

УДК 666.6:544.6

**А. Г. Иванова, О. А. Загребельный, А. А. Пономарева,  
М. С. Масалович, Н. Н. Губанова, О. А. Шилова, И. Ю. Кручинина**

Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

## **РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Дата поступления 07.09.2015

Решение о публикации 01.08.2015

Дата публикации 22.12.2015

**Аннотация:** Рассмотрены проблемы создания портативных низкотемпературных водородно-воздушных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ), среднетемпературных метаново-воздушных (ТОТЭ) и суперконденсаторов (СК) с псевдоемкостным эффектом, перспективных для использования в различных транспортных средствах, в том числе в магнитолевитационной транспортной области, альтернативной низкоскоростному передвижению. Кратко проанализированы современные тенденции в разработке нанокomпозитных материалов для электродов, электролитов ТПТЭ, ТОТЭ и СК. Приведены примеры использования материалов, синтезированных авторами с использованием различных способов синтеза, в том числе и золь-гель технологии.

**Ключевые слова:** альтернативная энергетика, водородно-воздушные топливные элементы, метаново-воздушные топливные элементы, суперконденсаторы, протонпроводящие мембраны, каталитический слой, псевдоемкостной эффект, электролит, электрод.

**A. G. Ivanova, O. A. Zagrebelnyiy, A. A. Ponomareva, M. S. Masalovich,  
N. N. Gubanova, O. A. Shilova, I. Yu. Kruchinina**

Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences

**DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL DEVICES BASED ON  
NANOCOMPOSITE MATERIALS**

**Abstract:** The problems of development portable low-temperature hydrogen-air solid polymer electrolyte fuel cells (SPEFC), medium-temperature methane-air fuel cells (SOFC) and supercapacitors (SC) with pseudocapacity effect are described in the article. These devices are promising to use in a variety of vehicles, including the sector of the magnetic levitation transport, as an alternative to low-speed movement. The current trends in the

development of nanocomposite electrode materials, electrolytes SPEFC, SOFC and the SC are analyzed briefly. Examples of the use of materials synthesized by various methods, including the sol-gel technology are, presented in the article

**Key word:** alternative energetics, hydrogen-air fuel cells, methane-air fuel cells, supercapacitors, proton exchange membrane, catalyst layer, pseudocapacitive effect, electrolyte, electrode.

## Введение

Развитие электрохимических устройств, которые относятся к альтернативным источникам энергии, связано с использованием новейших технологий синтеза уникальных нанокompозитных материалов. Разработка электроактивных нанокompозитных материалов для энергонакопительных устройств (суперконденсаторы – СК) и гальванических элементов с внешней подачей «топлива» (топливные элементы – ТП) является одной из стратегических задач модернизации экономики России, направленных на переход от ресурсозависимой модели к инновационному пути развития. Немаловажным фактором успешного перехода на инновационный путь развития является создание транспортной системы с линейным двигателем на магнитном подвесе, со скоростью передвижения до 1000 км/ч. С конца XX века в мировой практике используются магнитолевитационные транспортные системы (Маглев) [1]. На сегодняшний день по степени применения инновационного транспорта лидирует Япония. Так, 21 апреля 2015 года в ходе испытаний на экспериментальном участке путей протяженностью 42,8 километра в префектуре Яманаси состав на магнитной подушке смог развить скорость до 603 километров в час [2]. Одним из главных преимуществ подобных транспортных систем, помимо высокой скорости, является достаточно низкое потребление энергии. Так, для электропитания поезда Маглев используются батареи из аккумуляторов. В последнее время разработчики альтернативного транспорта стремятся заменить аккумулятор на ТЭ или СК. Например, в Южной Корее тестируется экспериментальный поезд Маглев, работающий на СК, а инженер-конструктор Сикарик Драган (Sikaric Dragan) представил свою концепцию безопасного для окружающей среды вертолета с лопастями, оснащенными магнитами и электропитанием на основе ТП [3]. Таким образом, разработка электрохимических устройств, превышающих аккумулятор по плотности энергии (ТЭ) и скорости заряда/разряда (СК), является достаточно актуальной задачей.

Целью настоящего научного исследования является разработка электрохимических устройств – низкотемпературных водородно-воздушных твердополимерных ТПТЭ, среднетемпературных метаново-

воздушных твердооксидных ТОТЭ и СК с псевдоемкостным эффектом - псевдоконденсаторов (ПК) – на основе нанокompозитных материалов.

### **Разработка нанокompозитных материалов для низкотемпературного водородно-воздушного ТПТЭ**

Как известно, основной проблемой выпускаемых ТПТЭ является низкая термоустойчивость протонпроводящей мембраны типа Нафион до 90°C, высокая себестоимость мембраны и катализатора – платины [4-6]. Помимо этого, платиновый катализатор подвержен отравлению примесями СО, присутствующими в газообразном водороде. Поэтому целесообразно использовать высокочистый газ, с массовой долей 99,9999%. Разработанные нами нанокompозитные электроды ТПТЭ содержат меньшее количество платины [7] по сравнению с традиционным способом нанесения, что не влияет на значение плотности тока. Технология золь-гель синтеза позволяет получать очень тонкие (от ~4 до 80 нм), равномерные по толщине платиносодержащие силикатные пленки, с повышенной концентрацией наночастиц платины в верхних слоях пленки [8]. Мощность экспериментального ТПТЭ до 0,5 Вт/см<sup>2</sup>.

Ведется разработка твердополимерного электролита с низкой себестоимостью на основе кремнеземной матрицы [9] и сульфированного полисульфона, способных функционировать в температурном диапазоне 10–180°C. На сегодняшний момент получена основа протонпроводящей мембраны с ионной проводимостью до 10<sup>-2</sup> См/см, что соответствует протонной проводимости мембраны типа Нафион. Основа представляет собой сульфированный полисульфон, полученный в присутствии 93% серной кислоты. Ионная проводимость полимера при комнатной температуре составляет 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> см/см, что соответствует сопротивлению электролита 30–140 Ом (рис. 1), тогда как у мембраны Нафион удельное сопротивление при комнатной температуре достигает значения 10<sup>-4</sup> См/см.

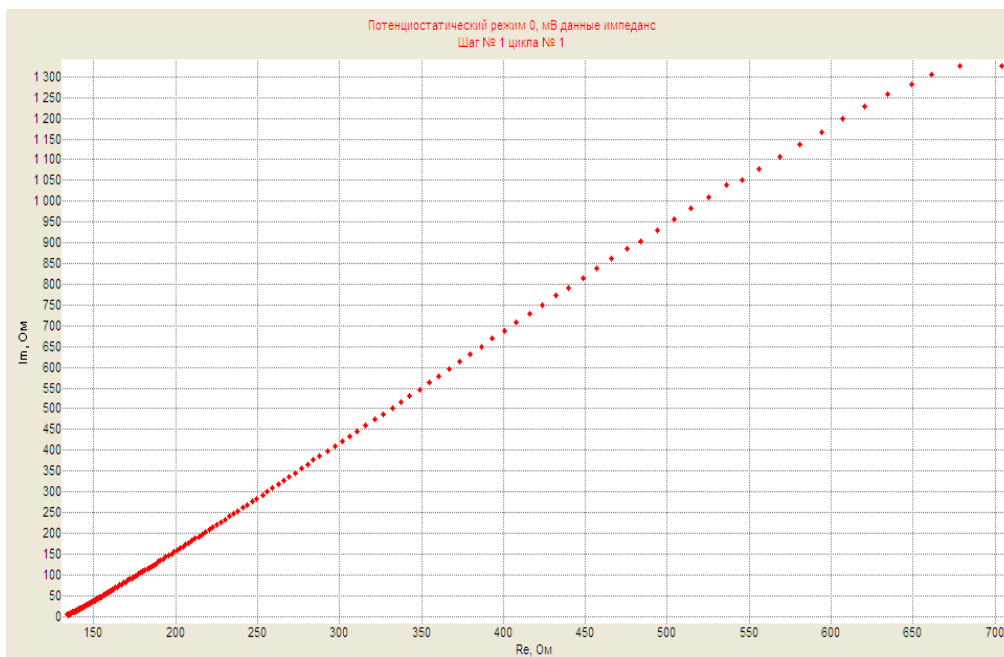


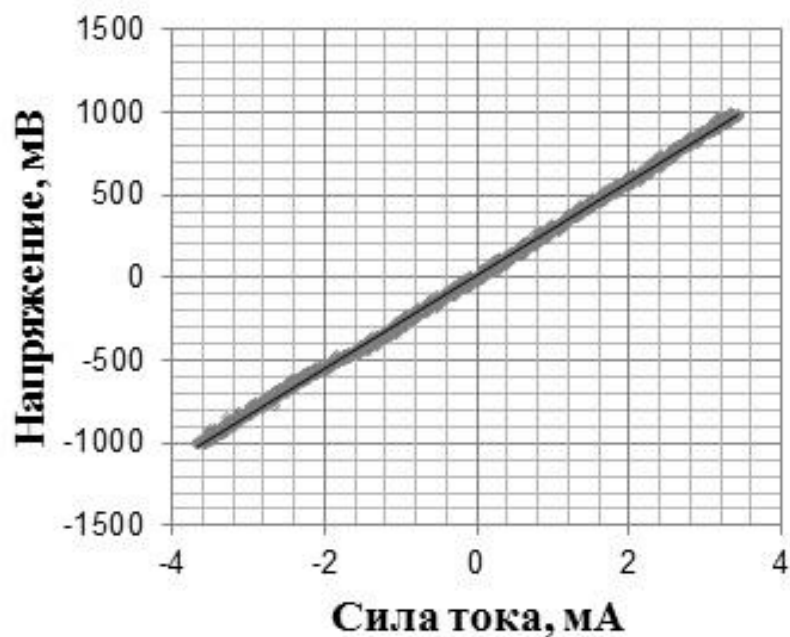
Рис. 1. Импеданс сульфированного полисульфона, измеренный в двухэлектродной ячейке. Сопротивление электролита ~120 Ом

Ионная проводимость сульфированного полисульфона при увеличении температуры от 25 до 150°C изменяется от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  См/см.

## Разработка среднетемпературного метано-воздушного ТОТЭ

Керамика на основе оксида церия, лантана и гадолиния обладает огромным потенциалом для применения ее в качестве электродов ТОТЭ, работающих в среднетемпературном диапазоне (300–600°C), поскольку нанокompозитный анод ТОТЭ на основе данной керамики способен напрямую окислять дешевый легкодоступный газообразный энергоэффективный метан, без предварительной внешней или внутренней конверсии метана, что существенно увеличивает КПД устройства. Мощность подобных экспериментальных ТОТЭ пока достигает ~ 40 мВт/см<sup>2</sup> [10].

Нами получен нанокompозитный материал катода с электронной проводимостью (данные, полученные двухзондовым методом измерения) при комнатной температуре до 30 См/см (рис. 2), подобран материал электролита ТОТЭ, разрабатывается синтез материала анода. Ожидаемая мощность среднетемпературного метаново-воздушного ТОТЭ до 50 мВт/см<sup>2</sup>.



*Рис.2. Вольт-амперные характеристики керамического наноматериала катода, отражающие удельное сопротивление материала 0,04 Ом·см, что соответствует удельной проводимости ~27 См/см. Удельное сопротивление (Ом·см) рассчитывалось по формуле:  $\rho = \Delta U S / I s$ , где  $I$  – сила тока, протекающего через образец;  $\Delta U$  – разность потенциалов между измерительными или потенциальными зондами;  $s$  – расстояние между зондами, см;  $S$  – площадь поперечного сечения, см<sup>2</sup>*

### **Разработка нанокompозитных электродов псевдоконденсатора на основе оксидов переходных металлов и электропроводящих полимеров**

В последнее десятилетие мировым научным сообществом ведутся разработки СК, по показателям емкости приближающегося к аккумулятору, при этом сохраняющего высокую скорость заряда-разряда. Подобные СК получили название псевдоконденсаторы (ПК), поскольку в данных устройствах емкость накапливается не только за счет двойного электрического слоя как в СК с угольными электродами (удельная емкость до 200 Ф/г), а в основном за счет поверхностных обратимых окислительно-восстановительных реакций. Теоретическая емкость ПК может составлять более 1000 Ф/г [11]. Нами получены оксидные и полимерные покрытия электродов с удельной емкостью активного слоя (покрытия) электрода до 300 Ф/г.

Например, нанокompозитные гибкие электроды были получены в результате электроосаждения наноструктурированных покрытий на основе  $MnO_2$  на модифицированную кремнеземом электродную поверхность (углеродная ткань / сетка из нержавеющей стали), рис. 3.

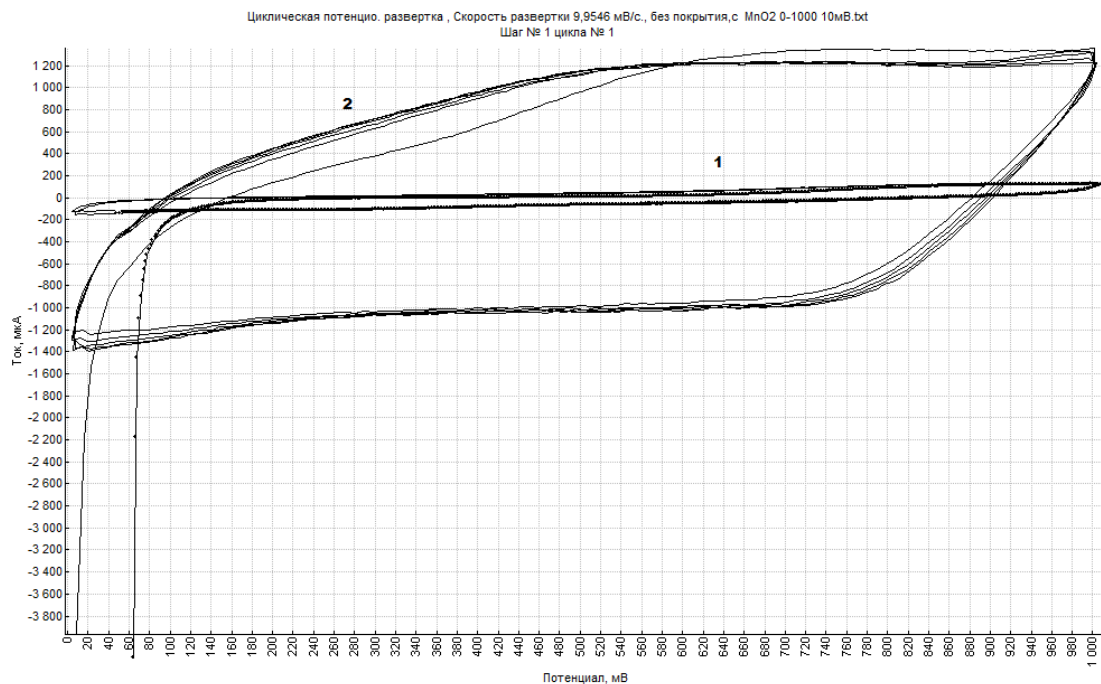


Рис.3. ЦВА-граммы гибких электродов ПК, зарегистрированные в 1М  $\text{KNO}_3$  относительно хлорсеребряного электрода в сравнении со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с:

- 1 – стальная сетка с покрытием  $\text{MnO}_2$ ,  
2 – стальная сетка, модифицированная кремнеземом и  $\text{MnO}_2$

Как видно из рис. 3, удельная емкость электроактивного слоя электрода (2) ПК примерно в 10 раз выше удельной емкости электрода (1). Так, для ПК 1 – 30 Ф/г, а для ПК 2 – 250 Ф/г. Следовательно, кремнеземная модификация электрода способствовала увеличению удельной емкости электроактивного слоя электрода ПК.

В последнее время возрастает интерес к политиофенам, как представителям электропроводящих органических полимеров, в качестве перспективных материалов электродов псевдоконденсаторов. Политиофены сочетают в себе электропроводность и электроактивность, что способствует улучшению электротехнических показателей электродов ПК на их основе. Известно, что условия и способ синтеза политиофена сильно влияет на электрохимические свойства полимера, а механизм полимеризации и его зависимость от условий синтеза до сих пор остаются мало понятны. Нами было выявлено, что удельная емкость электроактивного полимерного покрытия электрода псевдоконденсатора зависит от различных режимов электроосаждения (потенциодинамический, потенциодинамический, гальваностатический) и варьирует от 20 до 200 Ф/г.

Потенциальное «окно» экспериментального ПК в водном электролите составляет 800 мВ. Соответствующая этим показателям удельная энергия равна 2,5 Вт X ч/кг. Ведутся работы по увеличению потенциального окна напряжения, емкости и цикличности устройства.

## Заключение

Разработка электрохимических устройств (ТЭ, СК) является перспективной и актуальной задачей, для решения которой необходимо создание полифункциональных нанокompозитных материалов. Проведенный анализ литературных данных и результатов исследований позволил выявить основные направления развития ТПТЭ и ТОТЭ. Это, в первую очередь, разработка электродов с уменьшенным содержанием дорогостоящей платины (или её отсутствием) и приемлемого по стоимости протонпроводящего электролита с широким температурным диапазоном (10–180°C) работы. Для электродов ТОТЭ необходим поиск керамических материалов, способных напрямую окислять метан и эффективно работать в среднетемпературном диапазоне (300–600°C).

СК с псевдоемкостным эффектом являются устройствами накопления энергии нового поколения, поскольку нанокompозитные материалы электродов на основе оксидов переходных металлов и электропроводящих полимеров позволяют обеспечивать высокую удельную емкость этих устройств. Таким образом, используя нанотехнологию, в том числе и золь-гель технологию, можно получать необходимые высокоэффективные материалы для электродов, электролитов и катализаторов, обеспечивая тем самым надежность и ценовую доступность ТПТЭ, ТОТЭ и СК.

Работа выполняется при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований №7 Отделения химии и наук о материалах (ОХНМ) РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов», проект: «Разработка новых керамических и полимерных материалов для компонентной базы современных источников тока и энергонакопительных устройств» и Программы фундаментальных исследований №2 Отделения химии и наук о материалах (ОХНМ) РАН «Инновационные разработки металлических, керамических, стеклокомпозиционных и полимерных материалов», проект: «Разработка новых наноструктурных композиционных материалов и функциональных покрытий для инновационного метода снижения потерь метана и увеличения ресурса работы эксплуатационного оборудования».

## Библиографический список

1. URL: <http://guryevandrey.narod.ru/artikals/Maglev.pdf> (01/08/2015).
2. URL: <http://www.japantimes.co.jp/news/2015/04/21/business/tech/maglev-train-clocks-603-kph-test-run-notching-new-world-record/#.VZpuXHIw9jq> (01/08/2015).
3. URL: <http://www.tuvie.com/air-alien-green-helicopter-uses-electric-energy-for-pleasant-commuting/> (01/08/2015).
4. Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. Fuel Cells Fundamentals and Applications, FUEL CELLS 2001, 1, No. 1, pp. 5–39.
5. Формирование каталитических слоев из золь на основе тетраэтоксисилана и использование их в полимерных топливных элементах / Шилова О. А., Шилов В. В., Кошель Н. Д., Козлова Е. В. // Физика и химия стекла – 2004 – №1 – С. 132–136.
6. Разработка и исследование электротехнических свойств водородно-воздушных топливных элементов. Шилова О.А., Кручинина И. Ю., Иванова А. Г. и др. // Тр. II междунар. науч. конф. «Магнитолевитационные транспортные системы и технологии», ПГУПС – Киров: МЦНИП, 2014. – 162 с.
7. Пат. 2358359 РФ. Способ получения каталитического слоя топливного элемента / Нечитайлов А. А., Хамова Т. В., Звонарева Т. К., Шилова О. А., Астрова Е. В., Сресели О. М./ заявл. 26.12.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16.
8. Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золь / Шилова О. А., Губанова Н. Н., Матвеев В.А. и др. // Журнал физ. и хим. стекла, – 2016. – № 42.
9. Пат. 2505481 РФ. Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) / Шилова О. А., Цветкова И. Н. / заявл. 28.04.2011; опубликовано 27.01.2014, Бюллетень № 3.
10. Jelvehnaz Mirzababaei, Steven S., Chuang C.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  perovskite: a stable anode catalyst for direct methane solid oxide fuel cells // Catalysts 2014, 4, 146-161; doi: 10.3390/catal4020146.
11. Синтез и электрофизические свойства нанооксидного слоя псевдоконденсатора / Иванова А. Г., Загребельный О. А., Цигас А. А., Шилова О. А. // Журнал физ. и хим. стекла – 2012. – №6 – С. 433–439.



## References

1. URL: <http://guryevandrey.narod.ru/artikals/Maglev.pdf> (01/08/2015).
2. URL: <http://www.japantimes.co.jp/news/2015/04/21/business/tech/maglev-train-clocks-603-kph-test-run-notching-new-world-record/#.VZpuXHIw9jq> (01/08/2015).
3. URL: <http://www.tuvie.com/air-alien-green-helicopter-uses-electric-energy-for-pleasant-commuting/> (01/08/2015).
4. Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. *Fuel cells*, 2001, vol. 1, no. 1, pp. 5-39.
5. O. A. Shilova, V. V. Shilov, N. D. Koshel, E. V. Kozlova *Fizika i himiya stekla - J. Glass Phys. and Chemistry*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 98-100.
6. Shilova O. A., Kruchinina I. Y., Ivanov A. G., Zagrebel'nyi O. A. Khamova T. V., Tsvetkova I. N. Razrabotka i issledovanie ehlektrotekhnicheskikh svojstv vodorodno-vozdushnyh toplivnyh ehlementov [Development and study of electrical properties of the hydrogen-air fuel cells]. *Trudy 2-j Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii "Magnitolevitacionnye transportnye sistemy i tekhnologii"* (Proc. of the 2nd Inte. Sc. Conf. "Magnetic levitation transport systems and technologies"). St. Petersburg, 2014, pp. 164-171.
7. Pat. 2505481 RU METHOD FOR MAKING CATALITIC LAYER OF FUEL CELL /Nechitajlov Andrej Alekseevich, Khamova Tamara Vladimirovna, Zvonareva Tat'jana Konstantinovna, Shilova Ol'ga Alekseevna, Astrova Ekaterina Vladimirovna, Sreseli Ol'ga Mikhajlovna date of filing: 26.12.2007; date of publication: 10.06.2009.
8. Shilova O. A., Gubanov N. N., Matveev V. A., Bayramukov V. Y., Kobzev A. P. *J. Glass Phys. and chemistry*. 2016, vol. 42, print.
9. Pat. 2505481 RU METHOD OF OBTAINING SILICOPHOSPHATE PROTON-CONDUCTING MATERIAL, MAINLY FOR MEMBRANES OF FUEL ELEMENTS (VERSIONS) Shilova Ol'ga Alekseevna, Tsvetkova Irina Nikolaevna. (Date of filing: 28/04/2011, date of publication: 27/01/2014).
10. Jelvehnaz Mirzababaei, Steven S., Chuang C. *Catalysts*, 2014, no. 4, pp. 146-161, doi: 10.3390/catal4020146.
11. Ivanova A. G., Zagrebel'nyi O. A. Tsigas A. A., Shilova O. A. *J. Glass Phys. and chemistry*, 2012, vol. 38, no. 6, pp. 433-439.

**Сведения об авторах:**

ШИЛОВА Ольга Алексеевна, д.х.н., профессор, зав. лаб. ИХС РАН

E- mail: olgashilova@bk.ru

КРУЧИНИНА Ирина Юрьевна, д.т.н., ИХС РАН, зам. директора по научной работе

E- mail: ikruch@isc.nw.ru

ИВАНОВА Александра Геннадьевна, к.х.н., н.с. ИХС РАН

E- mail: agp-13@inbox.ru

ЗАГРЕБЕЛЬНЫЙ Олег Анатольевич, н.с. ИХС РАН

E- mail: olegnew@gmail.com

ПОНОМАРЕВА Алина Александровна, к.т.н., н.с. ИХС РАН

E- mail: ap\_k@inbox.ru

МАСАЛОВИЧ Мария Сергеевна, к.х.н., н.с. ИХС РАН

E- mail: mas-maria@yandex.ru

ГУБАНОВА Надежда Николаевна, н.с. ИХС РАН

E- mail: gubnn@lms.pnpi.spb.ru

**Information about authors:**

SHILOVA Olga, Prof., Head. lab. IHS RAS

E- mail: olgashilova@bk.ru

KRUCHININA Irina, Ph.D., IHS RAS, Deputy. Director for Science

E- mail: ikruch@isc.nw.ru

IVANOVA Alexandra G., Ph.D., researcher, IHS RAS

E- mail: agp-13@inbox.ru

ZAGREBEL'NYI Oleg, NS, IHS RAS

E- mail: olegnew@gmail.com

PONOMAREVA Alina A., Ph.D., researcher IHS RAS

E- mail: ap\_k@inbox.ru

MASALOVICH Maria S., Ph.D., researcher IHS RAS

E- mail: mas-maria@yandex.ru