

На правах рукописи



Локтионов Павел Андреевич

**ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА И ИОННЫЙ
ТРАНСПОРТ В ЦЕПИ ДВУХ ВОДОРОДНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
КИСЛОТЫ И ЩЕЛОЧИ В КАЧЕСТВЕ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

1.4.6 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Конев Дмитрий Владимирович

Официальные оппоненты: **Казаринов Иван Алексеевич**
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского",
заведующий кафедрой

Григорьев Сергей Александрович
доктор технических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский университет "МЭИ",
профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Кубанский государственный
университет»

Защита состоится «17» января 2024 года в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 при ФИЦ ПХФ и МХ РАН по адресу: Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте www.iscr.ac.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета кандидат химических наук



Шмыглева Л. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Нейтрализационные проточные батареи (НПБ) – тип проточных химических источников тока, способных осуществлять конверсию химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлениях. Основным источником электродвижущей силы (ЭДС) таких устройств является намеренно создаваемый и поддерживаемый в процессе работы градиент рН в отрицательном и положительном полуэлементах устройства, разделенных полимерными ионообменными мембранами.

С момента публикации первой работы по НПБ в 1979 году,¹ было представлено два варианта ячеек для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию. Первый из них – ячейка с биполярной мембраной (БМ), которая обеспечивает генерацию ЭДС, разделяя растворы кислоты и щелочи.² Во втором варианте ячейки ЭДС определяется разницей потенциалов двух рН-зависимых водородных электродов, погруженных в растворы кислоты и щелочи с ионным контактом между ними.³ Оба способа организации электрохимической цепи принципиально пригодны для запасаения и воспроизводства электроэнергии, но из-за ряда физических ограничений реализующих их устройств производительность последних

¹ Ramp F.L. Secondary batteries powered by forced ionisation // Nature. 1979. Vol. 278. P. 335–337.

² Kim J.H. et al. Proof-of-concept experiments of an acid-base junction flow battery by reverse bipolar electrodialysis for an energy conversion system // Electrochem. commun., 2016. Vol. 72. P. 157–161.

³ Sáez A., Montiel V., Aldaz A. An Acid-Base Electrochemical Flow Battery as energy storage system // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 40. P. 17801–17806.

существенно ниже таковой для традиционных проточных батарей.

Таким образом, значения удельной мощности и коэффициента полезного действия (КПД) НПБ в настоящее время существенно уступают таковым для традиционных ПРБ. Данное обстоятельство, в свою очередь, обуславливает необходимость разработки новых типов мембранно-электродных блоков (МЭБ) НПБ, оптимизированных по ряду параметров: способность обеспечить перенос ионов при нейтрализации или генерации кислоты и щелочи при высокой плотности ионного тока, высокие значения ЭДС и удельной энергоемкости, селективность переноса ионов через мембраны даже в условиях больших концентрационных градиентов.

Цель работы: разработка, теоретическое описание и экспериментальная апробация электрохимической цепи для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении, а также выявление факторов, ограничивающих скорость и КПД этого преобразования.

Для достижения цели работы поставлены следующие **задачи**:

1) установление закономерности возникновения ЭДС в цепи двух водородных электродов, погруженных в растворы HCl и NaOH и разделенных анионо- и катионообменными мембранами с сепаратором и раствором NaCl: (-) H_2 , Pt-C, NaOH || NaCl || HCl, Pt-C, H_2 (+);

2) разработка теоретической модели, описывающей ионный перенос в предложенной электрохимической цепи в условии наложения внешнего электрического поля, для оценки параметров энергетического цикла взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию;

3) определение кинетических параметров реакций окисления и выделения водорода на газодиффузионных электродах, контактирующих с растворами HCl и NaOH; измерение поляризационного сопротивления и факторов, влияющих на плотность тока описанных электродов;

4) разработка и исследование МЭБ с токогенирующей реакцией нейтрализации растворов HCl и NaOH; экспериментальное определение напряжения разомкнутой цепи, мощности и КПД обратимого преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию; исследование факторов, влияющих на плотность разряда и снижающих КПД МЭБ батареи предложенного типа;

5) оценка применимости предложенной электрохимической цепи НПБ для конверсии тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию.

Научная новизна результатов работы

1) предложена новая концепция электрохимической цепи и дизайн реализующего ее МЭБ с двумя водородными электродами для превращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении: (-) H_2 , Pt-C, NaOH || NaCl || HCl, Pt-C, H_2 (+), в которой в качестве электролитов использованы растворы HCl, щелочи NaOH и соли NaCl;

2) дано теоретическое описание функционирования предложенного МЭБ, на основании которого проведен расчет вольтамперных характеристик (ВАХ), заряд-разрядных кривых, а также соответствующих значений удельной мощности и КПД;

3) впервые экспериментально апробирован способ раздельной подачи компонентов токогенирующей реакции НПБ (газообразного водорода и раствора щелочи или кислоты) в реакционную зону полуэлементов МЭБ, обеспечивающий рекордные для НПБ энергоемкость (до

47 Вт*ч/л), мощности (до 87 мВт/см²) и энергоэффективности (до 73 % при 40 мА/см²);

4) впервые продемонстрирована прямая и обратная конверсия химической энергии нейтрализации в электроэнергию в предложенной электрохимической цепи с использованием водородных электродов, функционирующей в условиях самообеспечения газообразным редокс-компонентом – водородом;

5) впервые предложен энергетический цикл для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию, в основе которого лежит использование двух последовательно соединенных ячеек НПБ с положительной термо-ЭДС, функционирующих при различной температуре.

Теоретическая и практическая значимость

Развиты теоретические представления осуществления процессов в проточной батарее нейтрализационного типа, состоящей из двух водородных электродов, разделенных двумя мембранами и солевым пространством, использующей в качестве электролитов растворы HCl, NaOH и NaCl. Предложена 0-мерная модель для описания взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию в предложенной электрохимической цепи. Полученная модель предназначена для расчета гальваностатических заряд-разрядных кривых МЭБ НПБ и соответствующих значений удельной мощности, а также отношений зарядов, средних напряжений и энергии заряжения и разряда в ходе заряд-разрядного цикла. Показано, что сопоставлением измеренных и рассчитанных характеристик ячейки (напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), ВАХ, заряд-разрядные кривые) можно проводить качественный и количественный анализ факторов, определяющих

характеристики НПБ, а также оказывать целенаправленное воздействие на них.

Практическая значимость настоящей работы состоит в разработке и проверке возможностей предлагаемого энергетического цикла взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию для ее получения или запасаения. Наиболее важным практически-значимым итогом работы является демонстрация единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью, впервые достигшей уровня традиционных ПРБ: удельная энергоемкость до 47 Вт*ч/л, максимальная удельная мощность разряда до 87 мВт/см², а также энергоэффективность до 74 % при 40 мА/см².

Методология и методы исследования

Методология работы строится на известных решениях в области проточных химических источников тока и теоретических представлениях о переносе ионов в полимерных ионообменных мембранах, а также кинетике реакций окисления и выделения водорода (РОВ/РВВ) в средах с различным рН. Для исследования компонентов МЭБ были применены как известные методы испытания электродов в полужайках, так и новый подход по измерению проводимости ионообменных мембран при помощи трехэлектродной ячейки с рабочим электродом оригинальной конструкции. Для описания превращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию была построена 0-мерная модель предложенной цепи. Электрохимические испытания МЭБ предложенной НПБ состояли в измерении стационарного значения НРЦ, регистрации ВАХ, проведения единичных гальваностатических испытаний в выбранных условиях, а также проведение циклических заряд-разрядных испытаний для серии электролитов различной

концентрации. Для исследования потерь напряжения НПБ регистрировали ВАХ ячейки по 4-х электродной схеме с использованием МЭБ оригинальной конструкции. На основании измеренных данных определяли ключевые характеристики МЭБ (НРЦ, удельная мощность, поляризационное сопротивление, КПД) и сопоставляли их с рассчитанными значениями. Испытания по использованию и прямому преобразованию тепловой энергии в энергетическом цикле преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию проводили с применением МЭБ при различной температуре. Проводили описанные выше испытания по регистрации НРЦ и ВАХ и циклические заряд-разрядные испытания при различной температуре по результатам которых определяли: 1) возможность повышения КПД при помощи чередования нагрева/охлаждения в процессе циклирования; 2) ключевые характеристики (величина термо-ЭДС, удельная мощность, абсолютный и относительный КПД) прямого преобразования тепловой энергии в электроэнергию.

Положения, выносимые на защиту

1) экспериментальная величина ЭДС ячейки НПБ с предложенной электрохимической цепью соответствует рассчитанной по разности потенциалов водородных электродов в широком концентрационном диапазоне;

2) предельный ток на разрядной вольтамперной кривой НПБ с предложенной электрохимической цепью в области концентрационной поляризации лимитируется скоростью реакции окисления водорода на щелочном аноде;

3) отдельная подача газообразного водорода и водного электролита на каталитический слой электрода позволяет устранить транспортные ограничения электродных реакций и реализовать режим омического

контроля конверсии химической энергии нейтрализации в электроэнергию;

4) напряжение предложенной электрохимической цепи удовлетворительно описывается 0-мерной моделью, составленной на основе уравнений материального баланса, концентрационных зависимостей электродных потенциалов, сопротивлений электролитов и мембран;

5) цепь из двух функционирующих при разной температуре ячеек НПБ позволяет проводить непрерывное преобразование тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Все экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании, воспроизводимы, согласуются с данными литературы. В работе использованы известные теоретические и методические подходы, результаты которых не противоречат друг другу. Кроме того, достоверность и научная значимость полученных данных подтверждаются положительным результатом независимой экспертизы и публикацией полученных результатов исследований в ведущих мировых журналах электрохимической направленности.

Апробация работы

Основные сведения данной работы были представлены на следующих международных и российских конференциях: 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (30 августа - 4 сентября 2020 г., Белград, Сербия), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021" (12 - 23 апреля 2021 г., Москва, Россия), Школа молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники

тока" (18 - 21 ноября 2021 г., Москва, Россия), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (11 - 22 апреля 2022 г., Москва, Россия), XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (10 - 21 апреля 2023 г., Москва, Россия). Результаты также были представлены и обсуждены на заседаниях секции № 6 ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Плановый характер работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя заключался в разработке и создании лабораторных образцов НПБ, получении всех экспериментальных результатов работы, анализе и обобщении полученных результатов. Постановка задачи работы, анализ данных литературы, разработка экспериментальных методов выполнялись совместно с научным руководителем. Написание статей выполнено совместно с соавторами, вклад автора заключался в получении и описании экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов, написании первичного варианта статей и их последующей редактуры. Все работы, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

Публикации автора по теме диссертации

По материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 5 статей [1-5] в профильных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ для

опубликования результатов работ кандидатских диссертаций, и 5 тезисов докладов в сборниках конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения с общими выводами и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 57 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 165 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой** главе приведен анализ литературы по теме проточных батарей, основанных на энергетическом цикле взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию – так называемых НПБ. Рассмотрены принцип работы таких устройств, способы организации цепи для преобразования энергии с указанием их достоинств и недостатков. Особое внимание уделено анализу характеристик известных НПБ и источникам потерь производительности. С учетом достоинств и недостатков известных НПБ предложена новая двухмембранная ячейка НПБ с водородными электродами.

Во **второй** главе приведены методы исследований, использованные в настоящей работе. Приведено описание использованных реактивов и материалов, описаны электрохимические ячейки для исследования электродов и ионообменных мембран. Описаны электрохимические ячейки и методики исследования МЭБ: регистрация НРЦ и ВАХ, проведение единичных гальваностатических испытаний, и проведение циклических заряд-разрядных испытаний. Описан процесс обработки полученных экспериментальных данных.

Третья глава диссертации посвящена теоретической оценке производительности

энергетического цикла конверсии химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию с использованием предложенной цепи. Представлена серия уравнений, описывающих равновесие в предложенной НПБ. ЭДС в предложенной электрохимической цепи создается за счет градиента рН электролитов, контактирующих с двумя водородными электродами, с учетом потенциалов катионо- и анионообменной мембран. Согласно проведенной оценке, НРЦ предложенной цепи с 1–5 М достигает 910 мВ, что соответствует теоретической энергоёмкости до 47 Вт*ч/Л.

Предложена 0-мерная модель, предназначенная для построения гальваностатических кривых и расчета отношения средних значений заряда этапов разряда и заряда (η_E) для их последующего сопоставления с экспериментальными данными. Согласно модели текущее напряжение ячейки НПБ можно представить в виде разницы потенциалов водородных электродов с учетом омического перенапряжения. Потенциалы положительного и отрицательного электродов определяют по показателю рН растворов кислоты и щелочи, рассчитанного на основании исходного состава электролита и количества прошедшего заряда. Для оценки омического перенапряжения ячейки рассчитывали сопротивление ячейки в данный момент времени, состоящее из текущих сопротивлений обоих электродных пространств и межмембранного сепаратора, заполненных электролитами соответствующего состава, а также сопротивлений катионо- и анионообменной мембран и двух электродов. Максимальные значения удельной мощности, рассчитанные на основании значений НРЦ и сопротивления ячеек с 1–5 М электролитами, достигают 140 мВт/см², что в 4–7 раз превышает рекордные характеристики известных НПБ. Значения η_E заряд-

разрядного цикла предложенной НПБ может достигать 80 % при плотности тока до 90 мА/см².

В **четвертой** главе приведены результаты исследования прототипа двухмембранной ячейки с водородными электродами для взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электричество: приведены значения НРЦ и ВАХ ячейки, а также результаты гальваностатических испытаний. В данных испытаниях использовали двухмембранную ячейку с водородными электродами, питаемыми растворами HCl и NaOH с растворенным водородом. В предложенной цепи возникает ЭДС, величина которой соответствует изменению энергии Гиббса и совпадает с результатами расчета: от 734 до 798 мВ для концентрации HCl и NaOH от 0.25 до 1 М, соответственно. Мощность преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию составила от 3.4 до 6.1 мВт/см², причем разрядные характеристики цепи ограничены эффектом предельного тока. Полученные ВАХ с указанием потенциалов электродов (Рис. 1) позволили убедиться в том, что описанный эффект вызван ограничениями отрицательного электрода: его сопротивление выше, чем у положительного электрода, и при достижении предельного тока оно кратно увеличивается. Предполагается, что описанный эффект вызван низкой растворимостью водорода в водных электролитах (порядка мМ) и малой скоростью его растворения. Помимо потерь отрицательного электрода, существенный вклад в падение напряжения ячейки вносит низкая проводимость межмембранного сепаратора, заполненного раствором соли.

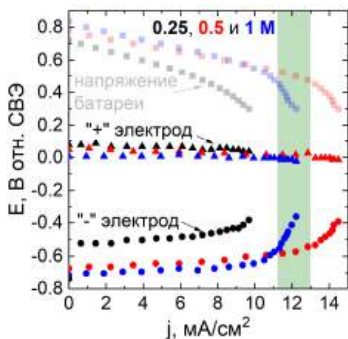


Рис. 1. ВАХ процесса нейтрализации в ячейке НПБ с указанием потенциалов электродов; зеленая область – стехиометрический ток разряда, рассчитанный на основании растворимости водорода.

Испытания по гальваностатическому преобразованию химической энергии нейтрализации в электроэнергию (Рис. 2) показали, что полученное количество заряда почти вдвое меньше соответствующих рассчитанных величин. Описанное расхождение вызвано побочным транспортом ионов и воды через мембраны при малой плотности тока. В свою очередь, процесс генерации кислоты и щелочи в цепи протекает более стабильно, но начальное сопротивление ячеек существенно отличается от рассчитанных значений. При плотности тока 2 mA/cm^2 КПД по энергии процесса нейтрализации (η_E) составляет 35 % с преобладанием потерь саморазряда, при 4 mA/cm^2 достигается максимальное значение η_E (54 %), а дальнейшее повышение тока свыше 6 mA/cm^2 приводит к существенному снижению η_E из-за омического перенапряжения и потерь, связанных с ограниченной растворимостью водорода.

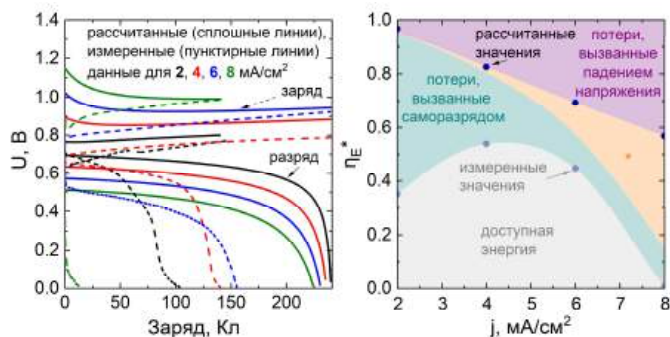


Рис. 2. Поляризационные кривые заряда и разряда (слева) и соответствующие значения η_E нейтрализации с указанием распределения потерь η_E (справа).

Испытания прототипа НПБ указывают на необходимость реорганизация структуры водородных электродов и режима их обеспечения реагентами РОВ/РВВ. Для создания вторичного источника энергии на основе НПБ необходимо рассмотреть возможности увеличения плотности тока ионов и удельной мощности ячейки.

В пятой главе описан подход по повышению производительности двухмембранной ячейки НПБ с водородными электродами за счет оптимизации структуры электродов и способа подачи реагентов РОВ/РВВ на каталитический слой. Полупространства газодиффузионных водородных электродов (ГДЭ) предлагается организовать таким образом, чтобы обеспечить прямой контакт водного электролита с каталитическим слоем при одновременном обеспечении диффузии водорода через микропористый слой к катализатору РОВ/РВВ (Рис. 3, слева). За счет использования подобного подхода для снабжения ГДЭ реагентами РОВ/РВВ возможно увеличить площадь трехфазной границы электрод-электролит-газ и обеспечить

высокую концентрацию водорода в условиях поляризации электрода.

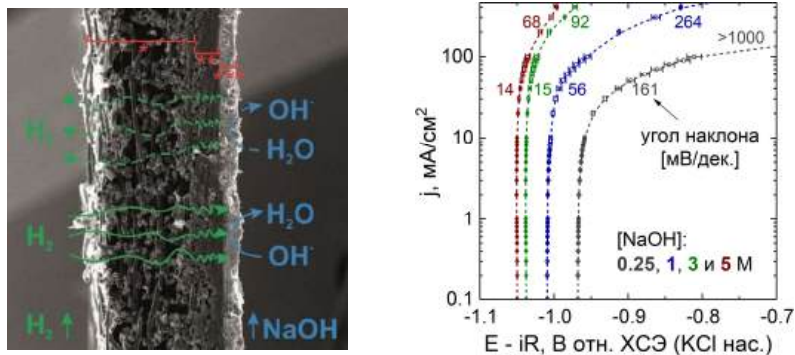


Рис. 3. Микрофотографии среза (слева) и поляризационные кривые ГДЭ в условиях РОВ (справа); *макропористая подложка, **микропористый слой, ***Pt/C катализатор.

Исследуя поляризационные кривые ГДЭ, контактирующего с растворами NaOH (Рис. 3, справа), в условиях РОВ мы установили, что в области малых токов ($< 100 \text{ mA/cm}^2$) скорость реакции лимитирует стадия Тафеля и/или Гейровского – адсорбция водорода на поверхности платины – в то время как при токе сотни mA/cm^2 лимитирующей является стадия Фольмера, т.е. стадия окисления водорода. При этом на последнюю стадию сильное влияние оказывает концентрация гидроксид-анионов – чем она выше, тем меньше поляризация электрода.⁴ В контексте исследований НПБ важно, что водородные электроды с описанной организацией подачи реагентов могут обеспечивать ионный перенос в НПБ при токе до нескольких сотен

⁴ Alcaide F., Brillas E., Cabot P.-L. Hydrogen Oxidation Reaction in a Pt-Catalyzed Gas Diffusion Electrode in Alkaline Medium // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, № 10. P. E319.

мА/см² при незначительном перенапряжении (до 50–60 мВ).

Модификация водородных электродов позволила перейти к исследованию ВАХ ячейки с более концентрированными электролитами: от 1 до 5 М (Рис. 4). Полученные ВАХ имеют почти линейный вид в широком диапазоне плотности токов нейтрализации (до 260 мА/см²) и генерации кислоты и щелочи (до 140 мА/см²). При этом увеличение концентрации электролитов обеспечивает повышение ЭДС цепи и снижает омическое перенапряжение за счет повышения проводимости мембран и пространств ячейки. Измеренные данные воспроизводят форму рассчитанных ВАХ с достаточной точностью, однако из-за локального изменения концентрации NaCl в межмембранном пространстве наблюдается отрицательное и положительное отклонение сопротивления для процессов нейтрализации и генерации кислоты и щелочи, соответственно. Оценка составляющих сопротивления показала, что около 40-50 % сопротивления приходится на водородные электроды, второй по величине вклад (до 37 %) вносят мембраны, а проводимость электролитов вносит несущественный вклад в сопротивление ячейки.

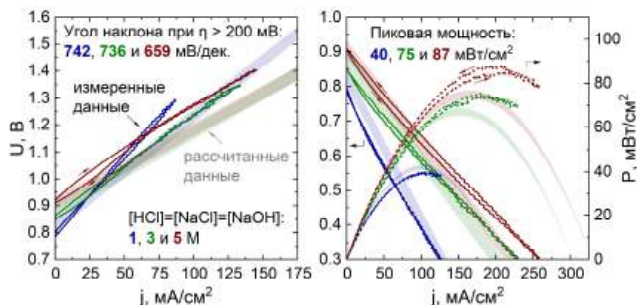


Рис. 4. ВАХ заряда (слева) и разряда (справа) НПБ с ГДЭ.

Описанные результаты свидетельствуют о возможности обеспечения высокой плотности ионного потока через мембраны в процессе прямого и обратного преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию. Кроме того, значения ЭДС и ВАХ при различных значениях степени использования емкости электролитов (Рис. 5) указывают на возможность достижения высокой плотности тока и высокой ЭДС в цепи даже в условиях больших концентрационных градиентов между пространствами ячейки.

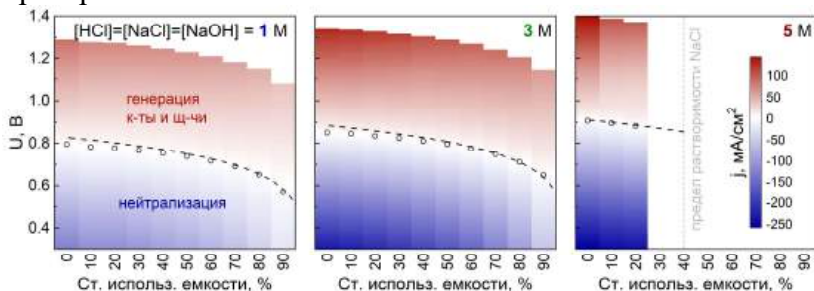


Рис. 5. Зависимость НРЦ ячейки НПБ от степени использования емкости электролитов с указанием карты плотности тока.

За счет устранения масс-транспортных потерь водородных ГДЭ и снижения омического сопротивления ячейки удалось существенно повысить диапазон значений плотности тока и перейти к заряд-разрядным испытаниям ячейки. Единичные заряд-разрядные испытания (Рис. 6) показали, что для ячейки с 1 или 3 М электролитами η составит более 50 % при плотности тока до 42 и 85 mA/cm^2 , соответственно. Измеренные заряд-разрядные кривые с достаточной точностью воспроизводят рассчитанные на основании 0-мерной модели данные, но, как и в случае с ВАХ, на кривых наблюдается расхождение измеренных и рассчитанных значений сопротивления ячейки из-за

локального изменения состава электролита в межмембранном пространстве: ошибка расчета η_E достигает 7 и 2 % для 1 и 3 М, соответственно. Циклические заряд-разрядные испытания ячейки, использующей 1 или 3 М электролиты, показали, что предложенный энергетический цикл может быть применен для временного хранения энергии: на протяжении 17 и 13 циклов η_E при плотности тока 19 или 40 mA/cm^2 достигает 74 и 73 % для 1 и 3 М электролитов, соответственно. Результаты анализа электролитов после испытаний в совокупности с данными моделирования указывают на то, что для повышения стабильности производительности батареи в процессе заряд-разрядных испытаний необходимо саморазряд электролитов вследствие побочного транспорта ионов через мембраны.

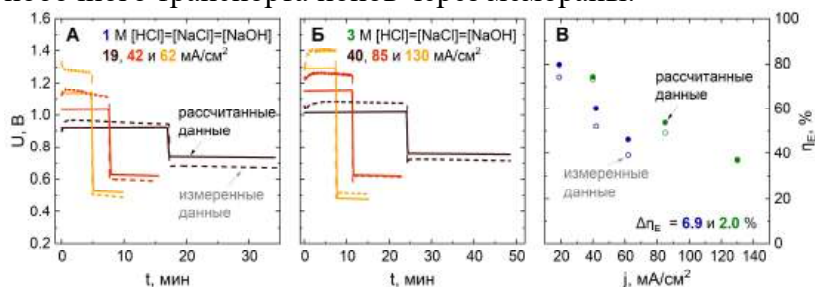


Рис. 6. Заряд-разрядные кривые ячейки НПБ с 1 (А) и 3 М (Б) электролитами, и соответствующие значения η_E (В).

В **шестой** главе приведена оценка возможности использования тепловой энергии низкого потенциала в энергетическом цикле конверсии химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию. Исследование температурной зависимости потенциалов водородных электродов (Рис. 7, А) позволило установить наличие положительной термо-ЭДС у обоих электродов НПБ. Установлено, что величина температурного коэффициента

α (Рис. 7, Б) положительного электрода (α_+) более чем в 3 раза выше таковой величины для отрицательного электрода (α_-), что обеспечивает отличную от нуля величину термо-ЭДС ячейки НПБ. Показано, что повышение концентрации электролита увеличивает разницу в изменении энтропии водородного электрода, контактирующего с HCl, и, соответственно, значение α_+ , в то время как увеличение концентрации NaOH снижает таковую величину отрицательного электрода α_- ⁵. В результате, повышение концентрации электролитов НПБ увеличивает ее термо-ЭДС (α_{cell}). Оцененная величина α_{cell} для НПБ с 1, 3 и 5 М электролитами составила 0.64, 0.91 и 1.1 мВ/К.

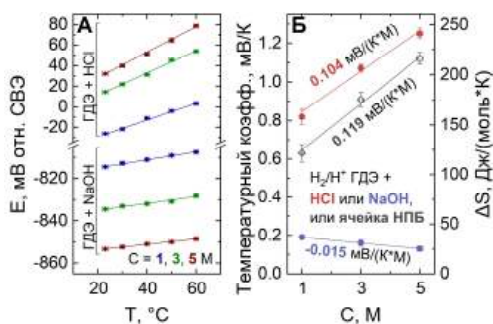


Рис. 7. Температурная зависимость ПРЦ ГДЭ (А) и значения температурного коэффициента и изменения энтропии (Б).

Учитывая положительную величину термо-ЭДС НПБ с водородными ГДЭ, предложен энергетический цикл для прямого преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электричество, основанный на чередовании нагрева и охлаждения НПБ в процессе ее функционирования. Помимо описанного периодического цикла предложена электрохимическая цепь для

⁵ Huang B. et al. Cation- and pH-Dependent Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction Kinetics // JACS Au. 2021. Vol. 1, № 10. P. 1674–1687.

непрерывного преобразования тепловой энергии, состоящая из двух последовательно подключенных ячеек НПБ, функционирующих при разной температуре. С использованием ВАХ ячейки НПБ с 3 или 5 М электролитами при 25 и 50 °С показано, что мощность преобразования тепла в электричество составляет 10 и 24 мкВт/см². В свою очередь, благодаря использованию концентрированных электролитов с высокими энергоемкостью и термо-ЭДС и низкой теплоемкостью удастся достичь высоких значений теоретического КПД преобразования тепла в электричество даже без использования теплообменников: $\eta_{НТР} = 1.4$ и 2.9 % при $\Delta T = 25$ °С для 3 или 5 М, соответственно. На основании измеренных данных были рассчитаны карты мощности и КПД преобразования тепла (Рис. 8).

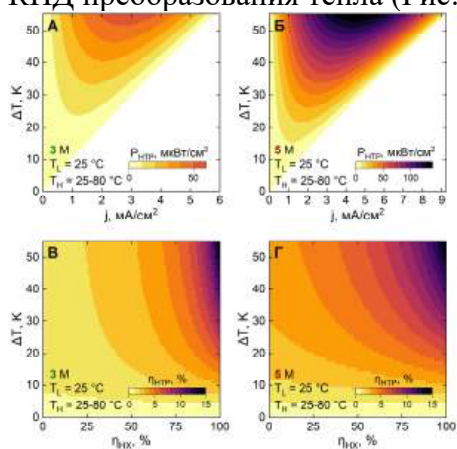


Рис. 8. Карты P_{HTR} (А, Б), и η_{HTR} (В, Г) устройства для преобразования тепла с 3 (А, В) или 5 (Б, Г) М электролитами в зависимости от ΔT между зарядной ($T_L=25$ °С) и разрядной ($T_H=25-80$ °С) ячейками.

Показано, что при большей разнице температур между ячейками удельная мощность устройства может быть увеличена до 60 и 140 мкВт/см², соответственно, а теоретический КПД преобразования тепла до 1.6 и 3.5 % без использования теплообменников. Проведенная оценка позволила оценить перспективы оптимизации предложенного устройства для повышения мощности и

КПД преобразования тепла. С учетом высокой энергоемкости и низкой теплоемкости электролитов, предложенный энергетический цикл может стать более доступной альтернативой известных проточных батарей для непрерывного преобразования тепла.⁶

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненной работы можно сделать следующие **основные выводы**:

1) показано, что ЭДС впервые предложенной двухмембранной НПБ с водородными электродами определяется разницей потенциалов водородных электродов, погруженных в растворы HCl и NaOH, и достигает 910 мВ;

2) с использованием 0-мерной модели НПБ продемонстрирована возможность преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию при теоретической плотности хранимой энергии до 46 Вт*ч/л, удельной мощности до 140 мВт/см², и КПД заряд-разрядного цикла до 80 % при плотности тока до 90 мА/см²;

3) доказано, что при использовании электролитов с растворенным водородом, удельная мощность НПБ лимитируется концентрационной поляризацией отрицательного водородного электрода, на котором протекает РОВ, причем величина предельного тока определяется растворимостью водорода;

4) доказано, что обеспечение ионного транспорта в МЭБ за счет двух водородных ГДЭ с отдельной подачей реагентов электродных реакций позволяет устранить концентрационную поляризацию электродов; вольтамперная кривая оптимизированной ячейки

⁶ Battistel A., Peljo P. Recent trends in thermoelectrochemical cells and thermally regenerative batteries // Curr. Opin. Electrochem., 2021. Vol. 30. P. 100853.

диктуется ее омическим сопротивлением, что в сочетании с высокой концентрацией электролитов позволило повысить ЭДС и достичь рекордных для НПБ значений энергоемкости и мощности;

5) продемонстрирована возможность использования тепловой энергии низкого потенциала в заряд-разрядном цикле НПБ нового типа с КПД до 37 % относительно тепловой машины Карно при разнице температур источника тепла и окружающей среды 25 °С благодаря высокому температурному коэффициенту ЭДС водородных электродов.

В данной работе был предложен и испытан новый проточный химический источник тока. Высокая удельная энергоемкость и низкая стоимость электролитов НПБ наряду с оптимизацией структуры ячейки МЭБ обеспечивают перспективы дальнейшего развития данной концепции преобразования энергии. Однако дальнейшее развитие НПБ зависит от результатов будущих исследований по повышению долговечности и снижению стоимости МЭБ. В качестве перспектив для дальнейших исследований можно выделить работы по моделированию ионного транспорта в цепи ячеек НПБ, а также оптимизацию структуры МЭБ. Такие исследования позволят получить информацию о путях повышения селективности ионного транспорта и повышения КПД заряд-разрядного цикла НПБ. Еще одним важным направлением исследований является разработка подходов по оптимизации ГДЭ, в частности, работы по снижению загрузки дорогостоящих катализаторов PbO/PbV и создание ГДЭ с каталитическим слоем без металлов платиновой группы. Кроме того, в дальнейших работах по оптимизации водородных электродов НПБ необходимо учитывать их химическую и электрохимическую стабильность в растворах кислот и щелочей. Проведение

описанных выше исследований сделает НПБ более доступной альтернативой традиционным ПРБ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) Petrov M.M., Modestov A.D., Konev D. V, Antipov A.E., **Loktionov P.A.**, Pichugov R.D., Kartashova N. V, Glazkov A.T., Abunaeva L.Z., Andreev V.N., and Vorotyntsev M. A. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90, № 6. P. 677–702.

2) **Loktionov P.**, Pichugov R., Konev D. Neutralization flow batteries in energy harvesting and storage // J. Energy Storage., 2023. Vol. 72, № PC. P. 108467.

3) **Loktionov P.**, Pichugov R., Konev D., Abunaeva L., Glazkov A., Petrov M., Kartashova N., and Antipov A. Promising Material Based on Paraffin-Impregnated Graphite Foil with Increased Electrochemical Stability for Bipolar Plates of Vanadium Redox Flow Battery // Chemistry Select., 2021. Vol. 6, № 46. P. 13342–13349.

4) **Loktionov P.**, Bocharova A., Konev D., Modestov A., Pichugov R., Petrov M., and Antipov A. Two-Membrane Acid-Base Flow Battery with Hydrogen Electrodes for Neutralization-to-Electrical Energy Conversion // ChemSusChem. 2021. Vol. 14, № 20. P. 4583–4592.

5) **Loktionov P.**, Konev D., Antipov A. Hydrogen-assisted neutralization flow battery with high power and energy densities // J. Power Sources., 2023. Vol. 564. P. 232818.