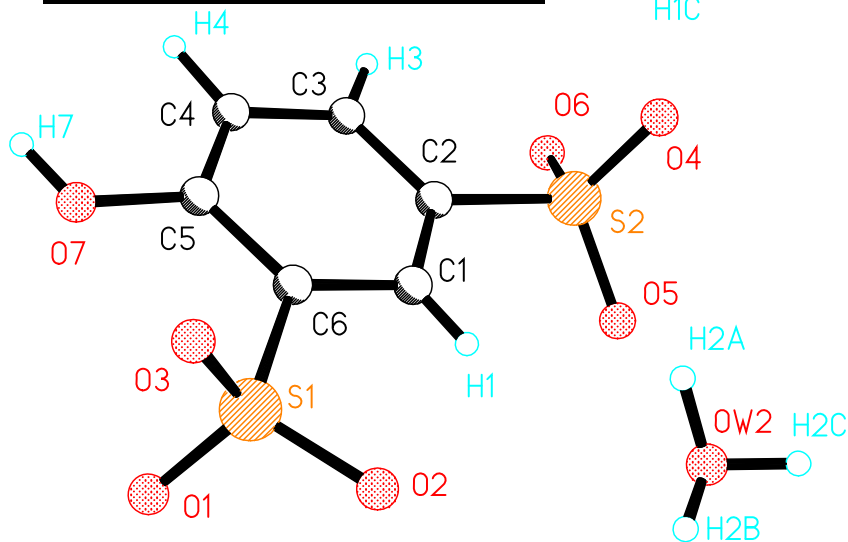
Fig. 6

# Монокристалл Фенол-2,4-дисульфокислоты

## Структура

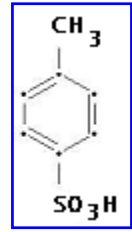
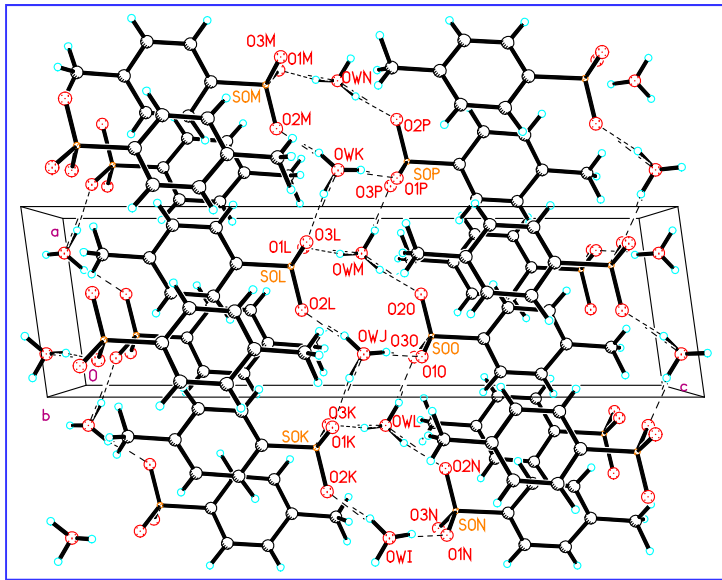
### Рентгеноструктурный анализ

$a = 5.959(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 71.08(1)^\circ$
$b = 7.995(1) \text{ \AA}$	$V = 541.30(8) \text{ \AA}^3$
$c = 12.025(1) \text{ \AA}$	$Z = 2$
$\alpha = 88.71(1)^\circ$	Пр.гр. P(-1)
$\beta = 87.23(1)^\circ$	R1 = 0.0309

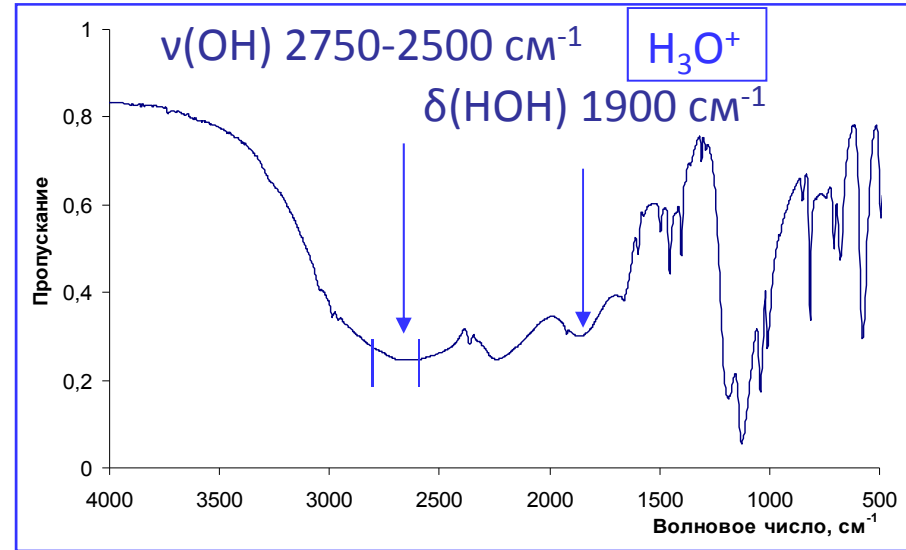


- В кристалле образуется непрерывная система водородных связей
- Протоны сульфогрупп переходят на молекулы воды с образованием ионов гидроксония
- Между  $\text{H}_3\text{O}^+$  и кислородами сульфогрупп образуются сильные водородные связи ( $\sim 2,5\text{\AA}$ )

# 4-Метилбензолсульфокислота (I): строение и свойства

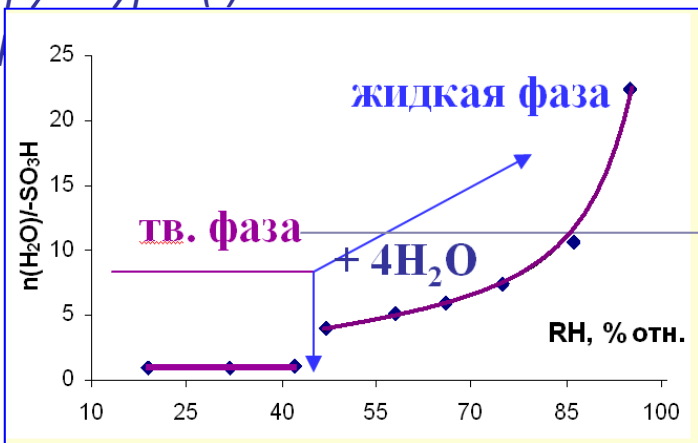


$\text{H}_3\text{O}^+$   
(I)

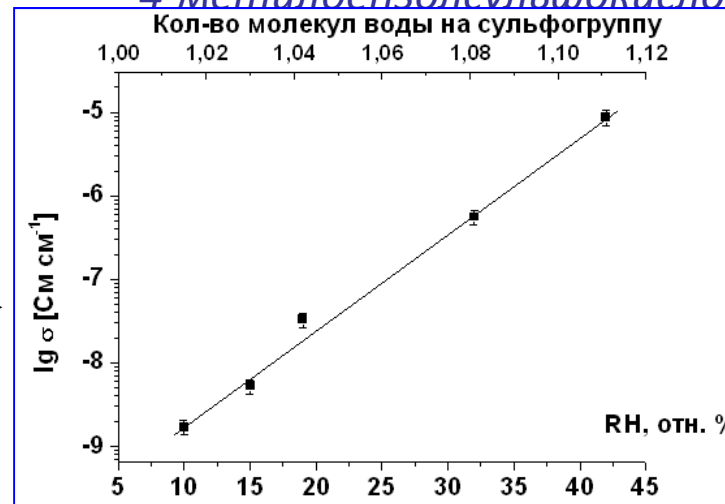


ИК-спектр поглощения моногидрата 4-метилбензолсульфокислоты на Si

Фрагмент кристаллической структуры (I)



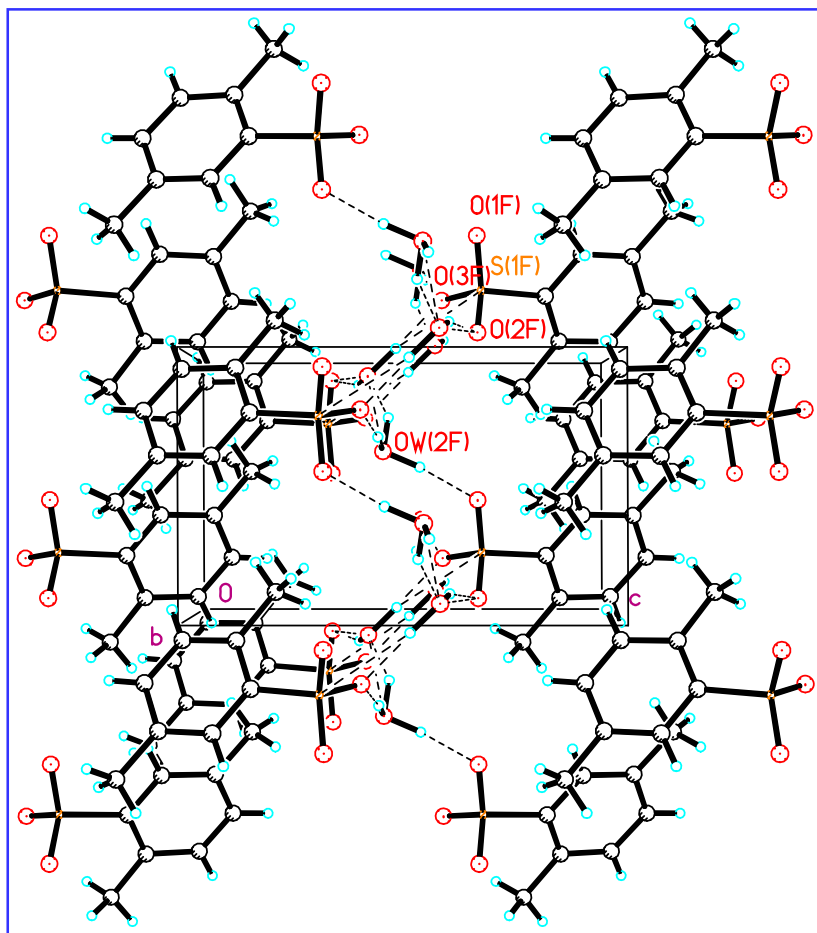
Количество молекул воды в пересчете на группу  $\text{SO}_3\text{H}$  в (I) в зависимости от влажности



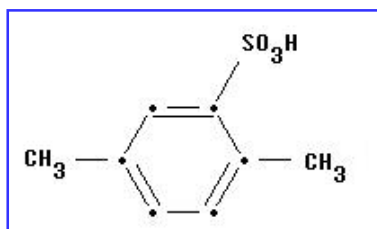
Зависимость протонной проводимости (I) от влажности

[1] Arora S.K., Sundaralingam M. // Acta Cryst. 1971. B27. P.1293-98.

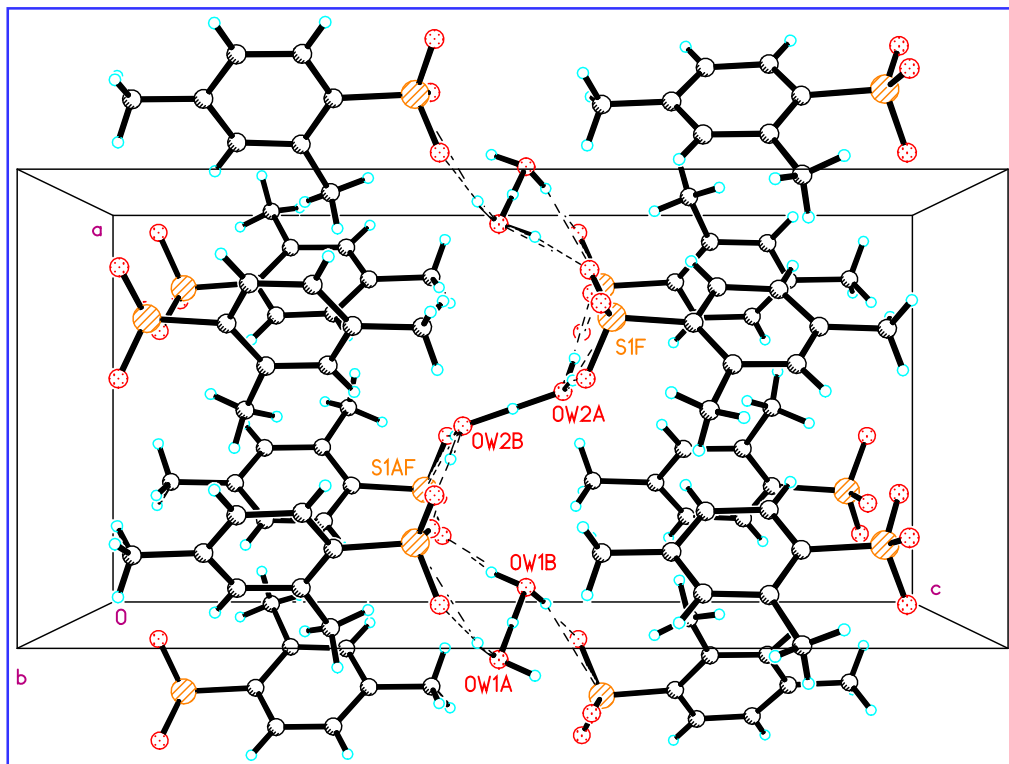
# Фрагменты кристаллической структуры дигидратов 2,5- (III) и 2,4-диметилбензолмоносульфокислоты (IV)



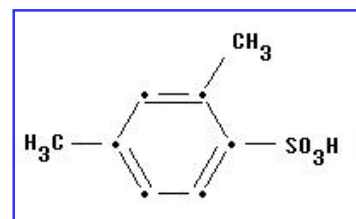
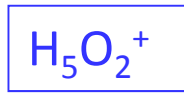
(III)



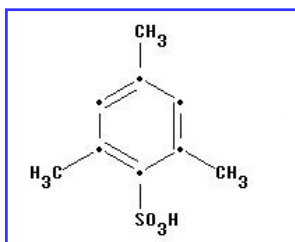
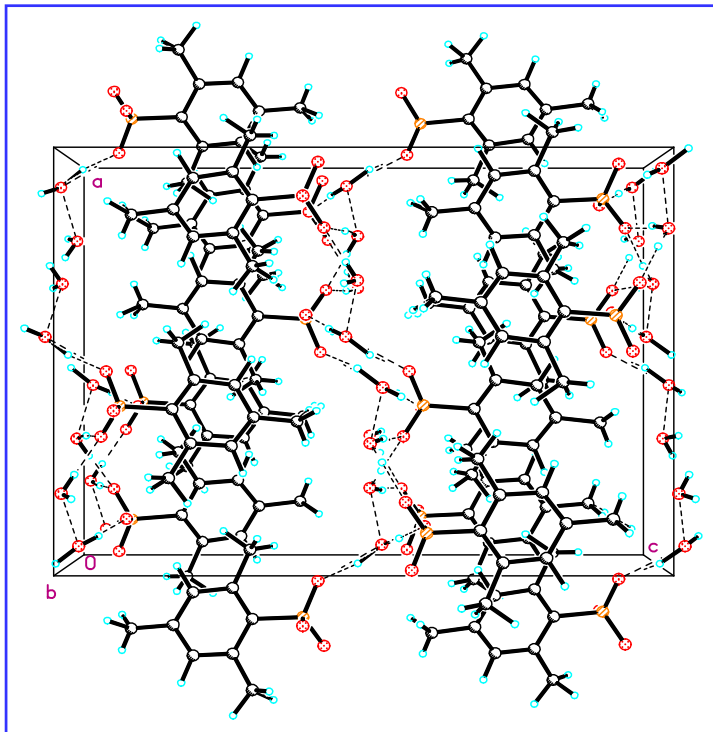
параллельно плоскости (ac)



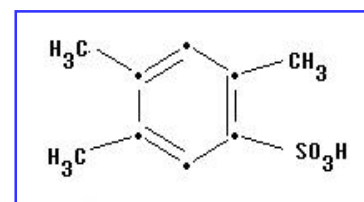
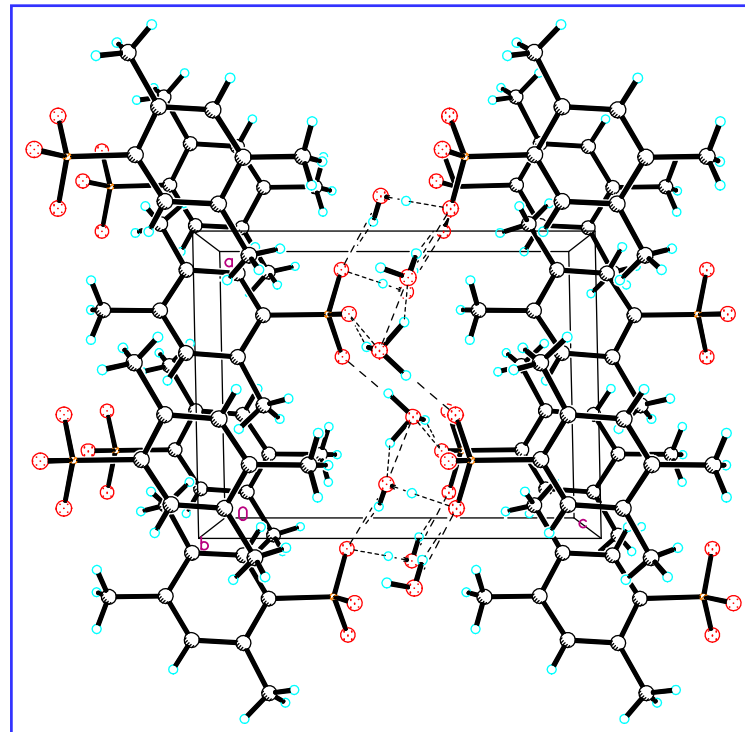
(IV)



# Фрагменты кристаллической структуры дигидратов 2,4,6- (V) и 2,4,5-триметилбензолмоносulfоkислот (VI)



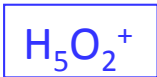
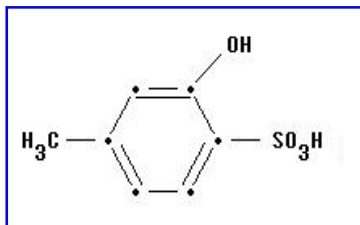
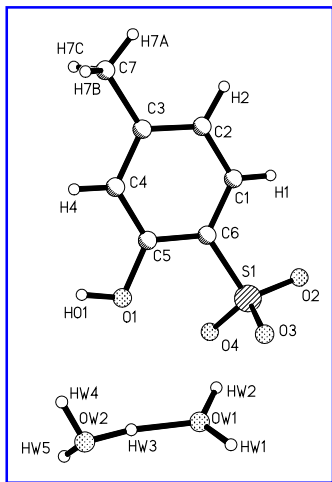
(V)



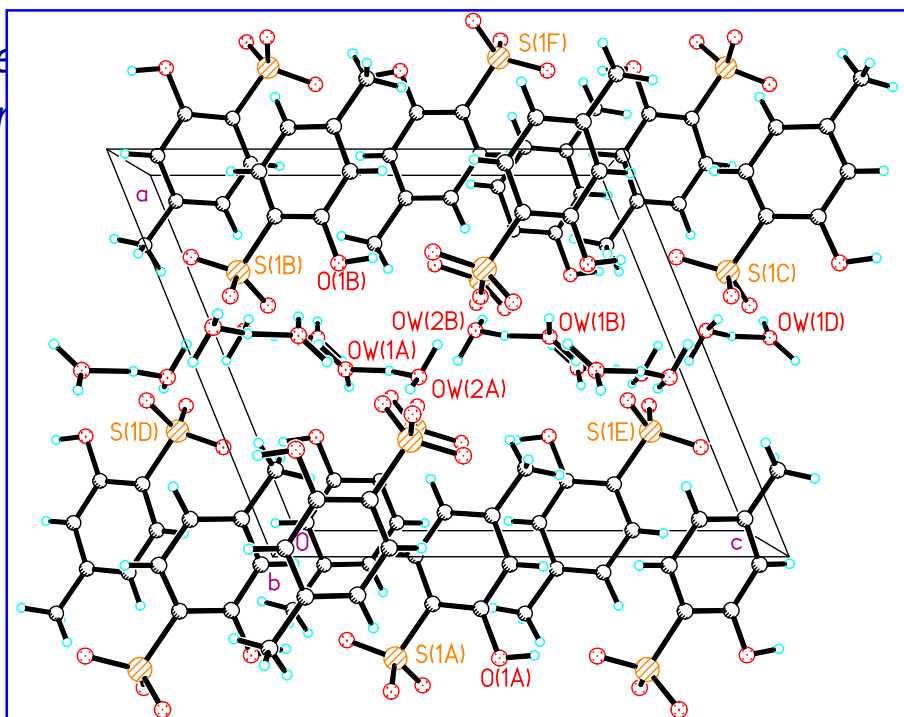
(VI)



# Структура и параметры кристаллической структуры дигидрата 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты (VII)



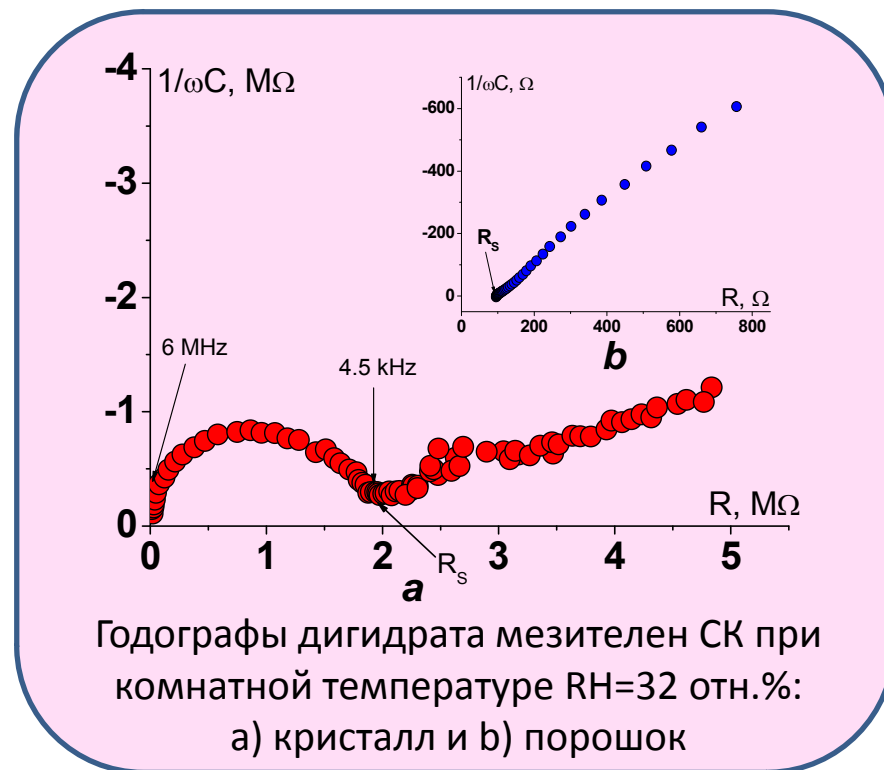
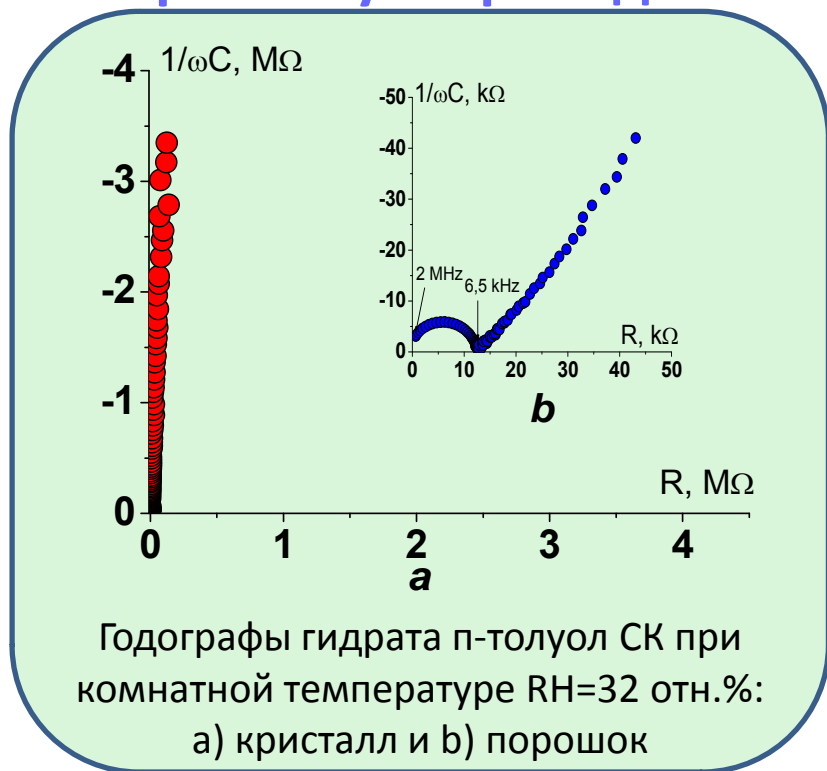
Независимая часть  
крист. структуры VII



Фрагмент кристаллической  
структуры (VII) параллельно

формула	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot \text{H}_5\text{O}_2^+$
обозначение	VII
сингония	Монокл.
Пр. гр.	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	10.853(2)
$b, \text{Å}$	7.9370(16)
$c, \text{Å}$	12.732(3)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	112.13(3)
$\gamma, ^\circ$	90
$V, \text{Å}^3$	1015.9(4)
Пр.гр.	$P2_1/c$
$Z$	4
$\rho_{\text{выч.}} \text{ Г/см}^3$	1.466
$R$ -фактор	0.0486

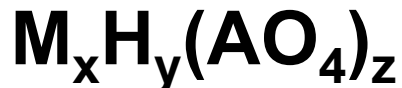
# Исследование вклада объемной проводимости в общую протонную проводимость ароматических сульфокислот



$\sigma^{25^\circ\text{C}}$  (RH=32 отн.%)

п-толуол СК	порошок	$9,4 \cdot 10^{-6}$ См/см
	кристалл	$< 10^{-11}$ См/см
мезителен СК	порошок	$1,21 \cdot 10^{-3}$ См/см
	кристалл	$1,25 \cdot 10^{-6}$ См/см

# Суперпротонные твердые электролиты

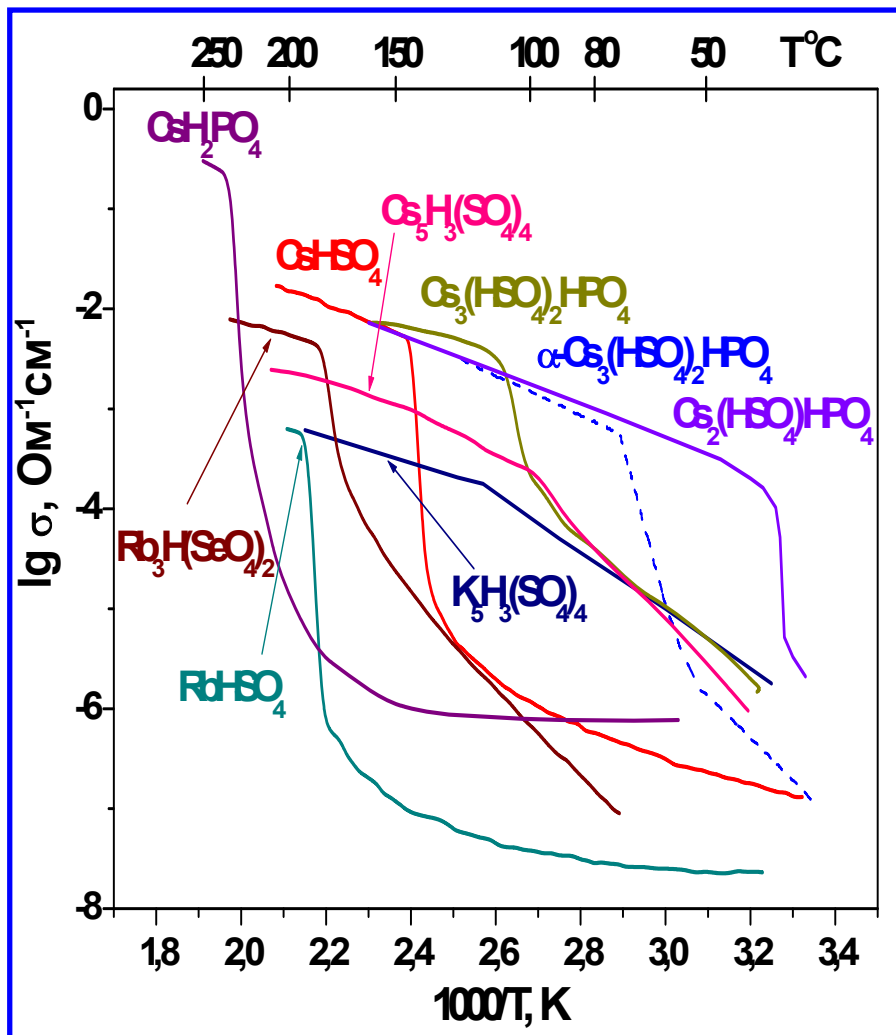


$M = \text{Cs, Rb, K и NH}_4$      $A = \text{S, Se, P и As}$

$\sigma = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

$E_a = 0.2 - 0.3 \text{ эВ}$

$T = 80 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$



## Достоинства:

- возможность использования в условиях низкой влажности
- толерантность к  $\text{CO}, \text{CO}_2$
- высокая термостабильность, устойчивость к перегреву
- возможность замены платины другими электродными композициями

Среднетемпературные топливные элементы на основе кислых солей  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ :

[1] S.M. Haile et al. Nature 410 (2001) 910.

[2] A. Boysen et al. Science 303 (2004) 6870.

# Протонные композиционные электролиты

**Синтез:** Метод твердофазного растекания => нанокомпозиты ~ 10 нм

**Методы:** Рентген, ДСК, ДТА, ДТГ, импедансметрия, ИК- и Рамановская спектроскопия, электронная микроскопия высокого разрешения

**Соли:**  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{RbHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  
 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{PO}_4(\text{HSO}_4)_2$ ,  
 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

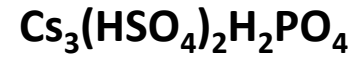
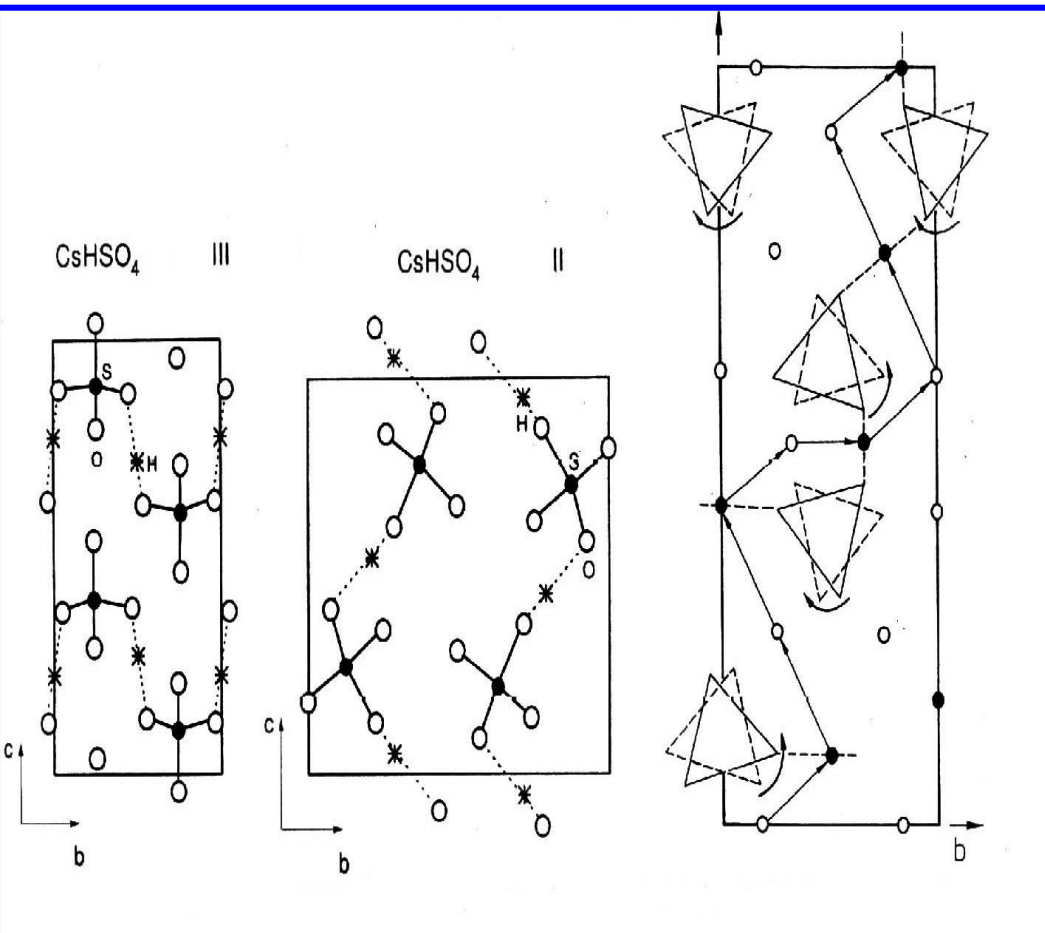
**Оксиды:**  $\text{TiO}_2$   $S_{\text{уд.}} = 100$  и  $500 \text{ м}^2/\text{г}$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $S_{\text{уд.}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$   
 $\text{SiO}_2$   $S_{\text{уд.}} = 13 - 580 \text{ м}^2/\text{г}$   $R_{\text{пор}} = 14 - 1000 \text{ \AA}$

# Схематичное представление структур



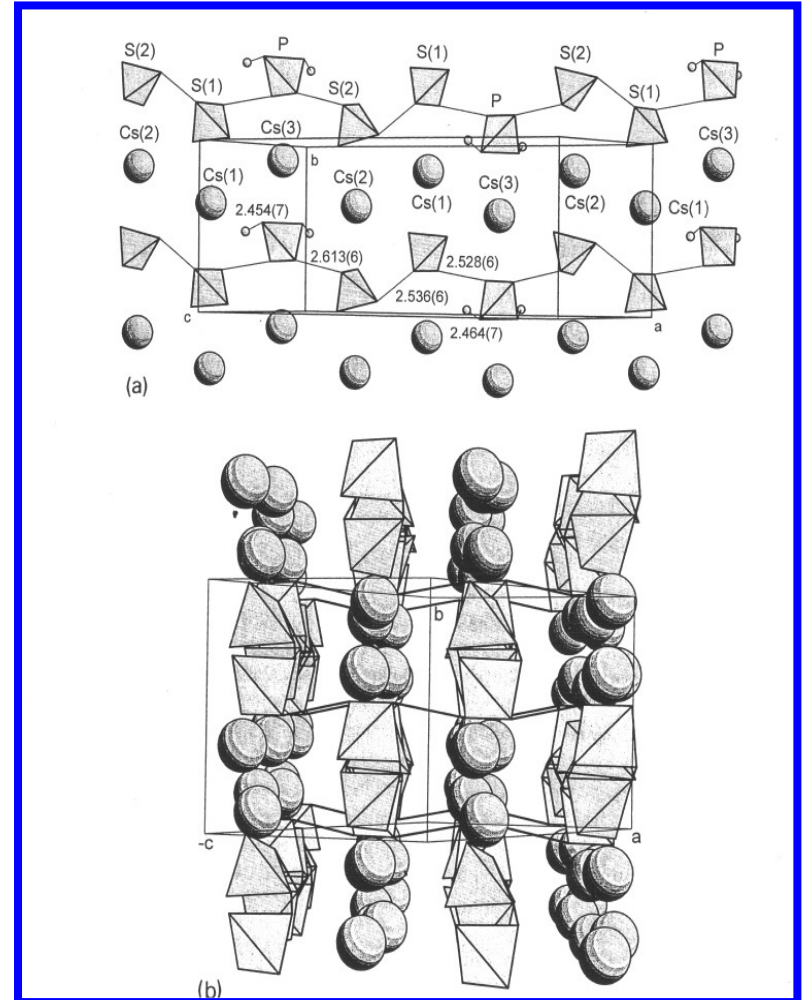
моноклинная **P2<sub>1</sub>/c**

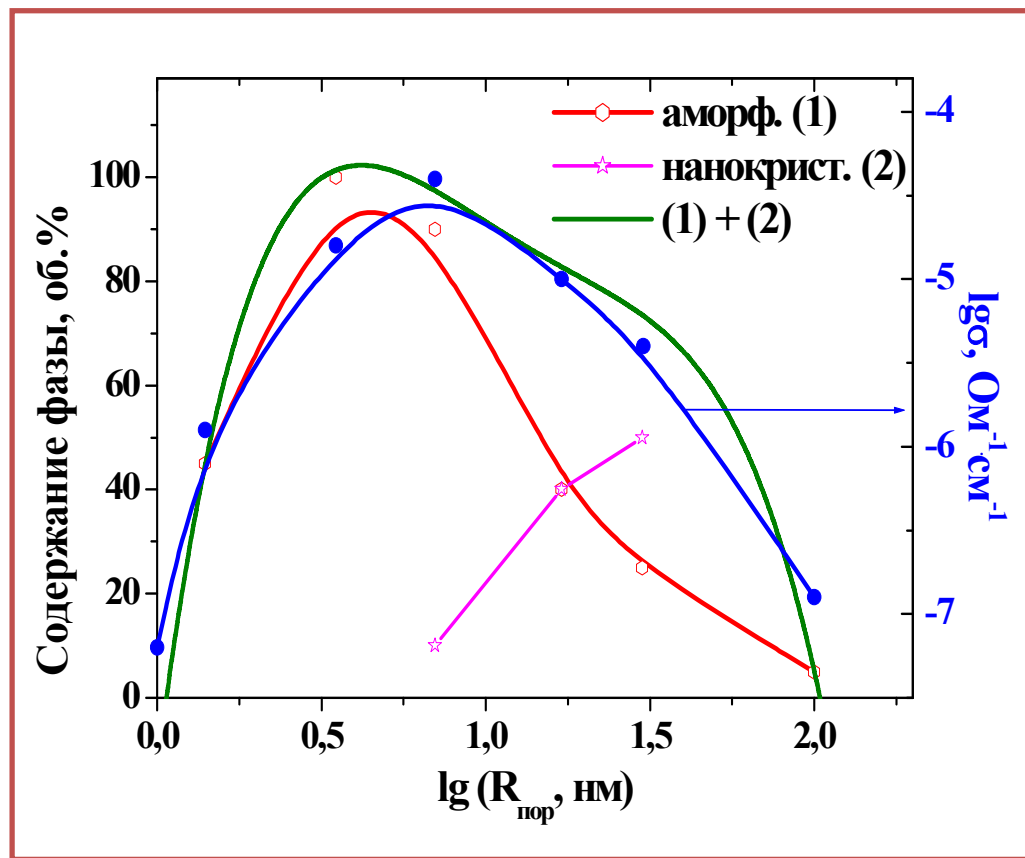
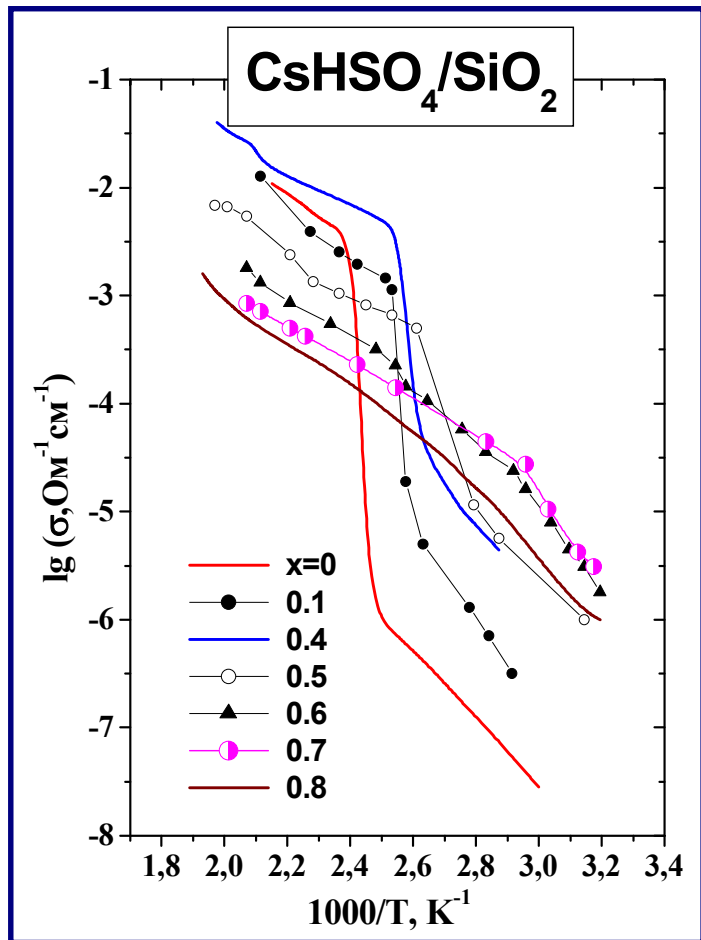
a=8.223, b=5.814, c=10.990 Å, β=119.4°



моноклинная **P2<sub>1</sub>/n**

a=19.546, b=7.879, c=9.185 Å, β=100.534°

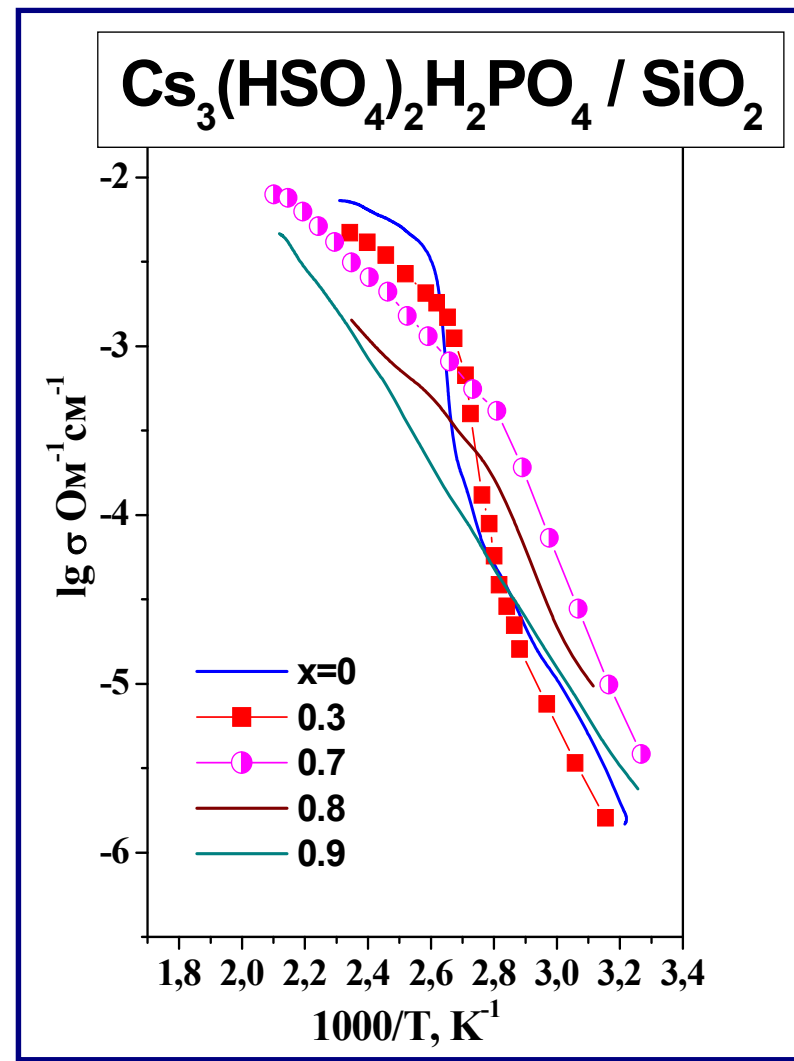
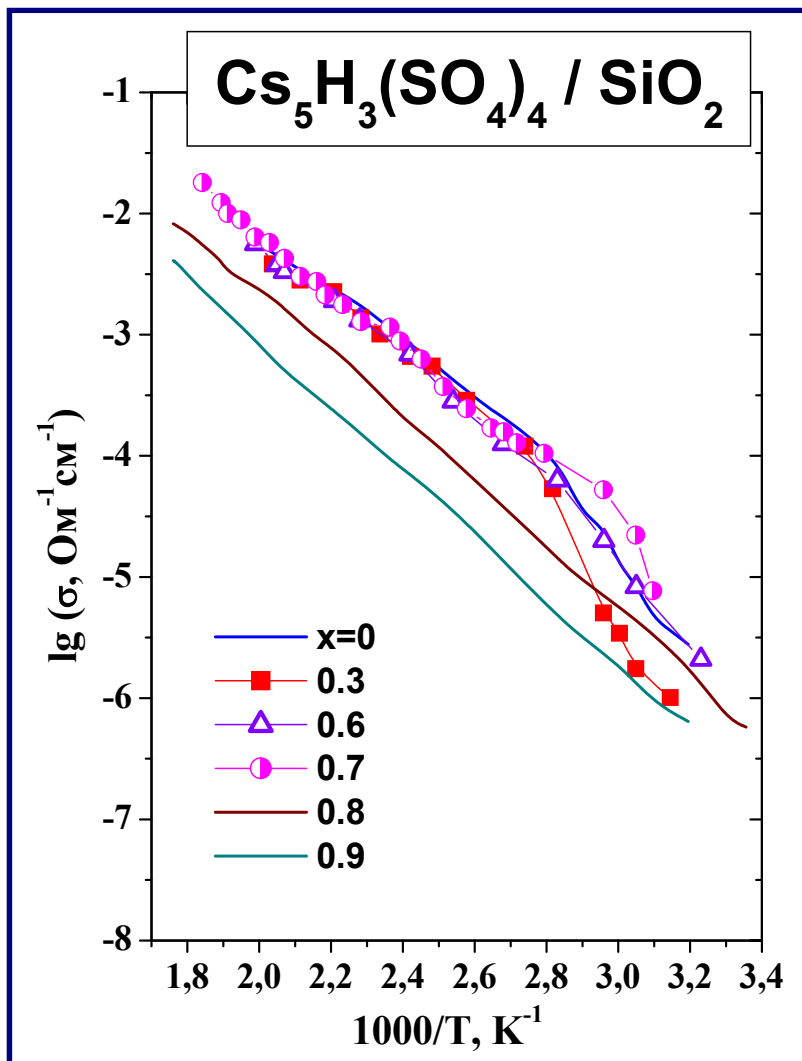




Наблюдается значительное уменьшение энтальпии фазовых переходов и плавления; при содержании оксида более 70 моль.% эндоэффекты практически исчезают.

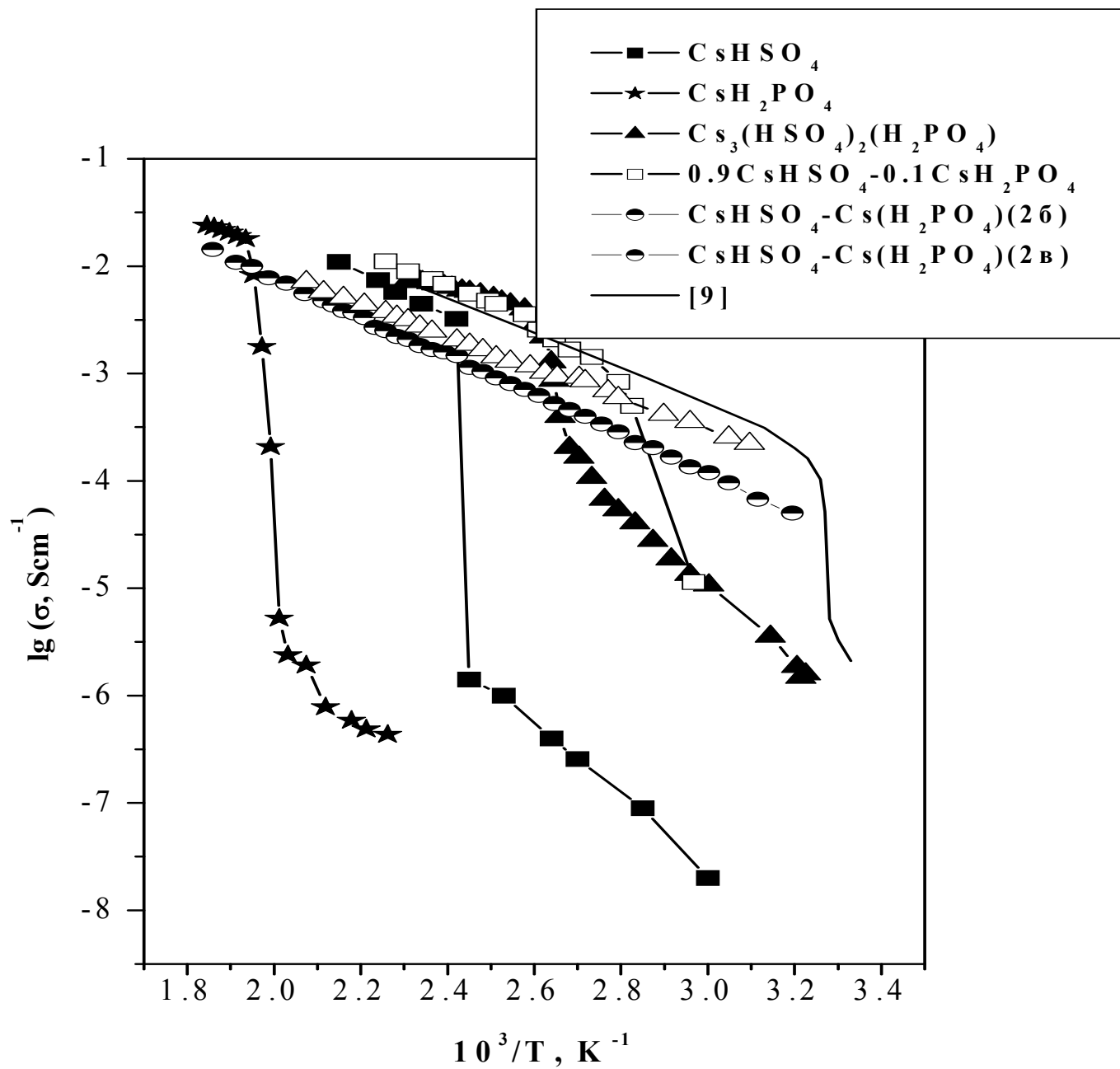
Проводимость композитов CsHSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> коррелирует с содержанием аморфной фазы, а также размером пор диоксида кремния.

Показано, что образование композитов происходит при связывании части протонов соли с силанольными группами SiO<sub>2</sub> с ослаблением системы водородных связей.



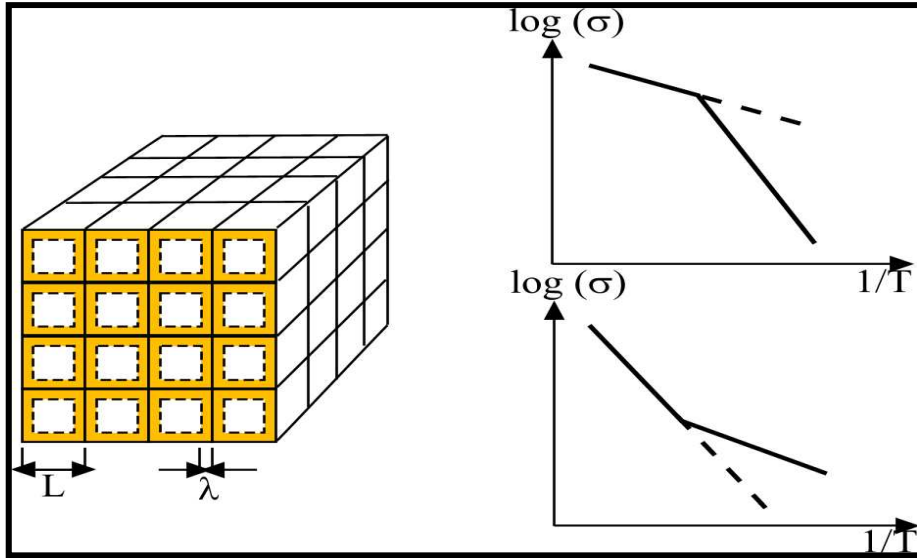
Композиты характеризуются наиболее высокой термической стабильностью среди исследованных систем.  
 $T_{\text{макс}} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Композиты демонстрируют наибольшую величину проводимости.  
 $T_{\text{макс}} \sim 160\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$  (зависит от состава).

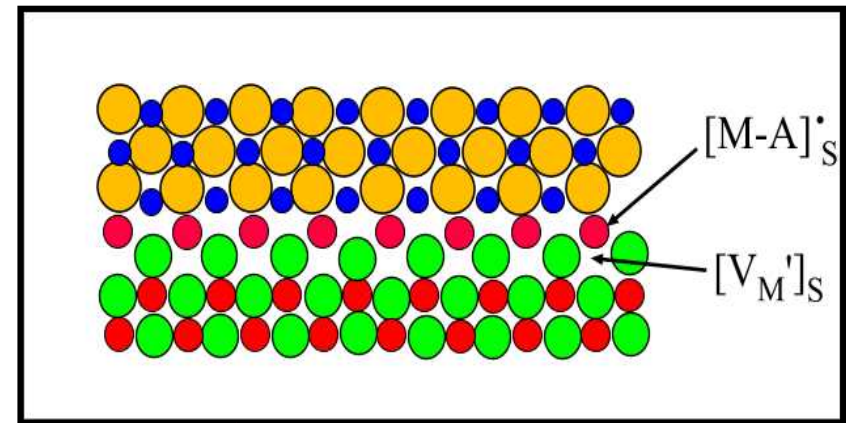
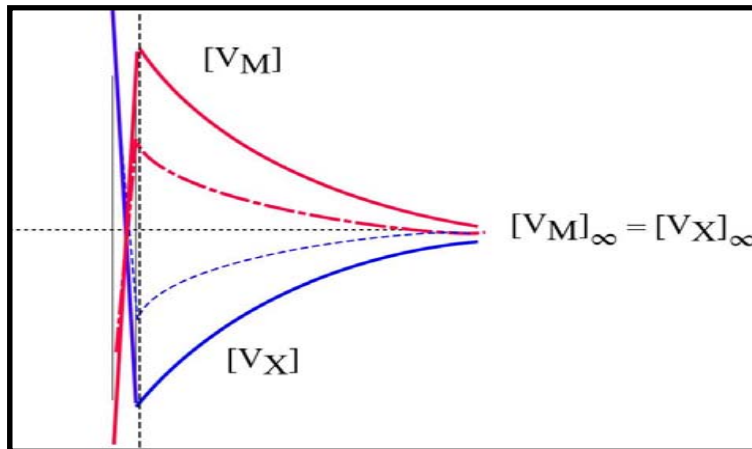




# Ионный транспорт



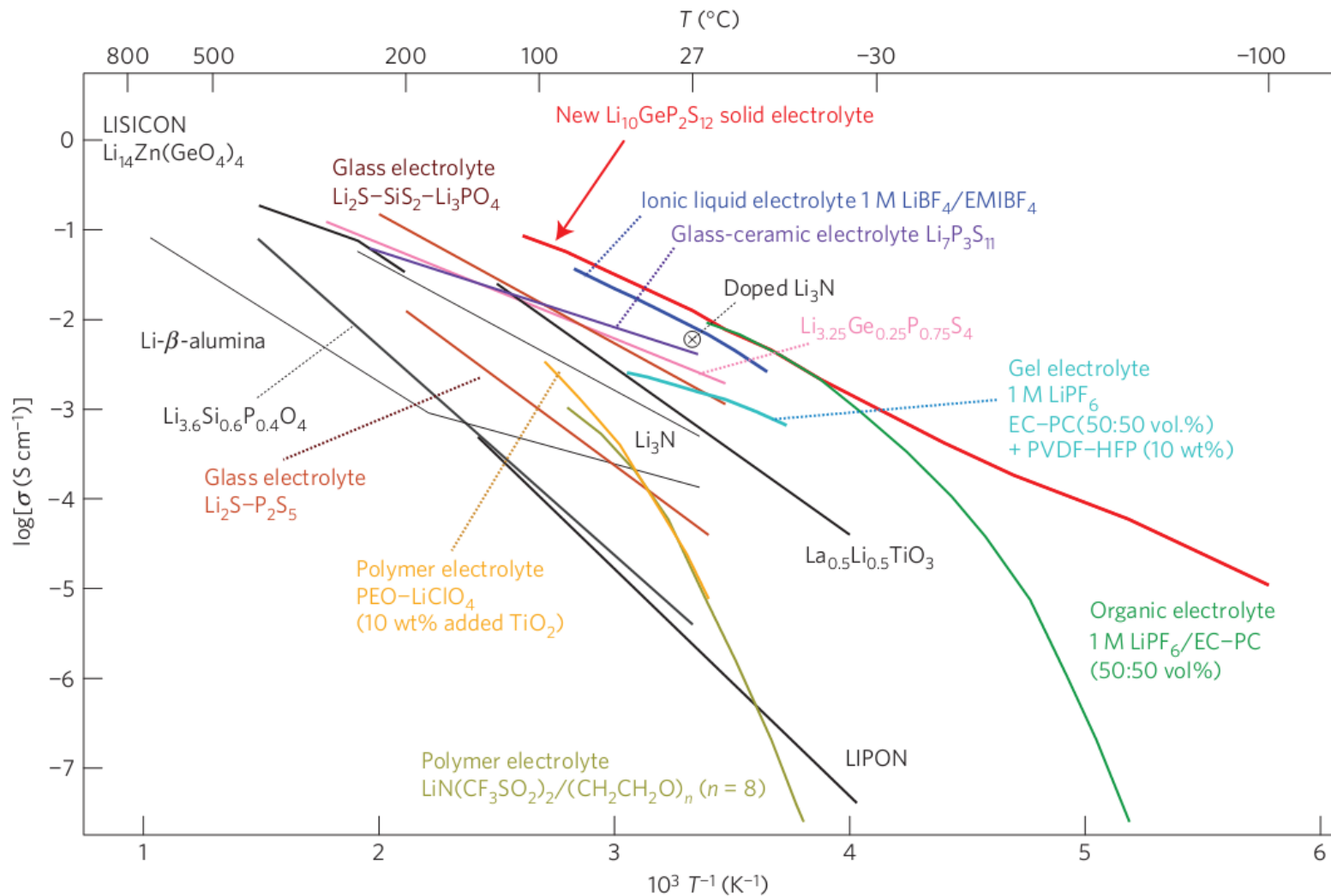
## Образование дефектов поверхности



$$\sigma_a > \sigma_{MX}$$

Показано, что в данных системах образование композитов происходит при связывании части протонов с силанольными группами  $\text{SiO}_2$  с ослаблением системы водородных связей

# Проводимость Li<sup>+</sup>-ионных проводников

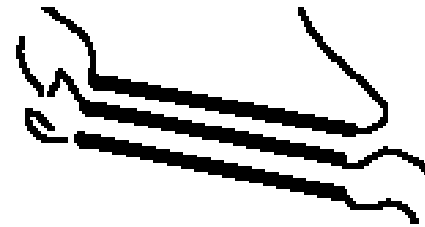


# Механизмы переноса $\text{Li}^+$ в полимерной матрице ПЭО

Аморфная фаза

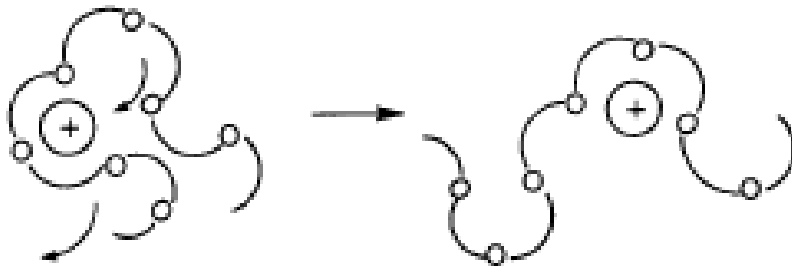
Кристаллическая фаза

Цепи подвижны  
Перенос есть

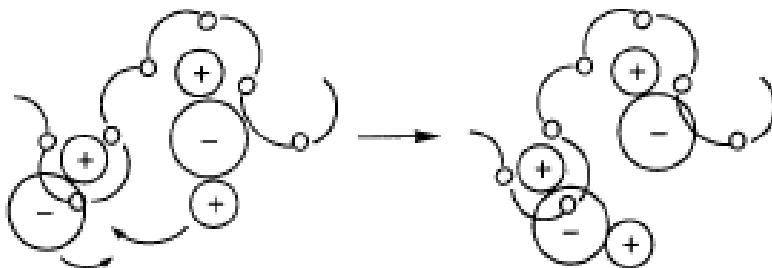


Цепи неподвижны  
Переноса нет

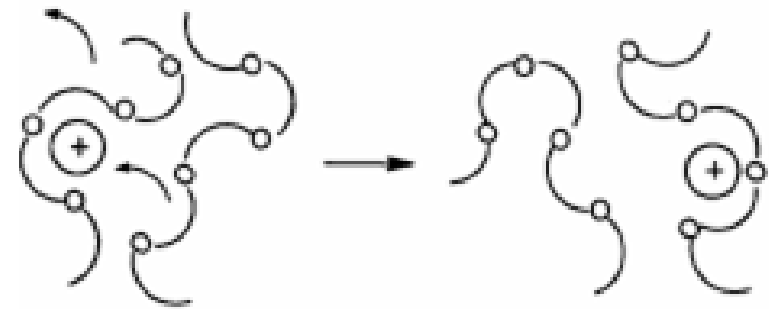
Перенос  $\text{Li}^+$  вдоль цепи



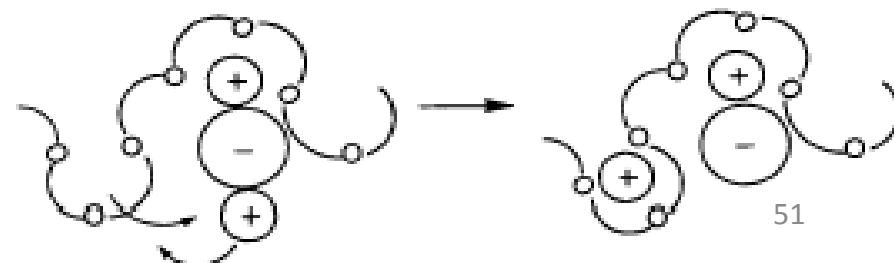
Вдоль цепи между ионными кластерами (катион-анион)



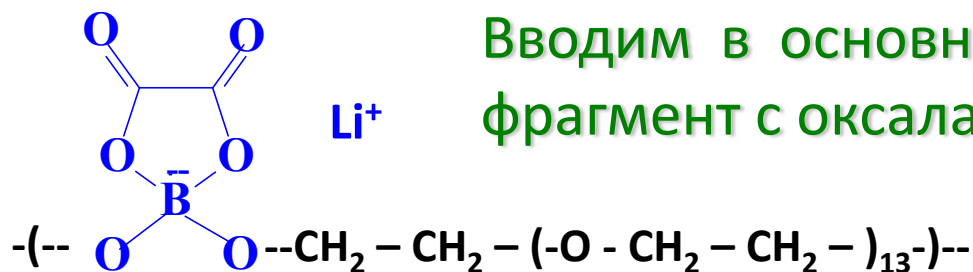
От одной цепи к другой



Между ионными кластерами и полимерной цепью

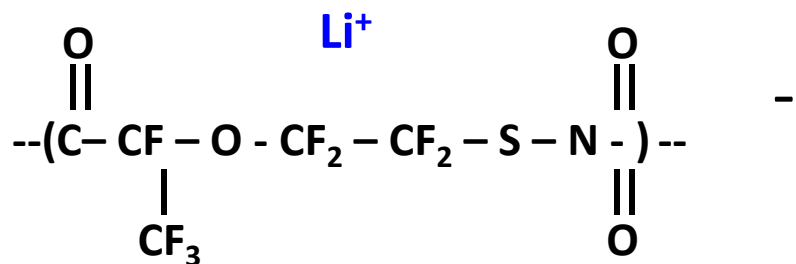


# Другие способы аморфизации. Униполярная проводимость.



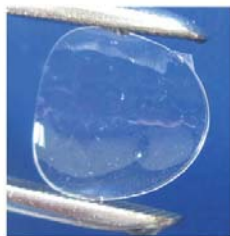
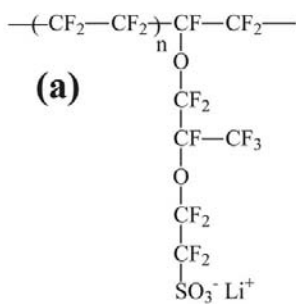
Li<sup>+</sup>

Вводим в основную цепь анионный боратный фрагмент с оксалатной «шапкой»

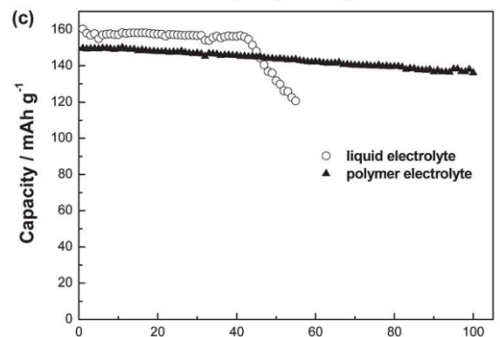
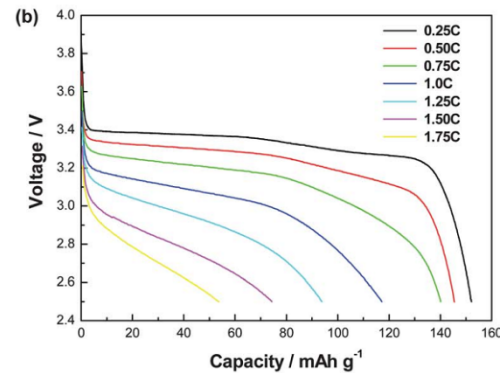
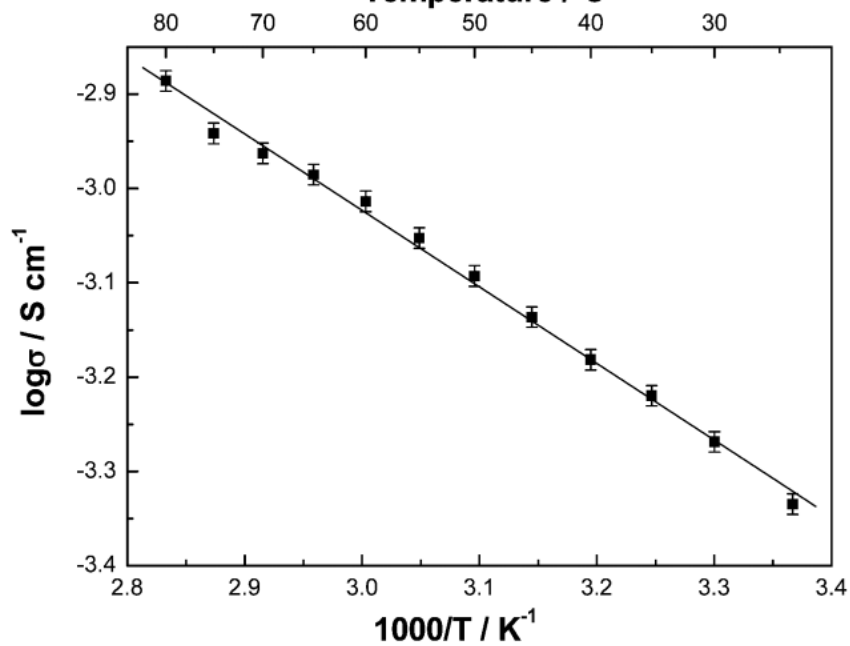


Используем полимерную  
сульфонимидную соль

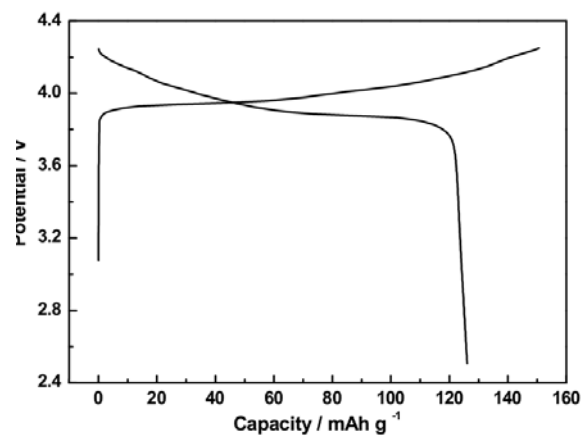
**Все это пока дает выигрыш на 2-3 порядка,  
но перспективы есть.**



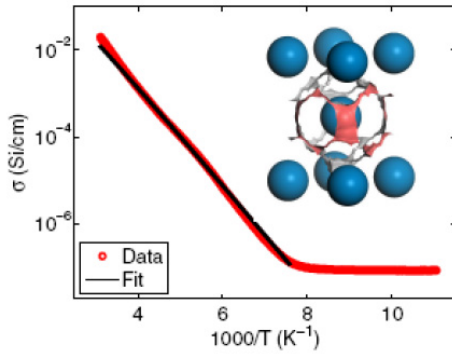
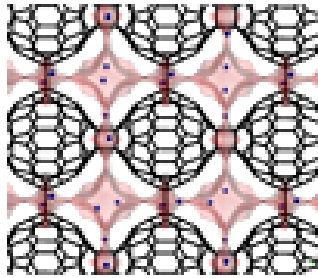
(b)



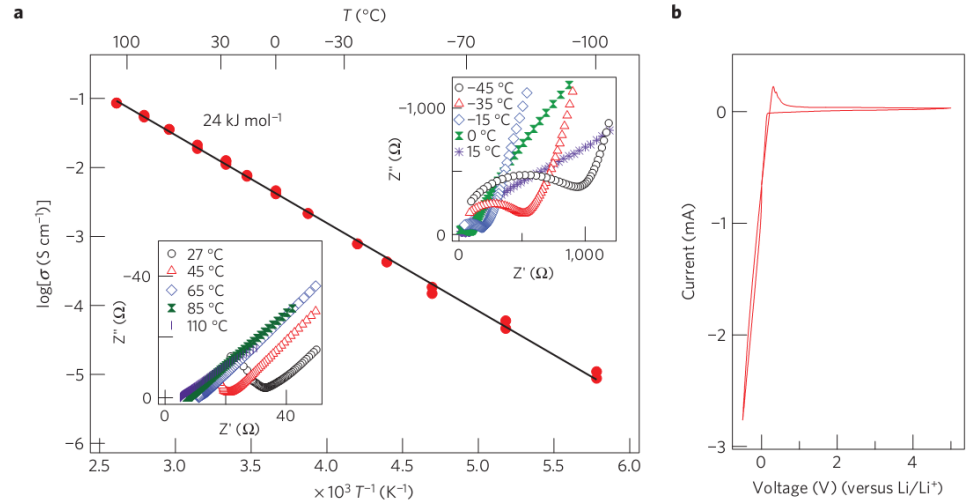
Li/PC-PFSA-Li/LiFePO<sub>4</sub>



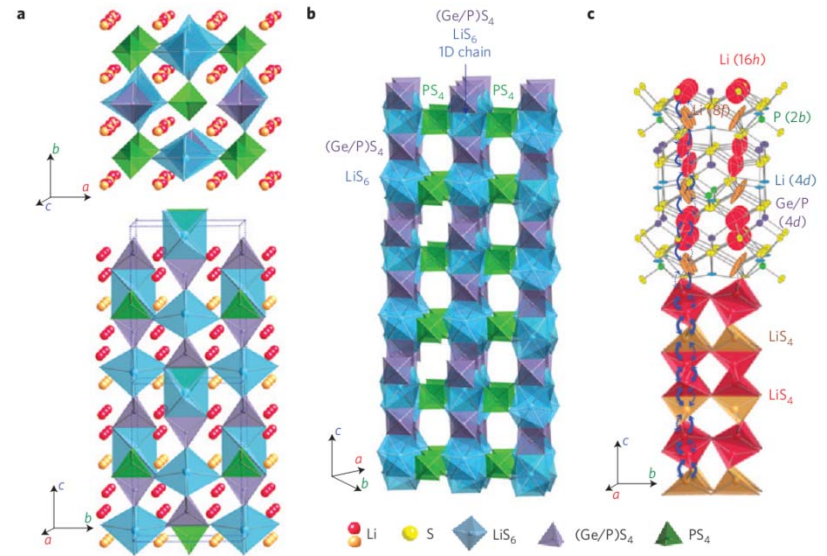
Li/ionomer/LiCoO<sub>2</sub>



M. Riccò, M. Belli, M. Mazzani, D. Pontiroli, D. Quintavalle, A. Jánossy, G. Csányi. Superionic Conductivity in the  $Li_4C_6O$  Fulleride Polymer // Physical Review Letters, 102, 145901 (2009)



### Lithium-ion conductivity of $Li_{10}GeP_2S_{12}$ .



# Границы и процессы

- Ионистор
  - Двухфазная граница, электрод инертен
  - (экология, стоимость)
- Аккумулятор
  - Двухфазная граница, электрод инжекционный или композитный
  - $\text{Li} \rightarrow \text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{LiFePO}_4/\text{C}$
  - $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}(\text{Sn}, \text{SnO}_2) \rightarrow \text{Li}_4\text{Si}$
- Топливный элемент
  - Трехфазная граница, электрод композитный
  - $\text{Pt}/\text{C}/\text{Nafion} \rightarrow \text{PtMe}/\text{C}/\text{Nafion} \rightarrow \text{Pt}/\text{Ox}/\text{Nafion} \rightarrow \text{Pt}/\text{смешанный проводник}$

# Электроды/носители

- Высокая электронная проводимость
- Высокая ионная проводимость
- Механическая, химическая и термическая стабильность
- Стоимость
- Экологичность

Углерод как универсальный электрод

- Графит (сажа, активированный уголь) → нановолокна, нанотрубки → графен



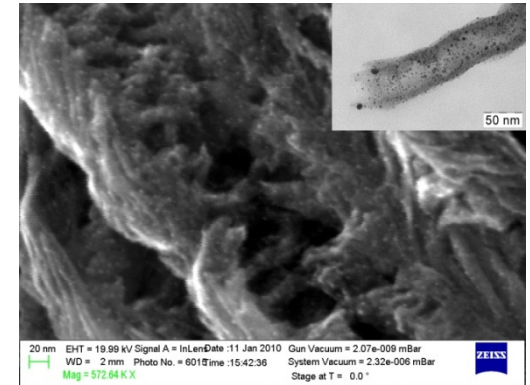
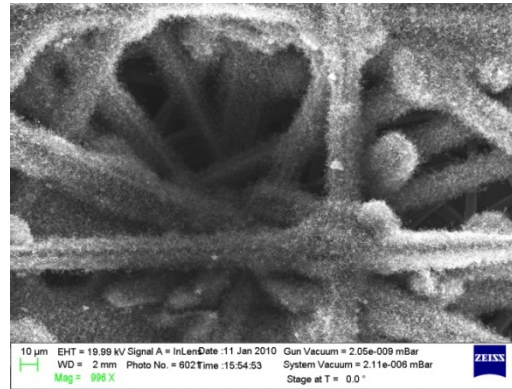
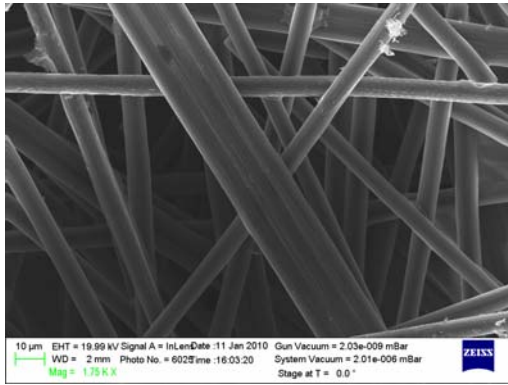
# Общее для всех электрохимических ячеек

Электроды на основе высокодисперсных углеродных материалов (сажи, угли)

Обобщенные требования к электродам:

- $S_{уд}$  максимальна ( доступная для электролита)
- Коррозионная и электрохимическая устойчивость
- Низкая себестоимость

Получение углерод-углеродных электродов для электрохимических устройств



Подложка-токоотвод  
(углеродная бумага, ткань,  
металл, оксиды)

Пиролиз УВ

Углеродные  
нановолокна  
или трубки на  
подложке

Модифицирование

Электрод

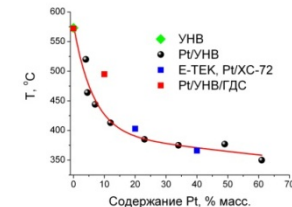
Суперконденсаторы:  
50 Ф/г

литий-ионные аккумуляторы:  
250 мАч/ г

Топливные элементы:

На 30% эффективней  
электрода на основе  
коммерческого катализатора  
E-TEK 20% Pt/C

Устойчивость Pt/УНВ/ГДС  
электродов к окислительной коррозии

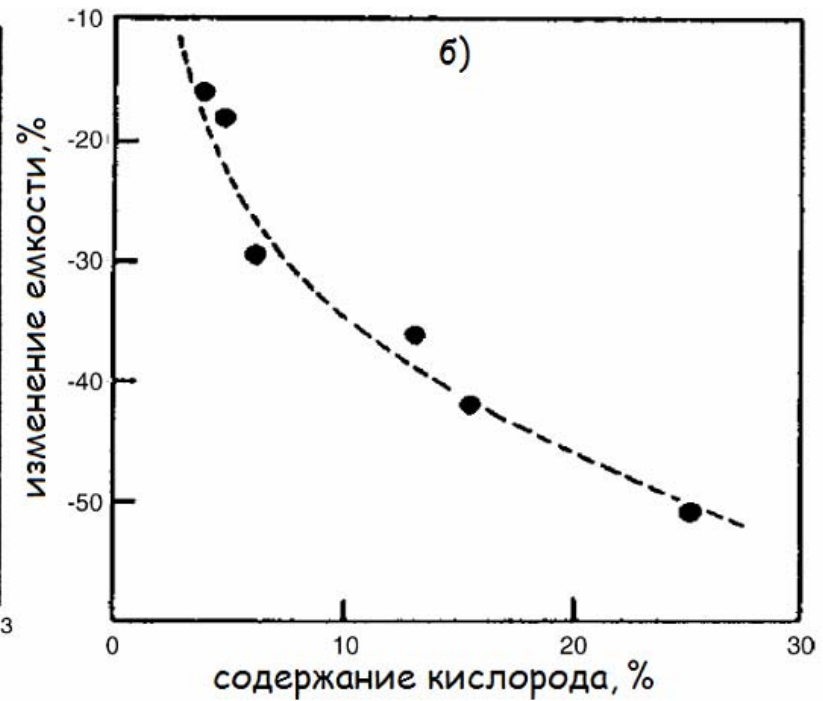
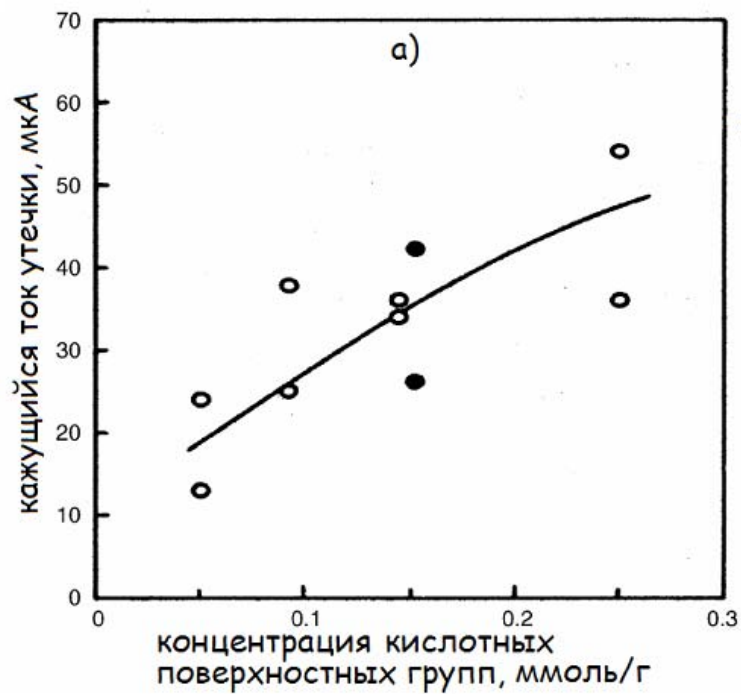


# Электроды для ионисторов

Таблица 3. Характеристика различных электродных материалов для электрохимических конденсаторов.

Электродный материал		Рабочее напряжение, В	Удельная емкость, Ф/г
Углеродные материалы	Активированный уголь	1,5	40
	Графит	3,0	12
	Углеродные аэрогели	3,0	160
	Мезопористый углерод	0,9	180
	Мезо/макропористый углерод	0,8	130
	Одностенные нанотрубки	2,3	50
	Многостенные нанотрубки	2,5	13
Оксиды переходных металлов	$\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	650
	$\text{RuO}_2$ , нанесенный на углерод	0,8	1000
	$\text{MnO}_2$	0,8	261
	$\text{MnO}_2$ , нанесенный на активированный уголь	2,2	29
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0,8	578
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ , нанесенный на активированный уголь	0,9	194
Проводящие полимеры	Поли(3-метилтиофен)	3,6	25
	Поли(3-метилтиофен), нанесенный на $\text{MnO}_2$	1,0	381

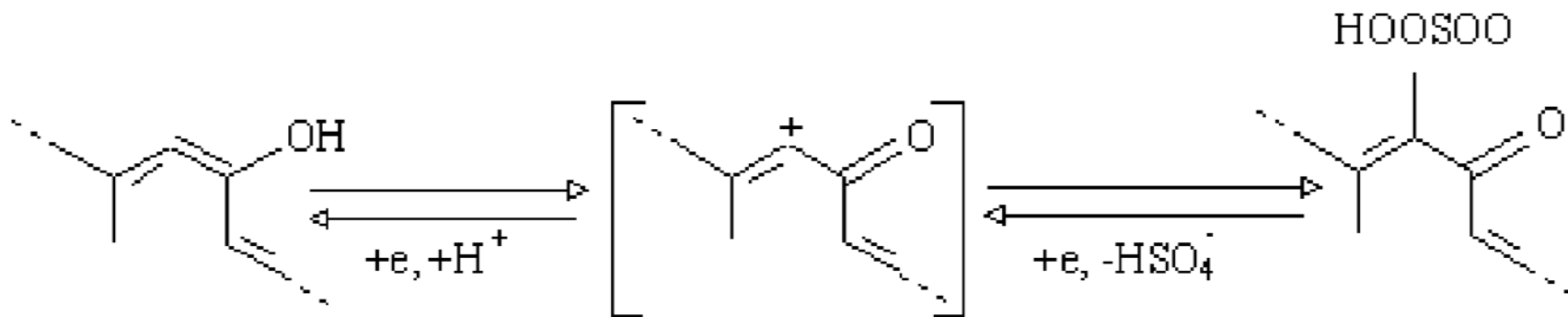
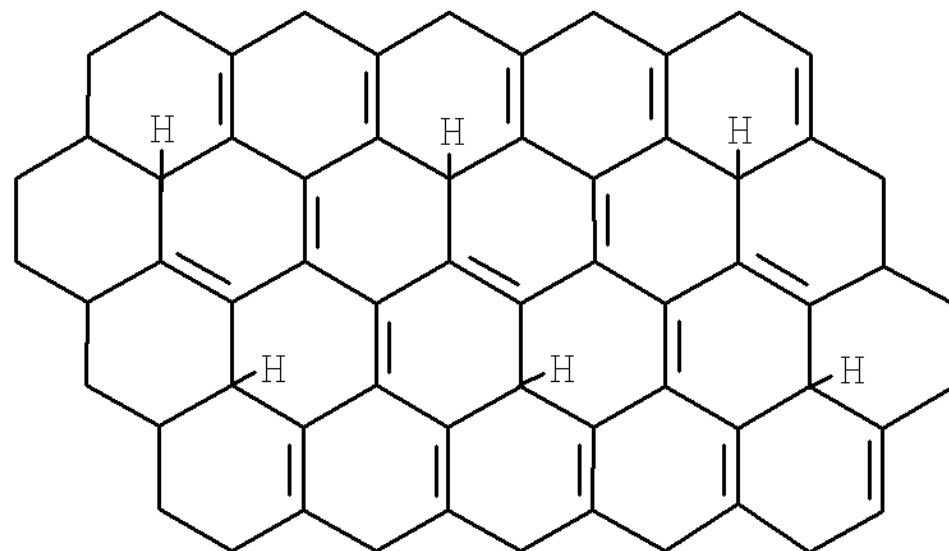
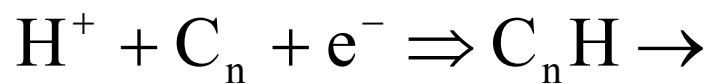
# Состав электродного материала



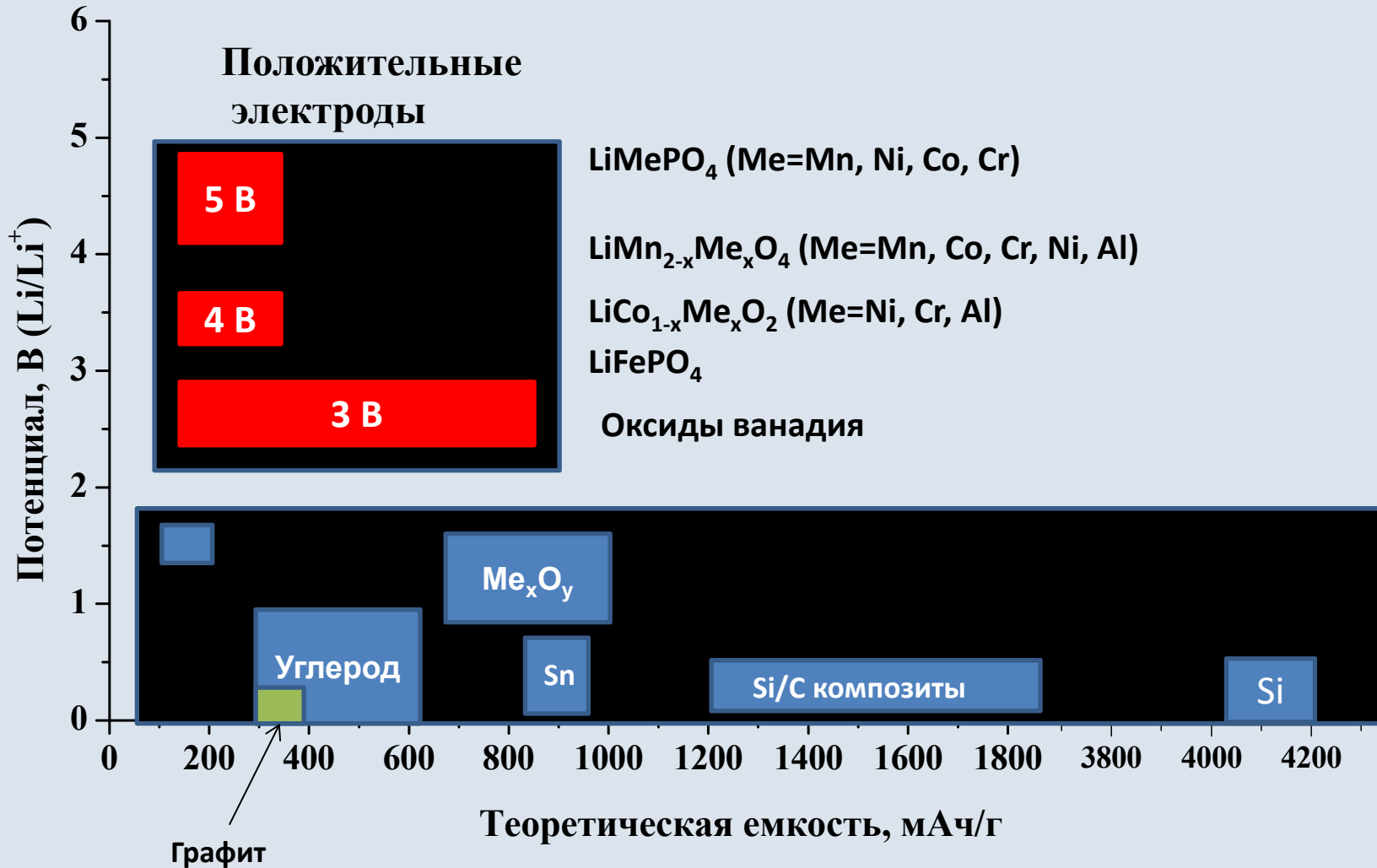
# Материалы для ионисторов

Углеродный материал	Электролит	Емкость ДЭС, мкФ/см <sup>2</sup>	Примечания
Активированный уголь	10% NaCl	19	$S_{БЭТ} = 1200 \text{ м}^2/\text{Г}$
Сажа	1М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 31% КОН	8 10	$S_{БЭТ} = 80-230 \text{ м}^2/\text{Г}$
Ткань из углеродного волокна	0,51М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в пропиленкарбонате	6,9	$S_{БЭТ} = 1630 \text{ м}^2/\text{Г}$
Графит			
Базовая плоскость	0,9 N NaF	3	НОРГ
Торцевая плоскость		50-70	
Порошок графита	10% NaCl	35	$S_{БЭТ} = 4 \text{ м}^2/\text{Г}$
Графитовая ткань	0,168 N NaCl	10,7	$S_{БЭТ} = 630 \text{ м}^2/\text{Г}$
Стеклоуглерод	0,9 N NaF	13	Твердый
Углеродный аэрогель	4М КОН	23	$S_{БЭТ} = 650 \text{ м}^2/\text{Г}$

# Механизмы малообратимого и обратимого процессов

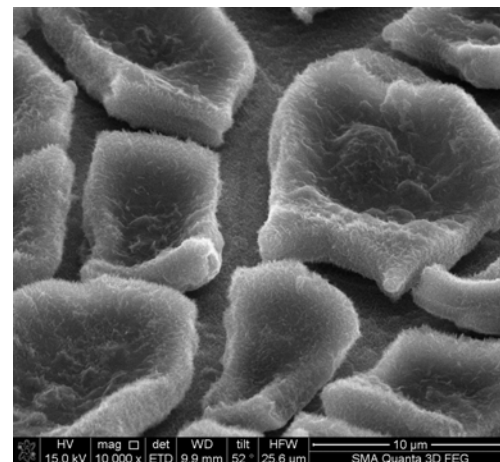
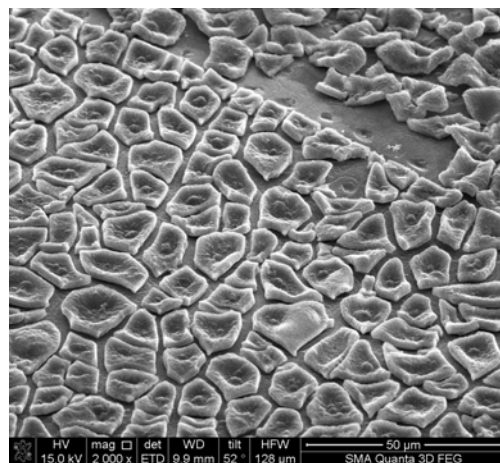


# Диаграмма электродных материалов ЛИА

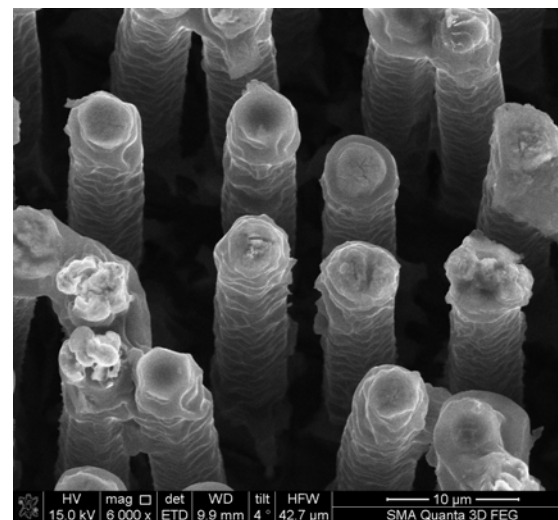
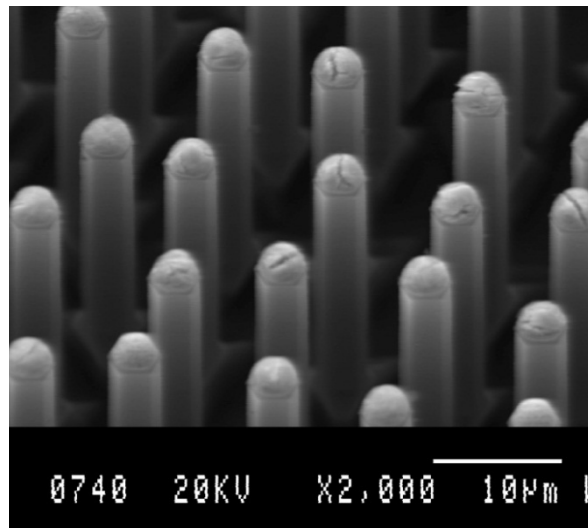


# Кристаллический кремний

## Кремниевая пластина



## Кремниевые вис커сы

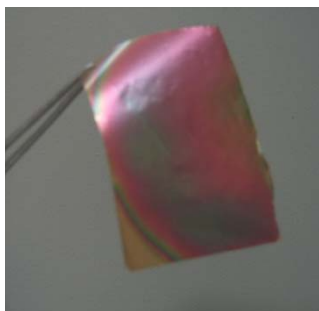


До циклирования

После циклирования

# Новые электродные материалы отрицательного электрода ЛИА. Аморфный тонкопленочный кремний

Высокочастотный  
плазменный разряд  $\text{SiH}_4$



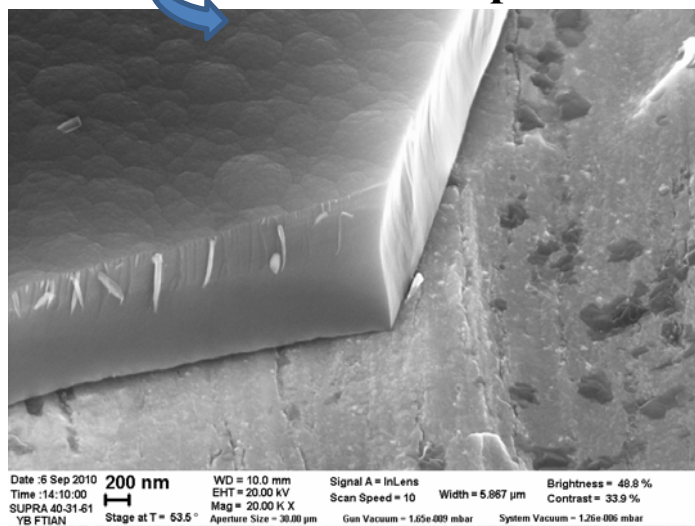
Магнетронное  
напыление



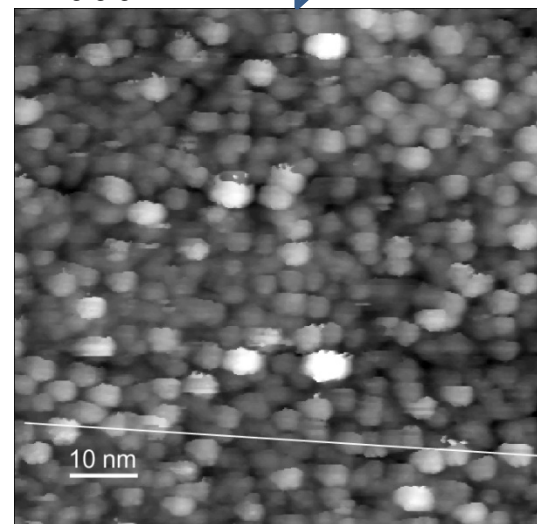
Лазерное  
диспергирование



Толщина кремниевых пленок 100 – 1000 нм



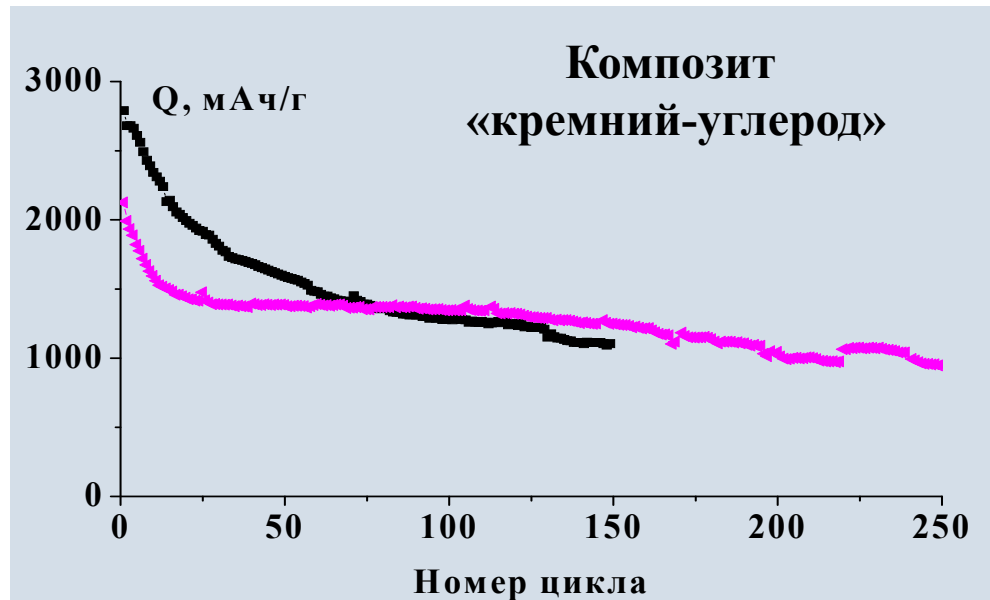
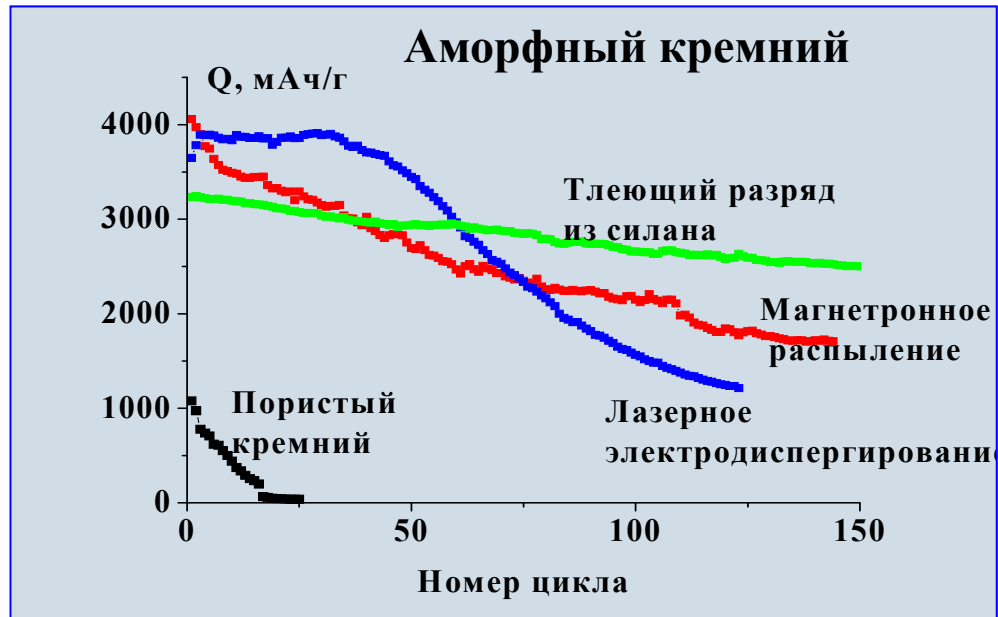
СЭМ-изображение



СТМ-изображение

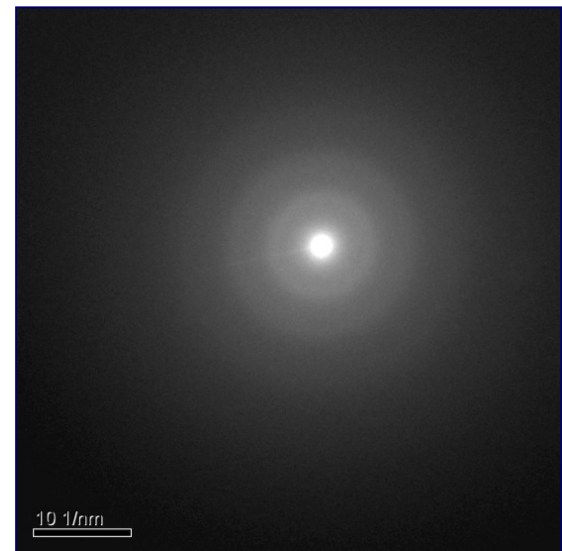
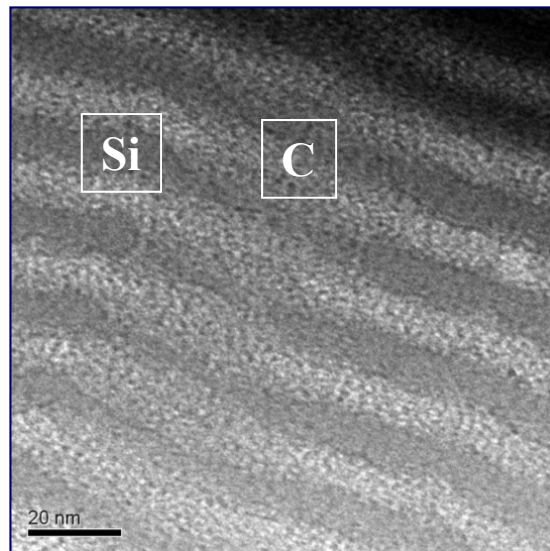
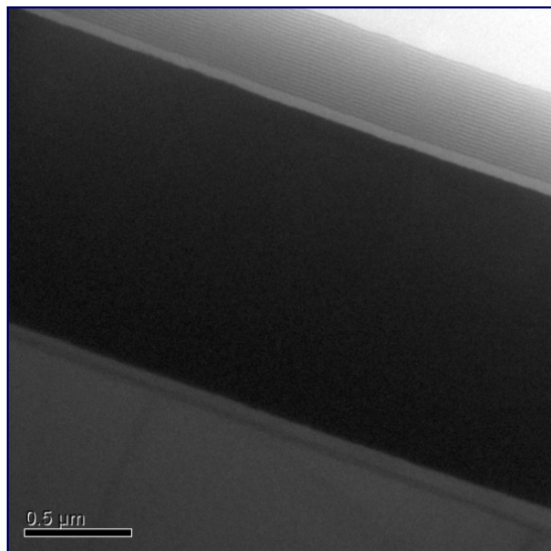


# Необратимые процессы II рода на кремниевых и кремний-композитных электродах





**Толщина композитов «кремний-углерод» 100 – 300 нм**



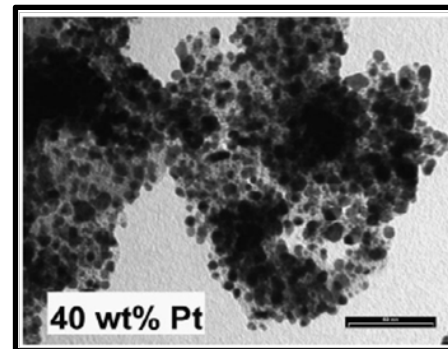
# Низкотемпературные ТЭ: катализаторы

*Неуглеродные носители*

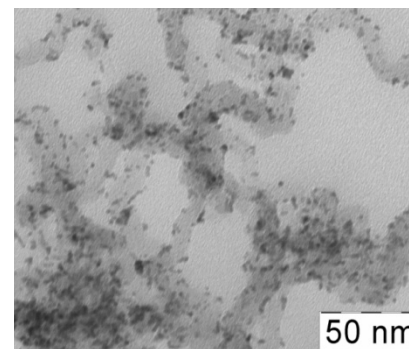
**Pt /**  
 $WO_3$   
 $SnO_2$   
 $TiO_2$   
 $MoO_3$   
WC  
Гетерополисоединения  
и др.

Низкая электронная проводимость  
Устойчивость к окислению в кислой среде

*Углеродные носители*



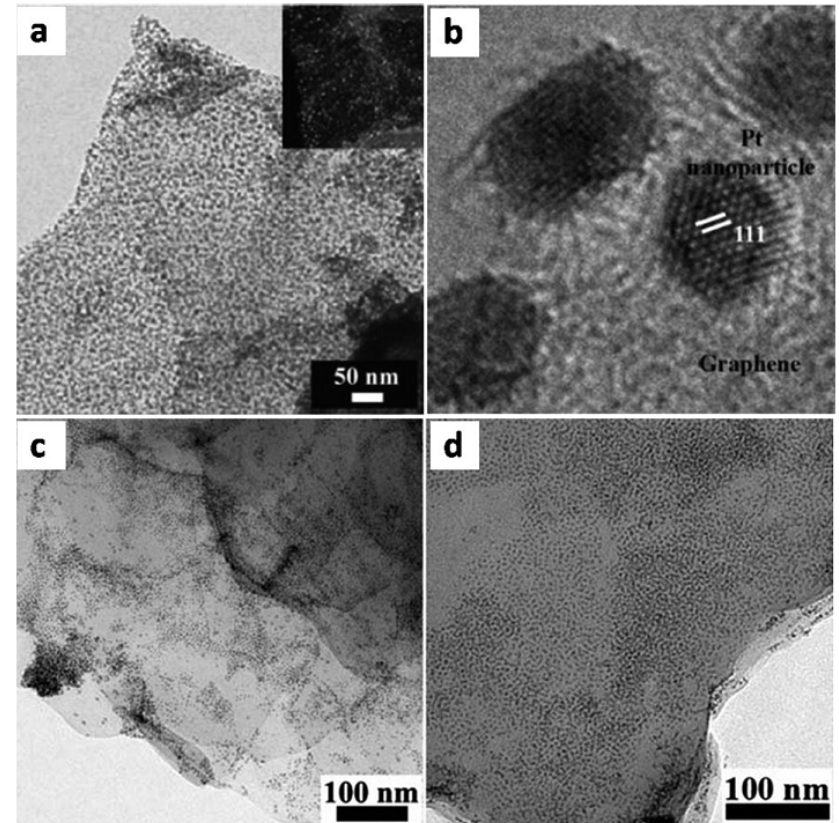
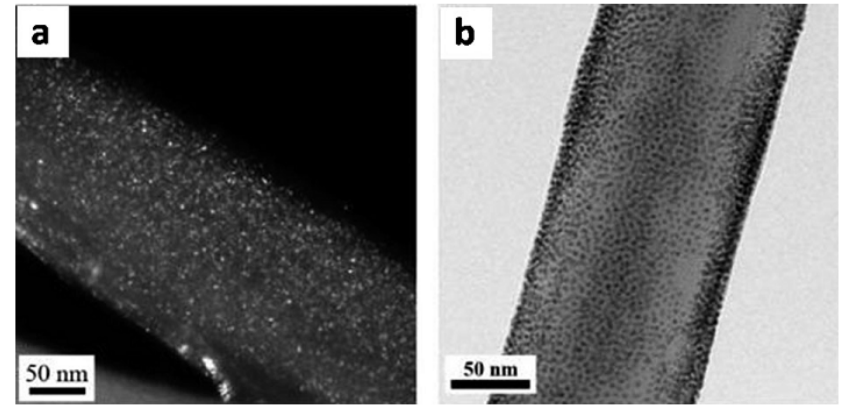
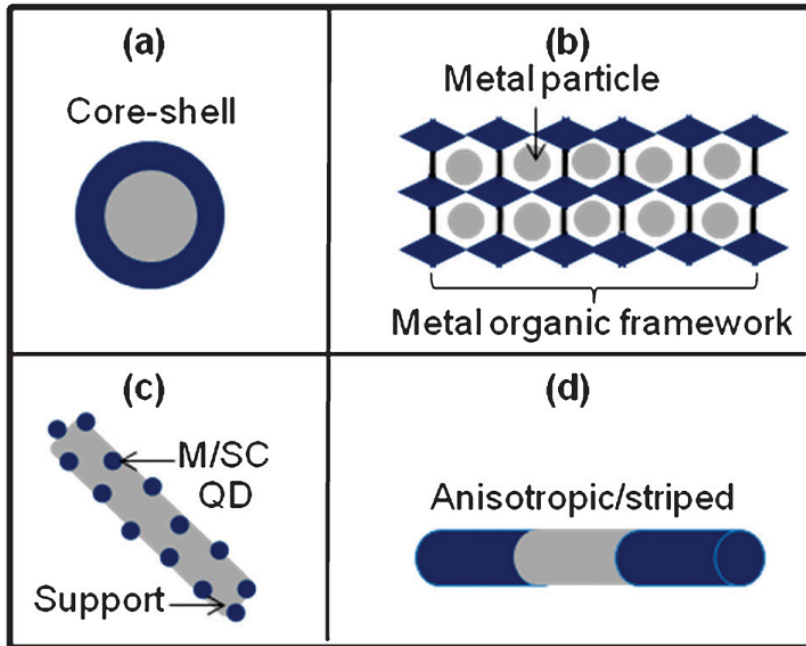
Pt/сажа



Pt/УНВ

Высокая электропроводность  
Низкая стоимость сажи, УНВ  
Протяженная структура УНВ

# Электроды для топливных элементов

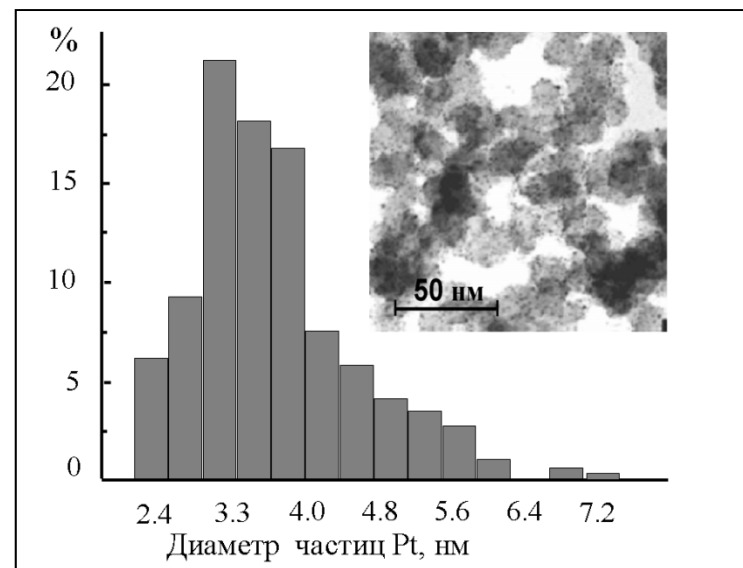
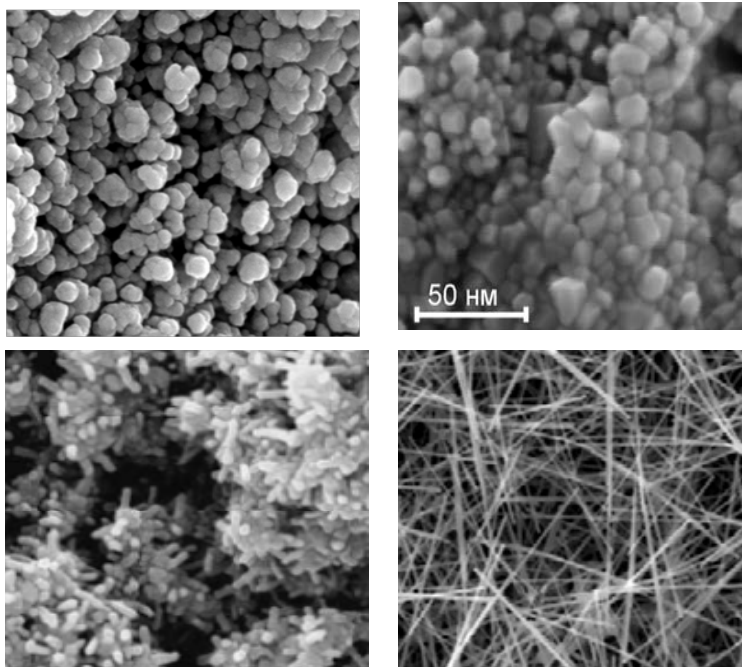


# Новые электрокатализаторы на основе наноструктурированных гетерополисоединений и наноструктурированных оксидов с нанесенными на их поверхность кластерами платины.

Платиновые электрокатализаторы для спиртовых топливных элементов на основе наноструктурированных допированных оксидов олова и титана ( $\text{Pt}/\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Sb}$ ),  $\text{Pt}/\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ))

Наноструктурированные оксиды  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , допированные различными элементами

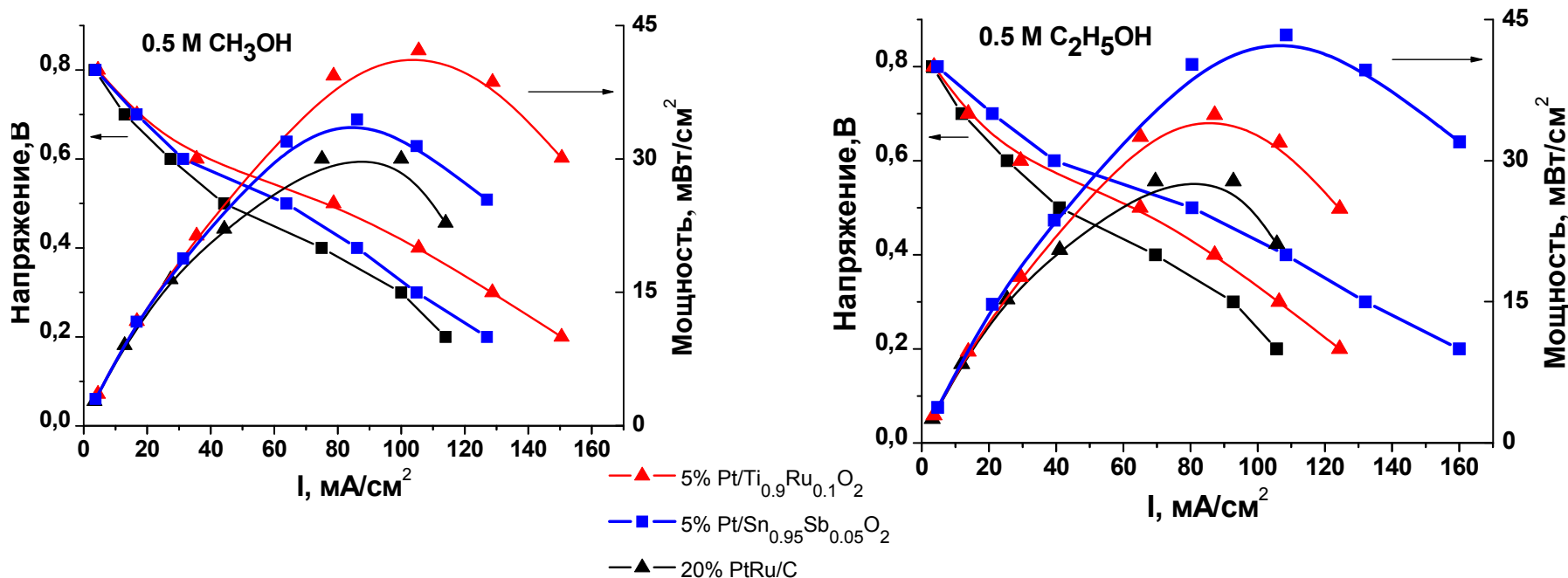
Микрофотография и распределение Pt в платинированном электрокатализаторе



Оксидные носители обладают высокой удельной поверхностью (около  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой электронной проводимостью ( $1\text{-}5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Возможность получения оксидов с различной морфологией (см. фото), Наиболее эффективно работают образцы сферической формы с диаметром частиц около 20 нм.

# Характеристики экспериментальных образцов спиртовых топливных элементов на основе разработанных электрокатализаторов, сравнение с коммерческим катализатором

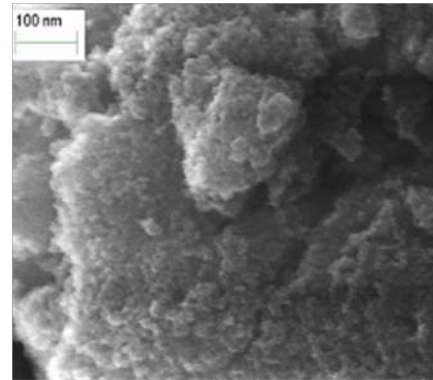
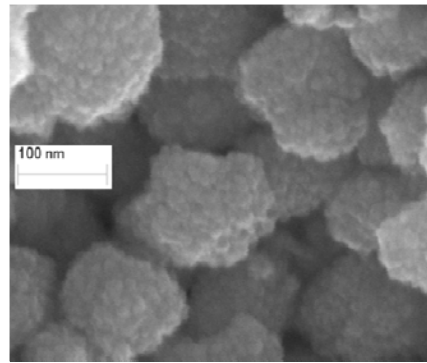
Загрузка платины на электродах - 1 мг/см<sup>2</sup>, температура 25°C



✓ Разработанные электрокатализаторы обладают высокой каталитической активностью в окислении метанола, сравнимой с характеристиками коммерческого PtRu/C катализатора.

✓ Электроокисление этанола на разработанных катализаторах в 1,5-2 раза более эффективно, чем на коммерческом PtRu/C.

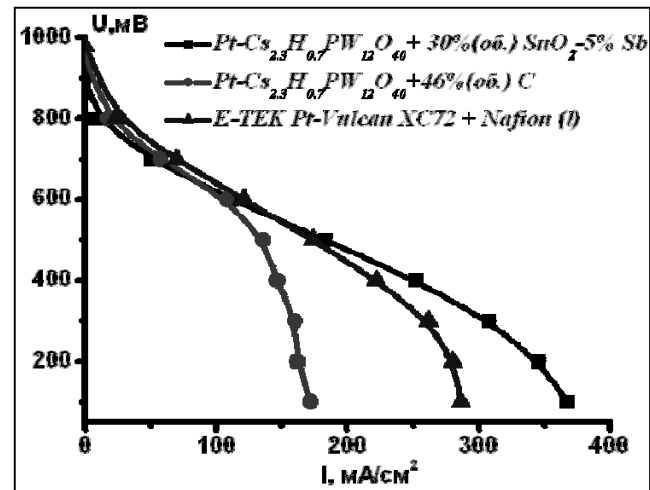
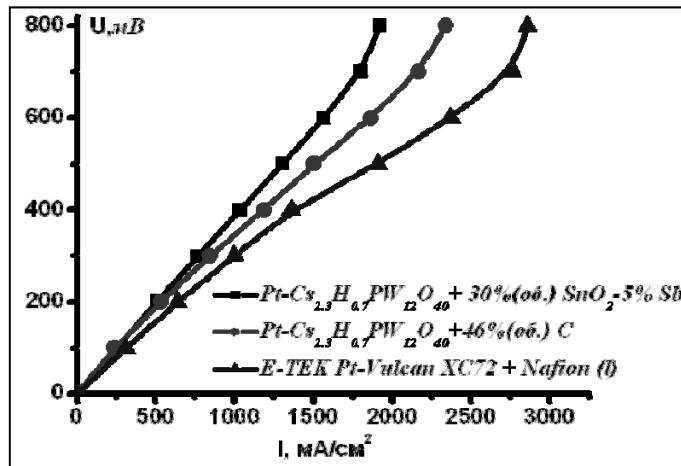
# Высокоэффективные коррозионно-устойчивые анодные и катодные электрокатализаторы на основе гетерополисоединений



$Pt/Cs_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40} + 30 \text{ (об.%) } SnO_2-5\%Sb$

$Cs_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40} * nH_2O$

Вольтамперные характеристики полужеек с использованием  $Pt/Cs_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40}+46 \text{ (об.%) сажи}$ ,  $Pt/Cs_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40} + 30 \text{ (об.%) } SnO_2-5\%Sb$  и коммерческого катализатора E-TEK (с 30% нафиеом) (а) в водороде; (б) на воздухе.



✓  $Pt-Cs_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40}$  с добавлением 30 об.%  $SnO_2-5\%Sb$  в атмосфере воздуха работает эффективнее, чем система  $Pt/Cs_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40} + 46 \text{ (об.%)C}$  и E-TEK + 30% Nafion, что свидетельствует о синергетическом каталитическом эффекте одновременного присутствия платины, диоксида олова и гетерополисоединения.

# Тенденции?

- C/EI/C
  - C/EI/PbO<sub>2</sub>
    - » C/EI/Li                      C,O<sub>2</sub>/EI/Li
    - »    C,Pt,O<sub>2</sub>/EI/C,Pt,H<sub>2</sub>
    - »    C,O<sub>2</sub>/EI/C,N<sub>2</sub>
  - » Устройства становятся гибридными
  - » Попытки полифункционализации устройств (C-E-W)
  - » Попытки унификации материалов (Nafion, углерод)