

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук Конев Д.В.

Черноголовка – 2023

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	7
Введение	8
Глава 1. Устройства для преобразования химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию (обзор литературы)	17
1.1. Проточные батареи с градиентом рН.....	17
1.2. История развития нейтрализационных проточных батарей	20
1.3. Нейтрализационные проточные батареи на основе обратного электролиза с биполярной мембраной.....	23
1.4. Нейтрализационные проточные батареи с катионообменной мембраной	27
1.5. Анализ производительности нейтрализационных проточных батарей.....	31
1.5.1. ЭДС и удельная мощность	37
1.5.2. КПД преобразования энергии	39
1.5.3. Сферы применения нейтрализационных проточных батарей	41
1.6. Возможности интеграции нейтрализационных проточных батарей с другими процессами	43
1.7. Двухмембранная ячейка нейтрализационной проточной батареи	44
1.8. Заключение	47
Глава 2. Методика экспериментов и исследуемые образцы	49
2.1. Реактивы и растворы	49
2.2. Газодиффузионные водородные электроды	50

2.2.1. Оценка электрохимических характеристик платинового катализатора.....	51
2.2.2. Исследование реакции окисления водорода на газодиффузионных электродах с отдельной подачей водорода и электролита	53
2.3. Измерение проводимости полимерных ионообменных мембран	54
2.4. Мембранно-электродный блок двухмембранной ячейки нейтрализационной проточной батареи	55
2.4.1. Мембранно-электродный блок.....	55
2.4.2. Измерение зависимости ЭДС от состава электролитов.....	57
2.4.3. Регистрация поляризационных кривых	58
2.4.4. Мембранно-электродный блок с электродами сравнения и методика регистрации падений напряжения на его полуэлементах.....	59
2.4.5. Преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию в режиме отбора постоянного тока.....	61
2.5. Двухмембранная ячейка нейтрализационной проточной батареи с отдельной подачей водорода и электролитов	63
2.5.1. Мембранно-электродный блок с отдельной подачей водорода и электролитов	63
2.5.2. Регистрация зависимости ЭДС от концентрации и степени использования емкости электролитов	65
2.5.3. Регистрация поляризационных кривых и построение карты плотности тока	66
2.5.4. Оценка распределения потерь напряжения.....	67
2.5.5. Прямое и обратное преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию в гальваностатическом режиме	69

2.5.6. Анализ компонентов ячейки и электролитов после циклических гальваностатических испытаний	70
2.6. Использование тепловой энергии в энергетическом цикле на основе взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию	71
2.6.1. Повышение КПД преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию за счет периодического нагрева/охлаждения ячейки	71
2.6.2. Оценка температурного коэффициента ЭДС водородных электродов с отдельной подачей водорода и электролитов	72
2.6.3. Цепь из двух ячеек нейтрализационной проточной батареи для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию	73
2.7. Структура исследования	75
Глава 3. Теоретическая оценка эффективности энергетического цикла преобразования химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию	78
3.1. Равновесие в электрохимической цепи (-) H_2 , Pt-C, NaOH NaCl HCl, Pt-C, H_2 (+)	78
3.2. 0-мерная модель превращения химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию	80
3.3. Теоретическая оценка мощности и КПД взаимопревращения энергии предложенного энергетического цикла	84
3.4. Заключение	86
Глава 4. Факторы, влияющие на прямое и обратное преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию в исследуемой цепи	87

4.1. Двухмембранная ячейка нейтрализационной проточной батареи	87
4.2. Зависимость ЭДС от концентрации и степени использования емкости электролитов.....	89
4.3. Поляризационные кривые преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию	90
4.4. Природа лимитирующего тока и источники потерь напряжения ячейки	92
4.5. КПД преобразования химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию и оценка основных источников потерь производительности.....	94
4.6. Заключение	97
Глава 5. Перенос ионов в двухмембранной ячейке нейтрализационной проточной батареи с отдельной подачей водорода и электролитов	99
5.1. Мотивация использования водородных электродов с отдельной подачей водорода и электролитов.....	99
5.2. Поляризационные кривые реакции окисления водорода на водородном электроде с отдельной подачей водорода и электролита.....	101
5.3. Реализация двухмембранной ячейки с отдельной подачей водорода и электролитов	104
5.4. Зависимости ЭДС и энергоемкости от концентрации электролитов	105
5.5. Поляризационные кривые ячейки с отдельной подачей водорода и электролитов	106
5.6. Оценка омического сопротивления и определение основных источников потерь напряжения ячейки	108

5.7. ЭДС ячейки при высоких градиентах рН и концентрации.....	110
5.8. КПД циклического преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию и факторы, влияющие на стабильность производительности ячейки	113
5.9. Самообеспечение водородных электродов газообразным редокс- компонентом	117
5.10. Химическая стабильность компонентов ячейки и электролитов	120
5.11. Заключение	126
Глава 6. Использование тепловой энергии низкого потенциала в энергетическом цикле взаимопревращения химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию.....	129
6.1. Оценка производительности нейтрализационной проточной батареи в различных температурных условиях	129
6.2. Повышение КПД взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию за счет использования тепловой энергии низкого потенциала	131
6.3. Температурный коэффициент и термо-ЭДС водородных электродов и ячейки нейтрализационной проточной батареи	133
6.4. Непрерывное преобразование тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию при помощи цепи на основе нейтрализационной проточной батареи	136
6.5. Заключение	140
Заключение	142
Список литературы	144

Список сокращений и условных обозначений

- АОМ – анионообменная мембрана
- БМ – биполярная мембрана
- ВАХ – вольтамперная характеристика
- ВПРБ – ванадиевая проточная редокс батарея
- ГДЭ – газодиффузионный электрод
- КОМ – катионообменная мембрана
- КПД – коэффициент полезного действия
- МПП – макропористая подложка
- МПС – микропористый слой
- МЭБ – мембранно-электродный блок
- НПБ – нейтрализационная проточная батарея
- НРЦ – напряжение разомкнутой цепи
- ПРБ – проточная редокс батарея
- ПРЦ – потенциал разомкнутой цепи
- РВВ – реакция выделения водорода
- РОВ – реакция окисления водорода
- СВЭ – стандартный водородный электрод
- ХСЭ – хлоридсеребряный электрод сравнения
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая
вольтамперограмма
- ЭДС – электродвижущая сила

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Нейтрализационные проточные батареи (НПБ) - тип проточных редок-батарей (ПРБ), способных осуществлять конверсию химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении. Основным источником электродвижущей силы (ЭДС) таких устройств является намеренно создаваемый и поддерживаемый в процессе работы градиент рН в отрицательном и положительном полуэлементах устройства с полимерными ионообменными мембранами. Для проведения заряда НПБ в ее ячейку подают раствор соли и очищенную воду, где под действием внешнего электрического поля, осуществляется перенос ионов через мембраны ячейки и разделение соли на растворы кислоты и щелочи. И наоборот, в случае подачи в ячейку растворов кислоты и щелочи, на ее электродах возникает ЭДС, эквивалентная изменению свободной энергии Гиббса реакции нейтрализации, которую можно использовать для генерации электроэнергии.

С момента публикации первой работы по НПБ в 1971 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 запасания и воспроизводства электроэнергии, но из-за ряда физических ограничений реализующих их устройств производительность последних существенно ниже таковой для традиционных ПРБ. Например, плотность потока ионов в цепи НПБ с БМ ограничена скоростью диффузии образующихся в процессе нейтрализации молекул воды из БМ в межмембранные пространства ячейки.

Эта особенность удерживает плотность тока разряда и удельную мощность таких устройств на уровне, на полтора-два порядка уступающем наиболее технологически зрелой на данный момент ванадиевой проточной редокс-батарее (ВПРБ) [4]. Описанного недостатка лишена экспериментальная реализация НПБ с двумя водородными электродами, разделенными одной мембраной, но для нее характерна проблема низкой ЭДС и низкой энергоемкости из-за вынужденно малой концентрации кислоты и щелочи. Повышение концентрации реагентов в одномембранной ячейке вызывает существенный рост скорости трансмембранного кроссовера ионов водорода и гидроксид-анионов, т. е. саморазряд вследствие нейтрализации «в обход» внешней цепи.

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. Оптимизация ячейки НПБ позволит раскрыть потенциал реакции нейтрализации как основного процесса энергетического цикла для временного хранения больших объемов электроэнергии.

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 поставленной цели поставлены следующие **задачи**:

1) установление закономерности возникновения ЭДС в цепи двух водородных электродов, погруженных в растворы HCl и NaOH и разделенных анионо- и катионообменной мембранами с сепаратором и раствором NaCl:

(-) H₂, Pt-C, NaOH || NaCl || HCl, Pt-C, H₂ (+);

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 токогенерирующей 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:

(-) H₂, Pt-C, NaOH || NaCl || HCl, Pt-C, H₂ (+),

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 отдельной подачи компонентов токогенерирующей 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 запасания. 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) раздельная 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.

Степень достоверности 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 результатов исследования

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 редактуре. Все работы, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

Публикации автора по теме диссертации

По материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 5 статей [5–9] 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.

Глава 1. Устройства для преобразования химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию (обзор литературы)

В данной главе приведен анализ литературы по теме ПРБ, основанных на энергетическом цикле взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию – так называемых НПБ. Рассмотрены принцип работы таких устройств, способы организации электрохимической цепи для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию с указанием их достоинств и недостатков. Особое внимание уделено анализу характеристик известных НПБ с указанием источников потерь производительности. С учетом достоинств и недостатков известных НПБ предложена новая электрохимическая цепь для взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию. Приведенный ниже обзор литературных данных был опубликован в работах [5,6].

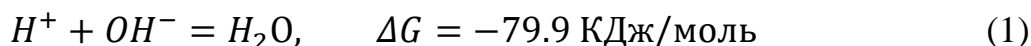
1.1. Проточные батареи с градиентом pH

Для минимизации последствий глобального изменения климата необходима фундаментальная реорганизация промышленности и энергетического сектора [10–12]. Во-первых, необходимо сделать современные технологии более энергоэффективными и экологичными. Для этого могут быть использованы новые подходы по рекуперации тепловой энергии низкого потенциала [13], энергии сточных вод [14] и др. Во-вторых, необходимо увеличить долю альтернативных источников энергии за счет создания распределенных энергосетей со стационарными энергонакопителями [15]. Интересно то, что существует концепция электрохимических устройств, способная решить описанные выше проблемы – это так называемые НПБ.

НПБ – класс ПРБ, использующих электролиты с градиентом pH. В отличие от других устройств данной группы, которые используют градиент pH для повышения ЭДС [16–19] или оптимизации редокс-превращений в

обоих электролитах [20], НПБ способны проводить преобразование химической энергии реакции нейтрализации, эквивалентной свободной энергии Гиббса, в электроэнергию в прямом и обратном направлении (уравнение 1):

Токогенерирующая реакция НПБ:



Принцип работы НПБ заключается в следующем. Растворы кислоты, щелочи и соли подают в МЭБ, в котором происходит преобразование энергии Гиббса в электроэнергию: растворы кислоты и щелочи нейтрализуются за счет транспорта ионов через мембраны с одновременным увеличением концентрации раствора соли, при этом ионный перенос обеспечивается за счет окисления редокс-компонента на одном электроде с его последующим восстановлением на другом. В результате, токогенерирующей реакцией является реакция взаимодействия H^+ и OH^- с образованием воды. За счет смены направления описанной выше последовательности можно провести преобразование электроэнергии в химическую энергию: с этой целью раствор соли и чистую воду подают в соответствующие полупространства МЭБ, в котором при подключении нагрузки протекает процесс «расщепления соли» (т. е. генерация растворов кислоты и щелочи).

В зависимости от структуры МЭБ величина НРЦ ячейки НПБ определяется либо градиентом рН электролитов по обе стороны БМ, либо разницей потенциалов водородных электродов, контактирующих с кислотой и щелочью. Традиционно, разницу НРЦ источника тока называют ЭДС, поэтому в дальнейшем оба термина используются как взаимозаменяемые. Как будет показано далее, величина НРЦ единичной ячейки варьируется в пределах от 0.7 до 0.9 В. Для повышения НРЦ предлагается последовательно соединять серию ячеек, а для увеличения мощности батареи увеличивать активную площадь мембран.

В качестве электролитов НПБ могут быть использованы любые сочетания кислота-соль-щелочь, но при их выборе необходимо учитывать величину энергии Гиббса и концентрацию данной пары кислота-щелочь, а также растворимость соответствующей им соли. В известных работах по НПБ были представлены сочетания HCl-NaCl-NaOH , HCl-KCl-KOH , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ и $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4\text{-NaOH}$ в силу низкой стоимости и высокой растворимости входящих в состав электролитов. Благодаря высокой растворимости неорганических кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) и щелочей (NaOH , KOH) вплоть до 10 М и более теоретическая энергоёмкость НПБ достигает 120–130 Вт*ч/л, что делает НПБ конкурентоспособными в сравнении с классическими ПРБ с энергоёмкостью до 20–30 Вт*ч/л [21,22].

Другой важный аспект НПБ – это тип используемой редокс-реакции. Для обеспечения переноса ионов через мембраны в процессе нейтрализации или генерации кислоты и щелочи необходимо реализовать РОВ и РВВ на двух электродах ячейки. Поскольку в НПБ основным источником ЭДС является энергия Гиббса, то в НПБ обычно реализуют окисление и восстановление одного редокс-компонента, при этом обеспечивают его неизменный во времени состав за счет его циркуляции по замкнутому контуру между электродами. В результате становится возможным проводить преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию с незначительными потерями ЭДС на реализацию электродных реакций и небольшими энергозатратами на циркуляцию редокс-компонента. В качестве редокс-реакций для НПБ могут быть использованы как жидкофазные ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), так и гетерофазные реакции (электролиз воды или РОВ/РВВ). При этом каждая из таких реакций имеет свои особенности в контексте использования НПБ, которые будут более детально рассмотрены далее.

На данный момент НПБ демонстрируют скромную производительность (удельная мощность, КПД) в сравнении с характеристиками классических

ПРБ. Как будет показано далее, мощность и КПД НПБ в значительной степени определяются типом электрохимической цепи и выбранным типом редокс-реакций для обеспечения ионного переноса через мембраны. Поэтому в следующих разделах помимо краткой исторической справки будет представлено подробное описание двух известных типов НПБ.

1.2. История развития нейтрализационных проточных батарей

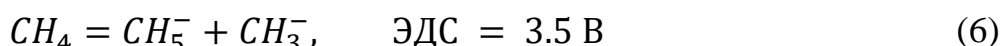
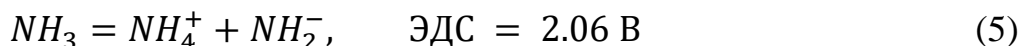
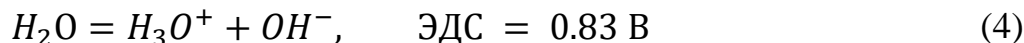
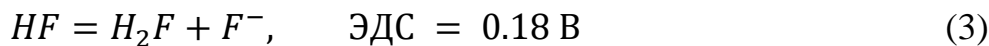
История развития НПБ берет свое начало в 1950-х с разработки БМ [23] (Рисунок 1), состоящей из клееных слоев катионо- и анионообменных мембран (КОМ и АОМ, соответственно). В последующие годы был достигнут большой прогресс в исследовании процессов, протекающих в БМ, а также в технологии их производства, что в свою очередь привело к развитию важнейших промышленных процессов (электродиализа, обратного электродиализа и др. [24]), а также появлению новых подходов для преобразование энергии – проточных батарей с градиентом концентрации [25] или рН электролитов. Так, в 1970 году De Körösy и Zeigerson представили исследование БМ, в котором была впервые описана концепция генерации электроэнергии при помощи нейтрализации растворов кислоты и щелочи в ячейке с БМ [26]. В дальнейшем, Ramp [1] с соавторами представили экспериментальное подтверждение возможности преобразование энергии нейтрализации в электроэнергию.

В своей работе авторы рассматривали возможность запасания энергии с использованием ячейки с БМ или с биполярным электродом при помощи энергетического цикла с токогенерирующей реакцией вида:



В качестве примера реализации авторы приводят цепь с платиновыми электродами с нанесенным слоем Pd, на которых протекают РОВ/РВВ. Помимо описанной в работе [1] цепи НПБ, были предложены другие вариации

энергетического цикла по превращению химической энергии в электроэнергию на основе диссоциации различных соединений под действием внешнего электрического поля, которые отличаются по величине энергии Гиббса и, соответственно, по значению ЭДС:



Затем Pretz [27] с соавторами продемонстрировали первый стек НПРБ, а Zholkovskij [28] предложил модель для описания ионного транспорта в цепи НПБ как в отсутствие внешнего электрического поля, так и в условиях нейтрализации и генерации кислоты и щелочи в ячейке с БМ. Несмотря на очевидные достоинства предложенного энергетического цикла, НПБ не нашли должного внимания в последующие десятилетия.

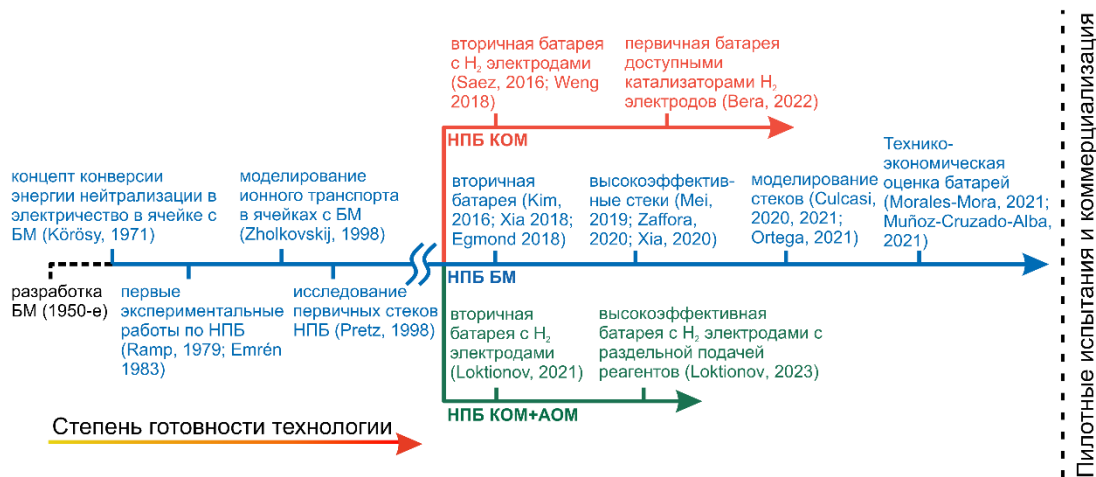


Рисунок 1 – Схема развития двух основных типов ячеек; зеленым цветом выделены результаты, полученные в рамках настоящей диссертации.

В 2010-х вследствие двух причин возникла вторая волна интереса к концепции НПБ. Во-первых, к этому времени электролиз и обратный электролиз достигли высокой степени развития и стали широко

использоваться в промышленности [29,30], поэтому появилась возможность применить последние достижения в области мембранных процессов и технологий для разработки проточных химических источников тока. Параллельно с этим был достигнут существенный прогресс в области ПРБ, в результате чего сперва железо-хромовая, а затем и ВПРБ стали доступны на рынке энергонакопителей [4]. Однако, к 2010-м годам стало очевидно, что дальнейшее распространение технологии ВПРБ ограничено высокой стоимостью ванадиевых электролитов (кислых растворов солей ванадия) [31]. В этой связи НПБ привлекли внимание исследователей благодаря низкой стоимости электролитов.

Таким образом обозначился запрос на дальнейшее развитие НПБ, поэтому исследователи продолжили искать новые возможности для повышения производительности энергетического цикла прямого и обратного преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию. С тех пор было представлено несколько вариаций цепи, которые можно условно разделить на две группы (Рисунок 2):

- 1) Ячейки на основе обратного электролиза с БМ (НПБ БМ)
- 2) Ячейка с КОМ (НПБ КОМ)

Ниже представлено описание обоих типов устройств.

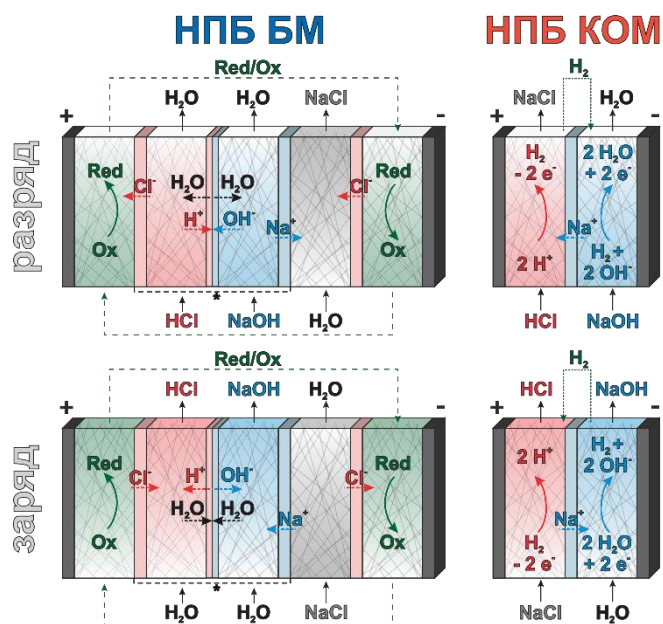


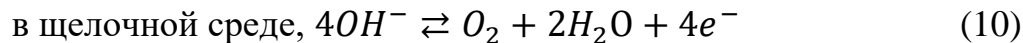
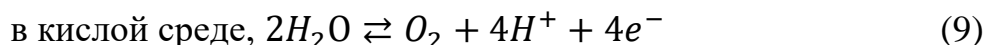
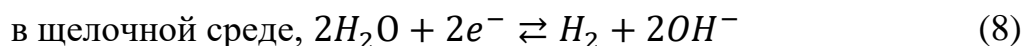
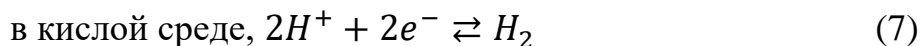
Рисунок 2 – Схема процессов, протекающих в БМ и КОМ НПБ при нейтрализации (сверху) и генерации кислоты и щелочи (снизу)

1.3. Нейтрализационные проточные батареи на основе обратного электролиза с биполярной мембраной

Как было указано выше, НПБ БМ были первыми предложенными устройствами для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию (см. Рисунок 1). Такая батарея представляет собой серию мембранных триплетов (АОМ, КОМ и БМ) с пористыми сепараторами, образующими кислотное, щелочное и солевое межмембранные пространства, которые расположены между двумя электродными пространствами и концевыми пластинами. НРЦ таких батарей генерируется за счет градиента рН электролитов, разделенных БМ. Через межмембранные пространства батареи пропускают соответствующие электролиты - растворы кислоты, щелочи или соли – в то время как между электродными полупространствами циркулирует фоновый электролит или раствор редокс-компонента (см. Рисунок 2, слева). При подключении к ячейке нагрузки в БМ протекает направленная нейтрализация кислоты и щелочи с образованием воды, концентрация раствора соли увеличивается, а транспорт ионов через АОМ и КОМ

обеспечивается за счет окисления редокс-компонента на одном электроде с его последующим восстановлением в другом полупространстве. И наоборот, при подключении источника питания к цепи описанные выше процессы протекают в обратном направлении. В этом случае в близлежащие пространства около БМ подают дистиллированную воду, а концентрированный раствор соли подают в солевой отсек – в результате вместо нейтрализации, в БМ наблюдается генерация ионов H^+ и OH^- .

В первых представленных устройствах для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию [27,32] в качестве электродных реакций использовали либо электролиз воды (выделение кислорода и водорода, уравнения 7, 8 и 9, 10), либо РОВ/РВВ (уравнения 9 и 10):



Известно, что кинетические параметры реакции выделения кислорода существенно хуже таковых для РОВ/РВВ [33], поэтому ее использование в источниках тока приводит к потерям ЭДС. Например, в случае единичной ячейки НПБ с кислородной потерей напряжения существенны [28], но их вклад в потери ЭДС в процентном отношении можно снизить за счет увеличения общего ЭДС стека НПБ из нескольких ячеек [34].

Первые исследования взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию с использованием НПБ БМ были представлены Kim и соавторами [2], а затем и Egmond и соавторами [34]. Kim и соавторы предложили использовать для обеспечения переноса ионов через мембраны в цепи жидкофазную редокс-реакцию Fe^{2+}/Fe^{3+} (уравнение (11)), широко применяемую в электрохимических устройствах для преобразования энергии

благодаря высокой обратимости и минимальным активационным ограничениям [35,36].



В своей работе 2016 года Kim с соавторами продемонстрировали высокую разрядную мощность (3 мВт/см^2 с использованием 0.6 М НСl и NaOH) по сравнению с таковой первых работ по НПБ, а также продемонстрировали циклическое преобразование энергии при плотности тока 0.29 мА/см^2 с $\eta_E = 76 \%$ [2]. Несмотря на достойный КПД, авторы указали на проблему деламинации БМ при высокой плотности тока разряда (из-за ограниченной скорости диффузии образованной воды из мембраны), а также проблему засорения мембран ионами редокс-компонента (в данном случае – ионами железа) [2]. В дальнейшем, на основании проведенных исследований циклического преобразования энергии в БМ НПБ, Egmond установил, что наибольший вклад в потери η_E вносит транспорт ко-ионов через мембраны [34].

Последующие исследования были сосредоточены на масштабировании ячейки НПБ БМ до стеков, предназначенных как для рекуперации энергии нейтрализации из стоков кислот и щелочей (первичный источник тока) [37], либо для запасания энергии (вторичный источник тока) [38]. Были продемонстрированы стеки, состоящие из 1-20 [38] и 10-38 [37] ячеек с НРЦ вплоть до 15 и 20 В, соответственно. В процессе разработки крупных ячеек исследователи столкнулись с рядом проблем. Во-первых, увеличение количества мембранных триплетов приводит к возрастанию отклонения НРЦ от ожидаемого значения из-за усиленного саморазряда через большую площадь мембран [38]. Кроме того, при масштабировании батареи необходимо увеличивать скорость циркуляции электролитов кратно количеству ячеек для обеспечения равномерного распределения концентрации электролитов внутри межмембранных сепараторов [37], устройство которых

также важно [39,40]. Но даже этих усилий может быть недостаточно для получения производительности стека, сопоставимой с характеристиками единичной ячейки. Связано это с тем, что наличие ионного контакта межмембранных пространств соседних ячеек приводит к появлению шунтирующих токов в цепи, снижающих КПД батареи и разрушающих его компоненты [41,42]. Обычно для снижения величины шунтирующих токов стараются увеличить сопротивление каналов электролитов (за счет увеличения их длины), но при такой оптимизации следует учитывать компромисс между величиной шунтирующих токов и энергозатратами на циркуляцию электролитов [43]. Учитывая описанные особенности, Culcasi с соавторами разработали модели НПБ БМ различного масштаба [44–47], которые позволили количественно оценить негативный эффект шунтирующих токов. Кроме того, еще одним источником потерь КПД в стеках НПБ БМ служат потери на выделение джоулева тепла [48].

Помимо описанных выше факторов, существенное влияние на производительность НПБ БМ имеют концентрация кислоты/щелочи [44,45] а также наличие и концентрация фонового электролита [37] - было показано, состав электролитов влияет не только на сопротивление межмембранных пространств, но и на эффективность ионного транспорта внутри БМ. Поскольку процессы с участием БМ имеют огромное значение для современной промышленности, в литературе имеется множество фундаментальных исследований БМ [49–54], включая несколько исследований БМ с учетом специфики НПБ БМ [44–46,55–57]. Кроме того, параметры БМ (материал мембраны, толщина, способ изготовления) имеют огромное влияние на производительность НПБ БМ [50,58,59] – НРЦ батареи, диапазон плотности тока, селективность переноса ионов и КПД преобразования энергии.

Несмотря на описанные выше сложности и недостатки, на данный момент НПБ БМ является наиболее развитым типом НПБ. Связано это с доступностью большого количества фундаментальных исследований процессов с участием БМ, а также с известной и отработанной технологией масштабирования мембранных триплетов до стека ячеек. Поэтому данный тип батарей является наиболее близким к реальному использованию. Например, уже имеется несколько технико-экономических исследований [60–62] возможности их интеграции в реальном секторе энергетики, на основании которых был запущен первый киловаттный прототип (международный проект ВАоВаВ [63]). Хотя пилотные испытания и показали возможность использования НПБ БМ в качестве доступной замены ВПРБ для энергосетей, для дальнейшего развития данного класса батарей крайне необходимо провести работы по повышению удельной мощности и КПД преобразования энергии.

1.4. Нейтрализационные проточные батареи с катионообменной мембраной

В 2016 году Saez с соавторами предложили другую электрохимическую цепь для взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию – НПБ с КОМ и водородными электродами (НПБ КОМ, см. Рисунок 2, справа) [3]. Единичная ячейка такой батареи состоит из двух полупространств водородных электродов, разделенных КОМ. В отличие от предыдущего случая, здесь НРЦ генерируется за счет разницы потенциалов водородных электродов, погруженных в растворы кислоты и щелочи. При подключении нагрузки наблюдается направленная нейтрализация подаваемых в ячейку растворов кислоты и щелочи, которая обеспечивается за счет транспорта катионов через мембрану, а также РОВ на отрицательном электроде и РВВ на положительном электроде. При подключении источника питания к цепи указанные выше процессы будут протекать в обратном порядке. Кроме

количества используемых в единичной ячейке мембран, данный концепт отличается от НПБ БМ использованием газообразного редокс-компонента – водорода – вместо растворенных в воде солей. В качестве достоинств применения водородных электродов можно выделить низкое перенапряжение электродных реакций [3], минимизация засорения мембраны редокс-компонентом, а также возможность реализации самообеспечения электродов редокс-компонентом [64].

В своей первой работе Saez и соавторы продемонстрировали главную особенность конструкции относительно НПБ БМ, а именно устранение ограничения тока разряда из-за отсутствия БМ в структуре ячейки [3]. Авторы показали, что разрядные характеристики НПБ КОМ даже при высоких токах определяются сопротивлением ячейки. Это позволило авторам продемонстрировать впечатляющую мощность батареи, использующей 0.1 – 1 М HCl/NaOH - до 20 мВт/см² (при 49 мА/см²) при комнатной температуре [3]. Кроме того, за счет высокой плотности тока авторы смогли достичь достойного значения $\eta_E = 55\%$ при 25 мА/см² для 1 М электролита в ограниченном диапазоне использования емкости [3]. В следующей работе Mundaray с коллегами [65] более детально исследовали циклическую производительность батареи [65]. Для этого авторы исследовали производительность батареи, использующей концентрацию кислоты/щелочи 0.2–1 М с различной концентрацией фонового электролита (NaCl). На основании данных о величине проницаемости мембран с различными электролитами было обнаружено, что более высокое соотношение Na^+/H^+ повышает КПД батареи благодаря более высокой селективности мембраны и меньшему кроссоверу H^+ [65]. Мембрана Nafion 450 и электролиты 0.3 М HCl/NaOH в 4 М NaCl были названы оптимальными с точки зрения КПД батареи (η_C и $\eta_E = 80$ и 52% , соответственно) [65]. Кроме того, авторы предложили подход для восстановления исходного состава электролитов

после длительного циклирования (т. н. ребалансировка электролитов) [65] - смешивание отработанных растворов кислоты и щелочи с последующим расщеплением образованной соли - который в перспективе может помочь пользователям батарей справиться с дисбалансом электролитов.

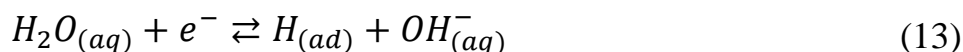
Отдельно необходимо отметить, что хотя водородные реакции и обладают превосходной кинетикой, для их успешного применения в НПБ необходимо учитывать ряд особенностей. Известно, что кинетические параметры РОВ/РВВ в щелочной среде существенно ниже таковых для кислых электролитов [66], что вызвано различием в механизме реакций для различных значений показателя рН. Например, при разряде описанной выше НПБ с КОМ протекают следующие реакции (реакции приведены с указанием общепринятых механизмов РОВ/РВВ [33,66]):

Реакции, протекающие на положительном электроде в кислоте:

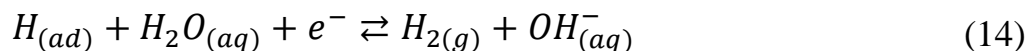
Суммарная реакция:



Стадия Фольмера:



Стадия Гейровского:

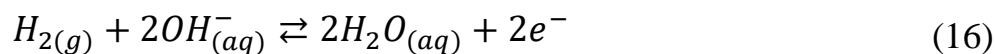


Стадия Тафеля:



Реакции, протекающие на отрицательном электроде в щелочи:

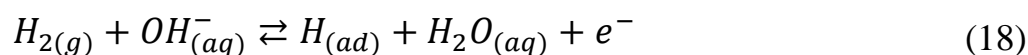
Суммарная реакция:



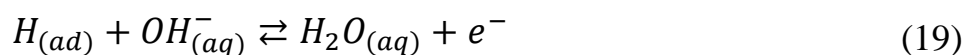
Стадия Тафеля:



Стадия Гейровского:



Стадия Фольмера:



В процессе нейтрализации в цепи НПБ на отрицательном электроде протекает РОВ на трехфазной границе электрод-электролит-газ, что в совокупности с различием в кинетических параметрах водородных реакций в щелочи и кислоте приводит к большей поляризации отрицательного электрода. Сложность разработки электрохимической цепи и соответствующей ячейки для запасания электроэнергии в виде химической энергии реакции нейтрализации заключается еще и в том, что при смене процесса разряда на заряд РОВ и РВВ меняются местами: РОВ протекает на положительном электроде в кислоте, а РВВ на отрицательном электроде в щелочи. Это означает, что оба водородных электрода НПБ должны быть способны обеспечить протекание как РВВ, так и РОВ при минимальной поляризации. В своей работе [3] Saez и соавторы оптимизировали один электрод ячейки для РВВ, а другой для РОВ, но описанная ячейка требует смены потоков кислоты и щелочи при переходе от режима заряда к разряду (и наоборот) [3]. В следующей работе Weng и соавторы предложили вариацию КОМ НПБ с двумя водородными ГДЭ [64,67], обеспечивающими высокую производительность как нейтрализации, так и расщепления соли в одном устройстве.

Недостатком НПБ КОМ (и всех батарей с водородными электродами) является необходимость использования дорогостоящих электродов с катализатором РВВ/РОВ – как правило, это металлическая или углеродная подложка, покрытая слоем благородных металлов. Хотя на данный момент имеется множество доступных катализаторов РВВ/РОВ [68], на сегодняшний день известен лишь один пример их применения в НПБ [69]. Кроме вышесказанного, еще одной проблемой НПБ КОМ является накопление соли в кислом электролите во время разряда батареи. Это накладывает ограничения на верхний предел используемой концентрации кислоты и щелочи, и, следовательно, ограничивает важное достоинство НПБ КОМ - высокую теоретическую энергоемкость.

1.5. Анализ производительности нейтрализационных проточных батарей

В Таблица 1 приведено описание наиболее релевантных экспериментальных работ по исследованию НПБ (начиная с 2014 года) с описанием типа ячеек, состава электролитов, указанием удельной мощности, энергоемкости и отношения средних значений заряда (η_c), напряжения (η_v) и энергии (η_E) процессов разряда и заряда.

Таблица 1 – Список наиболее релевантных работ по НПБ

№	Электролиты / редокс-реакции	Тип НПБ и описание МЭБ/стека	Уд-я мощность [мВт/см ²]	Энерго-емкость [Вт*ч/л]	η_c , η_v и η_E разряда / циклирования
1 [3]	0.1, 0.25, 0.5, 1 М NaOH и HCl в 2 М NaCl, H ₂ /РВВ/РОВ	Вторичная батарея; НПБ КОМ; N112; анод - ГДЭ с Pt/C;	19 (при 48 мА/см ²)	0.8–8 (для 0.1–1 М к-та/щ-чь)	Для 1 М: $\eta_c = 95 \%$, $\eta_E = 55 \%$ при 25 мА/см ²

		платинированный титан - катод			
2	0.1 – 0.7 М HCl	Вторичная	0.6–1.05	0.8–5.6	$\eta_c = 99\%$,
[2]	и NaOH; 0.01	батарея; НПБ	(при 1.7–	(для 0.1–	$\eta_v = 77\%$,
	М NaCl; 0.1 М	БМ; CMS/CMX,	2.9	0.7 М к-	и $\eta_E = 76$
	(FeSO ₄ /Fe ₂ (SO ₄	AM-1, BP-1;	мА/см ²)	та/щ-чь)	%, на
) ₃ в 0.1 М	углеродный	для 0.1–		протяжени
	Na ₂ SO ₄ /	войлок +	0.7 М к-		и 8 циклов
	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	платинированный титан	та/щ-чь		(при 0.29
					мА/см ²)
3	0.2 или 1 М	Вторичная	1 (3	1.6–8 (для	$\eta_c = 98, 86,$
[6	HClO ₄ и NaOH	батарея;	мА/см ²) –	0.2 или 1	40 и 100
4]	в 4 М NaClO ₄ ;	одномембранна	7 (16	М к-та/щ-	%; $\eta_E = 59,$
	PBB/POB	я ячейка (с БМ	мА/см ²)	чь)	60, 33 и 79
		(BPM) или	для 0.2–1		% в огр.
		КОМ (СМІ-7000	М к-та/щ-		диап.
		либо Nafion	чь		емкости
		N117, либо			при 9
		N324)); ГДЭ с			мА/см ² для
		Pt/C			BPM,
					СМІ7000,
					N117 и
					N324
4	1 М HCl и	Вторичная	0.4–1.1	8	$\eta_c = 13–27$
[3	NaOH в 0.5 М	батарея; НПБ	(при 0.5–		%; $\eta_v =$
4]	NaCl; 0.214 М	БМ; Nafion	1.5		66–75 %;
	NaCl; 0.5 М	N117, FAV-PK-	мА/см ²)		$\eta_E = 9–19$

	Na ₂ SO ₄ / электролиз воды	130, FBM, титановая сетка + Ir/Ru	для 1 М к- та/щ-чь		% (при j(заряд) = 5–15 мА/см ² и j(разряд) = 0.5–1.5 мА/см ²)
5 [7 0]	0.5–1 М HCl и NaOH; 0.5 М NaCl; 0.25 Na ₂ SO ₄ / электролиз воды	Первичная батарея; НПБ БМ (стек из 5– 20 ячеек); FKB, FAB, FBM, платинированна я титановая сетка	3.0 (при 10 мА/см ²) для 1 М к- та/щ-чь (данные 20-яч. стека)	4–8 (для 0.5–1 М к-та/щ-чь)	Разрядный η _v = 36 % при максималь ной мощности и 10 мА/см ²
6 [3 7]	0.2–1 М HCl и NaOH, 0.25 М NaCl; 0.25 Na ₂ SO ₄ (или 0.5 М FeCl ₂ /FeCl ₃) / электролиз воды или Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Первичная батарея; НПБ БМ (стек из 10– 38 ячеек); FAB, FKB, FBM, DSA-электроды	3.1–5.1 (при 10 мА/см ²) для 0.2–1 М к-та/щ- чь (данные 38-яч. стека)	1.6–8 (для 0.2–1 М данные 20-яч. стека)	Разрядный η _E = 43 % при 10 мА/см ²
7 [5 9]	0.5 и 2 Н H ₂ SO ₄ и NaOH; 0.013, и 0.5 Н Na ₂ SO ₄ ;	Вторичная батарея; НПБ БМ; CMS, AM-	1.6–3.16 (при 2.8– 7.9	4–16 (для 0.5 и 2 Н к-та/щ-чь)	η _C , η _v и η _E 97.6, 67.3 и 65.6 % при

	0.05 M [Fe ²⁺ /Fe ³⁺] в 0.1 M Na ₂ SO ₄ / Fe ²⁺ /Fe ³⁺	1, ВР-1, изготовленные авторами БМ, углеродный войлок	мА/см ²) для 0.5 М и 3.85 (при 9.7 мА/см ²) для 2 М к- та/щ-чь		2.4 мА/см ² для 0.5 Н и 98.9, 56.1 и 55.5 % при 4 мА/см ² для 2 Н к- та/щ-чь
8 [6 5]	0.3–1 М NaOH и HCl, в 2 или 4 М NaCl, H ₂ / РВВ/РОВ	Вторичная батарея; НПБ КОМ; N112/N117/N45 0/CSO; анод – ГДЭ + Pt/C, катод – платинированна я титановая сетка	8–13 (при 23–35 мА/см ² , в зав. от мембраны и с-ва эл- в)	2.4–8 (для 0.3–1 М к-та/щ-чь)	η _с = 36–73 %, η _Е = 50– 64 % (степень исп. емкости 10 %, 12.5 мА/см ² , в зав. от мембраны и с-ва эл-в)
9 [5 8]	0.5 М HCl/NaOH/NaC l, 0.25 М FeCl ₂ и 0.25 М FeCl ₃ в 0.1 М HCl / Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Вторичная батарея; НПБ БМ; FАВ-РК- 130, FKB-75 и БМ (Ralex, ВМІ9000, Fumasep, Yichen или Weifang);	0.9–1.3 (при 6–10 мА/см ² , в зависимос ти от типа БМ)	4	η _с = 48–64 %, η _Е = 12– 64 % (в зав. от соотн. ток разряда/за ряда – 6/6– 6/24 мА/см ²)

углеродный войлок					
10	1 М H ₂ SO ₄ , 2 М NaOH, 4 М NaCl / PVB/POB	Первичная батарея; двухмембранная НПБ; Fumasep, N117; Pt/C -анод, Pt сетка - катод.	27 (при 70 мА/см ²)	16	n/a
[7 1]					
11	0.25 – 1 М HCl/NaOH, 0.25 М NaCl, H ₂ / PVB/POB	Вторичная батарея; двухмембранная НПБ; FAP-450, N212; ГДЭ с Pt/C	3.5–6.1 (при 8–13 мА/см ² , в зав. от сост. эл-в)	2–8 (для 0.25–1 М к-та/щ-чь)	Разрядный η _Е = 33–54 % (2–8 мА/см ²)
[8]					
12	1 М HCl/NaOH, 0.1 М NaCl; 0.05 М FeCl ₂ и 0.05 М FeCl ₃ в 0.1 М NaCl и 0.01 М HCl / Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Первичная батарея; НПБ БМ; CSO и ASV Asahi Glass, и BP-1E Astom corp.; титановые электроды + Ir-покрытие	0.8 (0.3–7 мА/см ²)	8	n/a
[7 2]					
13	Три типа к-та/соль/щ-чь: HCl/NaCl/NaOH,	Первичная батарея; НПБ БМ; AMV, AMX, CMV, и	0.79–1.0 (для 0.3–1.1 М	8.8	n/a
[7 3]					

	H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ / NaOH, H ₃ PO ₄ /Na ₃ PO ₄ / NaOH; 0.10 M K ₃ [Fe(CN) ₆], 0.10 M K ₄ [Fe(CN) ₆] и 0.25 M NaCl / Fe ²⁺ /Fe ³⁺	YDS-002, BP-1; титановые электроды + Ru- покрытие	HCl/NaO H)		
14 [6 9]	0.5 M H ₂ SO ₄ , 1 M KOH / PBВ/POB	Первичная батарея; НПБ КОМ; N117, Pt/C анод, CoP/C/Cu катод	19 (59 мА/см ²)	8	n/a
15 [9]	0.25 – 5 M HCl/NaCl/NaO H / PBВ/POB	Вторичная батарея; двухмембранна я НПБ; Fumaser FAP-450, Nafion 212, ГДЭ + Pt/C	40–87 (103–198 мА/см ² для 1–5 M электроли тов)	2 – 48 (для 0.25– 5 M электроли тов)	1 M: η _E = 74, 52, и 39 % при 19, 42, и 66 мА/см ² ; 3 M: η _E = 73, 49, и 37 % при 40, 85, и 130 мА/см ² ; 10 % исп. емкости

* зеленым цветом выделены результаты, полученные в настоящей работе

В данном разделе представлен анализ производительности НПБ (НРЦ, удельная мощность и η_E , см. Рисунок 3).

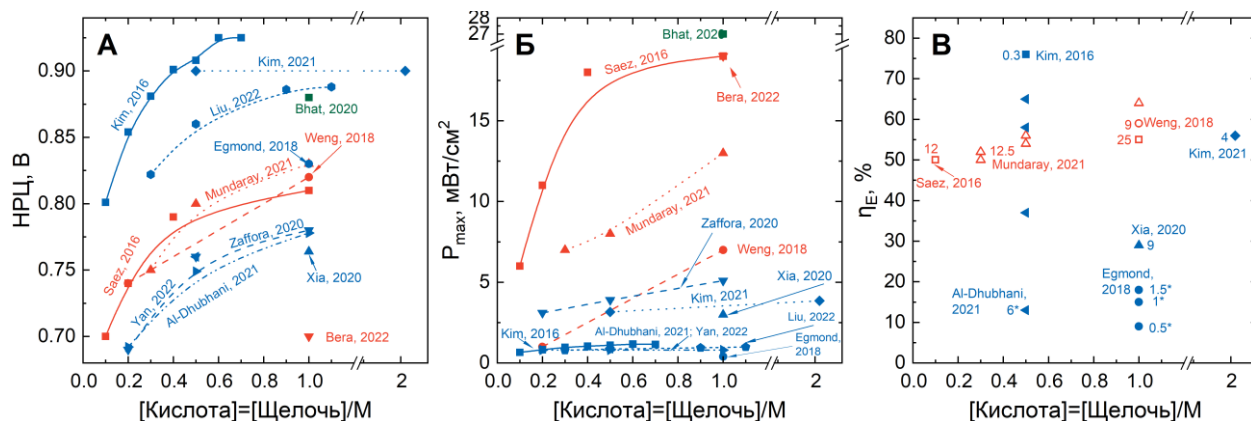


Рисунок 3 – Анализ производительности НПБ: НРЦ (А), P_{max} (Б) и η_E (В); приведены данные для двух типов ячеек – НПБ БМ (синие фигуры) и НПБ КОМ (красные фигуры) – а также данные, полученные в настоящей работе (зеленые фигуры); данные получены из работ [2,3,8,9,34,37,58,59,64,65,69–73]; на рисунке В каждая точка снабжена указанием j [мА/см²], звездочки указывают на данные, полученные с различными j разряда и заряда, выколотые фигуры – данные, полученные при фиксированной глубине заряда/разряда; полупрозрачные фигуры – данные, полученные в настоящей работе.

1.5.1. ЭДС и удельная мощность

Из сравнительного анализа НРЦ различных НПБ (Рисунок 3, А) видно, что НРЦ батарей с БМ в целом выше таковой батарей с водородными электродами – более 900 мВ при использовании 0.5 – 1 М электролитов. Исключение составляют лишь работы по исследованию стеков НПБ БМ, НРЦ которых в расчете на единичную ячейку несколько ниже.

На основании анализа разрядных поляризационных кривых НПБ (Рисунок 3, Б) можно сделать следующие выводы:

- Так как в большинстве НПБ используются редокс-реакции (как в водной ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [2,37,45], так и в газообразной (H_2/H^+) форме [3,8,9,64,65]) с низким перенапряжением, то на их поляризационных кривых нет следов активационных потерь (см. Рисунок 4, А); исключение составляют НПБ БМ с редокс-реакциями электролиза воды (с медленной реакцией выделения кислорода) [70].

- Поскольку сопротивление НПБ определяется суммой сопротивлений мембран единичных ячеек, то можно сделать вывод, что сопротивление НПБ КОМ ниже таковой величины для НПБ БМ. Второй существенной долей сопротивления НПБ является сумма сопротивлений отделений, заполненных электролитами (это особо существенно при низких концентрациях электролитов). Поэтому возможными путями повышения плотности тока являются реализация конструкций ячеек с минимальным количеством мембран с минимально возможной толщиной, использование более концентрированных электролитов и более тонких межмембранных пространств [74].

- Поляризационные кривые НПБ БМ ограничены по диапазону плотности тока, чтобы обеспечить стабильную работу батареи без деламинации БМ; иногда диапазон допустимых значений тока слишком мал, чтобы продемонстрировать пиковую мощность батареи.

- Если скорость циркуляции электролитов недостаточно высока [37], могут возникнуть масс-транспортные потери из-за появления застойных областей в межмембранных пространствах со сниженной концентрацией электролита (такие области могут появиться еще и из-за недостаточного доступа газообразного редокс-компонента [8]); однако, например, в стеках БМ НПБ такие потери не выражены явно даже при низкой скорости потока из-за вышеупомянутого ограничения диапазона тока;

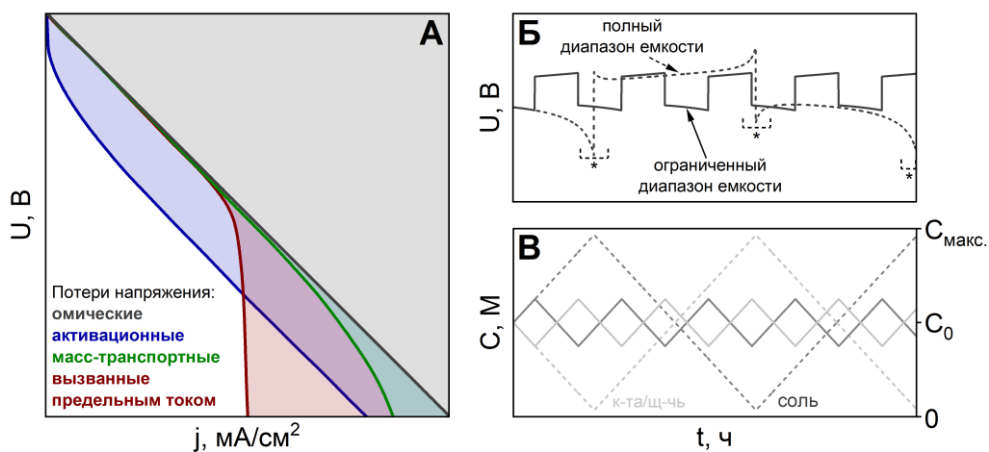


Рисунок 4 – Схематическое изображение ВАХ НПБ с указанием источников потерь напряжения (А), и гальваностатических поляризационных кривых (Б) и соответствующих профилей концентрации электролитов (В) для случаев полного и частичного использования емкости; звездочки на рисунке Б указывают на участки с наибольшими градиентами концентраций.

Судя по анализу ВАХ НПБ, можно судить о том (Рисунок 3, Б), что пиковая мощность НПБ с водородными электродами в целом выше таковой ячеек НПБ БМ. Но этот недостаток НПБ БМ может быть отчасти минимизирован относительно низкой стоимостью повторяющегося элемента стека и известной технологией масштабирования батарей. В целом, пиковая мощность НПБ с электролитами $<1 \text{ M}$ не превышает 27 мВт/см^2 . Поэтому несмотря на большой прогресс в производительности, достигнутый за прошедшее десятилетие, для дальнейшего развития мощность, а также энергоёмкость НПБ должны быть существенно увеличены.

1.5.2. КПД преобразования энергии

НПБ отличаются от классических ПРБ тем, что в процессе их работы возникает большая разница концентраций между отделениями ячейки (в этом отношении данная технология схожа с электродиализными проточными батареями [75,76]). Следовательно, существуют особенности процедуры их циклического заряжения-разряда (циклирования), которые рассмотрены ниже.

В случае циклирования батареи при заданном диапазоне напряжений практически невозможно достичь высокого КПД в силу следующей причины. Когда концентрация электролитов между отделениями равна, наблюдается незначительный саморазряд батареи за счет диффузии ионов через мембрану, а транспорт воды минимален, так как градиент концентрации между отделениями близок к нулю. И наоборот, по мере функционирования батареи (Рисунок 4, Б и В) градиент концентрации увеличивается, что приводит к снижению селективности мембран [77,78] и увеличению интенсивности саморазряда и транспорта воды. Следовательно, при циклировании в широком диапазоне напряжений дисбаланс электролитов усиливается от цикла к циклу. В результате такого дисбаланса сопротивление ячейки со временем увеличивается, что приводит к снижению КПД по напряжению (и энергии) и доступной емкости батареи. Вышеупомянутые проблемы характерны для любых НПБ, поэтому до сих пор не было представлено стабильной работы на протяжении сотен циклов.

Одним из очевидных способов минимизации вышеуказанных проблем является проведение циклирования в определенном диапазоне емкости (Рисунок 4, Б и В), которое оберегает батарею от сильного дисбаланса электролита при глубоком заряде/разряде. Хотя такое решение и снижает емкость батареи, оно обеспечивает более стабильную работу батареи в течение длительного времени. Из приведенного выше сравнения показателей НПБ (Рисунок 3, В) становится ясно, что батареи, работающие в заданном диапазоне емкости (см. полые фигуры на Рисунок 3, В), демонстрируют более высокие значения η_E , чем батареи, работающие при глубоком разряде/заряде.

Предполагается, что КПД преобразования энергии может быть повышен за счет увеличения мощности батареи (путем повышения лимитирующего тока для НПБ БМ и оптимизации структуры электродов для водородных НПБ) и тщательного подбора стабильных и селективных мембран [79]. Кроме того,

описан новый подход к снижению градиентов концентрации – введение осмотического балласта в электролиты батареи [80,81].

1.5.3. Сферы применения нейтрализационных проточных батарей

Существует две сферы применения НПБ: 1) рекуперация энергии нейтрализации из кислых и щелочных стоков, и 2) использование в качестве стационарного энергонакопителя в энергосетях с возобновляемыми источниками энергии. Для дальнейшей оценки перспектив развития НПБ необходимо рассмотреть требования для этих случаев.

1) Первый подход - рекуперация энергии нейтрализации из кислых и щелочных сточных вод – предназначен для частичного возврата энергии (которая в противном случае была бы потеряна в виде тепла) в производственный цикл. Важно отметить, что высокие мощность и КПД устройства не являются столь жесткими требованиями, как стоимость устройства и стабильность работы. Учитывая это, а также то, что собираемые сточные воды могут иметь сложный состав различных соединений (в том числе металлосодержащих), становится ясно, что только НПБ БМ в перспективе способны работать в таком сценарии. Это связано с тем, что повторяющиеся элементы НПБ БМ имеют относительно низкую стоимость и могут быть легко масштабированы до большого стека. Кроме того, хотя наличие примесей в электролитах сказывается негативно на производительности батареи (как правило, из-за загрязнения мембраны), но все же это не будет такой критичной проблемой, как в случае ячеек с чувствительными к примесям водородными электродами.

Поэтому НПБ БМ представляются перспективным решением для рекуперации в однопроходном ("single-pass") режиме - с использованием стека или мультистековой системы (Рисунок 5, А и Б). Хотя уже имеется несколько работ по рекуперации энергии нейтрализации, необходимы дальнейшие исследования в более реалистичных условиях.

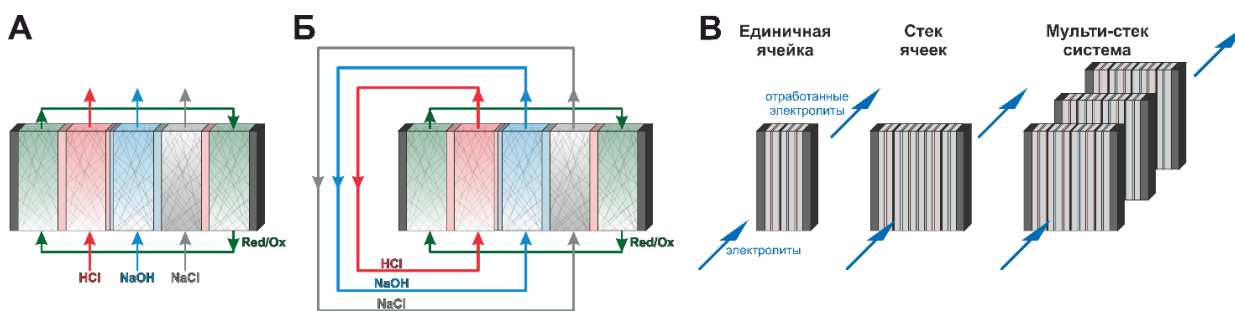


Рисунок 5 – Схема ячейки НПБ с однопроводной (А) и замкнутой (Б) системами подачи электролитов, а также масштабирования НПБ (В).

2) Второй вариант - использование НПБ в качестве первичного или вторичного источника энергии. В отличие от предыдущего случая, здесь предъявляются жесткие требования к энергоемкости, мощности и эффективности. Хотя НПБ БМ и обладают низкой стоимостью и достойной производительностью, их дальнейшее развитие требует увеличение тока разряда и энергоемкости электролитов. Кроме того, для получения вторичных батарей необходимо рассмотреть имеющиеся подходы для генерации концентрированных кислот и щелочей с использованием стеков НПБ БМ [82–84]. В свою очередь, НПБ с водородными электродами хотя и представляются более дорогостоящими, чем НПБ БМ, однако их экономическая эффективность может быть выше за счет более высоких мощности и КПД.

Например, однопроводная НПБ с водородными электродами, способная обеспечить мощность порядка сотни (или более) мВт/см² и обладающая энергоемкостью в десятки Вт-ч/л может быть использована в качестве первичной батареи. Упомянутые выше проблемы дисбаланса электролитов не так актуальны для этого случая из-за однопроводной конфигурации (Рисунок 5, А), поэтому могут быть использованы более концентрированные электролиты (несмотря на некоторую потерю селективности мембран и увеличение связанного с этим тока саморазряда).

Для возможности применения НПБ в качестве вторичной батареи характеристики НПБ должны стать сопоставимы с характеристиками классических ПРБ - энергоёмкость около пары десятков Вт-ч/Л и $\eta_E > 70-80\%$ при плотности тока порядка 50–200 мА/см². Для этого случая необходима мощная НПБ с замкнутыми контурами циркуляции электролитов (Рисунок 5, Б), способная выдерживать сотни и тысячи циклов. Наиболее подходящими для данных целей являются НПБ с водородными электродами благодаря их повышенной производительности. Как было указано выше, КПД преобразования энергии НПБ постепенно снижается в процессе циклирования. Но эту проблему можно преодолеть, поскольку электролиты имеют низкую стоимость и могут либо заменяться новыми в течение периода эксплуатации, либо могут быть восстановлены путем смешивания с последующей генерацией кислоты и щелочи из соли [65]. Тем не менее, для дальнейшего повышения уровня готовности технологии необходимы дополнительные исследования по разработке стабильных электродов с низкой стоимостью (без использования металлов платиновой группы).

1.6. Возможности интеграции нейтрализационных проточных батарей с другими процессами

В литературе по электрохимическим устройствам для преобразования энергии имеется большое количество примеров интеграции ПРБ и электролизеров с различными процессами: в то время как одни из них нацелены на повышение производительности конкретного устройства, другие предполагают проводить рекуперацию химической и тепловой энергии и энергии биомассы в рамках одного устройства. В этом контексте НПБ представляются удобной платформой для реализации таких синергетических подходов в силу низкой стоимости используемых электролитов и большого количества вариаций единичной ячейки. В качестве перспективы для дальнейших работ можно отметить следующие направления исследований:

- утилизация конкретных химикатов из сточных вод с рекуперацией их химической энергии (например, кислот [85] или аммиака [86]);
- захват CO_2 в проточных реакторах с градиентом pH [87–91];
- использование тепловой энергии низкого потенциала для снижения потерь батареи или прямое преобразование тепла в электроэнергию [92–94];
- опреснение морской воды в процессе генерации электроэнергии [71,95];
- генерация кислот и щелочей с использованием фото-электродов [96];
- внедрение полуреакций с участием микроорганизмов в проточные электрохимические устройства [97,98];

1.7. Двухмембранная ячейка нейтрализационной проточной батареи

На основе анализа различных типов ячеек НПБ и их производительности можно резюмировать следующие достоинства и недостатки известных устройств. НПБ КОМ демонстрируют наивысшие показатели удельной мощности и КПД преобразования энергии, но отсутствие пространственного разделения реагентов (растворы кислоты и щелочи) и продукта (раствор соли) нейтрализации ограничивает максимальную растворимость пары кислота-соль или щелочь-соль, тем самым нивелируя важное достоинство НПБ – высокую удельную энергоемкость. С другой стороны, НПБ БМ потенциально могут использовать электролиты высокой концентрации, но их мощность ограничена из-за проблемы деляминации БМ при высоком разрядном токе.

Для того, чтобы устранить описанные выше недостатки аналогов, в данной работе был предложен новый тип цепи для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию: двухмембранная НПБ с водородными электродами (Рисунок 6). Данная ячейка состоит из двух полупространств положительного и отрицательного полуэлементов, заполненных растворами кислоты и щелочи и разделенных АОМ и КОМ с межмембранным

сепаратором с раствором соли. При подключении нагрузки к цепи наблюдается спонтанная нейтрализация кислоты и щелочи за счет переноса катиона щелочи и аниона кислоты через соответствующие мембраны в промежуточное солевое пространство. При этом перенос ионов обеспечивают за счет протекания РВВ в положительном и РОВ в отрицательном полупространствах:

На положительном электроде в кислоте:



На отрицательном электроде в щелочи:



Суммарная реакция:

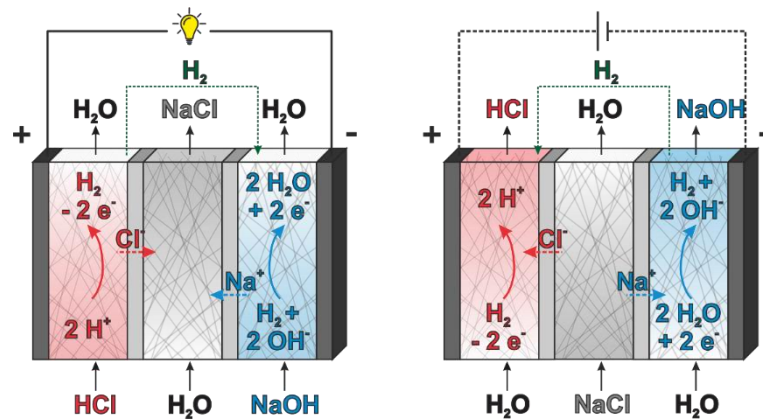


Рисунок 6 – Схема прямого (слева) и обратного преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию (справа) в предложенной двухмембранной НПБ с водородными электродами.

НРЦ предложенной НПБ с водородными электродами определяется разностью потенциалов двух водородных электродов, погруженных в электролиты с различным рН, с учетом мембранных потенциалов, возникающих из-за разницы в активности ионов между пространствами ячеек

Главная мотивация разработки новой двухмембранной ячейки НПБ состояла в том, чтобы повысить мощность батареи за счет устранения ограничений по плотности тока разряда (отказ от БМ), а также в повышении ее удельной энергоемкости, т. е. использовании более концентрированных электролитов за счет пространственного разделения реакции нейтрализации и увеличения концентрации раствора соли (выделение продукта нейтрализации – раствора соли – в отдельное пространство с помощью дополнительной АОМ).

Теоретически, в НПБ можно использовать любые вариации кислота/соль/щелочь, однако выбор должен быть основан на предельной растворимости электролитов, определяющей максимальный ЭДС и удельную энергоемкость, а также на физико-химических характеристиках электролитов, таких как электропроводность, степень диссоциации, подвижность ионов и др. В данной работе в качестве электролитов использовали сочетание электролитов 1–1 HCl/NaCl/NaOH. Такие электролиты обладают высокой растворимостью, электропроводность и в перспективе имеют низкую стоимость, благодаря принципиальной возможности генерации кислоты и щелочи из очищенной морской воды [99]. Необходимо отметить, что несмотря на указанные достоинства, данное сочетание не является оптимальным для НПБ с водородными электродами из-за низкой химической и электрохимической стабильности платиновых катализаторов в растворах соляной кислоты. В настоящей работе представлены результаты экспериментальной апробации энергетического цикла с наиболее удобным сочетанием электролитов 1–1 HCl/NaCl/NaOH, но для получения долговечного вторичного источника тока необходимо рассмотреть возможность применения других сочетаний электролитов с кислотами, в которых платиновые катализаторы демонстрируют меньшую деградацию.

1.8. Заключение

Проведенный обзор литературы по известным способам организации электрохимической цепи для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию подтверждает актуальность разработки и исследования новых типов НПБ. На основании проведенного анализа литературы можно сделать следующие выводы:

1) НПБ являются перспективной заменой традиционных ПРБ, поскольку они используют электролиты с низкой стоимостью и высокой растворимостью. По оценкам, для батарей, использующих 6 М кислоту и щелочь, НРЦ может достигать 0.9 В, энергоемкость составит 46 Вт*ч/л, а удельная мощность может достигать сотни мВт/см².

2) На данный момент известно два подхода для организации цепи для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию: НПБ БМ и НПБ КОМ и водородными электродами. В первом случае ЭДС возникает за счет подачи растворов кислоты по обе стороны БМ. В случае НПБ КОМ ЭДС возникает при создании градиента рН электролитов, контактирующих с двумя водородными электродами.

3) Хотя концепция устройств для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию известна с 1970-х, производительность известных устройств очень далека от теоретически рассчитанных показателей: теоретическая энергоемкость не превышает 16 Вт*ч/л, удельная мощность разряда менее 27 мВт/см², η_E при токе порядка единиц мА/см² не более 60 %.

4) Скромная производительность известных НПБ связана с недостатками способов организации цепи: 1) в случае НПБ БМ – разрядная мощность ограничена замедленной диффузией воды из БМ в пространства электролитов, кроме того, наличие трех мембран в составе повторяющегося элемента снижает КПД батареи; 2) в случае НПБ КОМ – отсутствие пространственного разделения процессов нейтрализации и увеличения

концентрации соли (из-за двух электролитов) ограничивает энергоёмкость и проводимость ячейки, кроме того, существенный вклад в сопротивление ячейки вносят водородные электроды.

5) Для повышения удельной мощности и η_E процесса преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию в настоящей работе предложен новый тип цепи: двухмембранная НПБ с водородными электродами. Предполагается, что с использованием ячейки без БМ возможно устранить ограничения по плотности тока разряда, а проведение нейтрализации в двухмембранной ячейке с тремя отделениями позволяет использовать концентрированные растворы электролитов, обладающих высокой энергоёмкостью и проводимостью.

Глава 2. Методика экспериментов и исследуемые образцы

В данной главе приведены методы исследований, использованные в настоящей работе. Приведено описание использованных реактивов и материалов, описаны электрохимические ячейки для исследования образцов электродов и ионообменных мембран. Описаны электрохимические ячейки и методики исследования МЭБ: регистрация стационарного значения НРЦ и ВАХ, проведение единичных гальваностатических испытаний в выбранных условиях, а также проведение циклических заряд-разрядных испытаний. Описан процесс обработки полученных экспериментальных данных.

2.1. Реактивы и растворы

Реактивы: HCl (>99.9 %, 35–38 % масс., Сигматек, Россия), NaOH (99.9 %, ЭКОС-1, Россия), NaCl (99.9 %, Русхим, Россия), KCl, 0.1 Н стандарт-титры NaOH и HCl, фенолфталеин, H₂PtCl₆, тридистиллированная вода, водород (99.995 %, сгенерированный ГВ-25 (Метахром, Россия)), аргон (99.998 % объемных, БК Групп, Россия).

Для оценки химической стабильности готовили серию растворов HCl и NaOH (объемом по 250 мл) с концентрацией 1, 3 или 5 М, помещали их в герметичные банки, насыщали аргоном и оставляли на хранение при 25 или 50 °С. Каждую неделю отбирали пробы соответствующих растворов для проведения кислотно-основного титрования: использовали по 3 пробы каждого электролита, которые титровали с применением стандарт-титров HCl или NaOH и индикаторного раствора (3 % вес. % фенолфталеин в этаноле). На основании полученных данных судили о стабильности соответствующих растворов при различной температуре в контакте с материалами установок и МЭБ.

2.2. Газодиффузионные водородные электроды

В данной работе использовали газодиффузионные электроды (ГДЭ), приготовленные путем нанесения каталитических чернил Pt/C (40 %, HiSPEC, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Германия) + иономер Nafion (Chemours, США) (загрузка платины 1 мг/см²) на углеродную бумагу с микропористым слоем трех марок – Freudenberg H24C3, H24C5, H24C8 (Freudenberg, Германия) – отличающихся толщиной микропористого слоя (МПС) и наличием гидрофобной обработки макропористой подложки (МПП). Ниже приведены микрофотографии МПП и МПС (Рисунок 7), а также срезы электрода Freudenberg H24C8 + Pt/C, в том числе с картированием по С, Pt, F и S (Рисунок 8).

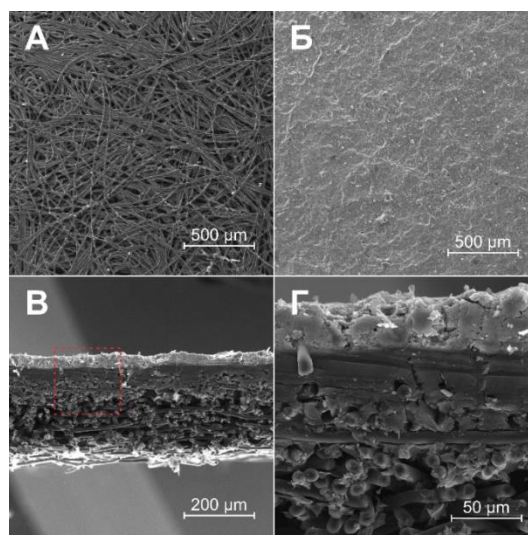


Рисунок 7 – Микрофотографии МПП (А), МПС, покрытого каталитическим слоем Pt/C (Б), и среза ГДЭ, при различном увеличении (В и Г).

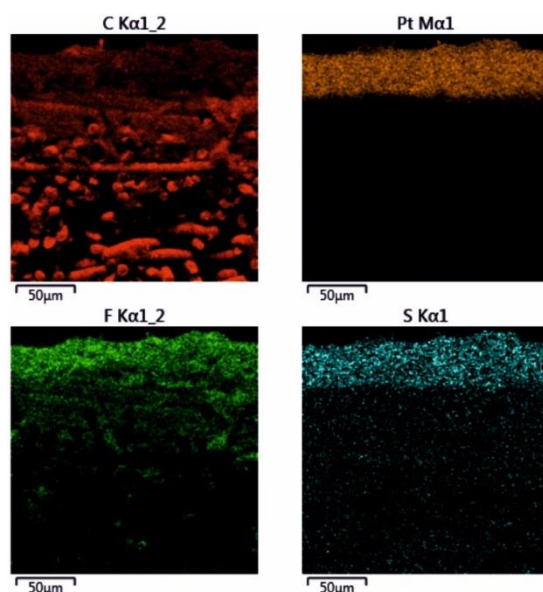


Рисунок 8 – EDX-картирование среза ГДЭ, изображенного на Рисунок 7, В по элементам С, Pt, F и S.

2.2.1. Оценка электрохимических характеристик платинового катализатора

Тестирование образцов ГДЭ проводили в полуячейке (Рисунок 9), изготовленной по аналогии с представленными ранее устройствами [100–102]. Использованная полуячейка состояла из следующих частей (Рисунок 9): основной корпус с якорем магнитной мешалки и крышкой с отверстиями для противоэлектрода, хлорид-серебряного электрода (ХСЭ) с гибким солевым мостиком, тефлоновая прокладка со вклеенным образцом ГДЭ, графитовая токосъемная пластина с проточным полем для водорода, металлический токосъемник, уплотнительная прокладка, металлическая концевая пластина с компрессионными фитингами, набор втулок, шайб и болтов.

Перед каждым измерением образец ГДЭ вклеивали в тефлоновую прокладку, после чего полуячейку собирали и промывали дистиллированной водой. Для измерений использовали трех-электродную схему подключения с ГДЭ (рабочий электрод), противоэлектродом (ГДЭ 10-кратно превышающий

размер исследуемого образца) и двухкамерный ХСЭ (КСІ нас.) со вторым солевым мостиком, заполненным фоновым электролитом.

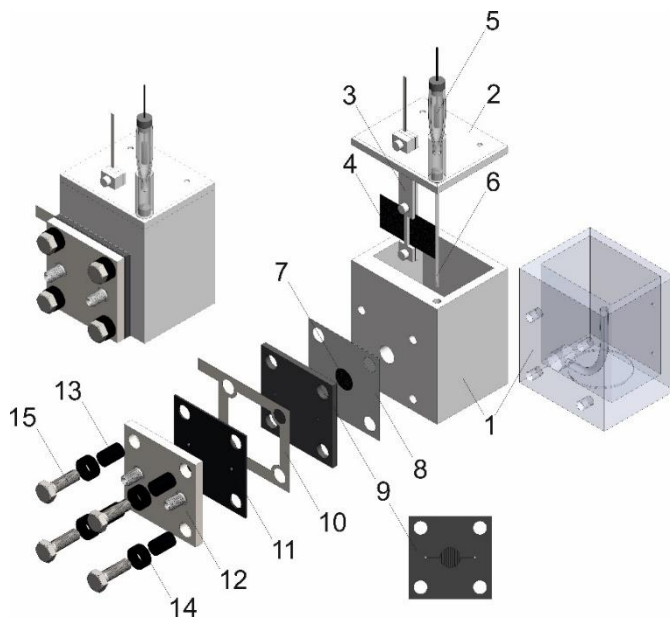


Рисунок 9 – Схема полуячейки для исследования ГДЭ: 1 – основной корпус, 2 – крышка с отверстиями для электродов, 3 – держатель противоэлектрода, 4 – противоэлектрод, 5 – ХСЭ, 6 – солевой мостик ХСЭ, 7 – образец ГДЭ, 8 – электродная прокладка ГДЭ, 9 – токосъемная пластина, 10 – токосъемник, 11 – уплотнительная прокладка, 12 – концевая пластина, 13, 14 и 15 – втулки, шайбы и болты.

Оценку электрохимической активности платинового катализатора в ГДЭ проводили следующим образом. Собранную ячейку с исследуемым образцом ГДЭ заполняли раствором 1 М H_2SO_4 , насыщенного аргоном, после чего запускали непрерывную подачу аргона на ГДЭ со стороны МПП при 50 мл/мин. После этого запускали регистрацию серии циклических вольтамперограмм (ЦВА) в диапазоне потенциала $-0.2 - 0.6$ В отн. ХСЭ при скорости развертки 100 мВ/сек до тех пор, пока текущий цикл развертки не совпадет с предыдущим. Затем, при непрерывной подаче увлажненного водорода на ГДЭ при скорости 50 мл/мин регистрировали два цикла развертки тока при 50 мА/сек в диапазоне плотности тока ± 100 мА/см². Описанные выше

испытания проводили как для нового образца ГДЭ, так и для образцов после хранения в растворах HCl или NaOH. Анализируя данные для электродов после выдерживания в соответствующем электролите, делали вывод о его химической стабильности.

2.2.2. Исследование реакции окисления водорода на газодиффузионных электродах с отдельной подачей водорода и электролита

В данных испытаниях использовали описанную выше ячейку. Полуячейку заполняли раствором NaOH, насыщали электролит аргоном при включенном перемешивании в течение 10 минут, затем до окончания эксперимента поддерживали инертную атмосферу над электролитом.

Перед проведением поляризационных экспериментов измеряли омическое сопротивление полуячейки с электродом методом электрохимической импеданс-спектроскопии: измерение годографов импеданса проводили в диапазоне частот 50 МГц – 0,1 Гц с амплитудой 20 мВ отн. потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ); сопротивление ячейки определяли по высокочастотному участку спектра. Регистрацию поляризационной кривой проводили при интенсивном перемешивании электролита и непрерывной подаче увлажненного водорода на ГДЭ при 100 мл/мин. Ячейку поляризовали ступенчато возрастающими значениями тока (0.1, 0.2, 0.3, ..., 1, 2, 3, ..., 10, 20, 30, ..., 100, 200, 300, ... мА/см²) в течение 30 с с измерением ПРЦ в течение 30 с после каждой ступени. На Рисунок 10 приведен пример экспериментальных данных для 1 М NaOH. Для дальнейшего анализа использовали напряжение ячейки с учетом iR -компенсации. Вышеуказанные измерения для каждой концентрации электролита проводили для двух образцов ГДЭ для того, чтобы оценить погрешность измерений.

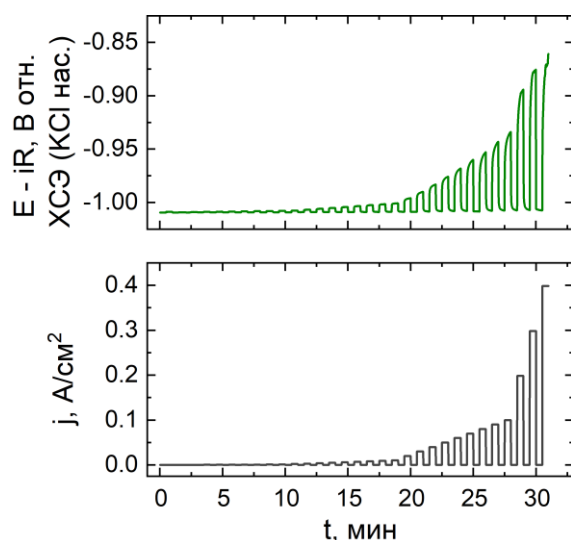


Рисунок 10 – Пример экспериментальных данных поляризации ГДЭ в условиях РОВ: ток поляризации (снизу) и измеренный потенциал электрода E после iR -компенсации (сверху).

2.3. Измерение проводимости полимерных ионообменных мембран

Измерения значений удельной проводимости (σ) мембран Fumasep FAP-450 и Nafion 212 проводили для оценки структуры омических потерь напряжения батареи (см. раздел 2.5.4).

Перед проведением экспериментов все образцы мембран выдерживали в растворе NaCl заданной концентрации в течение суток. Затем образец мембраны поляризовали в Н-образной ячейке с двухэлектродной схемой путем регистрации нескольких циклов развертки тока диапазоне ± 100 мА/см² для обеспечения полного замещения противоионов мембран на Na⁺ и Cl⁻ для Nafion 212 и Fumasep FAP-450, соответственно.

Измерения проводимости мембраны осуществляли в трехэлектродной ячейке со специальным платиновым рабочим электродом (диаметром 1 мм) с крышкой для закрепления образца мембраны (см. схему электрода на Рисунок 11 [103]), платиновым противоэлектродом (1 см²) и ХСЭ электродом сравнения (КСl насыщ.). Сопротивления ячейки с рабочим электродом, покрытым образцом мембраны и погруженным в раствор NaCl исследуемой

концентрации, измеряли методом электрохимической импеданс-спектроскопии (50 КГц - 0,1 Гц, амплитуда 10 мВ, 0 В отн. ПРЦ); затем проводили аналогичное измерение без мембраны.

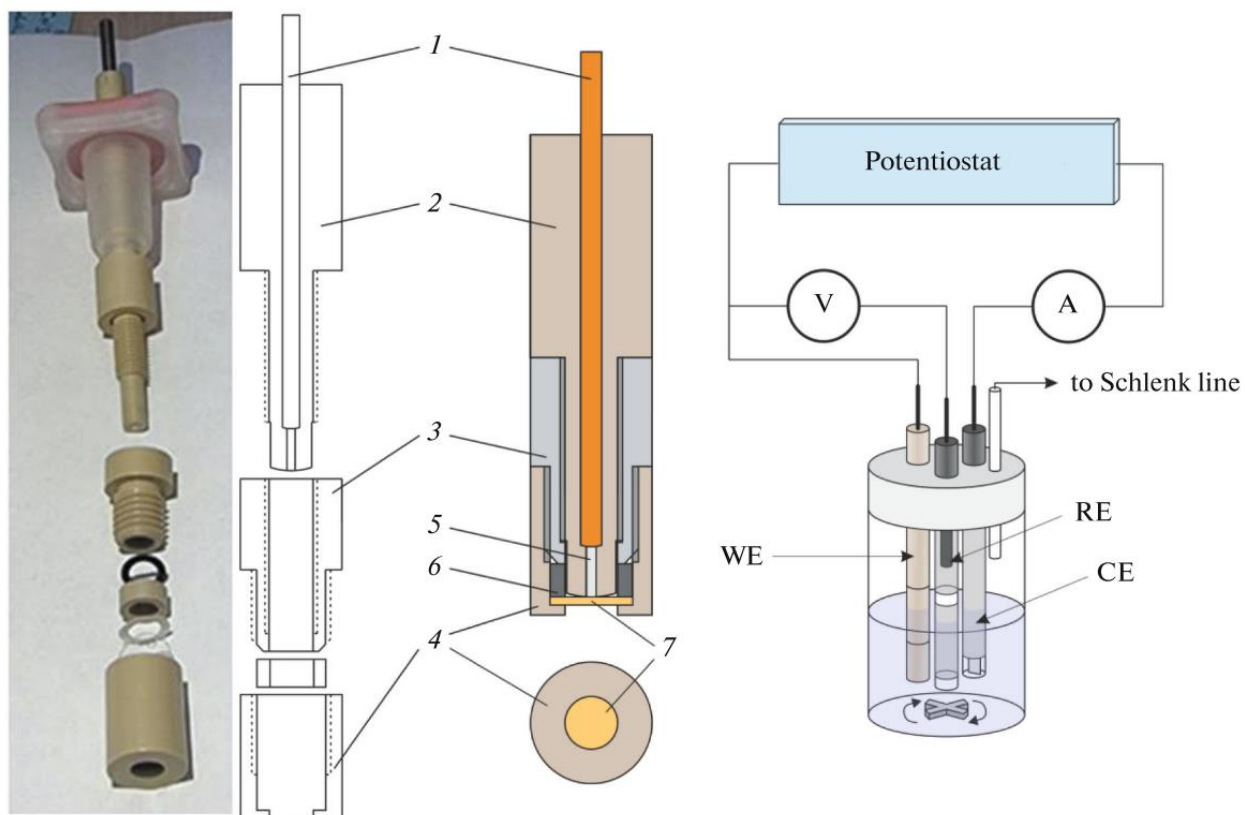


Рисунок 11 – Внешний вид и схема рабочего электрода (слева), а также схема трехэлектродной ячейки для измерения проводимости ионообменных мембран, где 1 – токосъемник, 2 – корпус, 3 – адаптер с резьбой, 4 – крышка, 5 – платиновая проволока, 6 – шайба, 7 – мембрана.

2.4. Мембранно-электродный блок двухмембранной ячейки нейтрализационной проточной батареи

2.4.1. Мембранно-электродный блок

Первой испытанной версией организации электрохимической цепи для преобразования нейтрализация-электроэнергия была ячейка МЭБ, известная как zero-gap cell. В названии ячейки отражена ее главная особенность – непосредственный контакт мембраны и каталитического слоя электрода

(Рисунок 12). В данном случае на электроды подают растворы кислоты/щелочи с растворенным водородом – в литературе такой способ организации цепи часто называют liquid-fed батарея.

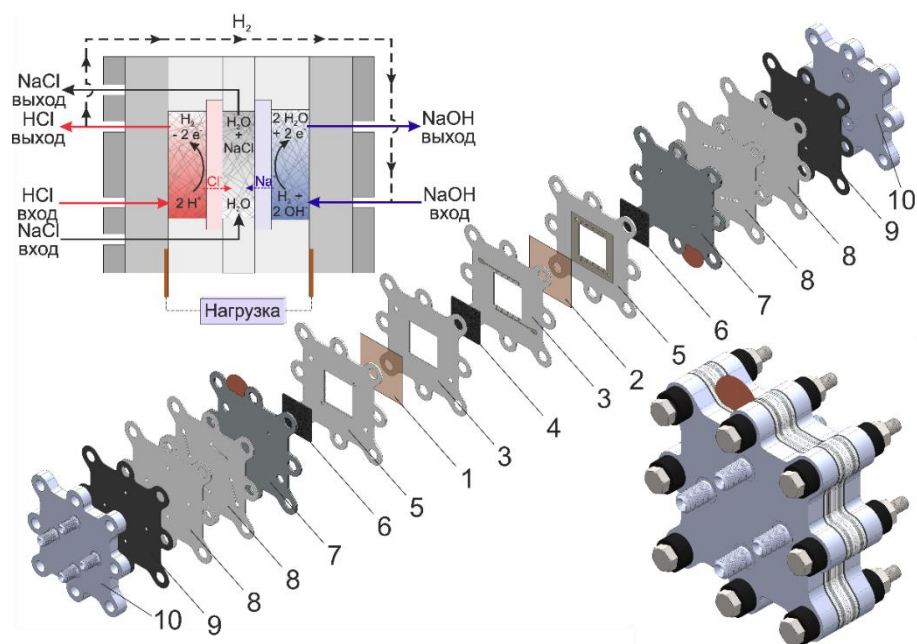


Рисунок 12 – Схема (сверху) и структура МЭБ НПБ в разобранном (по центру) и собранном (снизу) видах: 1, 2 – АОМ и КОМ, 3 – проточное поле межмембранного сепаратора, 4 – межмембранный сепаратор, 5 – электродные прокладки с проточным полем и углублениями для мембран, 6 – пористый электрод с катализатором Pt/C, 7 – токосъемные пластины, 8 – проточное поле, 9 – уплотняющие прокладки, 10 – концевые пластины.

В данном случае использовали электроды с различной степенью гидрофобной обработки макропористого слоя – Freudenberg H24C3. Загрузка платины в каталитической слое Pt/C – 1.07 мг/см^2 . Электродные пространства составляли из одного листа Freudenberg с катализатором, приложенного к мембране, и трех листов углеродной бумаги Sigracet 39 AA (SGL Carbon, Германия), а также токосъемной пластины из листа графитовой фольги (модифицированной смесью твердых парафинов для повышения химической стойкости [7]) и медного токосъемника. В качестве АОМ и КОМ

использовали Fumasep FAP-450 (Fumatech BWT GmbH, Германия) и Nafion 212 (Chemours, США), соответственно. Перед сборкой ячейки вырезанные электроды промывали дистиллированной водой, а мембраны выдерживали в течение суток в растворе NaCl соответствующей концентрации. В качестве межмембранного сепаратора использовали четыре листа Sigracet 39 AA. Площадь мембраны составила 4 см².

Сборку ячейки осуществляли в следующей последовательности (см. структуру разобранной и собранной ячейки на Рисунок 12). В полимерные электродные прокладки с каналами для распределения кислоты/щелочи вкладывали электроды, а в гравированное углубление вкладывали мембраны. Между электродными пространствами располагали полимерную прокладку с каналами для распределения раствора соли в межмембранном сепараторе, в который вкладывали листы углеродной бумаги. С противоположной от мембраны стороны полупространства располагали токосъемную пластину с каналами для распределения электролитов, а также герметизирующую прокладку, полимерные прокладки для распределения электролитов и концевую пластину с фитингами для подключения трубопроводов. Составленные в соответствии со схемой на Рисунок 12 слои ячейки собирали при помощи серии втулок, шайб, шпилек и гаек.

2.4.2. Измерение зависимости ЭДС от состава электролитов

Для получения зависимости НРЦ батареи от величины доступной емкости электролитов применяли ячейку НПБ, описанную в предыдущем разделе. Были проведены серии экспериментов с различным составом электролитов (все растворы приведены для случая 100 % доступной емкости):

- 1) 0.25 М HCl, 0.25 М NaCl и 0.25 М NaOH;
- 2) 0.5 М HCl, 0.25 М NaCl и 0.5 М NaOH;
- 3) 1 М HCl, 0.25 М NaCl и 1 М NaOH.

Для каждой из трех вариаций были приготовлены серии растворов электролитов, соответствующие различной степени доступной емкости электролитов. Измерение НРЦ ячейки, использующей электролиты данной концентрации при заданной степени доступной емкости, проводили при непрерывной циркуляции электролитов со скоростью 30 мл/мин (объем электролитов 20 мл) и подаче увлажненного водорода непосредственно в магистраль кислоты и щелочи при 80 мл/мин. В течение 1 ч с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-50X измеряли НРЦ. Первое стационарное значение НРЦ использовали для построения зависимости НРЦ от состава электролитов (см. пример стабилизации НРЦ на Рисунок 13).

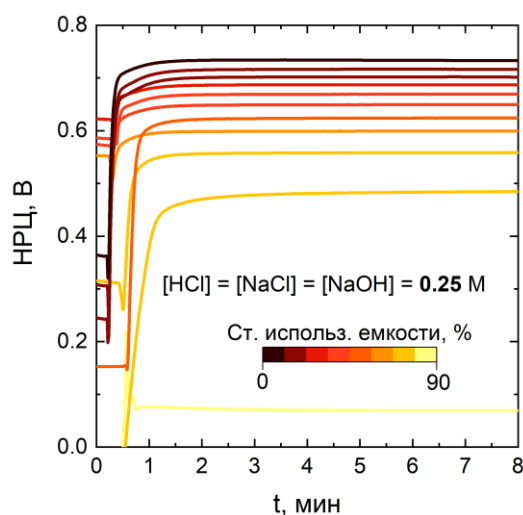


Рисунок 13 – Демонстрация времени стабилизации НРЦ ячейки НПБ после включения подачи водорода и электролитов (с заданной степенью использования емкости) на электроды.

2.4.3. Регистрация поляризационных кривых

Для получения разрядных поляризационных кривых и соответствующих значений мощности применяли ячейку МЭБ, описанную в разделе 2.4.1. Проводили измерения с использованием трех серий электролитов при 100 % доступной емкости (состав электролитов описан в разделе 2.4.2). Измерения поляризационных кривых для каждого состава проводили с новыми

мембранами и электродами, чтобы устранить эффект их возможной деградации. Скорость потока электролитов и водорода составляла 30 и 80 мл/мин, соответственно; объем каждого электролита составлял 20 мл. Скорость циркуляции электролитов составила 30 мл/мин, скорость подачи водорода - 80 мл/мин; объем каждого электролита составлял 20 мл. Поляризационные кривые ячеек получали с использованием Elins P-50X в потенциостатическом режиме: проводили поляризацию ячейки серией ступеней напряжения длительностью 60 с каждая от НРЦ до 0.3 В с шагом 25 мВ с релаксацией ячейки в течение 120 с после каждого шага (Рисунок 14). Стационарное значение тока на кривой $j(t)$ для каждой величины напряжения использовали для построения поляризационных кривых $U(j)$ и $P(j)$.

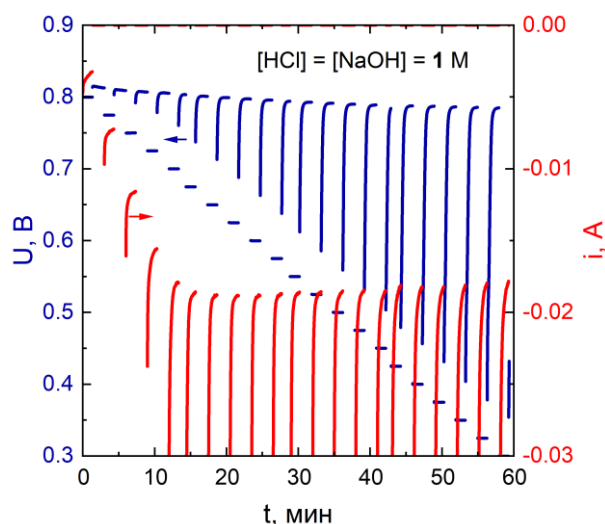


Рисунок 14 – Пример экспериментальных зависимостей $U(t)$ и $I(t)$, регистрируемых в ходе измерения поляризационных кривых ячейки НПБ.

2.4.4. Мембранно-электродный блок с электродами сравнения и методика регистрации падений напряжения на его полуэлементах

Для исследования распределения падения напряжения на катоде и аноде при разряде батареи была применена модифицированная версия ячейки МЭБ, описанной в разделе 2.4.1. Отличие заключалось в том, что в электродных прокладках предусматривали каналы для введения в электродную область

капилляра из ионообменной мембраны, обеспечивающего ионный контакт между ХСЭ и электродом батареи. Выходящие за пределы ячейки части капилляров помещали в раствор электролита с погруженным электродом сравнения (Рисунок 15).

В условиях наложения внешнего электрического поля, параллельно с регистрацией напряжения ячейки U вольтметром V , непрерывно регистрировали разницу потенциалов U_1, U_2 в цепи «электрод сравнения – электрод ячейки» для положительного и отрицательного электродов при помощи вольтметров V_1, V_2 , соответственно (см. Рисунок 15), а также соответствующие значения разницы потенциалов в бестоковых условиях (U_1^*, U_2^*, U^*). По разнице $\Delta U_i = U_i - U_i^*$ определяли падение напряжения на ячейке (ΔU), ее положительном (ΔU_1) и отрицательном (ΔU_2) электродах. По разности $\Delta U - (\Delta U_1 + \Delta U_2)$ рассчитывали ΔU_3 – падение напряжения на сепараторе. Разницу $U^* - 0.059 \cdot \Delta pH$, отражающую разницу в рассчитанного и измеренного значений НРЦ, обозначили как ΔU_4 и стоили соответствующую диаграмму ΔU_i от тока, отображающую вклады каждого из элементов МЭБ в величину энергетических потерь преобразования ΔG нейтрализации в электроэнергию.

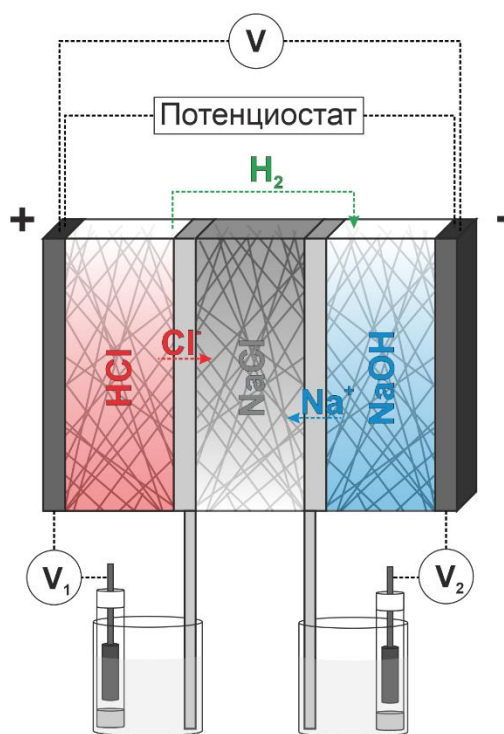


Рисунок 15 – Схема модифицированной ячейки НПБ для отдельной регистрации падений напряжения на обоих электродах.

Для установления природы лимитирующего тока на поляризационных кривых ячейки проводили расчет стехиометрического тока нейтрализации ($j_{neutr.st.}$ [мА/см²]) в предложенной цепи с учетом растворимости водорода ($C_{H_2}^{max}$ [М]) в водных растворах (порядка 1 мМ [104]), скорости циркуляции электролитов (v [мл/мин]), площади электродов/мембран (A [см²]) и постоянной Фарадея (F [96485 Кл/моль]):

$$j_{neutr.st.} = \frac{v * C_{H_2}^{max} * F}{A} \quad (23)$$

2.4.5. Преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию в режиме отбора постоянного тока

Испытания по гальваностатическому разряду описанной выше ячейки МЭБ (см. раздел 2.4.1) проводили с использованием следующей серии электролитов (состав указан для 100 % доступной емкости): 0.25 М HCl, 0.25 М NaOH и 0.25 М NaCl. Для каждого испытания применяли сборку с новыми

электродами и мембранами, чтобы исключить возможное влияние деградации компонентов ячейки на ее производительность. Скорость циркуляции электролитов и водорода составляла 30 и 80 мл/мин, соответственно; объем каждого электролита - 10 мл. После запуска циркуляции электролитов и водорода регистрировали НРЦ ячейки. После достижения стационарного значения НРЦ ячейку поляризовали током заданной величины, и измеряли напряжение ячейки вплоть до достижения 0 В. На основании полученных данных были рассчитаны общее количество полученного заряда ($Q_{discharge}$), степень использования электролитов (Q/Q_{tot}) и η_E процесса разряда ячейки (η_E^* , см. уравнения 24 и 25). Схожим образом проводили испытания по гальваностатическому заряду ячейки, использующей 0.25 М электролиты при 10 % доступной емкости, но в этом случае регистрировали напряжение ячейки вплоть до достижения заданной границы напряжения (равной НРЦ при 100 % доступной емкости + iR -перенапряжение). На основании полученных данных определяли общее количество затраченного заряда и степень использования электролитов.

$$Q/Q_{tot} = Q_{discharge}/(n_{H_2O} * F) \quad (24)$$

где $Q_{discharge}$ – это количество заряда, полученного в процессе нейтрализации [Кл], n_{H_2O} - количество моль воды, образованной в реакции нейтрализации соответствующих растворов кислоты и щелочи [моль], F - постоянная Фарадея [96485 Кл/моль].

$$\eta_E^* = \int_0^t U * i(t) dt / (\Delta H_n * n_{H_2O}) \quad (25)$$

где U – это напряжение ячейки [В], i - ток [А], ΔH_n - энтальпия реакции нейтрализации [55.84 кДж/моль], t – время эксперимента [с].

Для оценки составляющих потерь КПД сравнивали экспериментальные данные с результатами расчета. Поскольку результаты предсказания 0-мерной

модели дают сведения только об омических потерях, то разница рассчитанного и измеренного η_E принимали за потери заряда и неизвестный вклад потерь (предположительно, вызванный ограниченной растворимостью водорода). В свою очередь, эти компоненты раскладывали на индивидуальные составляющие учитывая экспоненциальный характер зависимости потерь заряда от плотности тока.

2.5. Двухмембранная ячейка нейтрализационной проточной батареи с отдельной подачей водорода и электролитов

2.5.1. Мембранно-электродный блок с отдельной подачей водорода и электролитов

Для повышения плотности тока преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию была исследована модифицированная версия ячейки, описанной в разделе 2.4.1. Ее главное отличие заключается в том, что вместо подачи щелочи с растворенным водородом, электроактивные среды подают на ГДЭ в отдельном режиме – электролит со стороны каталитического слоя, а водород со стороны МПП (подробная мотивация данного изменения описана в разделе 5.7).

Структура модифицированной ячейки сходна с описанной выше, но с увеличенной до 10 см^2 активной площадью ячейки и измененной геометрией полупространств (Рисунок 16 и Рисунок 17). Электродные пространства ячейки были организованы таким образом, чтобы обеспечить доступ электролита и водорода на каталитический слой электрода со стороны МПС и МПП, соответственно, чтобы предотвратить смешение потоков жидкости и газа. Оба электродные пространства состоят из углеродной бумаги Sigracet 39AA, расположенной между углеродной бумагой Freudenberg H24C8 с микропористым и каталитическим (Pt/C) слоями и мембраной. Проточное поле «лабиринт» было выгравировано в графитовой токосъемной пластине для равномерного распределения водорода в МПП электрода.

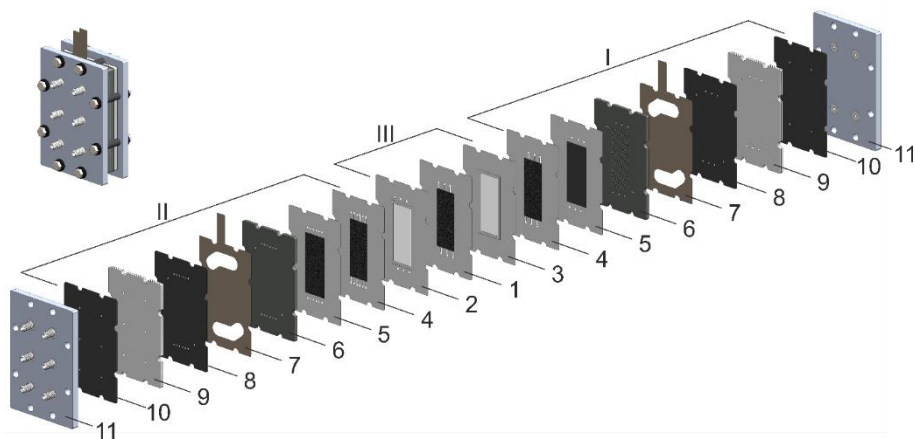


Рисунок 16 – Структура ячейки НПБ с отдельной подачей электроактивных сред на ГДЭ. Ячейка состоит из положительного (I) и отрицательного (II) полупространств и межмембранного сепаратора с АОМ и КОМ, где 1 – проточное поле с межмембранным сепаратором, 2 и 3 – прокладки с КОМ и АОМ, 4 – проточное поле с углеродной бумагой, 5 – электродные прокладки с вклеенным ГДЭ, 6 – графитовые токосъемные пластины с проточным полем для распределения водорода, 7 – металлические токосъемники, 8 – уплотнительная прокладка, 9 – прокладки проточного поля, 10 – концевая уплотнительная прокладки, 11 – концевые пластины с компрессионными фитингами.

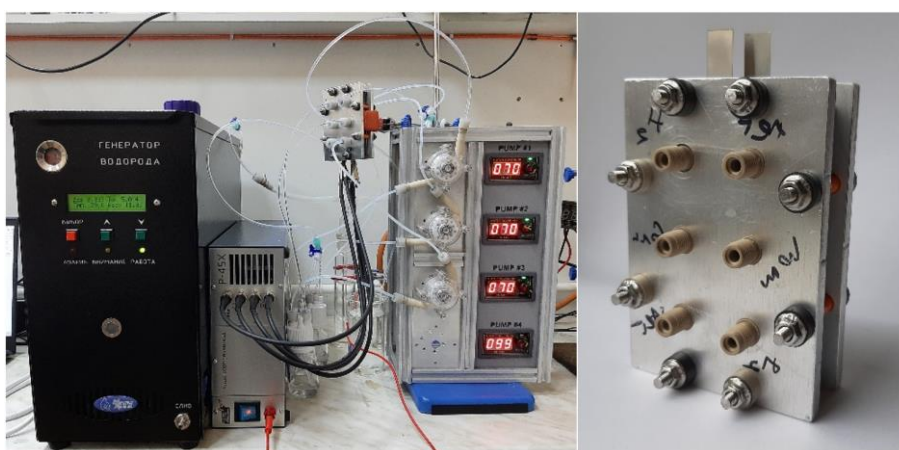


Рисунок 17 – Фотографии ячейки КОМ+АОМ НПБ (справа) и экспериментальной установки для ее исследования (слева)

2.5.2. Регистрация зависимости ЭДС от концентрации и степени использования емкости электролитов

Перед проведением поляризационных испытаний проводили регистрацию НРЦ ячейки при непрерывной подаче электролитов в соответствующие пространства при скорости 50 мл/мин и подаче увлажненного водорода на макропористый слой ГДЭ при 100 мл/мин (типичное время стабилизации НРЦ менее 10 сек, см. Рисунок 18). Измеренные величины НРЦ для ячейки, использующей $[HCl]=[NaCl]=[NaOH]$ (в этом и последующих измерениях применяли данное обозначение т.к. концентрации электролитов были равны) концентрацией 0.25, 1, 3 и 5 М, сопоставляли с рассчитанными значениями (см. раздел 3.1).

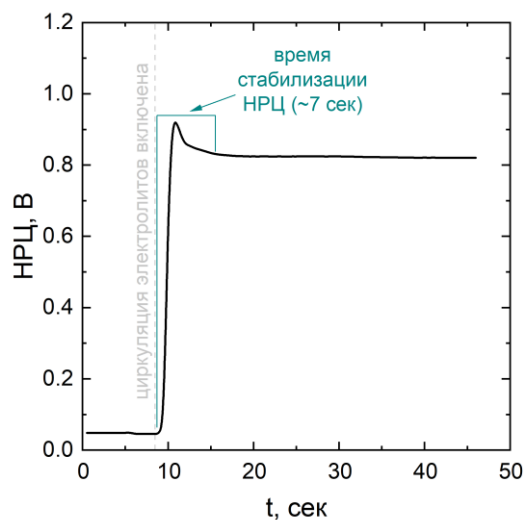


Рисунок 18 – Пример, иллюстрирующий типичное время стабилизации НРЦ ячейки НПБ с ГДЭ после включения циркуляции электролитов и водорода.

Для построения карты плотности тока батареи – комбинации зависимости НРЦ от степени использования емкости электролитов с набором поляризационных кривых – проводили регистрацию НРЦ ячейки для данной концентрации электролитов при данной степени использования емкости (где 100 % соответствует исходной концентрации кислоты и щелочи, а 0 %

соответствует 0 М кислоты и щелочи). Объем HCl, NaCl и NaOH составлял 20, 100 и 20 мл, соответственно (мотивация применения 5-кратного избытка раствора соли приведена в разделе 5.7).

2.5.3. Регистрация поляризационных кривых и построение карты плотности тока

Как и в случае выше, измерения проводили при непрерывной циркуляции электролитов при 50 мл/мин и подаче увлажненного водорода в оба электродные пространства при 100 мл/мин. Объем HCl, NaCl и NaOH составлял 20, 100 и 20 мл, соответственно. Регистрацию поляризационных кривых ячейки, использующей электролиты различной концентрации при 100 % степени использования емкости, проводили методом линейной развертки напряжения при 20 мВ/сек: сперва регистрировали нисходящую ветвь от НРЦ до 0.3 В, затем восходящую ветвь от 0.3 В до 0.5 В отн. НРЦ и, наконец, нисходящую ветвь обратно до НРЦ. Для каждой поляризационной кривой получали соответствующие значения удельной мощности ячейки. Эти испытания проводили как при комнатной температуре, или при 0 или 50 °С с применением бани со льдом или водяной бани.

После измерения НРЦ для электролитов различной концентрации и степени использования емкости (см. раздел 2.5.2) также проводили измерение поляризационных кривых по описанной выше процедуре. На основании серии полученных кривых (Рисунок 19) строили карту плотности тока для каждой серии электролитов. Необходимо отметить, что для 5 М электролитов измерения проводили в ограниченном диапазоне степени использования емкости из-за близости концентрации раствора NaCl к пределу растворимости.

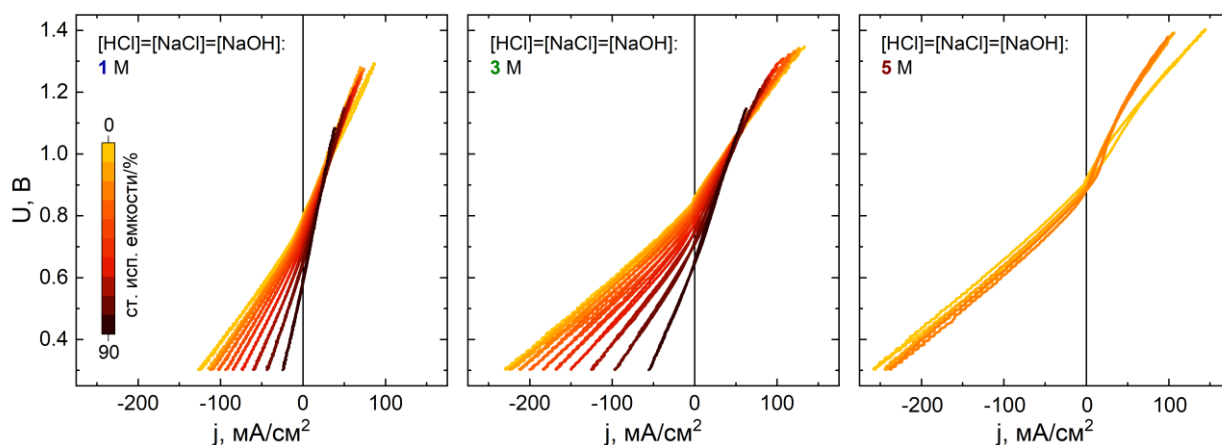


Рисунок 19 – ВАХ процессов нейтрализации и генерации кислоты и щелочи в предложенной ячейке НПБ с 1, 3 и 5 М электролитами при различной степени использования емкости (0 – 90 %).

2.5.4. Оценка распределения потерь напряжения

Оценку потерь напряжения ВАХ батареи проводили следующим образом. Учитывая линейный вид ВАХ модифицированной ячейки НПБ даже при высокой плотности тока, принимали, что напряжение ячейки определяется омическим сопротивлением ячейки R_{cell} , состоящего из нескольких вкладов:

$$R_{cell} = R_{N212} + R_{FAP450} + R_{pos.comp.} + R_{neg.comp.} + R_{sep.comp.} + R_{electrodes} \quad (26)$$

где R_{N212} и R_{FAP450} это сопротивление мембран Nafion 212 и Fumasep FAP450 в Na^+ и Cl^- форме, соответственно; $R_{pos.comp.}$, $R_{neg.comp.}$, $R_{sep.comp.}$ это сопротивления пространств положительного и отрицательного электродов и межмембранного сепаратора, соответственно, заполненных соответствующими электролитами данного состава; $R_{electrodes}$ это сумма сопротивлений двух ГДЭ и двух токосъемных пластин.

Поскольку значения проводимости мембран были измерены ранее, а сопротивления отделений ячейки могут быть легко рассчитаны на основе проводимостей электролитов (Рисунок 20) и пористости сепараторов, то

сопротивление двух ГДЭ может быть оценено с учетом измеренного сопротивления ячейки (Рисунок 21). В этом случае среднее значение наклона ВАХ разряда и заряда принимали за сопротивление ячейки R_{cell} . Затем, по вышеприведенному уравнению, оценивали сопротивление R_{GDEs} , которое считали независимым от концентрации. Учитывая высокую электропроводность подложки ГДЭ (углеродная бумага), можно предположить, что в данном исследовании R_{GDEs} в целом определяется сопротивлением реакционной зоны - т. е. сопротивлением диффузии водорода через МПС к активным центрам каталитического слоя. Наконец, полученные данные были использованы для построения Рисунок 21, демонстрирующего распределение сопротивления ячейки для различных концентраций триплетов.

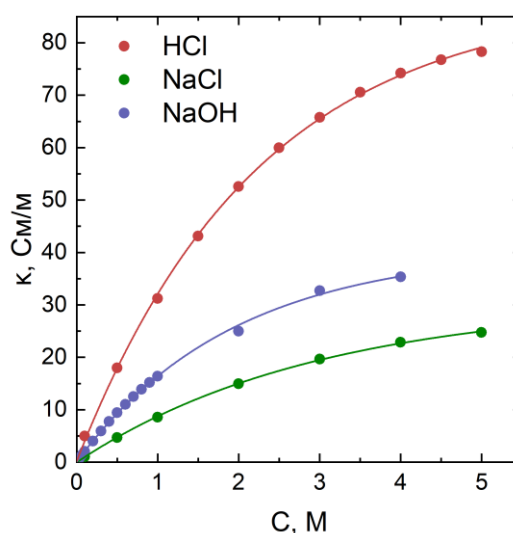


Рисунок 20 – Зависимость электропроводности растворов HCl, NaCl и NaOH от концентрации в нормальных условиях; данные получены из справочника [105].

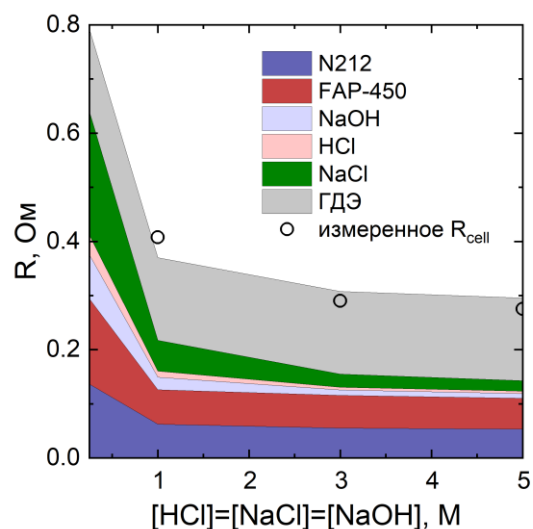


Рисунок 21 – Результат оценки общего сопротивления ячеек НПБ, использующих электролиты различной концентрации, на основании вкладов сопротивлений компонентов ячейки.

2.5.5. Прямое и обратное преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию в гальваностатическом режиме

Для определения КПД преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию проводили гальваностатическое циклирование ячейки батареи при различной величине плотности тока. Для обеспечения стабильного КПД циклирование проводили в диапазоне использования емкости $\pm 10\%$, в отличие от примененного ранее условия достижения заданных границ напряжения.

Эксперименты проводили в оптимизированной ячейке НПБ, описанной в разделе 2.5.1 с 1 или 3 М растворами $[HCl]=[NaCl]=[NaOH]$. Объем HCl, NaCl и NaOH составил 20, 100 и 20 мл, соответственно, расход электролитов 50 мл/мин, расход водорода 100 мл/мин.

Сперва проводили единичный цикл заряда-разряда ячейки при величине плотности тока 19, 42, 66 или 40, 85, 130 mA/cm^2 для $[HCl]=[NaCl]=[NaOH] = 1$ или 3 М, соответственно. Для каждого нового эксперимента использовали свежие порции электролитов, чтобы минимизировать негативное влияние

кроссовера на производительность батареи. На основании полученных кривых определяли значения η_C , η_V и η_E для различной плотности тока:

$$\eta_C = Q_{discharge}/Q_{charge} \quad (27)$$

где $Q_{discharge}$ и Q_{charge} величины полученного и затраченного заряда этапов разряда и заряда батареи, соответственно [Кл].

$$\eta_V = E_{discharge}/E_{charge} \quad (28)$$

где $E_{discharge}$ и E_{charge} среднее напряжения этапов разряда и заряда батареи, соответственно [В].

$$\eta_E = \eta_C * \eta_V \quad (29)$$

Затем проводили более длительные заряд-разрядные испытания батареи, использующей 1 или 3 М электролиты, при плотности тока 19 или 40 мА/см². Условия эксперимента были те же, что и для описанных выше испытаний, за тем исключением, что разряд ячейки проводили либо до достижения 10 % использования емкости, либо до напряжения 0 В.

2.5.6. Анализ компонентов ячейки и электролитов после циклических гальваностатических испытаний

После проведения циклических испытаний по обратимому циклированию проводили кислотно-основное титрование кислоты и щелочи после испытаний. Образцы ГДЭ после испытаний исследовали на предмет деградации каталитического слоя, а образцы мембран исследовали на предмет включения в них ионов металлов методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Кроме того, проводили визуальную оценку изменения смачиваемости макропористого слоя электродов после испытаний.

2.6. Использование тепловой энергии в энергетическом цикле на основе взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию

2.6.1. Повышение КПД преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию за счет периодического нагрева/охлаждения ячейки

Для оценки возможности повышения производительности за счет ее нагрева на одной из стадий функционирования проводили регистрацию зарядной и разрядной ВАХ ячейки с 1, 3 или 5 М электролитами при температуре 25 или 50 °С (см. методику в разделе 2.5.3). Использовали ячейку, описанную в разделе 2.5.1 с той разницей, что в качестве электродов применяли Freudenberg H24C3 с Pt/C (0.23 мг(Pt)/см²). Эксперименты проводили с использованием экспериментальной установки, описанной в разделе 2.5.3 с тем различием, что резервуары для электролитов размещали на водяной бане. На основании линейной области поляризационных кривых определяли поляризационное сопротивление ячеек R_{pol} и регистрировали разницу НРЦ для двух температур.

Поскольку ячейка с 1 М электролитами не продемонстрировала изменения НРЦ при повышении температуры, а использование 5 М электролитов накладывает ограничение на диапазон глубины разряда, то в экспериментах по гальваностатическому циклированию применяли только 3 М электролиты. Циклирование проводили при плотности тока 20 мА/см² с 5-кратным избытком раствора NaCl в диапазоне использования емкости 5 % (для минимизации влияния кроссовера через мембраны) для двух температур - 25 или 50 °С. Перед каждой стадией поляризации проводили измерение НРЦ ячейки в течение 10 с. На основании полученных кривых определяли η_E (уравнения (27)-(29)). Затем, учитывая прирост НРЦ при нагреве ячейки, проводили циклирование с периодическим нагревом-охлаждением в соответствии со следующей последовательностью: охлаждение системы до 25

°С, измерение НРЦ, заряд ячейки, нагрев до 50 °С, измерение НРЦ, разряд ячейки. Используя полученные поляризационные кривые определяли прирост η_E для циклирования с периодическим нагревом-охлаждением ячейки.

2.6.2. Оценка температурного коэффициента ЭДС водородных электродов с отдельной подачей водорода и электролитов

В данных экспериментах использовали полуячейку, описанную в разделе 2.2.1. Состав полуячейки и экспериментальной установки были те же, что и в упомянутом разделе 2.2.1, за тем исключением, что полуячейку размещали на водяной бане, а ХСЭ термостатировали при комнатной температуре или экранировали от нагревания.

Измерения состояли в регистрации ПРЦ исследуемого ГДЭ, контактирующего с раствором HCl или NaOH концентрацией 1, 3, или 5 М, по мере нагрева ячейки от комнатной температуры до 30, 40, 50 и 60 °С (пример полученных кривых приведен на Рисунок 22). Используя стационарные значения ПРЦ для каждой температуры, строили зависимость ПРЦ электродов от температуры. По углу наклона полученных зависимостей определяли температурный коэффициент положительного (α_+) и отрицательного (α_-) электродов батареи, а на основании их разницы оценивали коэффициент ячейки (α_{cell}) НПБ:

$$\alpha = \frac{\Delta S}{nF} = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (30)$$

где ΔS изменение молярной энтропии для данной редокс-реакции [Дж/(моль*К)], n количество электронов, участвующих в реакции, F постоянная Фарадея [96485 Кл/моль].

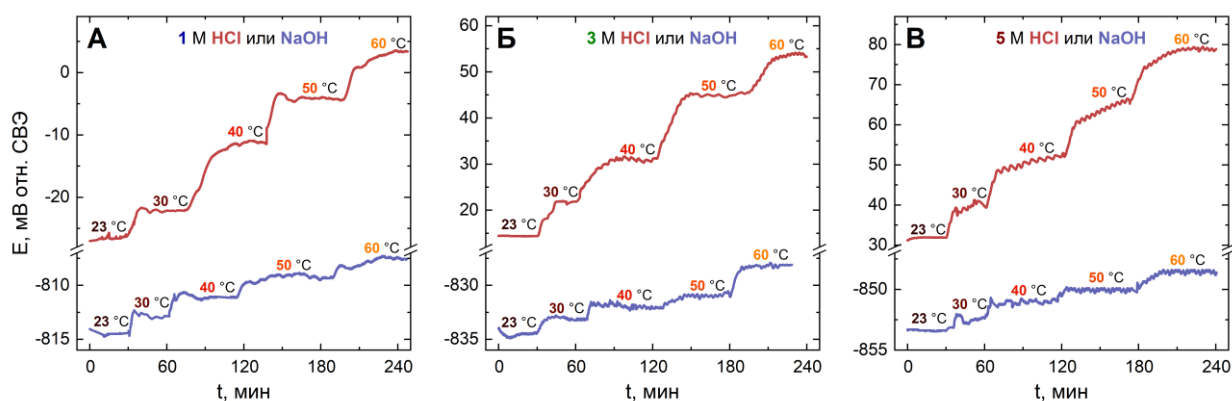


Рисунок 22 – Эволюция ПРЦ образцов ГДЭ с отдельной подачей водорода и 1, 3 или 5 М HCl или NaOH при нагреве полуячейки от 23 до 60 °С.

2.6.3. Цепь из двух ячеек нейтрализационной проточной батареи для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию

Сперва, на основании измеренных величин НРЦ ячейки при 0, 25 и 50 °С определяли α_{cell} . Далее проводили регистрацию поляризационных кривых ячейки при 0, 25 и 50 °С методом линейной развертки напряжения в диапазоне ± 20 мВ отн. НРЦ при скорости развертки 10 мВ/с. По углу наклона поляризационных кривых определяли поляризационное сопротивление ячеек, затем аппроксимируя экспериментальные данные (Рисунок 23) уравнением (31) рассчитывали сопротивление при других температурах [106]. Для каждой концентрации электролитов определяли диапазон плотности тока, при котором энергия, затраченная в процессе заряда, меньше энергии, полученной при разряде батареи.

$$R_T = \frac{R_{T_0}}{1 + X * (T - T_0)} \quad (31)$$

где R_T и R_{T_0} сопротивление ячейки [Ом см²] при температуре T и T_0 [К], соответственно, и X это параметр для аппроксимации экспериментальных данных.

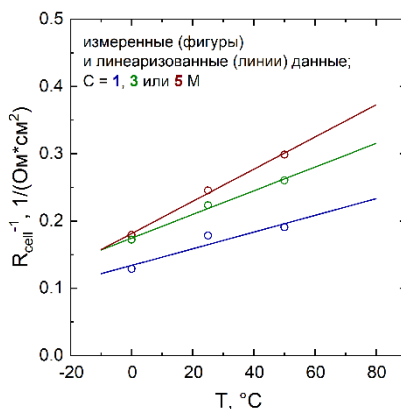


Рисунок 23 – Зависимость проводимости ячейки НПБ от температуры.

Для получения идеализированных поляризационных кривых преобразования тепла в электроэнергию проводили последовательное измерение поляризационных кривых ячейки при температуре 0, 25 и 50 °С. В данном эксперименте ячейки поляризовали ступенчато-возрастающим током с перерывами на регистрацию НРЦ в течение 5 с. Искомую поляризационную кривую строили на основании зависимости разницы напряжения разряда горячей ячейки при температуре T_H и напряжения заряда холодной ячейки при T_C – получали зависимость $\Delta U(j)$ и рассчитывали соответствующие значения мощности преобразования тепла в электроэнергию ($P_{НТР}$).

Термодинамический предел КПД преобразования тепла в электроэнергию (т. е. КПД Карно, η_{Carnot}) рассчитывали на основании T_H и T_L (уравнение 32). Теоретическую величину абсолютного КПД преобразования тепла в электроэнергию рассчитывали ($\eta_{НТР}$) на основании свойств электролитов, измеренного α_{cell} , и T_H и T_L с использованием уравнения 33 [107]. Относительный КПД $\eta_{НТР rel.}$ рассчитывали по уравнению 34.

$$\eta_{Carnot} = \frac{(T_H - T_L)}{T_H} \quad (32)$$

$$\eta_{HTP} = \frac{(T_H - T_L) * \alpha_{cell} * F * V_{HCl} * C_{HCl}}{T_H * \alpha_{cell} * F * V_{HCl} * C_{HCl} + C_{p_{electrolytes}} * (T_H - T_L) * (1 - \eta_{HX})} \quad (33)$$

где V_{HCl} объем раствора HCl (или NaOH, так как их объемы равны) [Л], C_{HCl} это концентрация HCl (или NaOH, так как их концентрации равны) [М], $C_{p_{electrolytes}}$ общая теплоемкость электролитов [Дж/К], η_{HX} это КПД теплообменников;

$$\eta_{HTP \text{ rel.}} = \frac{\eta_{HTP}}{\eta_{Carnot}} \quad (34)$$

Затем, проводили расчет P_{HTP} при других значениях разницы температур зарядной и разрядной ячеек используя НРЦ ($OCV_{disch.c.}^{T_H}, R_{disch.c.}^{T_H}$) и поляризационное сопротивление ($R_{disch.c.}^{T_H}, R_{ch.c.}^{T_L}$) для данного диапазона температур (температура зарядной ячейки $T_C = 25^\circ\text{C}$, температура разрядной ячейки $T_H = 25\text{--}80^\circ\text{C}$):

$$P_{HTP} = \left((OCV_{disch.c.}^{T_H} - j * R_{disch.c.}^{T_H}) - (OCV_{ch.c.}^{T_L} + j * R_{ch.c.}^{T_L}) \right) * j \quad (35)$$

2.7. Структура исследования

Настоящее исследование имеет следующую структуру.

Для реализации 0-мерной модели для оценки производительности предложенного энергетического цикла были использованы литературные данные о проводимости электролитов, а также экспериментальные данные испытаний компонентов МЭБ НПБ: образцов КОМ, АОМ и электродов. Для измерения проводимости образцов мембран в данной концентрации раствора NaCl применяли трех-электродную электрохимическую ячейку со специальным рабочим электродом из платины, к которому прижимали исследуемый образец. Для регистрации НРЦ и поляризационных кривых

образцов ГДЭ, контактирующих с растворами кислоты и щелочи, применяли полуячейку с отдельной подачей водорода и электролита по обе стороны ГДЭ.

Далее проводили экспериментальное исследование ячейки МЭБ с совместной подачей реагентов в электродные пространства. Испытания ячеек МЭБ включали измерение НРЦ, регистрацию ВАХ, проведение единичных гальваностатических испытаний по разряду и заряду. Кроме того, для анализа потерь напряжения НПБ применяли модифицированную версию МЭБ с возможностью введения двух электродов сравнения в электродные пространства. На основании сравнения измеренных и рассчитанных данных определяли количественные характеристики ячеек и делали выводы об источниках потерь.

Для повышения производительности предложенного энергетического цикла был предложен новый подход, заключающийся в отдельной подаче реагентов РОВ/РВВ на каталитический слой ГДЭ с микропористым слоем. Сначала описанный подход был протестирован в полу-ячейке для исследования ГДЭ, а затем применен для реализации оптимизированной ячейки МЭБ. Как и в предыдущем случае, проводили регистрацию НРЦ, зарядной и разрядной ветвей ВАХ, а также единичных и циклических заряд-разрядных кривых, на основании которых определяли ключевые характеристики ячеек в сравнении с рассчитанными данными.

В настоящей диссертации также была рассмотрена возможность использования предложенных энергетического цикла и соответствующей электрохимической цепи для прямого преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию. С этой целью проводили исследование температурной зависимости потенциалов ГДЭ, контактирующих с электролитами с различным показателем рН, с использованием полуячейки для тестирования ГДЭ с отдельной подачей реагентов РОВ/РВВ. Полученные

сведения использовали для оценки термо-ЭДС ячейки НПБ в зависимости от концентрации реагентов. С учетом положительной величины температурного коэффициента НПБ была предложена электрохимическая цепь для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию, состоящая из двух последовательно соединенных ячеек НПБ, функционирующих при различной температуре. Проводили регистрацию НРЦ, ВАХ ячейки НПБ, использующей электролиты заданной температуры, на основании которых оценивали мощность и КПД преобразования тепла в электроэнергию. Кроме того, аппроксимируя экспериментальные данные проводили оценку производительности предложенной цепи для различной температуры источника тепла.

Глава 3. Теоретическая оценка эффективности энергетического цикла преобразования химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию

В данной главе приведена система уравнений для расчета НРЦ ячейки на основании потенциалов водородных электродов и мембранных потенциалов, а также расчета соответствующих значений удельной энергоёмкости электролитов. Приведено описание 0-мерной модели предложенного энергетического цикла, используемой для расчета ВАХ, а гальваностатических поляризационных кривых батареи и основных характеристик производительности ε/x цикла.

3.1. Равновесие в электрохимической цепи (-) $H_2, Pt-C, NaOH \parallel NaCl \parallel HCl, Pt-C, H_2$ (+)

Термодинамическое равновесие в цепи двух водородных электродов, контактирующих с кислотой и щелочью, можно описать в следующем виде (см. уравнения 36-40, которые использовали для расчета НРЦ (OCV) ячейки, использующей электролиты различного состава):

$$OCV = E_+ - E_- - E_{AEM} - E_{CEM} \quad (36)$$

$$E_+ = E^0(H_2/H^+) - 0.0591pH_{acid} \quad (37)$$

$$E_- = E^0(H_2/H^+) - 0.0591pH_{alkali} \quad (38)$$

$$E_{AEM} = -\frac{RT}{z_g F} \ln \frac{C_{Cl^-}^{acid}}{C_{Cl^-}^{salt}} \quad (39)$$

$$E_{CEM} = -\frac{RT}{z_g F} \ln \frac{C_{Na^+}^{salt}}{C_{Na^+}^{base}} \quad (40)$$

где E_+ и E_- это потенциалы положительного и отрицательного водородного электродов ячейки [В], E_{AEM} и E_{CEM} потенциалы АОМ и КОМ [В], pH_{acid} и pH_{alkali} – показатели рН растворов кислоты и щелочи, R - газовая

постоянная [8.314 Дж/(моль К)], T это температура [К], z_g – заряд противоиона мембраны, C указывает концентрацию соответствующего аниона [М]: нижний индекс указывает на тип иона, а верхний на его концентрацию в данном пространстве ячейки.

Расчет теоретической удельной энергоемкости НПБ (*Energy density*, [Вт*ч/л]) проводили с использованием по формуле[108]:

$$Energy\ density = \frac{U_{discharge} * C_{HCl} * F}{2 * 3600} \quad (41)$$

где $U_{discharge}$ – проектируемое разрядное батареи [В], которое в данном случае было принято за НРЦ с учетом перенапряжения в 25 %; C_{HCl} – концентрация раствора HCl (и NaOH, соответственно, т.к. их концентрации равны) [М].

Важно то, что исходные концентрации растворов кислоты, щелочи и соли следует выбирать одинаковыми, поскольку наличие разницы в активности противоионов в соседних пространствах ячейки приведет к увеличению мембранных потенциалов и, следовательно, повысит интенсивность кроссовера ионов и воды через мембраны и снизит производительность НПБ. Несмотря на высокую растворимость неорганических кислот, щелочей и солей, на данный момент наибольшая концентрация электролитов НПБ не превышает 1 М [HCl]=[NaCl]=[NaOH] [65] или 2 М [H₂SO₄]=[Na₂SO₄]=[NaOH] [59].

Предполагается, что НРЦ предложенной НПБ (Рисунок 24, сверху) составит от 826 мВ(для 1 М электролитов, до 910 мВ для 5 М. В свою очередь теоретическая энергоемкость заявляемой НПБ (Рисунок 24, снизу), использующей электролиты от 1 до 5 М, достигает 46 Вт*ч/л. Видно, что энергоемкость НПБ, использующей электролиты с концентрацией более 3 М, становится выше энергоемкости ВПРБ, а теоретически можно использовать кислоту и щелочь гораздо большей концентрации (вплоть до 10 М).

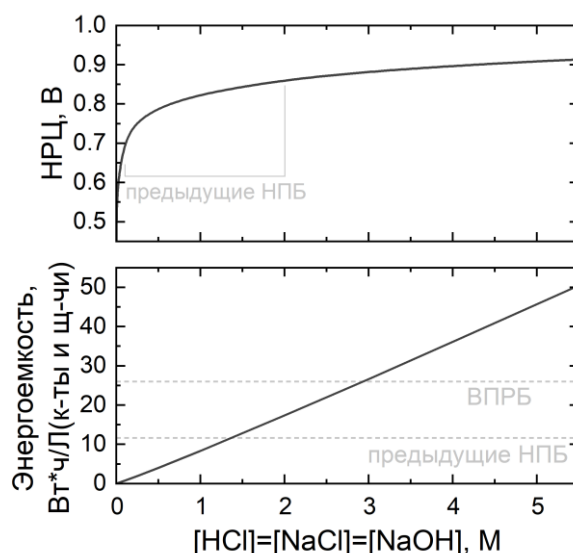


Рисунок 24 – Рассчитанные значения НРЦ и энергоемкости НПБ, использующих электролиты различной концентрации; на рисунке указаны характеристики представленных ранее НПБ и ВПРБ.

3.2. 0-мерная модель превращения химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию

Для оценки мощности и КПД двухмембранных ячеек НПБ использовали упрощенную 0-мерную модель. Такие модели благодаря своей простоте часто используют для описания работы как единичных ячеек, так и стеков ПРБ [109]. Суть модели заключается в том, что текущее напряжение ячейки определяют на основании потенциалов водородных электродов (которые являются функциями от состава электролитов) с учетом омического перенапряжения. Хотя данная модель не учитывает изменение объема электролитов, а также побочный транспорт ионов и воды через мембраны, она позволяет оценить ВАХ для различных параметров ячейки и составов электролитов, а также оценить максимальный η_E в отсутствие побочных процессов.

Предполагается, что активационные потери батареи минимизированы за счет использования катализатора на основе платины, а масс-транспортные потери минимизированы за счет использования высокой линейной скорости

циркуляции электролитов в электродных пространствах (от 30 до 50 мл/мин). Это позволяет предположить, что внешний вид ВАХ ячейки определяется только омическим сопротивлением ячейки, которое рассчитывают на основании сопротивлений пространств, заполненных электролитами данной концентрации, с учетом сопротивления мембран и электродов. Поэтому текущее напряжение ячейки (U) определяют по текущим потенциалам электродов ($E_{pos.el.}$ и $E_{neg.el.}$) с учетом омического перенапряжения ($i * R_{cell}$):

$$U = E_{pos.el.} - E_{neg.el.} + i * R_{cell} \quad (42)$$

Потенциалы положительного ($E_{pos.el.}$) и отрицательного ($E_{neg.el.}$) электродов определяют на основании рН кислоты и щелочи, который оценивают на основании текущей концентрации кислоты (C_{HCl}) и щелочи (C_{NaOH}); текущую концентрацию кислоты/щелочи определяют на основании их исходных концентрации (C_{HCl}^0 и C_{NaOH}^0) и объема (V_{HCl}^0 и V_{NaOH}^0) с учетом изменения количества вещества в ходе э/х реакций (уравнения 43-46):

$$E_{pos.el.} = -0.0591 * (-\log(C_{HCl})) \quad (43)$$

$$C_{HCl} = \frac{C_{HCl}^0 * V_{HCl}^0 + \frac{\int_0^t idt}{F} * \eta_c}{V_{HCl}} \quad (44)$$

$$E_{neg.el.} = -0.0591 * (-\log(10^{-14}/C_{NaOH})) \quad (45)$$

$$C_{NaOH} = \frac{C_{NaOH}^0 * V_{NaOH}^0 + \frac{\int_0^t idt}{F} * \eta_c}{V_{NaOH}} \quad (46)$$

В расчетах использовали величины исходной концентрации и объемов, приведенные в соответствующих разделах испытания ячейки, питаемой электролитами с растворенным водородом (раздел 2.4), и ячейки с ГДЭ (раздел 2.5). Величины текущего объема электролитов принимали равными соответствующим исходным концентрациям.

Текущее сопротивление ячейки (R_{cell}) определяли как сумму текущих сопротивлений положительного ($R_{pos.comp.}$) и отрицательного ($R_{neg.comp.}$) электродных пространств и межмембранного сепаратора ($R_{sep.comp.}$), заполненных электролитами соответствующего состава, а также сопротивлений АОМ (R_{AEM}) и КОМ (R_{CEM}) мембран и двух электродов ($R_{electrodes}$) по уравнению 47.

$$R_{cell} = R_{pos.comp.} + R_{neg.comp.} + R_{sep.comp.} + R_{AEM} + R_{CEM} + 2 * R_{electrodes} \quad (47)$$

Сопротивление пространств ячейки ($R_{pos.comp.}$, $R_{neg.comp.}$ и $R_{sep.comp.}$) определяли на основании их толщины ($l_{pos.comp.}$, $l_{neg.comp.}$ и $l_{sep.comp.}$), проводимости соответствующих электролитов текущей концентрации (σ_{HCl} , σ_{NaOH} и σ_{NaCl} , являющихся функцией от текущей концентрации электролитов), площади мембран/электродов (A) и коэффициента пористости пространств (X , известный как spacer shadow coefficient [39]):

$$R_{pos.comp.} = \frac{l_{pos.comp.}}{\sigma_{HCl} * A * X} \quad (48)$$

$$R_{neg.comp.} = \frac{l_{neg.comp.}}{\sigma_{NaOH} * A * X} \quad (49)$$

$$R_{sep.comp.} = \frac{l_{sep.comp.}}{\sigma_{NaCl} * A * X} \quad (50)$$

где величины толщины пространств ячейки - $l_{pos.comp.}$, $l_{neg.comp.}$ и $l_{sep.comp.}$ – составляли 1, 1 и 1 мм (для первой МЭБ), и 0.28, 0.28 и 0.36 мм (для МЭБ с ГДЭ), соответственно.

Проводимость электролитов определяли на основании текущей концентраций кислоты (C_{HCl}), щелочи (C_{NaOH}) и соли (C_{NaCl}) с использованием справочных данных (Рисунок 20), аппроксимированных уравнением вида ($y = a - bc^x$).

$$C_{NaCl} = \frac{C_{NaCl}^0 * V_{NaCl}^0 - \frac{\int_0^t i dt}{F} * \eta_C}{V_{NaCl}} \quad (51)$$

Проводимость мембран измеряли с использованием трехэлектродной ячейки с рабочим электродом оригинальной конструкции, описанных в разделе 2.3, с использованием аппроксимации экспериментальных данных электрохимической импеданс-спектроскопии (Рисунок 25). Удельную проводимость мембраны (Рисунок 26) рассчитывали на основании остаточного сопротивления после вычитания из сопротивления ячейки таковой величины для ячейки с мембраной с учетом толщины образца и площади платинового электрода.

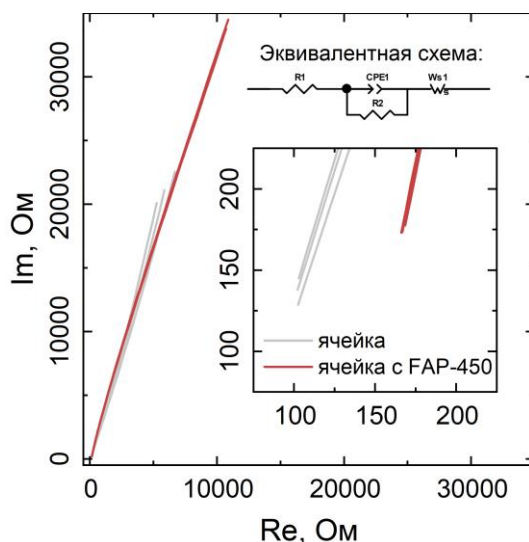


Рисунок 25 – Годографы импеданса трехэлектродной ячейки для измерения проводимости мембраны (с увеличенной высокочастотной областью спектра и указанием эквивалентной схемы для аппроксимации экспериментальных данных).

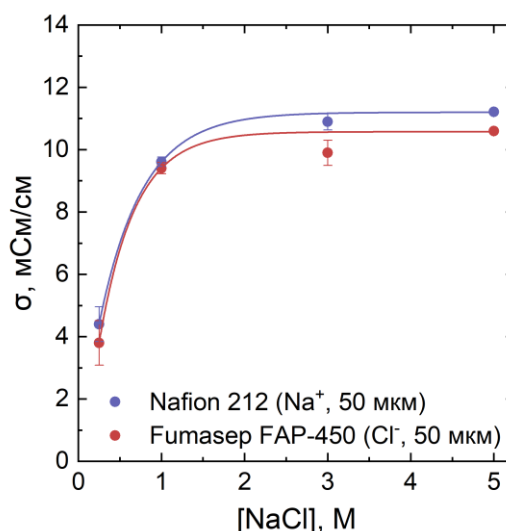


Рисунок 26 – Зависимости проводимости мембран Nafion 212 (Na⁺-форма) и Fumasep FAP-450 (Cl⁻-форма) от концентрации раствора NaCl.

Текущее сопротивление АОМ (R_{AEM}) и КОМ (R_{CEM}) мембран определяли на основании их толщины в гидратированном состоянии (l_{AEM} , l_{CEM} равных 60 мкм), с учетом измеренных величин проводимости (σ_{AEM} и σ_{CEM} , Рисунок 26), аппроксимированных уравнением вида ($y = a - bc^x$), а также площади мембран/электродов:

$$R_{AEM} = \frac{l_{AEM}}{\sigma_{AEM} * A} \quad (52)$$

$$R_{CEM} = \frac{l_{CEM}}{\sigma_{CEM} * A} \quad (53)$$

3.3. Теоретическая оценка мощности и КПД взаимопревращения энергии предложенного энергетического цикла

Используя приведенные в разделе 3.2 уравнения для расчета сопротивления ячейки, можно оценить ВАХ ячейки НПБ и, соответственно, получить сведения о максимальной мощности предложенной двухмембранной НПБ. Рассчитывали ВАХ ячеек, использующих 1, 3 и 5 М электролиты с описанными в разделе 2.5.1 параметрами ячейки за одним исключением: в расчете не использовали сопротивление электродов, чтобы обозначить

перспективы для повышения производительности предложенного энергетического цикла.

Проведенная оценка ВАХ предложенной ячейки показала (Рисунок 27), что плотность тока преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию может достигать 600 mA/cm^2 , что для 1–5 М электролитов соответствует мощности до 140 мВт/см^2 . Приведенные значения мощности 4–7 раз превосходят рекордные для НПБ показатели. Кроме того, при мощности порядка 100 мВт/см^2 , и энергоемкости порядка 46 Вт*ч/л НПБ с доступными электролитами смогут конкурировать с классическими ПРБ.

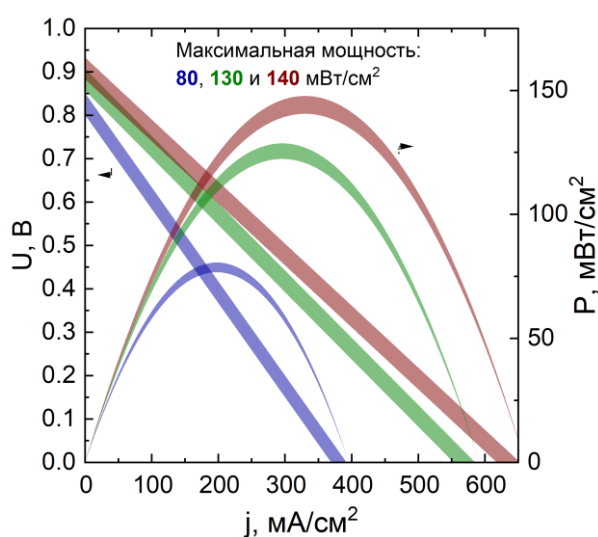


Рисунок 27 – Рассчитанные ВАХ и соответствующие значения мощности ячейки НПБ, использующей электролиты с концентрацией 1, 3 или 5 М.

Предложенная модель НПБ была также использована для получения поляризационных гальваностатических кривых и расчета соответствующих значений η_E процесса нейтрализации или обратимого преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию. Приведенная выше оценка показывает (см. Рисунок 27), что при плотности тока до 90 mA/cm^2 можно достичь значений η_E порядка 70–80 %. Это свидетельствует о том, что в перспективе НПБ могут быть использованы для стационарного хранения и генерации энергии при

плотности тока, характерной для классических ПРБ (порядка 100–200 мА/см²) [4]. Результаты расчетов с использованием предложенной 0-мерной модели будут приведены для сравнения с полученными экспериментальными данными в соответствующих разделах настоящей работы.

3.4. Заключение

1) Представлена система 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 КОМ и АОМ. Согласно проведенной оценке, НРЦ предложенной цепи с 1–5 М электролитами достигает 910 мВ, что соответствует теоретической энергоемкости до 46 Вт*ч/л.

2) Предложена 0-мерная модель, согласно которой текущее напряжение ячейки НПБ можно представить в виде разницы потенциалов водородных электродов с учетом омического перенапряжения. Предложенная модель может быть использована для построения гальваностатических кривых и расчета соответствующих значений η_E для их последующего сопоставления с экспериментальными данными.

3) На основании рассчитанных значений НРЦ и сопротивления ячеек, использующих 1–5 М электролиты, оценена максимальная мощность – до 140 мВт/см², что в 4–7 раз превышает рекордные характеристики известных НПБ. В свою очередь, η_E батареи при плотности тока до 90 мА/см² может достигать 80 %.

Глава 4. Факторы, влияющие на прямое и обратное преобразование химической энергии нейтрализации в электроэнергию в исследуемой цепи

В данной главе приведены результаты исследования прототипа ячейки электрохимической цепи для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию с совместной подачей газа и электролитов в электродные пространства: приведены значения НРЦ и ВАХ ячейки, а также результаты гальваностатических испытаний. Посредством сопоставления измеренных и рассчитанных данных были определены основные источники потерь производительности предложенной цепи. Результаты, представленные в данной главе опубликованы в работе [8].

4.1. Двухмембранная ячейка нейтрализационной проточной батареи

Существует два подхода для обеспечения ионного транспорта через мембраны в электрохимической цепи для реализации взаимопревращения химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию: 1) окисление-восстановление редокс-компонента электролита, циркулирующего между электродами БМ НПБ; 2) проведение РОВ и РВВ на электродах КОМ НПБ. В настоящей работе используется второй вариант организации электродов. Использование газообразного редокс-компонента для обеспечения ионного транспорта в цепи имеет следующие достоинства [8]: НПБ с водородными электродами [3,8,64,65], как и БМ НПБ с $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ редокс-парой [2,37,58,59] имеют минимальные активационные потери, однако первые не подвержены негативному эффекту засорения мембраны ионами железа [2]; в цепи ГДЭ может быть реализовано самообеспечение редокс-компонентом.

Как было отмечено ранее, использование водородных электродов для проведения преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию потенциально может быть более приемлемым подходом для НПБ, но реализация таких электродов осложнена следующими причинами. Дело в том,

что в этом случае при разряде НПБ на двухфазной границе положительный электрод-кислота протекает РВВ, в то время как на отрицательном электроде должна обеспечиваться РОВ, требующая стабильной трехфазной границы электрод-электролит-газ.

В предложенной двухмембранной НПБ поляризуемость водородных электродов в существенной степени определяет общую производительность батареи, что указывает на важность правильного выбора способа организации электродов. В связи с этим в двух следующих главах будут описаны использованные подходы по организации водородных электродов.

Наиболее просто реализуемым подходом для одновременной подачи газа и жидкости на электрод является подача электролита, насыщенного газом, на макропористый электрод с катализатором (см. Рисунок 28, А и Б). В англоязычной литературе такие электроды называют «liquid-fed», а ячейки с такими электродами называют «zero-gap cell», поскольку в данном случае электрод размещают непосредственно вблизи мембраны. Такой подход отличается простотой устройства ячейки и ее функционирования, поэтому он был применен в первом прототипе предложенной НПБ. В случае разряда НПБ, питаемой электролитами с водородом, растворенный водород диффундирует из объема отрицательного электрода, заполненного щелочью, на межфазную границу электрод-электролит, где протекает РОВ. И наоборот, при заряде батареи на положительный электрод подают кислоту, насыщенную водородом.

В следующих разделах данной главы представлены результаты исследования ячейки НПБ с описанным выше способом подачи электроактивных сред.

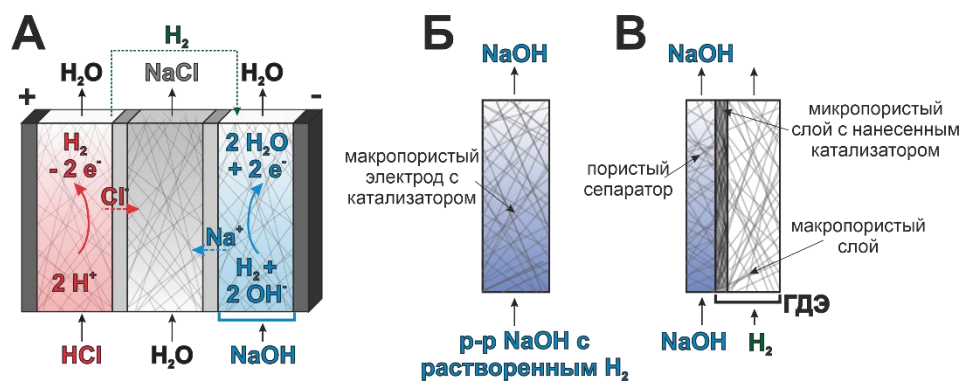


Рисунок 28 – Схема предложенной НПБ (А) с указанием смешанной (Б) и отдельной (В) подачи реагентов РОВ/РВВ на отрицательный электрод.

4.2. Зависимость ЭДС от концентрации и степени использования емкости электролитов

На Рисунок 29 приведены зависимости НРЦ батареи от глубины разряда электролитов (где 100 % - это исходный состав электролитов, а 0 % соответствует нулевой концентрации кислоты и щелочи) для серии HCl/NaCl/NaOH с концентрацией 0.25, 0.5 и 1 М. Выше было показано, что ЭДС системы тем выше, чем выше разница показателей рН электролитов, и чем выше отношение текущей концентрации кислоты/щелочи к исходной концентрации. При нулевой глубине разряда НРЦ ячейки составил 734, 763 и 798 мВ для 0.25, 0.5 М. По полученным данным видно, что предложенная электрохимическая цепь может быть применена для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию. Кроме того, измеренный НРЦ хорошо совпадает с теоретической оценкой и, что особенно важно, даже при глубоком разряде, когда градиент концентраций противоионов по обе стороны от мембран максимален.

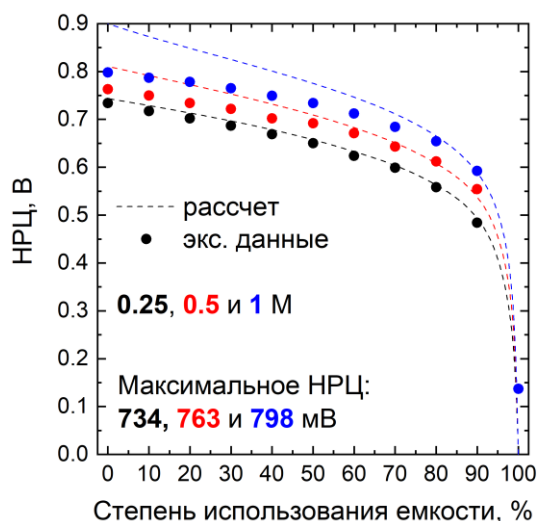


Рисунок 29 – Зависимость рассчитанных и измеренных величин НРЦ НПБ от степени использования емкости электролитов для серии электролитов различной концентрации.

Как уже было упомянуто ранее, в предложенной НПБ могут быть использованы электролиты гораздо большей концентрации, но в данной главе приведены исследования с концентрацией до 1 М в силу сложностей, о которых будет подробно рассказано далее.

4.3. Поляризационные кривые преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию

Мы убедились в том, что в предложенной электрохимической цепи возникает стабильная ЭДС рассчитанной величины, но в контексте разработки химического источника тока необходимо понять, насколько ЭДС стабильна при подключении к цепи потребителя энергии.

В связи с этим были проведены измерения разрядной части ВАХ. На Рисунок 30 приведены полученные ВАХ для трех концентраций электролитов. Как и ожидалось, с использованием Pt/C катализатора удалось минимизировать активационные потери напряжения, о чем свидетельствует линейный вид ВАХ в области малых токов ($<1 \text{ мА/см}^2$). При больших значениях тока (вплоть до $6\text{--}10 \text{ мА/см}^2$) все кривые демонстрируют линейную

зависимость напряжения от тока: это свидетельствует о том, что напряжение ячейки диктуется омическим перенапряжением (т. к. угол наклона линейной области ВАХ равен сопротивлению). При этом заметно, что увеличение концентрации электролитов с 0.25 до 0.5 М позволяет снизить сопротивление ячейки, но дальнейшее увеличение концентрации до 1 М не оказывает положительного эффекта. Интересно то, что все кривые имеют область предельного тока: при перенапряжении более 200 мВ сопротивление ячеек увеличивается, а ток стремится к предельному значению порядка 10–14 мА/см².

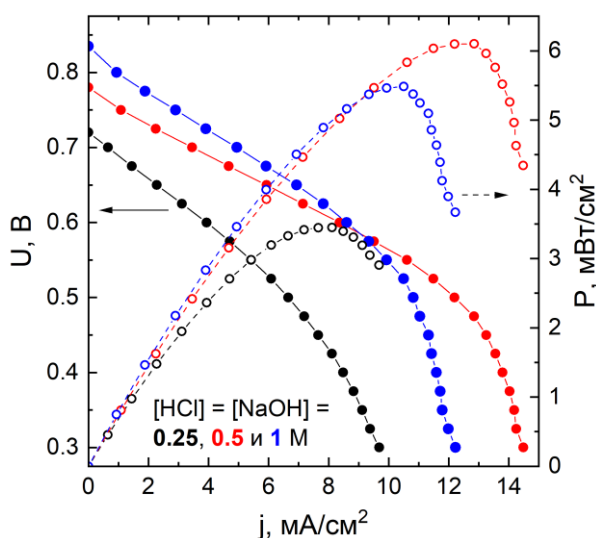


Рисунок 30 – ВАХ процесса нейтрализации электролитов различной концентрации в ячейке НПБ с указанием удельной мощности.

Наличие предельного тока накладывает ограничения на мощность НПБ: 3.5, 6.1 и 5.5 мВт/см² для 0.25, 0.5 и 1 М электролитов, соответственно. Более того, данный эффект лишает НПБ ее главного достоинства – возможности использования электролитов высокой концентрации (т. к. повышение градиента рН электролитов не приведет к существенному повышению мощности). Поэтому крайне важно получить более детальные сведения о природе данного феномена и установить, вызван ли он ограничениями переноса ионов через мембраны или электродные пространства ячейки.

4.4. Природа лимитирующего тока и источники потерь напряжения ячейки

Так как напряжение ячейки на ВАХ (Рисунок 30) отражает разницу потенциалов полуэлементов, то по ее форме невозможно однозначно судить о том, какой из участков цепи - электрод или мембрана – лимитирует производительность разряда. Для того, чтобы получить более детальную информацию о состоянии каждого участка цепи в условиях наложения внешней поляризации, в двухэлектродную цепь обычно тем или иным способом вводят электрод (или электроды) сравнения и регистрируют потенциалы на различных участках цепи. В данной работе электроды сравнения вводили в оба электродные пространства ячейки при помощи капилляров из ионообменных мембран [110] – главным достоинством такого подхода является то, что введение капилляров из мембран не влияет на производительность системы (в отличие от известных подходов [111]).

На Рисунок 31 (слева) приведены результаты измерения ВАХ ячеек и соответствующие значения потенциалов обоих электродов. Видно, что отрицательный водородный электрод, на котором протекает РОВ, поляризуется сильнее положительного. Зависимость перенапряжения электродов от логарифма плотности тока демонстрирует это в более явном виде (Рисунок 31, справа). В литературе имеются данные, подтверждающие полученный феномен: РОВ осложнен по сравнению с РВВ из-за наличия трехфазной границы электрод-газ-электролит [112], кроме того, перенапряжение РОВ в щелочной среде более чем на порядок выше, чем в случае кислой среды [66,113]. Поэтому, большее перенапряжение отрицательного электрода в области тока до 10 mA/cm^2 можно связать со сложностями протекания РОВ в щелочной среде. Однако, наличие предельного тока, вероятнее всего связано с ограниченной растворимостью водорода в водных растворах (порядка 1 mM [104]) – видно, что рассчитанный

стехиометрический ток (12.1 mA/cm^2) соответствует области ВАХ с предельным током. Поэтому было выдвинуто предположение, что именно малая растворимость водорода в электролитах определяет максимальную мощность НПБ. В пользу данной гипотезы свидетельствует и большое время установления НРЦ (Рисунок 13), в том числе после снятия поляризации (Рисунок 14).

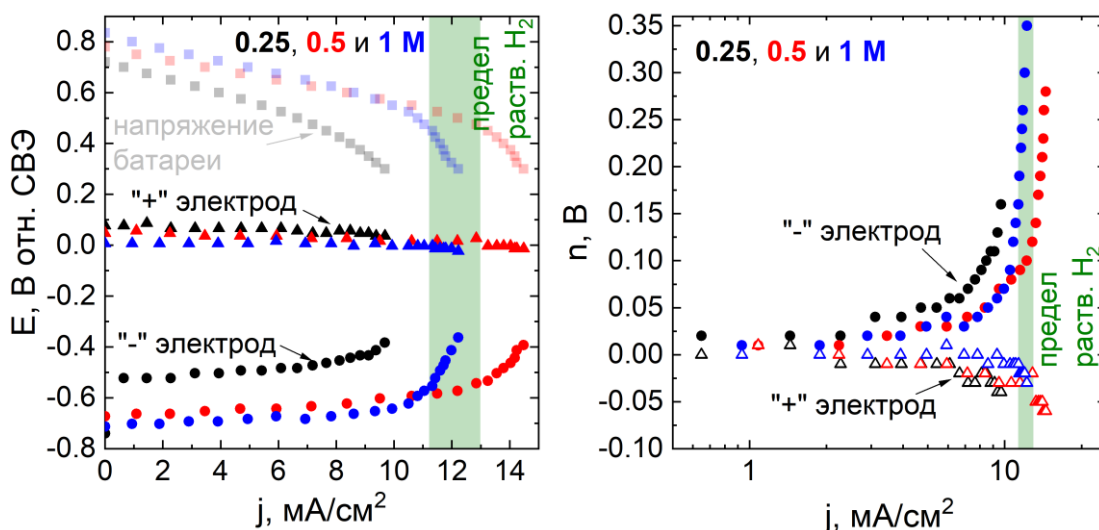


Рисунок 31 – ВАХ процесса нейтрализации электролитов различной концентрации в ячейке НПБ с указанием потенциалов обоих электродов (слева) и зависимость перенапряжений обоих электродов от плотности тока (справа).

Для большей наглядности на Рисунок 32 приведена ВАХ ячейки, использующей 0.5 М электролиты, с распределением потерь напряжения. Видно, что по сравнению с отрицательным водородным электродом, поляризация положительного электрода минимальна. Интересно то, что помимо потерь напряжения, вызванных сопротивлением электродов, существенный вклад в снижение напряжения вносят остаточные потери, которые вероятнее всего вызваны сопротивлением межмембранного сепаратора, заполненного раствором соли. Поэтому для дальнейшего повышения мощности НПБ необходимо не только устранить потери

отрицательного электрода, но и повысить проводимость межмембранного сепаратора – например, за счет уменьшения его толщины [74] или повышения концентрации раствора соли.

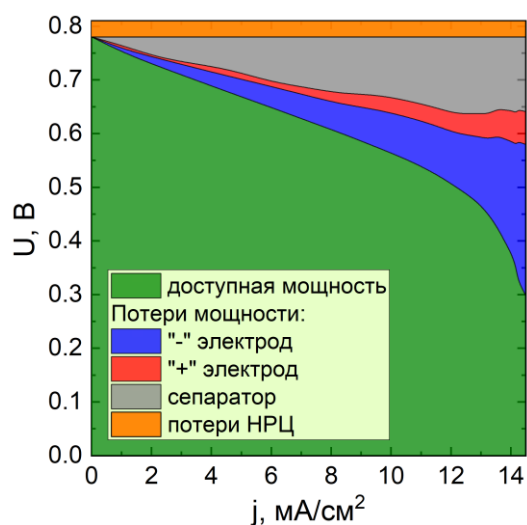


Рисунок 32 – Распределение потерь напряжения процесса нейтрализации 0.5 М HCl и NaOH в ячейке НПБ, полученное на основании данных, приведенных на Рисунок 31.

4.5. КПД преобразования химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию и оценка основных источников потерь производительности

Несмотря на описанные выше ограничения, предложенная ячейка позволяет проводить преобразование энергии нейтрализации в электроэнергию при ЭДС до 0.8 В и удельной мощности до 6.1 мВт/см², сопоставимой с лучшими работами в данной области. Для дальнейшей оценки возможности использования описанного устройства необходимо оценить его КПД. С этой целью были проведены испытания по преобразованию энергии нейтрализации в электроэнергию в режиме отбора постоянного тока (гальваностатический разряд).

На Рисунок 33 (слева) приведены измеренные и рассчитанные данные для гальваностатического разряда и заряда ячейки НПБ. Рассчитанные на

основе построенной модели (раздел 3.2) кривые для разряда НПБ при 2, 4, 6 и 8 мА/см² указывают на то, что при отсутствии саморазряда глубина использования емкости составит 99, 98, 96 и 93 %, соответственно. Однако, измеренные данные демонстрируют существенно меньшую емкость: 43, 58, 64 и 5 % для 2, 4, 6 и 8 мА/см². Такое различие вызвано влиянием побочных процессов (побочного ионного транспорта – кроссовера – и вызванного этим отклонения от единицы величины η_c) на разряд ячейки, причем расхождение рассчитанных и измеренных значений глубины использования емкости уменьшается при увеличении тока с 2 до 6 мА/см², поскольку при большем токе время разряда и, соответственно, накопленный эффект кроссовера меньше. Однако, уже при 8 мА/см² степень использования емкости стремится к нулю: вероятно, это связано с низкой скоростью растворения водорода, обусловленной несовершенством экспериментальной установки (это отчасти подтверждается долгим установлением НРЦ). В результате, измеренный η_E процесса нейтрализации при 2, 4, 6 и 8 мА/см² составил 35, 54, 45 и 1 %, соответственно, в сравнении с рассчитанными 97, 83, 69 и 57 % (Рисунок 33, справа). На основании проведенной оценки составляющих потерь η_E можно предположить (см. оценку распределения потерь на Рисунок 33, справа), что при низком токе (до 2 – 4 мА/см²) преобладают потери заряда, для 6 мА/см² потери напряжения примерно составляют половину общих потерь, а при большем токе η_E лимитируется процессом растворения водорода в щелочи.

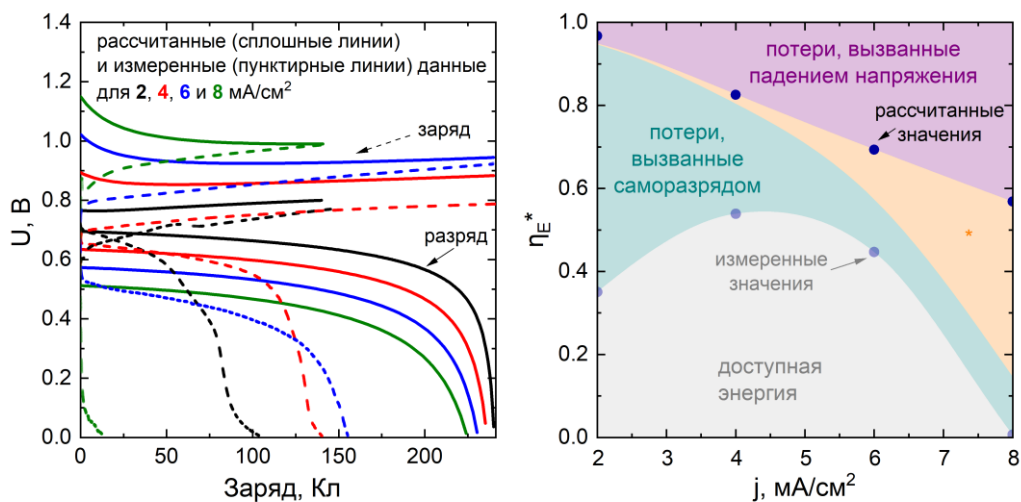


Рисунок 33 – Рассчитанные и измеренные гальваностатические кривые (слева) процессов нейтрализации (начиная со степени использования емкости электролитов 0 %) и генерации кислоты и щелочи (начиная с 10 % доступной емкости) и соответствующие значения η_E^* с указанием источников потерь производительности (справа).

В отличие от нейтрализации, процесс генерации кислоты и щелочи протекает более стабильно (Рисунок 33, слева) и без видимых ограничений. Заметно, что на начальном этапе заряда ячейки измеренные значения напряжения для всех кривых меньше рассчитанных значений: вероятно, это связано с неравномерным распределением электролитов внутри пространств ячейки. Далее была предпринята попытка провести серию циклов заряда-разряда ячейки при плотности тока 2 mA/cm^2 в диапазоне напряжений от 0 до 0.85 В (Рисунок 34). Полученные поляризационные кривые явно демонстрируют увеличение сопротивления ячейки и снижение доступной емкости с каждым последующим циклом. Предполагается, что это связано с проблемой дисбаланса концентраций и объема электролитов. При полном разряде ячейки, использующей 0.25 М электролиты, до 0 В градиент концентраций между пространствами может достигать 0.5 М, что приводит к увеличению интенсивности кроссовера ионов и воды через мембраны. В

результате, уже после первого цикла объемы электролитов кислоты и щелочи изменяются на десятки процентов и с каждым следующим циклом описанная проблема лишь усиливается.

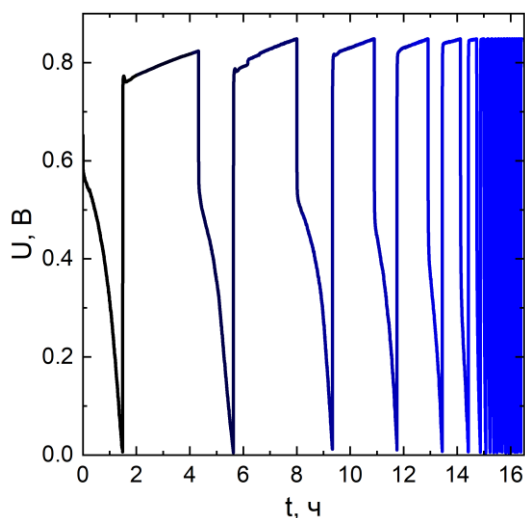


Рисунок 34 – Гальваностатические поляризационные кривые процесса циклического преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию в ячейке НПБ, использующей 0.25 М при 2 мА/см² в диапазоне напряжения 0–0.85 В.

4.6. Заключение

1) Предложена электрохимическая цепь, обеспечивающая преобразование химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию, в которой процесс ионного транспорта через мембраны обеспечивается за счет использования двух водородных электродов с градиентом рН. В качестве первого прототипа предложена ячейка с макропористыми электродами, питаемыми электролитами с растворенным водородом.

2) 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 позволили убедиться в том, что описанный эффект вызван ограничениями отрицательного электрода: его сопротивление выше, чем у положительного электрода, и при достижении предельного тока кратно увеличивается. Предполагается, что описанный эффект вызван низкой растворимостью водорода в водных электролитах (порядка 1 мМ) и малой скоростью его растворения. Помимо потерь отрицательного электрода, существенный вклад в падение напряжения ячейки вносит низкая проводимость межмембранного сепаратора, заполненного раствором соли.

3) Испытания по гальваностатическому преобразованию химической энергии нейтрализации в электроэнергию показали, что измеренная степень использования емкости электролитов почти вдвое меньше соответствующих рассчитанных величин. Описанное расхождение вызвано кроссовером ионов и воды через мембраны. В свою очередь, процесс генерации кислоты и щелочи в цепи протекает более стабильно и без видимых ограничений. При плотности тока 2 мА/см² η_E составляет 35 % с преобладанием потерь саморазряда, при 4 мА/см² достигается максимальное значение η_E (54 %), а дальнейшее повышение тока свыше 6 мА/см² приводит к существенному снижению η_E из-за омического перенапряжения и потерь, связанных с ограниченной растворимостью водорода.

4) Проведенные исследования прототипа НПБ указывают на необходимость реорганизация структуры водородных электродов и режима его обеспечения реагентами РОВ/РВВ. Для создания вторичного источника энергии на основе исследуемого энергетического цикла необходимо рассмотреть возможности увеличения плотности потока тока и удельной мощности ячейки НПБ.

Глава 5. Перенос ионов в двухмембранной ячейке нейтрализационной проточной батареи с отдельной подачей водорода и электролитов

В данной главе описан подход по повышению производительности энергетического цикла, основанного на взаимопревращении энергии нейтрализации в электроэнергию, за счет оптимизации структуры водородных электродов и способа подачи реагентов РОВ/РВВ на каталитический слой электрода. Приведены результаты исследования РОВ на ГДЭ с отдельной подачей раствора щелочи и водорода на каталитический слой, а также результаты испытаний оптимизированного МЭБ батареи и их сопоставления с данными, рассчитанными на основании 0-мерной модели. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [9].

5.1. Мотивация использования водородных электродов с отдельной подачей водорода и электролитов

В предыдущих главах работы было показано, что производительность первого прототипа НПБ более чем на порядок ниже рассчитанных величин. Было показано, что главной причиной ограничения плотности тока разряда является низкая концентрация водорода вблизи каталитического слоя отрицательного электрода, на котором протекает РОВ, требующая наличия стабильной трехфазной границы электрод-электролит-газ. Следовательно, для достижения большей плотности тока разряда в первую очередь необходимо изменить структуру отрицательного электрода и оптимизировать способ его снабжения электролитом и водородом. Кроме того, для получения вторичной батареи на основе предложенной электрохимической цепи необходимо провести подобную оптимизацию для обоих электродов, поскольку РВВ и РОВ меняются местами при смене знака поляризации ячейки.

Существует множество теоретических и экспериментальных работ по исследованию РОВ в щелочной среде [66,112,114], однако преобладающее большинство таких работ рассматривают данную реакцию на плоских

электродах из благородных металлов (чаще всего, платины), в то время как исследования пористых электродов (более релевантные для разработки химических источников тока), представлены единичными работами [115,116]. Отчасти это связано с тем, что применение РОВ на трехфазной границе раствор-электрод-газ в электрохимических устройствах преобразования энергии пока что ограничено (существует лишь несколько примеров [3,64,65,117]).

Схожую проблему рассматривают в исследованиях, посвященных низкотемпературным электролизерам CO_2 : в этом случае, исследователи стараются повысить площадь поверхности трехфазной границы CO_2 /электрод/электролит и обеспечить высокую концентрацию растворенного углекислого газа вблизи каталитических центров [118]. При рассмотрении производительности известных устройств электролизеров CO_2 становится очевидно, что наименьшим перенапряжением (в мВ/дек) и, соответственно, наибольшей плотностью тока обладают устройства с так называемыми «gas-feed» электродами – то есть ГДЭ с отдельной подачей газообразных и жидких реагентов э/х реакции. Такие электроды состоят из МПП с электропроводным МПС, на который наносят каталитический слой. Суть отдельной подачи электроактивных сред состоит в том, что потоки жидкого электролита и газа разделяют МПС, проницаемым для газа, причем электролит подают со стороны каталитического слоя, а газ со стороны МПП [119]. Такой подход позволяет повысить площадь трехфазной границы и обеспечить высокую концентрацию газа вблизи каталитических центров.

В данной главе приведено исследование описанного выше подхода использования ГДЭ с отдельной подачей электролита и газа в НПБ (Рисунок 28, А и В). В качестве ГДЭ использовали углеродную бумагу с МПС Freudenberg H24C8 с нанесенным слоем каталитических чернил Pt/C (Рисунок 35). Структуру электродного пространства ГДЭ предлагается организовать

таким образом, чтобы обеспечить прямой контакт раствора электролита с каталитическим слоем при одновременном обеспечении диффузии водорода в направлении от МПП через МПС к каталитическим центрам электрода. За счет использования подобного подхода для снабжения ГДЭ реагентами РОВ/РВВ возможно достичь увеличения трехфазной границы электрод-электролит-газ и обеспечить высокую концентрацию водорода в условиях поляризации электрода.

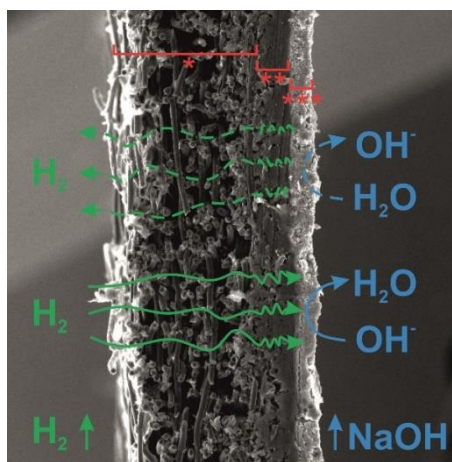


Рисунок 35 – Микрофотография среза ГДЭ с указанием направления потоков раствора щелочи и водорода и схемы электрохимических реакций; сплошными стрелки относятся к РОВ, а пунктирные к РВВ; * МПП, ** МПС, *** каталитический слой.

5.2. Поляризационные кривые реакции окисления водорода на водородном электроде с отдельной подачей водорода и электролита

На водородных электродах предложенной цепи протекают РВВ и РОВ как в кислоте, так и в щелочи. Как уже было отмечено ранее, для обеих сред РОВ имеет большее перенапряжение, поскольку данная реакция протекает на сложноорганизованной трехфазной границе электрод/электролит/газ, в то время как РВВ протекает на границе электролит/электрод [66]. Кроме того, РВВ и РОВ в щелочной среде характеризуются большим перенапряжением и меньшими токами обмена, чем таковые величины для РВВ/РОВ в кислой среде

[66]. Соответственно, наибольшие сложности связаны с РОВ в щелочной среде, которая протекает на отрицательном водородном электроде при нейтрализации кислоты и щелочи (что и было показано в разделе 4.4). Общепринятый механизм РОВ в щелочной среде (уравнение 16) включает стадию Тафеля (уравнение 17) и/или Гейровского (уравнение 18) с последующей стадией Фольмера (уравнение 19) [115].

Обычно для исследования РВВ и РОВ используют метод вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом в диапазоне плотности тока порядка десятков mA/cm^2 [112]. Однако, зачастую результаты, полученные описанным выше методом, оказываются нерелевантными для реальных прототипов устройств, функционирующих при плотности тока порядка сотен mA/cm^2 и более. Для того, чтобы устранить этот разрыв был предложен подход по исследованию электрокаталитической активности электродов с специальных полужайчек, имитирующих реальные условия работы э/х устройств [102]. По аналогии с подходами, приведенными в обзоре [102], в настоящей работе проводили исследование РОВ на ГДЭ, контактирующего с раствором щелочи и газообразным водородом (см. описание полужайчки в разделе 2.2.1).

Измеренные поляризационные кривые РОВ на ГДЭ, контактирующем с раствором щелочи, приведены на Рисунок 36. Видно, что увеличение концентрации NaOH повышает НРЦ и приводит к изменению формы поляризационных кривых. В области малого тока ($<10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) все кривые имеют схожий вид, тогда как при $10\text{--}100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ угол наклона кривых варьируется в значительной степени: 161, 56, 15 и 14 мВ/дек для 0.25, 1, 3 и 5 М NaOH, соответственно. Измеренные величины угла наклона зависимостей Тафеля ($\log j(E)$) позволяют провести предварительную оценку лимитирующей стадии РОВ [33,120]. Вероятно, что для 1–5 М NaOH при токе $<100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ РОВ лимитируется стадией Тафеля или Гейровского, в то время

как при большем токе процесс лимитируется стадией Фольмера (т.е. восстановлением адсорбированного водорода при его взаимодействии с OH^-). В отличие от 1–5 М NaOH, для 0.25 М раствора стадия Фольмера лимитирует РОВ уже при токе $>10 \text{ mA/cm}^2$.

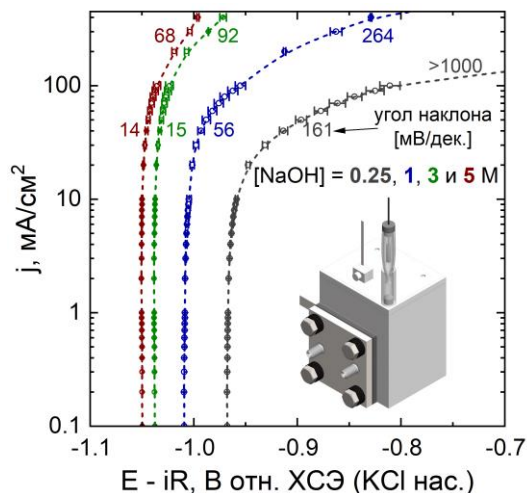


Рисунок 36 – Поляризационные кривые (с iR -компенсацией) образцов ГДЭ в условиях РОВ, контактирующих с 0.25, 1, 3 и 5 М растворами NaOH; на рисунке изображена использованная полуячейка.

В предыдущих исследованиях РОВ на Pt/C электроде в щелочной среде была продемонстрирована схожая тенденция, но продемонстрированная тенденция изменения внешнего вида стационарных вольтамперограмм при повышении концентрации OH^- ионов не линейна: авторы исследования связывают данный эффект с влиянием на исследуемую систему множества параметров, зависящих от концентрации щелочи (растворимость и коэффициент диффузии водорода, угол смачивания электрода электролитом и ингибирование поверхности активных центров Pt) [115,116]. Проведение дальнейших исследований РОВ на Pt/C электродах позволит получить более детальную информацию об описанном выше феномене.

Описанные выше результаты явно указывают на то, что при несущественно поляризации (50 мВ) ГДЭ с отдельной подачей раствора

щелочи и водорода плотность тока POB достигает 37, 94, 292 и 352 mA/cm^2 для 0.25, 1, 3 и 5 М NaOH, соответственно.

5.3. Реализация двухмембранной ячейки с отдельной подачей водорода и электролитов

С учетом полученных выше результатов можно предположить, что с описанной организацией отрицательного водородного электрода можно получить НПБ с высокой удельной мощностью. Кроме того, используя в двухмембранной ячейке оба водородных электрода с отдельной подачей сред можно обеспечить высокую производительность процессов нейтрализации и генерации кислоты и щелочи, что обеспечивает возможность использования НПБ в качестве вторичной батареи.

Обеспечение процесса нейтрализации за счет POB/PBV на двух ГДЭ с отдельной подачей электролитов и водорода позволило существенно повысить разрядные характеристики предложенной НПБ (Рисунок 37). Переход к батарее с ГДЭ позволил полностью устранить ограничения по плотности тока разряда и повысить проводимость ячейки за счет использования более тонких сепараторов: 31 и 9.3 $\Omega \cdot cm^2$, соответственно, для 0.25 М электролитов. В результате, мощность разряда оптимизированной ячейки, использующей 0.25 М электролиты, в 4 раза превысила мощность описанной в предыдущей главе ячейки: 13 mW/cm^2 (при 37 mA/cm^2) против 3.4 mW/cm^2 (при 8 mA/cm^2), соответственно. Кроме того, были получены косвенные свидетельства уменьшения длины диффузии водорода к активным центрам катализатора: время стабилизации НРЦ ячейки с ГДЭ составляет единицы секунд (Рисунок 18), в то время как время установления НРЦ ячейки с макропористыми электродами достигало пары десятков минут (Рисунок 13).

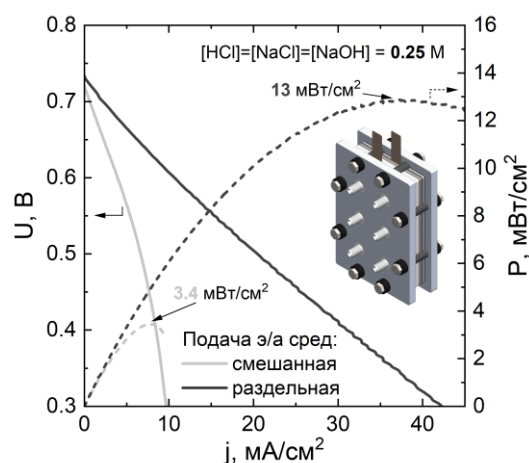


Рисунок 37 – Сравнение ВАХ процесса нейтрализации 0.25 М HCl и NaOH в ячейке НПБ со смешанной и раздельной подачей реагентов РОВ/РВВ; рисунок снабжен схемой ячейки НПБ с ГДЭ.

5.4. Зависимости ЭДС и энергоемкости от концентрации электролитов

Вышеописанное устранение ограничений по плотности тока разряда открывает возможность использования более концентрированных электролитов (>1 М). Учитывая условие равенства концентрации HCl, NaOH и NaCl, и предельную растворимость NaCl (5.8 М), в дальнейших испытаниях применяли электролиты концентрацией 0.25, 1, 3 и 5 М.

Увеличение концентрации электролитов позволяет существенно увеличить ЭДС цепи: НРЦ составил 796, 850 и 906 мВ для 1, 3 и 5 М, соответственно (Рисунок 38, сверху), с незначительным отклонением от рассчитанных величин. Кроме того, теоретическая энергоемкость предложенной батареи составила 8, 27 и 48 Вт*ч/л, что не только выше таковых величин для представленных ранее работ, но и вдвое выше энергоемкости ВПРБ (см. Рисунок 38, снизу и Таблица 1).

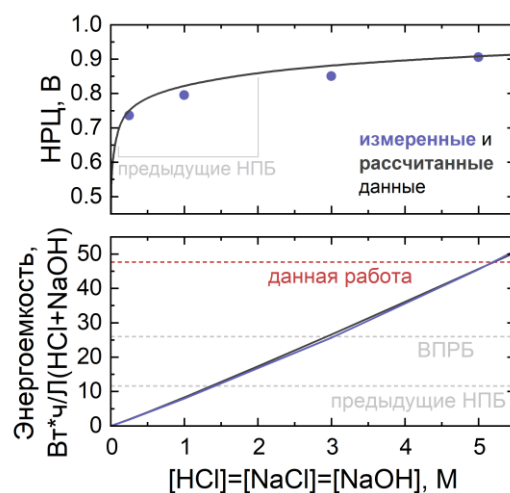


Рисунок 38 – Рассчитанные и измеренные величины НРЦ и энергоёмкости предложенной НПБ; на рисунках указаны характеристики, полученные в предыдущих исследованиях НПБ и типовые значения энергоёмкости ВПРБ.

5.5. Поляризационные кривые ячейки с отдельной подачей водорода и электролитов

В данном разделе представлено исследование ВАХ процессов нейтрализации и генерации кислоты и щелочи в предложенной НПБ, использующей электролиты с концентрацией 1, 3 или 5 М. Измеренные ВАХ также были сопоставлены с рассчитанными кривыми для оценки наличия потерь напряжения.

Благодаря использованию двух ГДЭ с отдельной подачей сред, на ВАХ процесса генерации кислоты и щелочи нет активационных потерь в области малых токов (как и в представленных ранее работах с водородными электродами [3,8,64,65,69]), и масс-транспортных потерь даже при большом перенапряжении (Рисунок 39, слева). Кроме величины НРЦ, полученные кривые различаются по величине сопротивления ячейки: при перенапряжении >200 мВ угол наклона ВАХ составил 742, 736 и 656 мВ/дек для ячейки с 1, 3 или 5 М электролитами, соответственно. Учитывая низкое сопротивление

оптимизированной ячейки и низкое перенапряжение водородных ГДЭ можно предположить, что предложенная ячейка имеет меньшие энергозатраты на генерацию кислоты и щелочи в сравнении с известными установками на основе обратного электролиза с БМ [84,121] и электролизерами с градиентом рН [122,123].

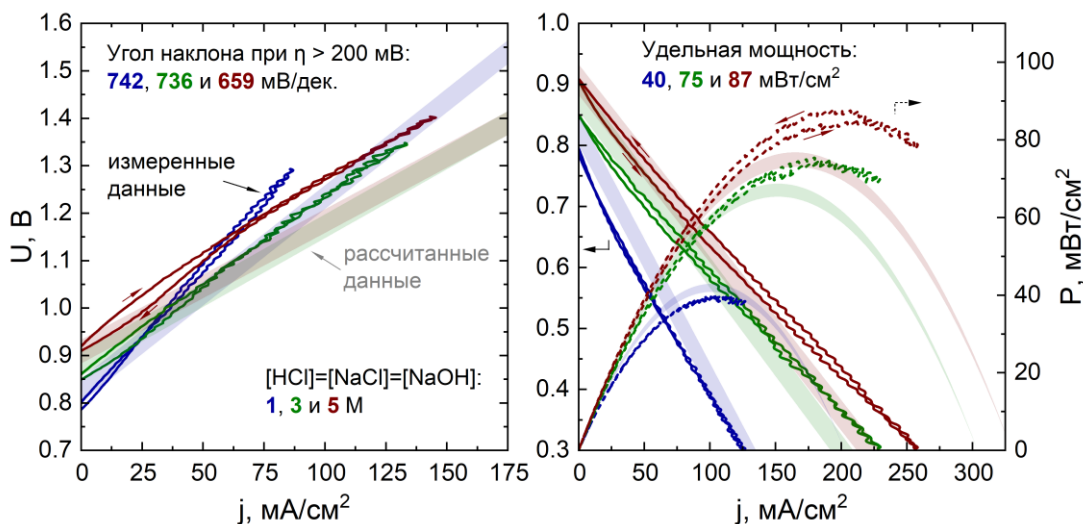


Рисунок 39 – ВАХ процессов нейтрализации (справа) и генерации кислоты и щелочи (слева) в ячейке НПБ с ГДЭ с отдельной подачей реагентов РОВ/РВВ; закрашенные кривые – измеренные данные, полупрозрачные кривые – рассчитанные данные.

Как и в предыдущем случае, ВАХ процесса нейтрализации (Рисунок 39, справа) не имеет видимых ограничений и диктуется сопротивлением ячейки. Масс-транспортные - снижение напряжения из-за истощения реагентов в электродных пространствах батареи - потери не наблюдаются даже при напряжении в 0.3 В, что позволяет получить плотность тока нейтрализации до 260 мА/см² (для 1–5 М электролитов). В результате описанной выше оптимизации удалось достичь рекордные для НПБ значения удельной мощности: 40, 75 и 87 мВт/см² для 1, 3 и 5 М электролитов, соответственно. Для сравнения, максимальная мощность известных ранее НПБ не превышает 19–27 мВт/см² [3,69,71] (см. Рисунок 3, Б, Таблица 1).

Сопоставляя измеренные данные с результатами расчета (Рисунок 39), можно сделать следующие выводы. Сопротивление ячеек, рассчитанное на основании серии уравнений из раздела 3.2, неплохо совпадает с измеренными величинами: погрешность расчета составляет 7 %. Интересно то, сопротивление разрядной части ВАХ всегда ниже рассчитанной величины, и наоборот – сопротивление заряда выше оцененной величины. Этот феномен можно описать в контексте неравномерного распределения электролитов в пространствах ячейки: при разряде в сепараторе могут возникать застойные зоны с увеличенной концентрацией соли, что приводит к уменьшению сопротивления сепаратора; и наоборот, при заряде ячейки может наблюдаться истощение концентрации соли, приводящее к увеличению сопротивления сепаратора. Косвенным подтверждением данной гипотезы является наличие гистерезиса между прямой и обратной ветвью развертки напряжения на ВАХ (Рисунок 39, направление развертки указано стрелками). Описанный эффект указывает на необходимость исследования ионного транспорта [55] и оптимизации ячейки (и стека) НПБ [44,46] для повышения стабильности его производительности.

5.6. Оценка омического сопротивления и определение основных источников потерь напряжения ячейки

В предыдущем разделе мы убедились, что производительность предложенного энергетического цикла диктуется омическим сопротивлением ячейки НПБ. Следовательно, чтобы повысить производительность предложенной батареи необходимо исследовать составляющие сопротивления ячейки, чтобы затем обозначить подходы для оптимизации отдельных компонентов ячейки.

Исследование структуры составляющих сопротивления НПБ состоит в том, что сопротивление ячейки рассматривают как сумму сопротивлений мембран, электродов и трех пространств ячейки, заполненных

соответствующими электролитами. Сопротивление пространств было рассчитано на основании размера и пористости сепараторов и проводимости электролитов, сопротивление мембран было измерено, а вклад электродов был оценен с использованием уравнения 26 (см. соответствующие разделы методики экспериментов).

На Рисунок 40 приведены круговые диаграммы с распределением сопротивления ячеек НПБ на составляющие (исходные данные приведены на Рисунок 21) для трех концентраций электролитов: 1, 3 и 5 М. Полученные данные указывают на то, что большую часть потерь напряжения вызвана сопротивлением ГДЭ, вклад которых варьируется от 41 до 52 % для 1–5 М электролитов. Учитывая высокую электропроводность подложки ГДЭ (углеродная бумага), можно предположить, что указанное сопротивление в существенной степени определяется характеристиками МПС и каталитического слоев, определяющих длину диффузии водорода и площадь трехфазной границы. Следовательно, мощность предложенной НПБ может быть увеличена на десятки процентов (см. оценку мощности в главе 3.3) за счет дальнейшей оптимизации структуры ГДЭ [124,125]. Помимо электродов, существенный вклад в сопротивление ячейки вносят КОМ в Na^+ -форме (17 % для 1 М) и АОМ в Cl^- -форме (17 % для 1 М) и их вклад велик даже для 5 М электролитов: 18 и 19 %, соответственно. В отличие от предыдущих составляющих, проводимость межмембранного сепаратора существенно снизилась при переходе от 1 к 5 М электролитам: его вклад в сопротивление снизился с 15 до 7 %. Стоит отметить, что сопротивление сепаратора можно снизить еще и за счет снижения толщины межмембранного отделения [74] – такой подход дает возможность для дальнейшей оптимизации ячейки. В свою очередь, пространства положительного и отрицательного электродов не вносят существенного вклада в сопротивление ячейки из-за высокой

проводимости щелочного и кислого электролитов: сумма сопротивлений электродных пространств варьируется от 9 до 5 % для 1–5 М электролитов.

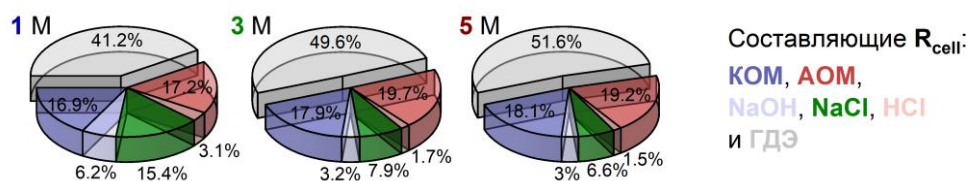


Рисунок 40 – Распределение сопротивления ячейки НПБ с ГДЭ в зависимости от концентрации электролитов; данные получены на основании данных, приведенных на Рисунок 21.

5.7. ЭДС ячейки при высоких градиентах рН и концентрации

Выше было показано, что электрохимическая цепь с двумя мембранами и водородными ГДЭ с градиентом рН может обладать высоким ЭДС до 0.9 В и удельной мощностью до 87 мВт/см². Для оценки перспектив использования предложенной цепи в качестве вторичного источника тока, в данном разделе приведено исследование ЭДС цепи и мощности в широком диапазоне глубины разряда.

Сложность реализации НПБ состоит в том, что в отличие от традиционных ПРБ (например, ВПРБ), их функционирование неизбежно сопряжено с возникновением больших концентрационных градиентов по обе стороны мембран. В процессе разряда ПРБ происходит преобразование химической энергии реагентов в электроэнергию – происходит изменение степени окисления компонентов электролита, которое обеспечивается за счет переноса противоиона через мембрану. Это означает, что при функционировании ПРБ градиент ионной силы возникает лишь за счет переноса ионов. Совсем иначе обстоит дело с предложенной НПБ, которая способна конвертировать химическую энергию реакции нейтрализации в электроэнергию. Перенос противоионов через мембраны сопровождается РОВ/РВВ, что приводит к изменению концентрации кислоты, щелочи и соли

(уравнения (20) и (21)). При этом градиент концентраций будет нулевым только когда концентрации кислоты, щелочи и соли равны (т. е. при нулевой глубине разряда), а при полной нейтрализации кислоты и щелочи максимальный градиент концентраций между пространствами ячейки может достигать удвоенной исходной концентрации электролитов (т. е. единиц М).

Главная опасность концентрационных градиентов состоит в том, они снижают ЭДС цепи (за счет мембранных потенциалов), и увеличивают интенсивность кроссовера и осмоса через мембраны, что при длительной работе батареи тоже снижает ЭДС. Устранить проблему наличия концентрационных градиентов полностью невозможно, но их можно снизить за счет изменения объема раствора соли - например, используя 5-кратный избыток раствора соли можно снизить концентрационные градиенты на 40 % (для 1 М электролитов при глубине разряда 90 % с 1.8 до 1.08 М), сохраняя НРЦ на высоком уровне и снижая эффект кроссовера (Рисунок 41). Такое изменение необходимо для обеспечения обратимого преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию при высоком КПД.

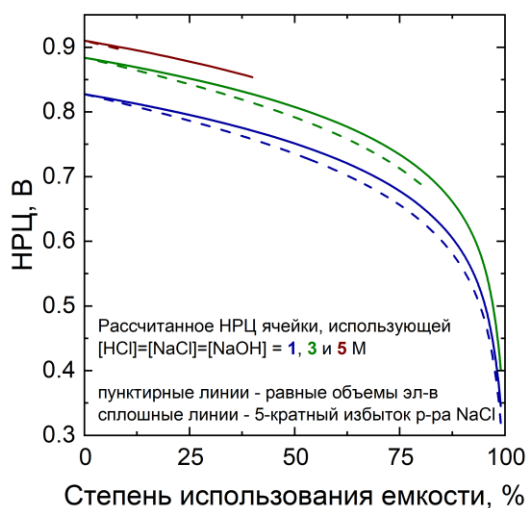


Рисунок 41 – Рассчитанная зависимость НРЦ НПБ от степени использования емкости электролитов; представлены два случая: 1) равные объемы кислоты, щелочи и соли и 2) 5-кратный избыток раствора соли по сравнению с кислотой/щелочью.

Повышение концентрации электролитов с 1 до 5 М увеличивает НРЦ цепи (Рисунок 42), в то время как использование 5-кратного избытка соли позволяет снизить потери НРЦ при глубоком разряде батареи (Рисунок 41). Важно, что измеренное НРЦ хорошо совпадает с рассчитанными значениями даже при глубине разряда более 80 %. Это позволяет предположить, что использованные мембраны ячейки обладают достаточной селективностью даже в условиях высоких концентрационных градиентов – т. е. когда градиент концентраций противоионов мембран между пространствами ячейки $\Delta[\text{Cl}^-]$ и $\Delta[\text{Na}^+]$ достигает 1.08 и 3.24 М при 90 % глубине разряда 1 и 3 М электролитов, соответственно. В дальнейших исследованиях необходимо рассмотреть возможность использования в НПБ доступных мембран для электродиализа [79].

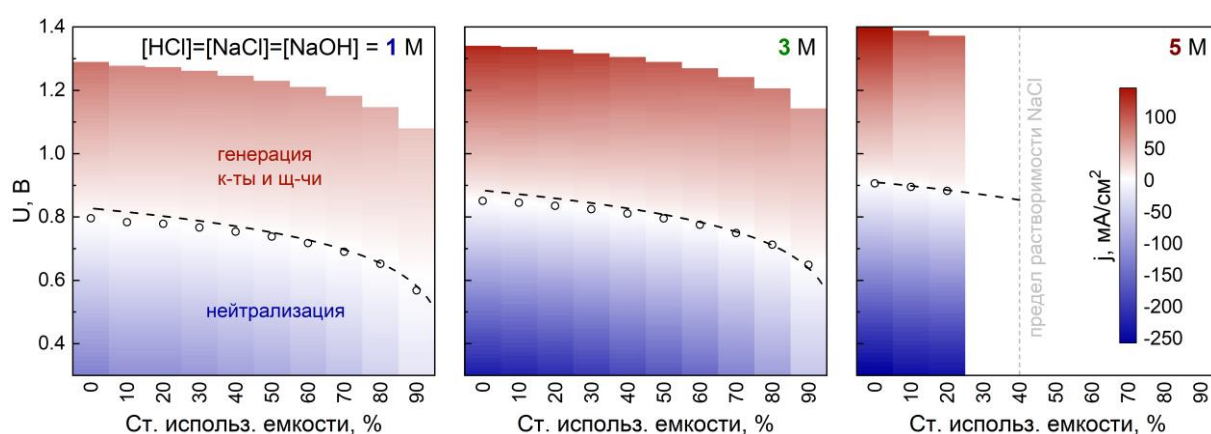


Рисунок 42 – Зависимость рассчитанных (пунктирные линии) и измеренных (полые фигуры) величин НРЦ НПБ от глубины разряда электролитов; на рисунке приведены карты плотности тока нейтрализации и генерации кислоты и щелочи; график построен на основании данных, приведенных на Рисунок 19.

В свою очередь, карта плотности тока (Рисунок 42), полученная на основании серии ВАХ (Рисунок 19), указывает на то, что предложенная НПБ обладает высокой плотностью тока разряда и заряда во всем диапазоне использования емкости. В условиях максимальной мощности (т. е. при

перенапряжении = $0.5 * \text{НРЦ}$) батарея, использующая 1 или 3 М электролита при глубине разряда менее 50 % способна обеспечить плотность тока вплоть до 150 мА/см^2 . Это позволяет предположить возможность использования предложенной электрохимической цепи для запасания энергии.

Несмотря на то, что плотность тока батареи с 5 М электролитами существенно выше (вплоть до 200 мА/см^2 при $0.5 * \text{НРЦ}$), даже с использованием 5-кратного избытка раствора соли максимальная глубина разряда составляет 40 % (из-за приближения к предельной растворимости соли). Поэтому для дальнейшего повышения энергоемкости предложенной батареи необходимо рассмотреть альтернативные триплеты кислота-щелочь-соль с большей предельной концентрацией соли.

5.8. КПД циклического преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию и факторы, влияющие на стабильность производительности ячейки

В данном разделе приведены исследования циклического преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию с использованием НПБ с водородными ГДЭ.

Обычно циклические заряд-разрядные испытания ПРБ проводят в гальваностатическом режиме в заданном диапазоне напряжений. Как было показано в анализе литературных данных (раздел 1.5.2), в процессе такого циклирования неизбежно возникают большие концентрационные градиенты, снижающие КПД батареи (см. пример такого циклирования в разделе 4.5). Поэтому, в данном разделе проводятся результаты циклирования НПБ в ограниченном диапазоне использования емкости ($\pm 10 \%$).

Сперва для оценки диапазона тока, при котором можно получить η_e более 70 %, проводили испытания по единичному заряду/разряду ячейки НПБ, использующей 1 или 3 М электролиты, при плотности тока, соответствующей

напряжению в 88, 75 и 63 % от НРЦ (Рисунок 43). Измеренные поляризационные кривые сопоставляли с рассчитанными данными.

Благодаря проведенной оптимизации водородных электродов и снижению сопротивления компонентов ячейки удалось достичь высоких значений η_E при плотности тока в десятки mA/cm^2 (см. Рисунок 43): в случае 1 М электролитов, 74, 52 и 39 % при 19, 42 и 66 mA/cm^2 , соответственно. Увеличение концентрации электролитов до 3 М позволило повысить мощность батареи (см. предыдущие разделы 5.5-5.7) и, соответственно повысить плотность тока преобразования энергии: η_E составил 73, 49 и 37 % для 40, 85 и 130 mA/cm^2 , соответственно. Было установлено, что в случае циклирования НПБ, использующей 1 или 3 М электролиты, при плотности тока до 42 и 85 mA/cm^2 , ее η_E составит более 50 %. Полученные результаты указывают на достижение важного результата – плотность тока взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию стал сопоставим с типовыми значениями тока циклирования классических ПРБ [126].

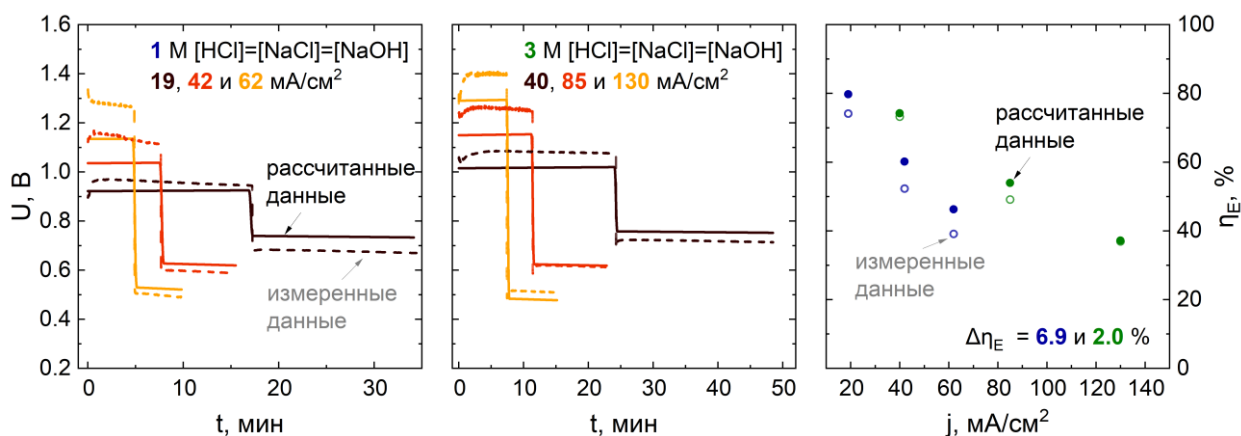


Рисунок 43 – Рассчитанные и измеренные гальваностатические кривые взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию с использованием НПБ, использующей 1 (слева) и 3 М (по центру) электролиты, а также зависимость рассчитанного и измеренного η_E от плотности тока (справа).

В отличие от данных, представленных в разделе 4.5, измеренные поляризационные кривые процесса разряда неплохо совпадают с рассчитанными данными (Рисунок 43) как по форме кривых, так и по сопротивлению ячеек. Можно предположить, что именно оптимизация производительности батареи обеспечивает неплохое предсказание разрядных кривых 0-мерной моделью. Однако, измеренное поляризационное сопротивление ячейки на этапе заряда оказывается меньше измеренных величин. Полученные данные согласуются с полученными ранее ВАХ (раздел 5.5) и могут быть описаны в контексте неравномерного распределения электролитов внутри пространств ячейки и локального истощения концентрации соли в межмембранном сепараторе – косвенным подтверждением данной гипотезы является резкое увеличение напряжения в начале заряда батареи.

Измеренный η_E (Рисунок 43, справа) ячейки с 1 М электролитами составил 74, 52 и 39 % при 19, 42 и 62 mA/cm^2 , для ячейки с 3 М электролитами измеренный η_E составил 73, 49 и 37 % при 40, 85 и 130 mA/cm^2 , соответственно. Несмотря на некоторые различия рассчитанных и измеренных поляризационных кривых единичного цикла заряда-разряда, предложенная 0-мерная модель неплохо предсказывает η_E (Рисунок 43, справа). Измеренный КПД ячейки с 1 или 3 М электролитами в среднем на 7 и 2 % ниже рассчитанных значений. Указанное различие вызвано потерями η_V – как из-за описанных выше проблем неравномерного распределения электролитов, так и вследствие опосредованного влияния саморазряда.

Далее проводили циклические испытания по взаимопревращению энергии нейтрализации в электроэнергию в ячейке НПБ, использующей 1 или 3 М электролиты, при плотности тока 19 или 40 mA/cm^2 , соответственно (Рисунок 44). Цель данного эксперимента состояла в определении стабильности η_E на протяжении десятков циклов заряда-разряда. Полученные

результаты доказывают возможность использования предложенной ячейки в качестве вторичной батареи. Измеренные поляризационные кривые первых двух циклов воспроизводят рассчитанные данные. Измеренный η_E ячейки с 1 или 3 М электролитами при 19 или 40 мА/см² достигал 74 и 73 %, соответственно. Однако, по мере циклирования ячейки наблюдается все большее расхождение измеренных и рассчитанных данных: с каждым циклом снижается эффективное напряжение разряда и увеличивается разница между напряжением заряда и разряда, отражающая увеличение сопротивления ячейки. В результате скорость снижения η_E составляет 1.7 и 1.5 %/цикл для 1 или 3 М электролитов, соответственно. Вероятнее всего, описанный эффект в большей степени вызван существенно отличным от единицы η_C вследствие кроссовера: оценка на основании поляризационных кривых и кислотно-основного титрования кислоты и щелочи после испытаний указывает на величину η_C порядка 90 и 92 %, соответственно.

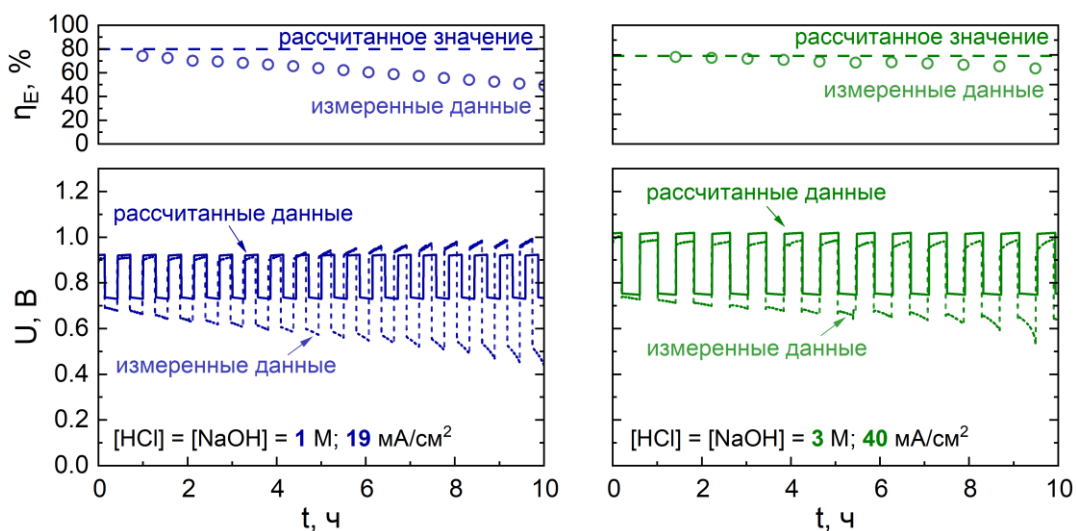


Рисунок 44 – Рассчитанные и измеренные гальваностатические поляризационные кривые взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию в НПБ, использующей 1 (слева) и 3 М (справа) электролиты с указанием соответствующих значений η_E .

Для дальнейшего повышения предсказательной способности предложенной модели необходимо учитывать саморазряд батареи, эффекты диффузии, миграции и соответствующие изменения объемов электролитов. Как было указано выше, неравномерное распределение электролитов также может приводить к отклонению измеренных кривых от рассчитанных данных: для учета этого эффекта необходимо привести предложенную 0-мерную модель к виду, учитывающему геометрические параметры ячейки и режим циркуляции электролитов.

Для повышения стабильности КПД устройств на основе предложенного энергетического цикла необходимо учитывать отличный от единицы η_c . Кроме того, использование т.н. осмотического балласта [80,81], оптимизация условий циклирования [44,45,65] и режима циркуляции электролитов [37,44], и выбор подходящих мембран [24,77,79,127] также могут повысить стабильность устройства. Поскольку сам принцип работы НПБ подразумевает наличие градиента концентраций между электролитами и связанные с этим негативные эффекты, то для обеспечения стабильной работы на протяжении сотен циклов заряда-разряда необходимо рассмотреть возможность использования т. н. ребалансирования электролитов – периодического смешивания растворов кислоты, щелочи и соли с последующей генерацией кислоты и щелочи [65].

5.9. Самообеспечение водородных электродов газообразным редокс-компонентом

В разделах 1.3 и 1.4 настоящей работы был приведен обзор известных устройств для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию. Было показано, что процесс переноса ионов через мембраны ячейки НПБ может быть обеспечен либо за счет протекания жидкофазных редокс-реакций (как в случае НПБ БМ [2,37,58,59]), либо за счет РОВ/РВВ (как в случае НПБ КОМ [3,64,65,69] и предложенной ячейки НПБ [8,9]), причем оба варианта

имеют свои особенности. Использование электролитов на основе обратимых редокс-компонентов представляется наиболее простым подходом для НПБ, однако для его реализации необходимо предусматривать дополнительный контур циркуляции с жидкостным насосом, что повышает капитальные и энергозатраты. Кроме того, в одной из работ по НПБ БМ был описан негативный эффект кроссовера ионов редокс-компонентов через мембраны с соответствующими негативными последствиями (изменение состава электролитов и засорение пор мембраны [2]). В свою очередь использование в НПБ водородных электродов имеет несколько важных достоинств (описанных в разделе 1.7), важнейшим из которых является возможность самообеспечения электродов газообразным редокс-компонентом – водородом [3,64]. Самообеспечение водородных электродов было предложено и для преобразования тепловой энергии в электроэнергию при помощи водородного электрохимического насоса [128–131], однако на данный момент в литературе нет экспериментального подтверждения реализации таких электродов в НПБ.

Отчасти это может быть связано со сложностью обеспечения герметичной системы МЭБ с каналами для циркуляции жидкостей и водорода. В отличие от известных НПБ, использующих макропористый положительный водородный электрод [3,65], в предложенной в настоящей работе ячейке НПБ используются два ГДЭ. Достоинством такой организации ячейки является возможность самопроизвольного течения водорода от электрода, на котором протекает РВВ, к электроду, на котором происходит РОВ (см. схему на Рисунок 45, справа): преимущественным направлением движения образованного на одном из электродов водорода является движением через МПС в замкнутое пространство двух электродов (поскольку давление в жидкостных пространствах ячейки выше давления в газовом пространстве электродов), где затем происходит его окисление.

Ниже приведена демонстрация самообеспечения предложенной ячейки НПБ газообразным водородом (Рисунок 45, слева). Проводили разряд ячейки НПБ, использующей 1 М электролиты в потенциостатическом режиме при напряжении 400 мВ, соответствующем максимальной удельной мощности ячейки (Рисунок 39). В течение 30 секунд проводили процесс разряда проводили при непрерывной подаче водорода в газовые пространства обоих электродов, после чего отключали генератор водорода от линии подачи водорода: в результате, через несколько секунд плотность тока ячейки предсказуемо снизилась с 130 мА/см² до 0. Затем проводили аналогичный эксперимент, но после отключения генератора водорода замыкали газовые пространства обоих электродов (путем соединения трубок для подачи газа в пространства электродов). Полученная разрядная поляризационная кривая доказывает возможность взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию при самообеспечении электродов газообразным редокс-компонентом.

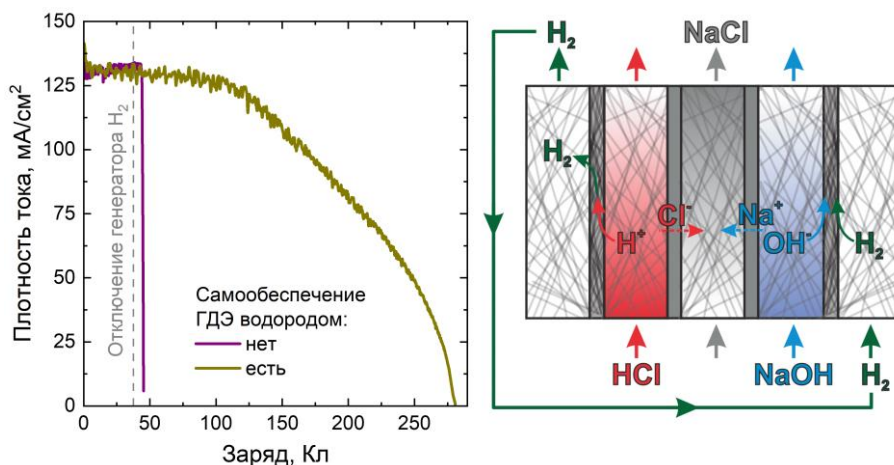


Рисунок 45 – Демонстрация самообеспечения ГДЭ водородом в процессе разряда ячейки НПБ, использующей 1 М электролиты (слева), в потенциостатическом режиме при 0.4 В, и соответствующая схема ячейки и э/х реакций (справа).

Однако, измеренная степень использования емкости электролитов составила всего 29 %: вероятно, это вызвано как попаданием водорода в раствор кислоты, так и частичным затоплением отрицательного электрода раствором щелочи. Поэтому для повышения стабильности мощности ячейки в условиях самообеспечения водородом необходимо использовать ГДЭ, способных обеспечить надежное разделение потоков газа и жидкости, а также разработать более эффективную структуру газовых пространств электродов, чтобы минимизировать утечку водорода в электролиты.

5.10. Химическая стабильность компонентов ячейки и электролитов

В предыдущих разделах Глава 5 была продемонстрирована достойная производительность предложенной электрохимической цепи для обратимого преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию. Для оценки перспектив дальнейшего развития предложенных устройств для преобразования энергии в данном разделе приведены результаты оценки стабильности электролитов и компонентов НПБ.

Для оценки химической стабильности электролитов НПБ был проведен анализ изменения концентрации растворов HCl и NaOH с концентрацией 1, 3 или 5 М в процессе их хранения в инертной атмосфере при температуре 25 или 50 °C (Рисунок 46). Анализ концентрации электролитов на протяжении 21 дня хранения указывает на незначительное изменение состава растворов при условии их хранения в герметичных резервуарах с инертной атмосферой: аппроксимация измеренных данных линейной зависимостью указывает на скорость измерения концентрации в диапазоне нескольких сотых % в день для растворов HCl и NaOH, соответственно. Таким образом, мы предположили, что в надлежащих условиях хранения срок хранения исследуемых растворов HCl и NaOH составит порядка года или более (за это время их концентрация изменится менее, чем на 10 %). Поэтому, химическая стабильность

электролитов не является фактором, способным привести к существенной деградации производительности НПБ.

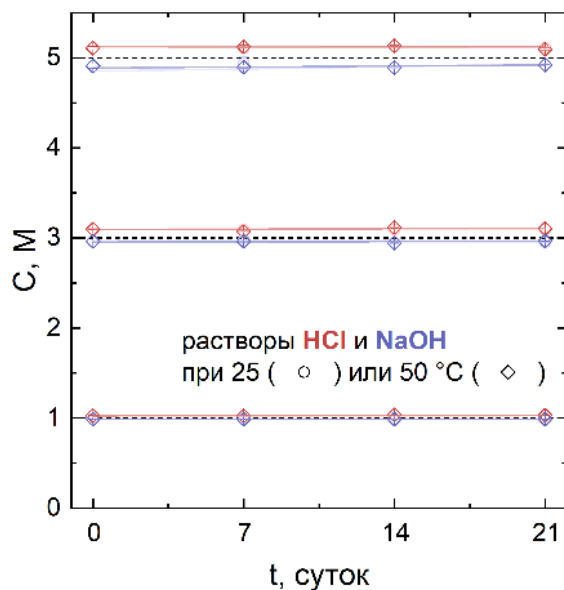


Рисунок 46 – Результат анализа стабильности растворов HCl и NaOH при комнатной и повышенной температуре; каждая точка на графике является средним значением для 3-х измерений концентрации с указанием стандартного отклонения.

В отличие от электролитов, компоненты предложенной в настоящей работе ячейки НПБ, в частности, водородные электроды с Pt/C катализатором, более склонны к химической деградации. Ниже мы приводим результаты оценки химической стабильности водородных электродов на основании ЦВА платинового катализатора до и после контактирования с раствором кислоты или щелочи на протяжении 7 дней (Рисунок 47).

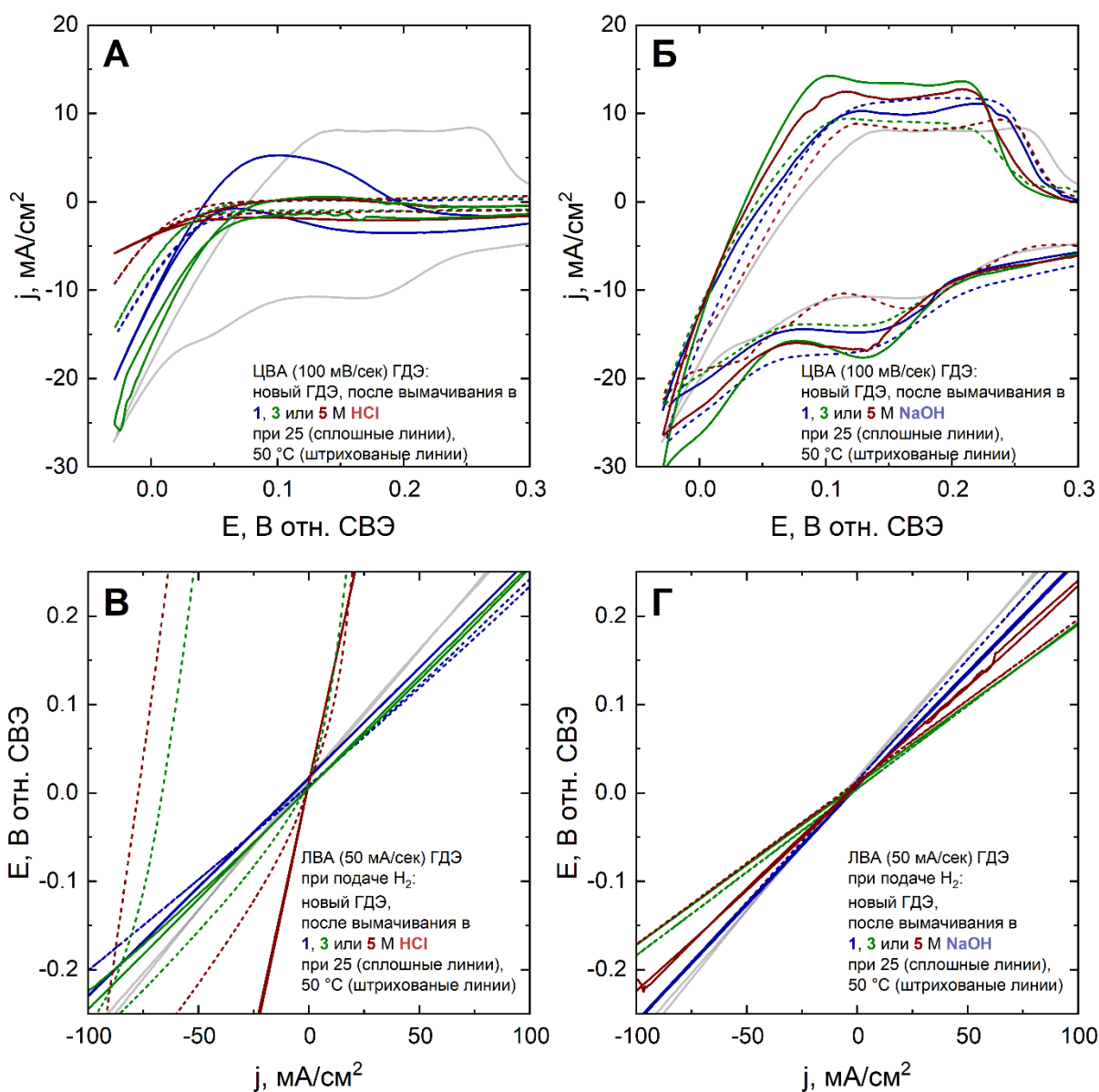


Рисунок 47 – Результаты анализа химической стабильности Pt/C в растворах HCl и NaOH: А и Б – ЦВА электродов в 1 М H₂SO₄ в диапазоне потенциалов -0.03 – 0.8 отн. СВЭ, измеренные при 100 мВ/сек при подаче аргона; В и Г – ЛВА электродов в 1 М H₂SO₄, зарегистрированные в диапазоне плотности тока ±125 со скоростью развертки 50 мА/сек при непрерывной подаче водорода.

ЦВА Pt/C электродов после контактирования с HCl (Рисунок 47, А) указывают как на изменение структуры катализатора (изменение формы области ЦВА, ответственной за адсорбцию/десорбцию H₂), а также на

существенное уменьшение платины в каталитическом слое (уменьшение токов адсорбции/десорбции H_2). Описанный эффект вызван постепенным растворением платины в HCl [132,133] (см. Рисунок 48), причем скорость этого процесса повышается с увеличением концентрации раствора и температуры [134,135], и кроме того, он катализируется в присутствии кислорода [136,137]. Снижение количества доступных каталитических центров в свою очередь приводит к увеличению поляризационного сопротивления водородного электрода (Рисунок 47, В), которое при полном растворении платины стремится к сопротивлению подложки электрода. В качестве возможного решения описанной проблемы можно рассмотреть использование кислоты другого типа, в растворе которой платина будет проявлять большую стабильность (например, H_2SO_4 [135]), оптимизацию типа и загрузки катализатора, а также использование слоя иономера, покрывающего поверхность Pt/C [138].

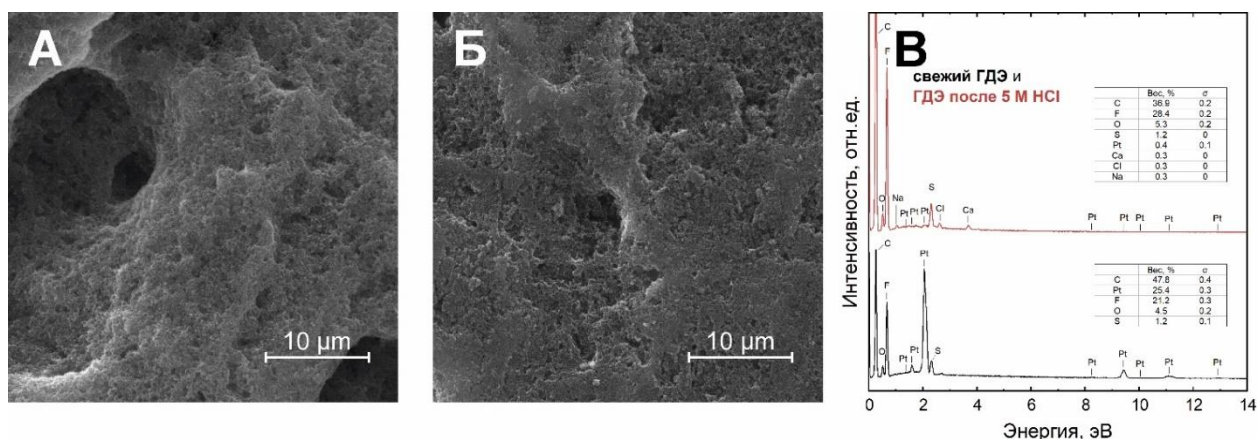


Рисунок 48 – Микрофотографии каталитического слоя нового ГДЭ (А) и электрода после испытания на химическую стойкость в растворе 5 М HCl (Б), и соответствующие EDX-спектры (В).

Известно, что платиновые катализаторы, контактирующие с щелочными растворами, обладают невысокой электрохимической стабильностью [113,139], в то время как приведенные ЦВА (Рисунок 47, Б) указывают на достойную химическую стабильность Pt/C в растворах щелочи высокой

концентрации. Интересно, что выдерживание электродов в растворах щелочи при комнатной температуре привело к некоторому увеличению токов в области адсорбции/десорбции водорода, что может быть связано с повышением гидрофильности каталитического слоя, но повышение температуры минимизирует этот эффект. В результате выдерживание электродов в щелочной среде приводит к снижению поляризационного сопротивления по сравнению с таковой величиной для нового электрода (Рисунок 47, Г).

Важно отметить, что электроды, контактирующие с растворами щелочи продемонстрировали не только повышение гидрофильности каталитического слоя, но и снижение степени гидрофобности МПП. Этот эффект становится более очевидным при рассмотрении водородных электродов после их использования в ячейке НПБ (Рисунок 49). Вероятно, это вызвано осаждением карбонатов на поверхности углеродных волокон подложки электрода (Рисунок 50), а также влиянием эффекта электросмачивания гидрофобной подложки отрицательного электрода [140].

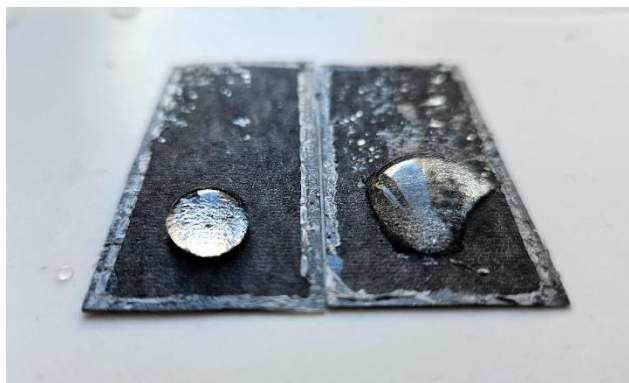


Рисунок 49 – Фотография, иллюстрирующая эффект циклирования в ячейке НПБ на степень гидрофобности положительного (слева) и отрицательного (справа) водородных электродов.

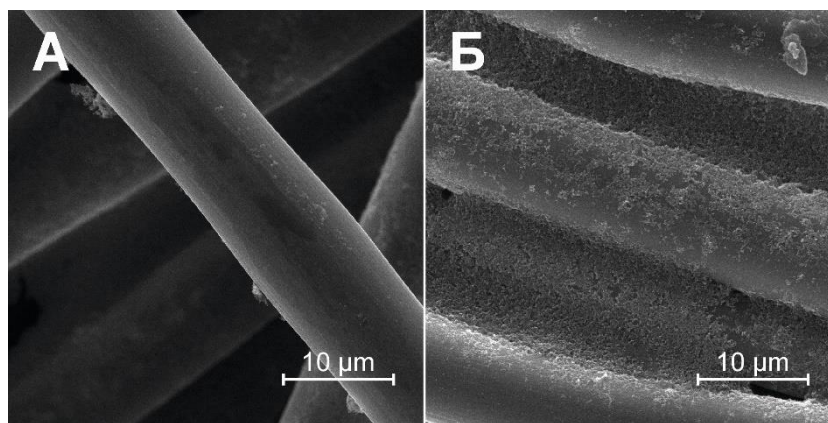


Рисунок 50 – Микрофотографии МПС свежего ГДЭ (А) и отрицательного водородного электрода после испытания в ячейке НПБ (Б).

Описанная проблема растворения платины в кислых растворах губительна еще и тем, что растворенные ионы платины могут быть впоследствии внедрены в каналы АОМ (Рисунок 51). Это, в свою очередь негативно сказывается на проводимости мембраны и, как следствие, долговременной стабильности батареи.

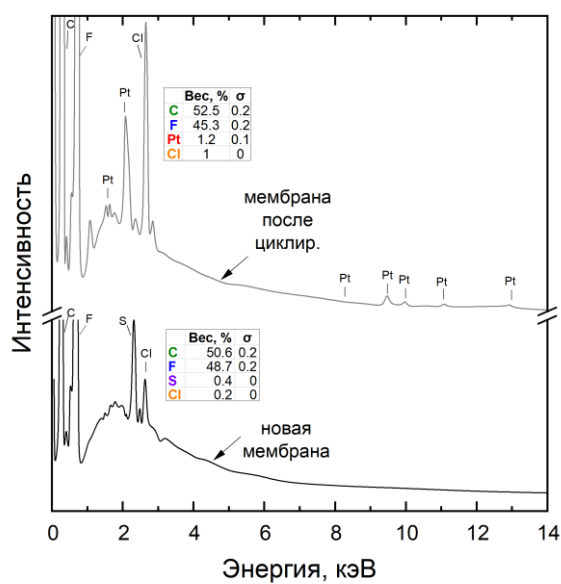


Рисунок 51 – EDX-спектры мембраны Fumaser FAP-450 до и после использования в ячейке НПБ.

5.11. Заключение

1) Показано, что в условиях РОВ ГДЭ с отдельной подачей водорода и раствора щелочи на каталитический слой может демонстрировать плотность тока до 37, 94, 292 и 352 мА/см² при перенапряжении 50 мВ для 0.25, 1, 3 и 5 М NaOH, соответственно. При этом угол наклона поляризационной кривой снижается при увеличении концентрации раствора щелочи. Для 1–5 М NaOH при токе <100 мА/см² угол наклона составляет менее 60 мВ/дек, в то время как при больших токах процесс лимитируется стадией Фольмера. В случае 0.25 М NaOH стадия Фольмера лимитирует процесс уже при токе >10 мА/см².

2) Использование двух водородных ГДЭ с отдельной подачей водорода и электролитов в предложенной электрохимической цепи для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию позволяет полностью устранить эффект лимитирующего тока разряда для отрицательного электрода. Это в свою очередь позволило перейти к использованию электролитов с концентрацией более 1 М и обеспечить главное достоинство энергетического цикла взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию: так, для 1, 3 и 5 М электролитов НРЦ составил 796, 850 и 906 мВ, при теоретической энергоемкости 8, 27 и 48 Вт*ч/л, соответственно.

3) Зарядная и разрядная ветви ВАХ ячейки НПБ с водородными ГДЭ продемонстрировали отсутствие активационных потерь напряжения в области малых токов и линейный вид ВАХ в области токов нейтрализации до 260 мА/см², и генерации кислоты и щелочи до 140 мА/см². Удельная мощность процесса нейтрализации составила 40, 75 и 87 мВт/см² для 1, 3 и 5 М электролитов, соответственно. Угол наклона зарядной части ВАХ при перенапряжении >200 мВ угол наклона ВАХ составил 742, 736 и 656 мВ/дек для ячейки с 1, 3 или 5 М электролитами. Измеренные данные неплохо воспроизводят форму рассчитанных ВАХ, однако из-за недостаточно

быстрого обновления электролитов в пространствах ячейки наблюдается отрицательное и положительное отклонение сопротивления ВАХ для процессов нейтрализации и генерации кислоты и щелочи, соответственно.

4) За счет устранения масс-транспортных потерь водородных ГДЭ и снижения омического сопротивления ячейки удалось существенно повысить диапазон плотности тока батареи и перейти к испытаниям по циклическому преобразованию энергии нейтрализации в электроэнергию. Единичные заряд-разрядные испытания показали, что в случае циклирования ячейки, использующей 1 или 3 М электролиты, при плотности тока до 42 и 85 мА/см², η_E составит более 50 %. Измеренные заряд-разрядные кривые неплохо воспроизводят рассчитанные на основании 0-мерной модели данные, но, как и в случае с ВАХ, на кривых наблюдается расхождение измеренного и рассчитанного омического сопротивления ячейки: 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 запасания энергии: на протяжении 17 и 13 циклов η_E при плотности тока 19 или 40 мА/см² достигает 74 и 73 % для 1 и 3 М электролитов, соответственно. Анализ электролитов после испытаний в совокупности с результатами моделирования заряд-разрядных кривых указывает на то, что для обеспечения стабильности η_E необходимо учитывать $\eta_C = 90\text{--}92\%$.

5) Продемонстрирована возможность реализации самообеспечения двух водородных ГДЭ газообразным редокс-компонентом. В процессе нейтрализации 1 М HCl и NaOH в ячейке НПБ в потенциостатическом режиме при 0.4 В в условиях самообеспечения ГДЭ водородом была получена степень использования электролитов 29 %. Для дальнейшего повышения стабильности характеристик НПБ в условиях самообеспечения водородом необходимо

оптимизировать параметры МПС электродов, чтобы обеспечить надежное разделение потоков электролита и водорода.

Глава 6. Использование тепловой энергии низкого потенциала в энергетическом цикле взаимопревращения химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию

В данной главе приводится подход по повышению производительности энергетического цикла на основе взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию с использованием тепловой энергии низкого потенциала. Также приводится исследование термо-ЭДС предложенной НПБ, на основании которого был предложен новый энергетический цикл для непрерывного преобразования тепловой энергии в электроэнергию с использованием электрохимической цепи, состоящей из двух ячеек НПБ. Приведена оценка основных характеристик предложенного цикла и сопоставление полученных данных с известными устройствами для преобразования тепла в электроэнергию.

6.1. Оценка производительности нейтрализационной проточной батареи в различных температурных условиях

Перед оценкой применимости НПБ в качестве платформы для взаимопревращения различных видов энергии, были проведены исследования поляризационных кривых при различной температуре электролитов (Рисунок 52).

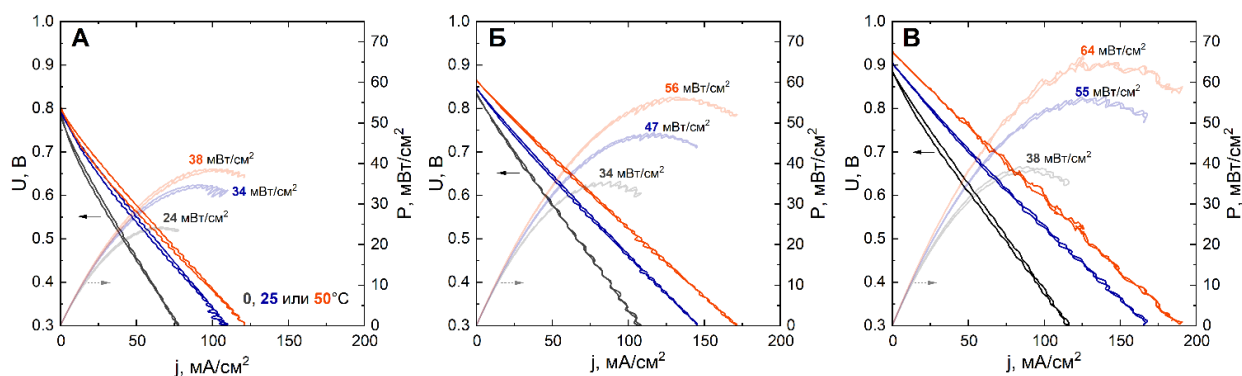


Рисунок 52 – Поляризационные кривые разряда ячейки НПБ, использующей 1 (А), 3 (Б) и 5 (В) М электролиты при температуре 0, 25 или 50 °С.

Помимо увеличения НРЦ, повышение концентрации электролитов приводит также и к увеличению вязкости электролитов и снижению подвижности ионов, что приводит к снижению скорости диффузии ионов в пространствах ячейки. Однако, увеличение количества переносчиков заряда минимизирует описанный выше эффект, а удельная проводимость в исследуемой области концентраций для всех электролитов увеличивается. В результате повышения НРЦ и снижения сопротивления пространств, составляющего существенную долю общего сопротивления ячейки (раздел 5.6), пиковая удельная мощность при 25 °С была увеличена с 34 до 47 и 55 мВт/см² для 1, 3 и 5 М электролитов, соответственно.

С другой стороны, повышение температуры электролитов снижает их вязкость, а также повышает их мобильность и проводимость. Это приводит к снижению поляризационного сопротивления для любой концентрации электролитов при переходе от температуры 0 к 25 и 50 °С (Рисунок 23). При этом угол наклона зависимости проводимости НПБ от температуры (Рисунок 23) наибольший для 5 М электролитов, что вероятнее всего связано с высокой вязкостью раствора NaOH.

В контексте разработки новых устройств для взаимопревращения различных типов энергии важно то, что с повышением температуры НРЦ ячеек увеличивается. Это является индикатором наличия у НПБ термо-ЭДС – этот эффект будет рассмотрен в разделе 6.3 настоящей диссертации.

6.2. Повышение КПД взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию за счет использования тепловой энергии низкого потенциала

Нагрев ячейки проточного устройства для преобразования энергии – широко распространенный подход для повышения КПД. В качестве примера можно привести исследования по циклированию органических [141,142] или ВПРБ [143,144] при повышенной температуре. Кроме того, не так давно был предложен синергетический подход по повышению производительности систем батарея-солнечный элемент – т. н. low-grade heat harnessing или использование тепловой энергии низкого потенциала [107,145–148]. В этом случае охлаждение солнечного элемента электролитами ПРБ обеспечивает его стабильную работу с высоким КПД, в то время как частичный нагрев ПРБ повышает ее производительность. Несмотря на очевидное достоинство такого подхода, в работах по проектированию промышленных стеков рекомендуют избегать перегрева ВПРБ [143,149]. Связано это с проблемами стабильности электролитов ПРБ при повышенной температуре: например, перегрев может привести к выпадению осадка V_2O_5 в посолите ВПРБ [143,144], а в случае галогеновых ПРБ это может привести к испарению галогенов [150]. В отличие от традиционных ПРБ, НПБ не имеет проблем со стабильностью электролитов при нагревании. В связи с этим в данном разделе приведена оценка возможности повышения производительности энергетического цикла нейтрализация- электроэнергию за счет использования тепловой энергии низкого потенциала.

В предыдущем разделе было показано, что повышение температуры электролитов приводит к снижению поляризационного сопротивления ячейки. В свою очередь, гальваностатические поляризационные кривые при 20 мА/см², полученные при 25 и 50 °С (Рисунок 53, А), явно указывают на то, что за счет снижения сопротивления ячейки при повышенной температуре можно получить больший η_E равный 77 и 82 % для 25 и 50 °С, соответственно. Кроме того, видно, что среднее напряжение заряда при 50 °С несколько выше из-за положительного температурного коэффициента. Полученные данные явно указывают на то, что наибольший η_E можно получить, используя периодический нагрев батареи: процесс заряда желательно проводить при комнатной температуре, в то время как при разряде возможно использовать тепловую энергию.

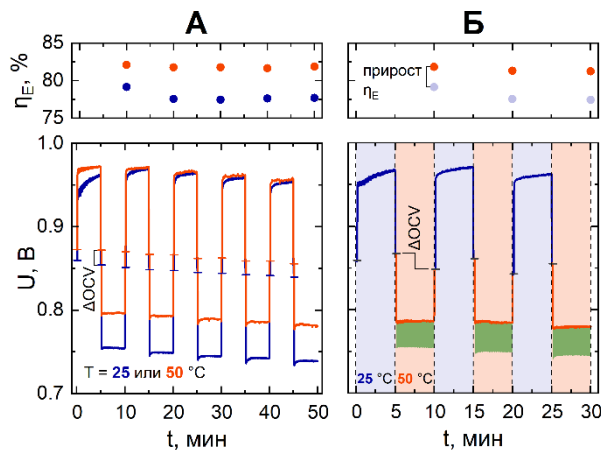


Рисунок 53 – (А) Гальваностатические заряд-разрядные кривые НПБ при 25 или 50 °С для 20 мА/см² и соответствующие значения η_E ; (Б) Гальваностатические поляризационные кривые процессов заряда при 25 °С и разряда при 50 °С с указанием соответствующих значений η_E (закрашенная зеленым область графика указывает на количество сохраненной энергии).

Далее были проведено циклирование ячейки НПБ с использованием периодического нагрева и охлаждения ячейки и электролитов (Рисунок 53, Б). С использованием периодического нагрева ячейки перед этапом заряда и

охлаждением перед зарядом удастся снизить омические потери батареи (размер сохраненной энергии указан зеленым цветом на Рисунок 53, Б) и повысить η_E с 78 до 82 или в среднем на 3–4 % в случае циклирования ячейки с 3 М электролитами при 20 мА/см². Описанный эффект использования периодического нагрева следует учитывать при проектировании НПБ, а также при разработке стационарных энергонакопителей, используемых совместно с солнечными элементами [107,145,151].

6.3. Температурный коэффициент и термо-ЭДС водородных электродов и ячейки нейтрализационной проточной батареи

Выше было показано, что ячейка НПБ имеет положительный α и, следовательно, имеет термо-ЭДС, что позволяет предположить возможность ее использования в качестве устройства для прямого преобразования тепловой энергии в электроэнергию (см. обзорные статьи по термоэлектрохимическим устройствам [92,93,152–154]). Для оценки применимости НПБ в качестве устройства для прямого преобразования тепла в электроэнергию необходимо более детально исследовать термо-ЭДС НПБ. В данном разделе приведено исследование значений α для водородных ГДЭ, контактирующих с кислотой или щелочью.

В предыдущих исследованиях было показано [128–131,155–157], что в цепи двух водородных электродов, разделенных КОМ и функционирующих при различной температуре, возникает термо-ЭДС, что обеспечивает возможность их использования для прямого преобразования тепла в электроэнергию. Хотя такие устройства демонстрируют достойные величины коэффициента α (0.53 [155], 0.67 [128], 1 [131,156] и 1.74 [130] мВ/К) и высокую мощность 400 мкВт/см² [131], их реальное использование для генерации электричества ограничено из-за сложности обеспечения стабильной разницы температур между электродами. В отличие от указанных выше устройств, в описанной в Глава 5 НПБ используют водородные ГДЭ,

питаемые газом и жидким электролитом. Как было указано выше, в литературе есть всего несколько примеров использования подобных электродов [3,64,65,117], при этом сведений о величине их термо-ЭДС на данный момент нет. Поэтому в данном разделе приведено исследование эволюции потенциала водородных ГДЭ с отдельной подачей водорода и электролитов (растворов NaOH и HCl) при изменении температуры (Рисунок 22).

Известно, что кинетика РОВ/РВВ в щелочной среде гораздо медленнее, чем в кислотной [66] (см. раздел 5.2), что соответствует большей энтропии реакции в кислых растворах [158]. Полученные в настоящей работе данные (Рисунок 54) также указывают на существенно большие значения ΔS и, соответственно α , положительного электрода, контактирующего с кислотой, по сравнению с таковыми параметрами для водородного электрода в щелочи. Например, для 1 М электролитов α_- составляет 0.18 мВ/К, в то время как α_+ равен 0.81 мВ/К. Описанное выше различие двух электродов определяет положительный температурный коэффициент ячейки НПБ (α_{cell}) и обеспечивает возможность ее использования в качестве платформы для прямого преобразования тепла в электроэнергию.

Интересно то, что значение α_+ увеличивается с ростом концентрации HCl (от 0.82 до 1.05 и 1.23 мВ/К для 1, 3 и 5 М, соответственно), в то время как использование более концентрированных растворов щелочи снижает величину α_- (от 0.18 до 0.15 и 0.13 мВ/К для 1, 3 и 5 М). Полученные результаты могут быть связаны с изменением связей в растворах кислоты и щелочи при повышении их концентрации, а также изменением структуры межфазной границы электролит-электрод [158]. В результате, повышение концентрации электролитов НПБ приводит к увеличению ее термо-ЭДС: α_{cell} составляет 0.64, 0.91 и 1.1 мВ/К для 1, 3 и 5 М электролитов, соответственно.

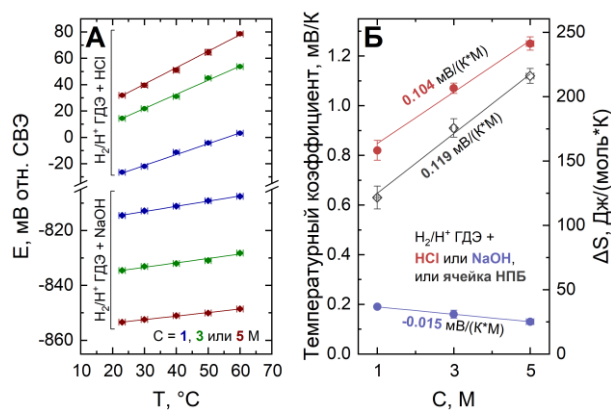


Рисунок 54 – Зависимость ПРЦ ГДЭ, контактирующих с водородом и раствором кислоты или щелочи, от температуры (А), и соответствующие значения α электродов и ячейки НПБ (Б) для различных значений концентрации электролитов с указанием соответствующих значений ΔS ; значения ПРЦ указаны относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

Затем, были измерены значения НРЦ ячейки НПБ при 25 и 50 °С для сопоставления оцененной и измеренной величин термо-ЭДС. Ячейка с 1 М электролитами продемонстрировала несущественное изменение НРЦ с увеличением температуры – 0.24 мВ/К в сравнении с рассчитанной величиной в 0.64 мВ/К. Вероятно, это связано со сниженной селективностью мембран при повышенной температуре. Схожий эффект снижения сопротивления ячейки без существенного изменения НРЦ был продемонстрирован в одной из работ по КОМ НПБ [3]. Такое сильное различие оцененной и измеренной величины α_{cell} делает 1 М электролиты непригодными для преобразования тепла в электроэнергию. С другой стороны, α_{cell} батареи, использующей 3 или 5 М электролиты, составляет 0.7 и 1.1 мВ/К, в то время как рассчитанные значения составляют 0.9 и 1.1 мВ/К, соответственно. Вероятно, меньшее расхождение измеренных и рассчитанных данных для более концентрированных электролитов связано с большим соотношением Na^+/H^+ и Cl^-/OH^- в растворе кислоты и щелочи, соответственно.

6.4. Непрерывное преобразование тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию при помощи цепи на основе нейтрализационной проточной батареи

В предыдущем разделе было показано, что НПБ имеет положительный α_{cell} и может быть использована для прямого преобразования тепла в электроэнергию с использованием последовательности из следующих шагов (Рисунок 55, А): охлаждение системы (1), заряд батареи (2), нагрев системы (3) и разряд батареи (4). При помощи описанной последовательности стадий можно периодически получать работу величиной в разницу свободной энергии Гиббса для повышенной и пониженной температуры системы. Однако с практической точки зрения данный процесс гораздо удобнее проводить в непрерывном режиме с использованием двух последовательно замкнутых ячеек НПБ, функционирующих при различной температуре и использующих один набор электролитов с трубопроводами и теплообменниками (Рисунок 55, Б). В данном случае мы получаем первичный источник тока с КПД, равным α_{cell} умноженному на разницу температур между ячейками.

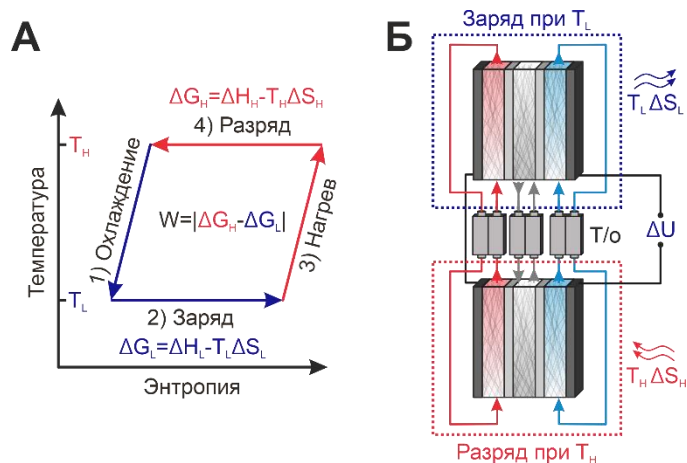


Рисунок 55 – Схема энергетического цикла (А) и устройства для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию на основе двух ячеек НПБ, функционирующих при различной температуре (А).

По ВАХ ячеек при температуре 25 и 50 °С (Рисунок 56, А) были определены значения поляризационного сопротивления ячейки НПБ - 3.90 и 3.41 Ом*см² для 3 М, 3.84 и 3.28 Ом*см² для 5 М - и диапазон плотности тока, доступный для преобразования тепла, который составил 2 и 3.5 МА/см² для 3 и 5 М, соответственно. Полученная ВАХ преобразования тепла в электроэнергию с использованием предложенной системы (Рисунок 56, Б) имеет вид прямой, начинающейся с 18.3 или 27.8 мВ для 3 или 5 М электролитов, соответственно, форма которой диктуется разницей сопротивлений ячейки при 50 и 25 °С. Пиковая мощность преобразования тепла с использованием устройства с 3 или 5 М электролитами составила 10 и 24 мкВт/см², соответственно.

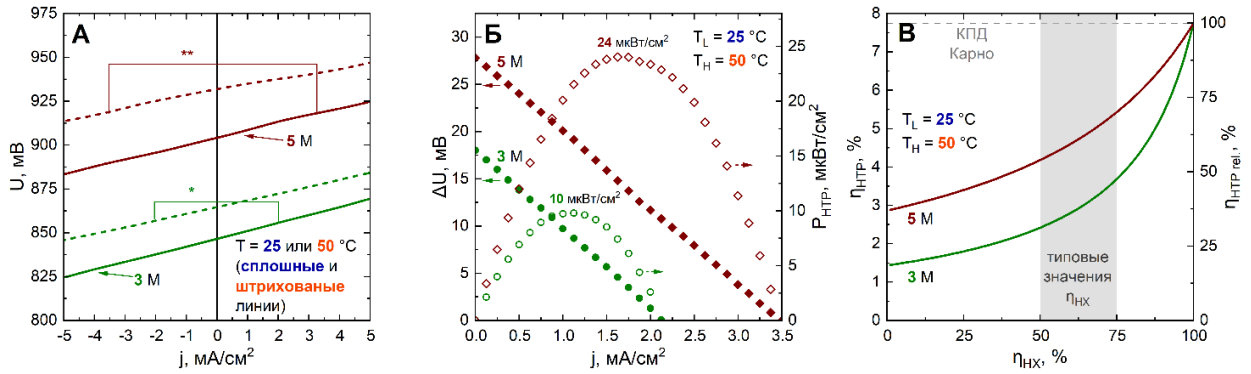


Рисунок 56 – (А) ВАХ ячейки НПБ электролиты при 25 или 50 °С (указан доступный для преобразования тепла диапазон тока для 3* и 5** М); (Б) ВАХ и соответствующие значения мощности устройства для преобразования тепла; (В) зависимость абсолютного (η_{HTR}) и относительного ($\eta_{HTR,rel}$) КПД преобразования тепла в электроэнергию.

Анализ КПД показал (Рисунок 56), что устройство с разницей температур в 25 °С между зарядной и разрядной ячейками способно проводить преобразование тепла при $\eta_{HTR} = 1.4$ и 2.9 % ($\eta_{HTR,rel} = 19$ и 37 %). Полученные результаты сопоставимы с производительностью лучших ПРБ для преобразования тепла ($\eta_{HTR} = 4.1$ %, $\eta_{HTR,rel} = 45$ %) [92]. Более того,

использование теплообмена между потоками электролитов (Рисунок 55, Б) позволяет существенно повысить КПД: при типичных значениях КПД теплообменников ($\eta_{HX} = 50-75\%$ [159,160]) η_{HTP} составит $2.4 - 3.7\%$ ($\eta_{HTP rel.} = 31-48\%$) в случае 3 М электролитов, в то время как повышение концентрации до 5 М обеспечит $\eta_{HTP} = 4.2 - 5.4\%$ ($\eta_{HTP rel.} = 54-70\%$).

Для дальнейшей оценки производительности устройства были рассчитаны параметры производительности предложенного энергетического цикла для различных температурных условий. В данном случае мы рассчитывали поляризационные кривые устройства при фиксированном значении температуры зарядной ячейки ($T_L = 25\text{ }^\circ\text{C}$) и для различной температуры источника тепла ($T_H = 25-80\text{ }^\circ\text{C}$) с использованием измеренной зависимости сопротивления НПБ от температуры (Рисунок 23) и соответствующих значений НРЦ и температурного коэффициента (Рисунок 54). На основании серии поляризационных кривых обеих ячеек устройства при заданных температурных условиях и соответствующих значений мощности были построены карты P_{HTP} (Рисунок 57, А и Б). В случае устройства с 3 М электролитами, повышение температуры источника тепла с 50 до 80 $^\circ\text{C}$ приводит к 6-кратному увеличению P_{HTP} до 60 мкВт/см² при плотности тока 2.8 мА/см². При использовании 5 М электролитов в аналогичных условиях можно получить гораздо большую мощность – до 140 мкВт/см² при 4.5 мА/см². Для сравнения, известные ПРБ для преобразования тепла демонстрируют мощность порядка десятков мкВт/см² (9 [161], 10 [162], 12 [107], 47 [146] и 60 [106] мкВт/см²); исключение составляют лишь несколько недавних работ (110 [163], 264 [164] и 530 [165] мкВт/см²). С другой стороны, повышение температуры источника тепла позволяет увеличить КПД Карно и повысить η_{HTP} без рекуперации до 1.6 и 3.5 % для 3 и 5 М электролитов, соответственно, а с использованием теплообменников соответствующие величины могут быть повышены до 4 и 6 %.

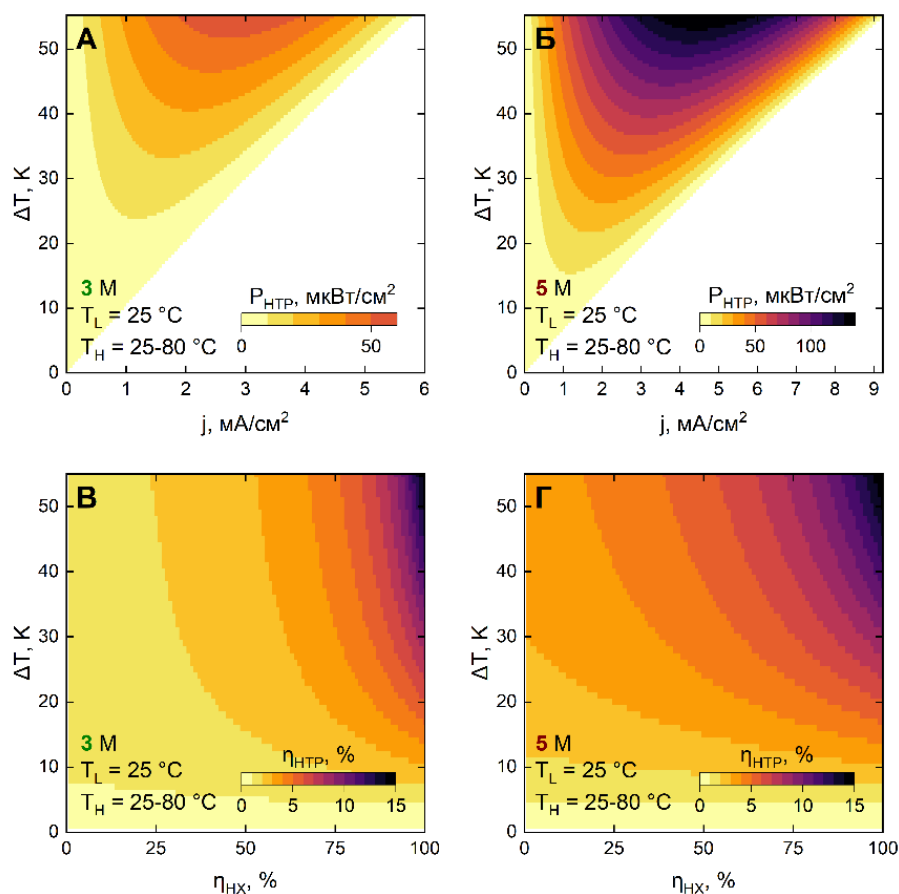


Рисунок 57 – Рассчитанные карты P_{HTP} (А, Б), и η_{HTP} (В, Г)

предложенного устройства для преобразования тепла, использующего 3 (А, В) или 5 (Б, Г) М электролиты в зависимости от ΔT между зарядной ($T_L = 25$ °С) и разрядной ($T_H = 25-80$ °С) ячейками.

Для дальнейшего повышения производительности предложенного энергетического цикла предлагается провести следующие исследования. Во-первых, необходимо рассмотреть другие вариации кислота-соль-щелочь с большей растворимостью и большим термо-ЭДС, а также оптимизировать состав фонового электролита батареи [37,58,65]. Другой подход заключается в снижении омического сопротивления ячеек устройства за счет использования оптимизированных ГДЭ [124] и ионообменных мембран [24,79]. Кроме того, необходимо провести исследования долговременной стабильности характеристик преобразования тепла в электроэнергию с использованием предложенного энергетического цикла.

6.5. Заключение

1) Предложен подход для повышения η_E взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию заключающийся в использовании тепла низкого потенциала для снижения омического сопротивления батареи. За счет снижения сопротивления при нагреве ячейки возможно существенно повысить мощность НПБ: с 47 до 56 мВт/см² для ячейки с 3 М электролитами. На основании заряд-разрядных поляризационных кривых ячейки при 25 и 50 °С было предложено проводить процесс нейтрализации при повышенной температуре, а процесс генерации кислоты и щелочи – при комнатной температуре. Показано, что η_E при 20 мА/см² для ячейки НПБ с 3 М электролитами может быть увеличен с 78 до 82 или в среднем на 3–4 % при помощи чередования нагрева и охлаждения ячейки НПБ.

2) Регистрация ВАХ ячейки НПБ при разной температуре позволила обнаружить эффект наличия у НПБ термо-ЭДС (α_{cell}). Исследование зависимости ПРЦ от температуры позволило установить, что оба водородные электрода имеют положительный температурный коэффициент α . Величина α 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 кислоты увеличивает разницу в изменении энтропии положительного электрода и, соответственно, значение α_+ , в то время как увеличение концентрации щелочи снижает α_- . В результате, повышение концентрации электролитов НПБ увеличивает ее термо-ЭДС. Оцененная величина α_{cell} для НПБ с 1, 3 и 5 М электролитами составила 0.64, 0.91 и 1.1 мВ/К. При этом в случае ячейки с 1 М электролитами наблюдается существенное расхождение рассчитанной и измеренной на основании ПРЦ величинами α_{cell} , в то время как для 3 и 5 М электролитов рассчитанная и измеренные значения термо-ЭДС практически идентичны.

3) Учитывая положительную величину термо-ЭДС НПБ с водородными ГДЭ, предложен энергетический цикл для прямого преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию. Для генерации электроэнергии из тепла необходимо выполнить следующую последовательность шагов: охлаждение ячейки, ее заряд, нагрев и разряд. Помимо описанного периодического цикла предложена электрохимическая цепь для непрерывного преобразования тепловой энергии, состоящая из двух последовательно подключенных ячеек НПБ, функционирующих при разной температуре.

4) С использованием ВАХ ячейки НПБ с 3 или 5 М электролитами при 25 и 50 °С показано, что мощность преобразования тепла в электроэнергию составляет 10 и 24 мкВт/см², и может быть увеличена при большей разнице температур до 60 и 140 мкВт/см², соответственно. В свою очередь, благодаря использованию концентрированных электролитов с высокой энергоемкостью и термо-ЭДС и низкой теплоемкостью удается достичь высоких значений теоретического КПД преобразования тепла в электроэнергию даже без использования теплообменников: $\eta_{НТР} = 1.4$ и 2.9 % при $\Delta T = 25$ °С для 3 или 5 М, соответственно.

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 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 энергоёмкость 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. Ещё одним важным направлением исследований является разработка подходов по оптимизации ГДЭ, в частности, работы по снижению загрузки дорогостоящих катализаторов РОВ/РВВ 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.

Список литературы

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 electro dialysis 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.
4. Tolmachev Y. V. Review—Flow Batteries From 1879 To 2022 And Beyond // *J. Electrochem. Soc.* 2023. Vol. 170, № 3. P. 030505.
5. Petrov M.M. et al. 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.
6. Loktionov P., Pichugov R., Konev D. Neutralization flow batteries in energy harvesting and storage // *J. Energy Storage*. 2023. Vol. 72, № C. P. 108467.
7. Loktionov P. et al. Promising Material Based on Paraffin-Impregnated Graphite Foil with Increased Electrochemical Stability for Bipolar Plates of Vanadium Redox Flow Battery // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6, № 46. P. 13342–13349.
8. Loktionov P. et al. Two-Membrane Acid-Base Flow Battery with Hydrogen Electrodes for Neutralization-to-Electrical Energy Conversion // *ChemSusChem*. 2021. Vol. 14, № 20. P. 4583–4592.
9. 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.

10. Perera A.T.D. et al. Quantifying the impacts of climate change and extreme climate events on energy systems // *Nat. Energy*. 2020. Vol. 5, № 2. P. 150–159.
11. Yalew S.G. et al. Impacts of climate change on energy systems in global and regional scenarios // *Nat. Energy*. 2020. Vol. 5, № 10. P. 794–802.
12. Gernaat D.E.H.J. et al. Climate change impacts on renewable energy supply // *Nat. Clim. Chang.* 2021. Vol. 11, № 2. P. 119–125.
13. Brogioli D., Mantia F. La. Electrochemical Methods for Exploiting Low-Temperature Heat Sources : Challenges in Material Research // *Adv. Energy Mater.* 2022. P. 2103842.
14. Guo Y. et al. Simultaneous wastewater treatment and energy harvesting in microbial fuel cells: An update on the biocatalysts // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 43. P. 25874–25887.
15. Kebede A.A. et al. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. Vol. 159. P. 112213.
16. Ding Y., Cai P., Wen Z. Electrochemical neutralization energy: from concept to devices // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. P. 1495–1511.
17. Zhu Y. et al. Decoupled aqueous batteries using pH-decoupling electrolytes // *Nat. Rev. Chem.* 2022. Vol. 6. P. 505–517.
18. Yan Z. et al. High-Voltage Aqueous Redox Flow Batteries Enabled by Catalyzed Water Dissociation and Acid–Base Neutralization in Bipolar Membranes // *ACS Cent. Sci.* 2021. Vol. 7, № 6. P. 1028–1035.
19. Khataee A. et al. Differential pH as a method for increasing cell potential in organic aqueous flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5, № 41. P. 21875–21882.

20. Gu S. et al. A multiple ion-exchange membrane design for redox flow batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 9. P. 2986–2998.
21. Petrov M.M. et al. 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.
22. Tolmachev Y. V, Starodubceva S. V. Flow batteries with solid energy boosters // *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2022. Vol. 12, № 4. P. 731–766.
23. Frilette V.J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes // *J. Phys. Chem.* 1956. Vol. 60, № 4. P. 435–439.
24. Alkhadra M.A. et al. Electrochemical Methods for Water Purification, Ion Separations, and Energy Conversion // *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122, № 16. P. 13547–13635.
25. Weinstein J.N., Leitz F.B. Electric power from differences in salinity: The dialytic battery // *Science* (80-.). 1976. Vol. 191, № 4227. P. 557–559.
26. De Körösy F., Zeigerson E. Bipolar Membranes Made of a Single Polyolephine Sheet // *Isr. J. Chem.* 1971. Vol. 9, № 4. P. 483–497.
27. Pretz J., Staude E. Reverse Electrodialysis (RED) with Bipolar Membranes, an Energy Storage System // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1998. Vol. 102, № 4. P. 676–685.
28. Zholkovskij E.K., Müller M.C., Staude E. The storage battery with bipolar membranes // *J. Memb. Sci.* 1998. Vol. 141, № 2. P. 231–243.
29. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // *Desalination.* 2010. Vol. 264, № 3. P. 268–288.
30. Mei Y., Tang C.Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review // *Desalination.* 2018. Vol. 425, № September 2017. P. 156–174.

31. Minke C., Turek T. Materials, system designs and modelling approaches in techno-economic assessment of all-vanadium redox flow batteries – A review // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 376. P. 66–81.
32. Emrén, A. T., Holmström V.J.M. Energy storage in a fuel cell with bipolar membranes burning acid and hydroxide // *Energy*. 1983. Vol. 8, № 4. P. 277–282.
33. Shinagawa T., Garcia-Esparza A.T., Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 1–21.
34. van Egmond W.J. et al. Performance of an environmentally benign acid base flow battery at high energy density // *Int. J. Energy Res.* 2018. Vol. 42, № 4. P. 1524–1535.
35. Bochmann H.G., Vielstich W. On the reaction rate of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox couple in sulfate solution // *Electrochim. Acta*. 1988. Vol. 33, № 6. P. 805–809.
36. Hollax E., Cheng D.S. The influence of oxidative pretreatment of graphite electrodes on the catalysis of the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox reactions // *Carbon N. Y.* 1985. Vol. 23, № 6. P. 655–664.
37. Zaffora A., Culcasi A., Gurreri L., Cosenza A., Tamburini A., Santamaria M. M.G. Energy Harvesting by Waste Acid / Base Neutralization via Bipolar Membrane Reverse Electrodialysis // *Energies*. 2020. Vol. 13, № 20. P. 5510.
38. Xia J. et al. Flow battery based on reverse electrodialysis with bipolar membranes: Single cell experiments // *J. Memb. Sci.* 2018. Vol. 565. P. 157–168.
39. Al-Amshawee S.K.A., Yunus M.Y.B.M. Electrodialysis desalination: The impact of solution flowrate (or Reynolds number) on fluid dynamics throughout membrane spacers // *Environ. Res.* 2023. Vol. 219. P. 115115.

40. Cruz-Díaz M.R. et al. Modelling of flow distribution within spacer-filled channels fed by dividing manifolds as found in stacks for membrane-based technologies // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 423. P. 130232.
41. Culcasi A. et al. Ionic shortcut currents via manifolds in reverse electro dialysis stacks // *Desalination.* 2020. Vol. 485. P. 114450.
42. Veerman J. et al. Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electro dialysis stacks by a validated model // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 310, № 1–2. P. 418–430.
43. Ye Q. et al. Design trade-offs among shunt current, pumping loss and compactness in the piping system of a multi-stack vanadium flow battery // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 296. P. 352–364.
44. Culcasi A. et al. On the modelling of an Acid / Base Flow Battery : An innovative electrical energy storage device based on pH and salinity gradients // *Appl. Energy.* 2020. Vol. 277. P. 115576.
45. Culcasi A. et al. Bipolar membrane reverse electro dialysis for the sustainable recovery of energy from pH gradients of industrial wastewater: Performance prediction by a validated process model // *J. Environ. Manage.* 2021. Vol. 287. P. 112319.
46. Culcasi A. et al. A comprehensive multi-scale model for bipolar membrane electro dialysis (BMED) // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 437, № P1. P. 135317.
47. Culcasi A. et al. Improving efficiency and discharge power of acid-base flow battery via a bi-objective optimisation // *J. Energy Storage.* 2023. Vol. 66. P. 107429.
48. Peng Z. et al. A mathematical model of the external circuits in a bipolar membrane electro dialysis stack: Leakage currents and Joule heating effect // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 290. P. 120816.
49. Blommaert M.A. et al. Insights and Challenges for Applying Bipolar

- Membranes in Advanced Electrochemical Energy Systems // ACS Energy Lett. 2021. Vol. 6. P. 2539–2548.
50. Pärnamäe R. et al. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 617.
 51. Mareev S.A. et al. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 603. P. 118010.
 52. Mareev S. et al. Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol. 24, № 1. P. 34.
 53. Zabolotskii V.I., Shel N. V, Gnusin N.P. Dissociation of Water Molecules in Systems with Ion-exchange Membranes // Russ. Chem. Rev. 1988. Vol. 57, № 8. P. 801–808.
 54. Giesbrecht P.K., Freund M.S. Recent Advances in Bipolar Membrane Design and Applications // Chem. Mater. 2020. Vol. 32, № 19. P. 8060–8090.
 55. Ortega A. et al. Modelling water dissociation, acid-base neutralization and ion transport in bipolar membranes for acid-base flow batteries // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 641. P. 119899.
 56. León T. et al. Describing ion transport and water splitting in an electro dialysis stack with bipolar membranes by a 2-D model: Experimental validation // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 660. P. 120835.
 57. Al-dhubhani E. et al. Understanding the Impact of the Three-Dimensional Junction Thickness of Electrospun Bipolar Membranes on Electrochemical Performance // ACS Appl. Polym. Mater. 2023. Vol. 5, № 4. P. 2533–2541.
 58. Al-Dhubhani E. et al. Performance of five commercial bipolar membranes under forward and reverse bias conditions for acid-base flow battery applications // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 640. P. 119748.

59. Kim, Jae-Hun, Chang, In Seop, Moon S.-H. High performance acid base junction flow battery using an asymmetric bipolar membrane with ion-channel aligned anion exchange layer // *J. Mater. Chem. A*. 2021. Vol. 9. P. 7955–7966.
60. Pärnamäe R. et al. The acid–base flow battery: Sustainable energy storage via reversible water dissociation with bipolar membranes // *Membranes (Basel)*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 409.
61. Díaz-Ramírez M.C. et al. Acid/base flow battery environmental and economic performance based on its potential service to renewables support // *J. Clean. Prod.* 2022. Vol. 330. P. 129529.
62. Morales-Mora M.A. et al. Life cycle assessment of a novel bipolar electrodialysis-based flow battery concept and its potential use to mitigate the intermittency of renewable energy generation // *J. Energy Storage*. 2021. Vol. 35. P. 102339.
63. Muñoz-Cruzado-alba J. et al. Power grid integration and use-case study of acid-base flow battery technology // *Sustain*. 2021. Vol. 13, № 11. P. 6089.
64. Weng G.M., Vanessa Li C.Y., Chan K.Y. Hydrogen battery using neutralization energy // *Nano Energy*. 2018. Vol. 53. P. 240–244.
65. Mundaray E. et al. New insights into the performance of an acid-base electrochemical flow battery // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 506. P. 230233.
66. Durst J. et al. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 7. P. 2255–2260.
67. Weng G.M., Li C.Y.V., Chan K.Y. An Acid-Base Battery with Oxygen Electrodes: A Laboratory Demonstration of Electrochemical Power Sources: research-article // *J. Chem. Educ.* 2019. Vol. 96. P. 1701–1706.
68. Zhao G. et al. Non-Platinum Group Metal Electrocatalysts toward Efficient

- Hydrogen Oxidation Reaction // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, № 20. P. 1–12.
69. Bera S. et al. A non-precious hydrogen catalyst coated metallic electrode in an electrochemical neutralization cell for simultaneous fuel and power generation // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 448. P. 137716.
 70. Xia, Jiabing, Eigenberger, Gerhart, Strathmann, Heinrich, Nieken U. Acid-Base Flow Battery, Based on Reverse Electrodialysis with Bi-Polar Membranes: Stack Experiments // *Processes.* 2020. Vol. 8, № 1. P. 99.
 71. Bhat Z.M. et al. An Electrochemical Neutralization Cell for Spontaneous Water Desalination // *Joule.* 2020. Vol. 4, № 8. P. 1730–1742.
 72. Yan H. et al. Bipolar membrane-assisted reverse electrodialysis for high power density energy conversion via acid-base neutralization // *J. Memb. Sci.* 2022. P. 120288.
 73. Liu W. et al. Systematic research on the bipolar membrane reverse electrodialysis performance and its application in electrodialysis desalination // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 290. P. 120909.
 74. Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeijer K. Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance // *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, № 16. P. 7089–7095.
 75. Van Egmond W.J. et al. The concentration gradient flow battery as electricity storage system: Technology potential and energy dissipation // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 325. P. 129–139.
 76. van Egmond W.J. et al. Energy efficiency of a concentration gradient flow battery at elevated temperatures // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 340. P. 71–79.
 77. Stenina I. et al. Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, № 15. P. 5517.

78. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review // *J. Memb. Sci.* 2018. Vol. 555. P. 429–454.
79. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Current progress in membranes for fuel cells and reverse electrodialysis // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31, № 4. P. 423–432.
80. Kingsbury R.S., Coronell O. Osmotic Ballasts Enhance Faradaic Efficiency in Closed-Loop, Membrane-Based Energy Systems // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, № 3. P. 1910–1917.
81. Liu F. et al. Effect of osmotic ballast properties on the performance of a concentration gradient battery // *Water Res.* 2022. Vol. 212. P. 118076.
82. León T. et al. Electrodialysis with Bipolar Membranes for the Generation of NaOH and HCl Solutions from Brines: An Inter-Laboratory Evaluation of Thin and Ultrathin Non-Woven Cloth-Based Ion-Exchange Membranes // *Membranes (Basel)*. 2022. Vol. 12, № 12. P. 1204.
83. Fu R. et al. A cost-effective and high-efficiency online ED-BMED integrated system enables the conversion of 3.5 wt% NaCl aqueous solution into 6.20 mol/L NaOH // *Chem. Eng. Sci.* 2023. Vol. 270. P. 118523.
84. Cassaro C. et al. Electrodialysis with bipolar Membranes for the sustainable production of chemicals from seawater brines at pilot plant scale // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11, № 7. P. 2989–3000.
85. Hatzell M.C., Zhu X., Logan B.E. Simultaneous hydrogen generation and waste acid neutralization in a reverse electrodialysis system // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. Vol. 2, № 9. P. 2211–2216.
86. van Linden N. et al. Bipolar membrane electrodialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 259. P. 120788.
87. Sharifian R. et al. Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon

- cycle // *Energy Environ. Sci.* 2021. Vol. 14, № 2. P. 781–814.
88. Kim T., Logan B.E., Gorski C.A. A pH-Gradient Flow Cell for Converting Waste CO₂ into Electricity // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2017. Vol. 4, № 2. P. 49–53.
 89. Jin S. et al. PH swing cycle for CO₂ capture electrochemically driven through proton-coupled electron transfer // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13, № 10. P. 3706–3722.
 90. Yan L. et al. An Electrochemical Hydrogen-Looping System for Low-Cost CO₂ Capture from Seawater // *ACS Energy Lett.* 2022. Vol. 7. P. 1947–1952.
 91. Alent'ev A.Y. et al. Membrane Technologies for Decarbonization // *Membr. Membr. Technol.* 2021. Vol. 3, № 5. P. 255–273.
 92. Battistel A., Peljo P. Recent trends in thermoelectrochemical cells and thermally regenerative batteries // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. Vol. 30. P. 100853.
 93. Bae D., Bontien A. Take it to the Carnot limit: Perspectives and thermodynamics of dual-cell electrochemical heat engines // *Energy Convers. Manag.* 2022. Vol. 271. P. 116315.
 94. Catrini P. et al. Potential applications of salinity gradient power-heat engines for recovering low-temperature waste heat in cogeneration plants // *Energy Convers. Manag.* 2021. Vol. 237. P. 114135.
 95. Abu Khalla S. et al. Desalination Fuel Cells with High Thermodynamic Energy Efficiency // *Environ. Sci. Technol.* 2022. Vol. 56, № 2. P. 1413–1422.
 96. Vermaas D.A., Sassenburg M., Smith W.A. Photo-assisted water splitting with bipolar membrane induced pH gradients for practical solar fuel devices // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3, № 38. P. 19556–19562.
 97. Mehanna M. et al. Microbial electrodialysis cell for simultaneous water

- desalination and hydrogen gas production // *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44, № 24. P. 9578–9583.
98. Salehmin M.N.I. et al. Construction of microbial electrodialysis cells equipped with internal proton migration pathways: Enhancement of wastewater treatment, desalination, and hydrogen production // *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 855. P. 158527.
99. Cassaro C. et al. Electrodialysis with bipolar Membranes for the sustainable production of chemicals from seawater brines at pilot plant scale // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11, № 7. P. 2989–3000.
100. Ehelebe K. et al. Evaluating Electrocatalysts at Relevant Currents in a Half-Cell: The Impact of Pt Loading on Oxygen Reduction Reaction // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 16. P. F1259–F1268.
101. Ehelebe K. et al. Fuel cell catalyst layer evaluation using a gas diffusion electrode half-cell: Oxygen reduction reaction on Fe-N-C in alkaline media // *Electrochem. commun.* 2020. Vol. 116. P. 106761.
102. Ehelebe K. et al. Benchmarking Fuel Cell Electrocatalysts Using Gas Diffusion Electrodes: Inter-lab Comparison and Best Practices // *ACS Energy Lett.* 2022. Vol. 7, № 2. P. 816–826.
103. Konev D. V, Istakova O.I., Vorotyntsev M.A. Electrochemical Measurement of Interfacial Distribution and Diffusion Coefficients of Electroactive Species for Ion-Exchange Membranes : Application to Br₂ / Br⁻ Redox Couple // *Membranes (Basel)*. 2022. Vol. 12. P. 1041.
104. Zhu Z. et al. An Accurate Model for Estimating H₂ Solubility in Pure Water and Aqueous NaCl Solutions // *Energies*. 2022. Vol. 15, № 14. P. 5021.
105. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed. 2005. 846–982 p.
106. Bleeker J. et al. Thermo-electrochemical redox flow cycle for continuous conversion of low-grade waste heat to power // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12, № 1.

- P. 7993.
107. Zhang H. et al. Membrane-free redox flow cell based on thermally regenerative electrochemical cycle for concurrent electricity storage , cooling and waste heat harnessing of perovskite solar cells // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 548. P. 232081.
 108. Zimmerman N. Vanadium redox flow battery: sizing of VRB in electrified heavy construction equipment. 2014. 68 p.
 109. Bogdanov S. et al. Dynamic modeling of vanadium redox flow batteries : Practical approaches , their applications and limitations // *J. Energy Storage*. 2023. Vol. 57. P. 106191.
 110. Modestov A.D. et al. Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? // *J. Solid State Electrochem*. 2019. Vol. 23, № 11. P. 3075–3088.
 111. Ventosa E. et al. Operando studies of all-vanadium flow batteries: Easy-to-make reference electrode based on silver-silver sulfate // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 271. P. 556–560.
 112. Campos-Roldán C.A., Alonso-Vante N. The Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Medium: An Overview // *Electrochem. Energy Rev*. 2019. Vol. 2, № 2. P. 312–331.
 113. Zadick A. et al. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium // *ACS Catal*. 2015. Vol. 5, № 8. P. 4819–4824.
 114. Alia S.M., Pivovar B.S. Evaluating Hydrogen Evolution and Oxidation in Alkaline Media to Establish Baselines // *J. Electrochem. Soc*. 2018. Vol. 165, № 7. P. F441–F455.
 115. 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.

116. Cabot P.L., Alcaide F., Brillas E. Hydrogen reaction at open circuit in alkaline media on Pt in a gas-diffusion electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 626, № 1–2. P. 183–191.
117. Braff W.A., Bazant M.Z., Buie C.R. Membrane-less hydrogen bromine flow battery // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. P. 2346.
118. Wakerley D. et al. Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO₂ electrolyzers // *Nat. Energy.* 2022. Vol. 7. P. 130–143.
119. Liu K., Smith W.A., Burdyny T. Introductory Guide to Assembling and Operating Gas Diffusion Electrodes for Electrochemical CO₂ Reduction // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4, № 3. P. 639–643.
120. Mahmood N. et al. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions // *Adv. Sci.* 2018. Vol. 5, № 2.
121. Herrero-gonzalez M. et al. Analysis of Operational Parameters in Acid and Base Production Using an Electrodialysis with Bipolar Membranes Pilot Plant // *Membranes (Basel).* 2023. Vol. 13. P. 200.
122. Nazemi M., Padgett J., Hatzell M.C. Acid/Base Multi-Ion Exchange Membrane-Based Electrolysis System for Water Splitting // *Energy Technol.* 2017. Vol. 5, № 8. P. 1191–1194.
123. Zeradjanin A.R. et al. Sustainable generation of hydrogen using chemicals with regional oversupply - Feasibility of the electrolysis in acido-alkaline reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39, № 29. P. 16275–16281.
124. Lee F.C. et al. Alternative architectures and materials for PEMFC gas diffusion layers: A review and outlook // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. Vol. 166.
125. Zhang J. et al. A review of the microporous layer in proton exchange membrane fuel cells: Materials and structural designs based on water transport mechanism // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. Vol. 156. P. 111998.

126. Tolmachev Y. V. Review—Flow Batteries From 1879 To 2022 And Beyond // *J. Electrochem. Soc.* 2023. Vol. 170, № 3. P. 030505.
127. Abidin M.N.Z., Nasef M.M., Veerman J. Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review // *Desalination*. 2022. Vol. 537. P. 115854.
128. Kjelstrup S. et al. The Seebeck coefficient and the Peltier effect in a polymer electrolyte membrane cell with two hydrogen electrodes // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 99. P. 166–175.
129. Marquardt T., Valadez Huerta G., Kabelac S. Modeling a thermocell with proton exchange membrane and hydrogen electrodes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 43. P. 19841–19850.
130. Marquardt T. et al. Experimental investigation of a thermocell with proton exchange membrane and hydrogen electrodes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, № 23. P. 12680–12690.
131. Ma H. et al. Powerful Thermogalvanic Cells Based on a Reversible Hydrogen Electrode and Gas-Containing Electrolytes // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4, № 8. P. 1810–1815.
132. Mitsushima S. et al. Dissolution of platinum in acidic media // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 54, № 2. P. 455–460.
133. Topalov A.A. et al. Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media // *Chem. Sci.* 2014. Vol. 5, № 2. P. 631–638.
134. Inzelt G., Berkes B., Kriston Á. Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media. An electrochemical nanogravimetric study // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 16. P. 4742–4749.
135. Cherevko S. et al. Temperature-Dependent Dissolution of Polycrystalline Platinum in Sulfuric Acid Electrolyte // *Electrocatalysis*. 2014. Vol. 5, № 3. P. 235–240.

136. Matsumoto M., Miyazaki T., Imai H. Oxygen-enhanced dissolution of platinum in acidic electrochemical environments // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 22. P. 11163–11169.
137. Paperzh K. et al. Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation // *Inorganics*. 2023. Vol. 11, № 6. P. 237.
138. Ehelebe K. et al. Platinum Dissolution in Realistic Fuel Cell Catalyst Layers // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 16. P. 8882–8888.
139. Cherevko S. et al. A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161, № 12. P. H822–H830.
140. Li M. et al. The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide // *J. Mater. Chem. A*. 2021. Vol. 9, № 35. P. 19369–19409.
141. Huskinson B. et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // *Nature*. 2014. Vol. 505, № 7482. P. 195–198.
142. Lin K. et al. Alkaline quinone flow battery // *Science (80-.)*. 2015. Vol. 349, № 6255. P. 1529–1532.
143. Zhang C. et al. Effects of operating temperature on the performance of vanadium redox flow batteries // *Appl. Energy*. 2015. Vol. 155. P. 349–353.
144. Liu Y. et al. Tailoring the vanadium/proton ratio of electrolytes to boost efficiency and stability of vanadium flow batteries over a wide temperature range // *Appl. Energy*. 2021. Vol. 301. P. 117454.
145. Zhang H. et al. Redox Targeting-Based Thermally Regenerative Electrochemical Cycle Flow Cell for Enhanced Low-Grade Heat Harnessing // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 5. P. 1–10.
146. Zhang H. et al. Efficient Low-Grade Heat Conversion and Storage with an Activity-Regulated Redox Flow Cell via a Thermally Regenerative

- Electrochemical Cycle // *Adv. Mater.* 2022. Vol. 34, № 34. P. 1–10.
147. Reynard D. et al. Efficiency improvement of an all-vanadium redox flow battery by harvesting low-grade heat // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 390. P. 30–37.
 148. Eapen D.E., Choudhury S.R., Rengaswamy R. Low grade heat recovery for power generation through electrochemical route: Vanadium Redox Flow Battery, a case study // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 474. P. 262–268.
 149. Wang Q., Chen W. Thermal behaviors and energy conversion efficiency for all-vanadium flow battery based on thermodynamics entropy analysis // *J. Electroanal. Chem.* 2022. Vol. 918. P. 116455.
 150. Li X. et al. A Complexing Agent to Enable a Wide-Temperature Range Bromine-Based Flow Battery for Stationary Energy Storage // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, № 22.
 151. Tian H. et al. Enhanced efficiency of photovoltaic/thermal module by integrating a charging-free thermally regenerative electrochemical cycle // *Energy Convers. Manag.* 2023. Vol. 291, № June. P. 117251.
 152. Zhang H., Wang Q. Thermally regenerative electrochemical cycle for low-grade heat harnessing // *Chem. Phys. Rev.* 2021. Vol. 2, № 2. P. 021304.
 153. Brogioli D., La Mantia F. Innovative technologies for energy production from low temperature heat sources: Critical literature review and thermodynamic analysis // *Energy Environ. Sci.* 2021. Vol. 14, № 3. P. 1057–1082.
 154. Brogioli D., La Mantia F. Electrochemical Methods for Exploiting Low-Temperature Heat Sources: Challenges in Material Research // *Adv. Energy Mater.* 2022. Vol. 12, № 22. P. 2103842.
 155. Yang L. et al. A solid state thermogalvanic cell harvesting low-grade thermal energy // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. Vol. 42, № 41. P. 25877–25881.

156. Qu T. et al. Effect of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes on the performance of H⁺-ion concentration cell // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, № 5. P. 4354–4364.
157. Willke M., Rahm N.-E., Kabelac S. Experimental Investigation of Coupled Transport Mechanisms in a PEM Based Thermoelectric Energy Converter // *Energies*. 2023. Vol. 16, № 14. P. 5434.
158. Huang B. et al. Cation- and pH-Dependent Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction Kinetics // *JACS Au*. 2021. Vol. 1, № 10. P. 1674–1687.
159. Lee S.W. et al. An electrochemical system for efficiently harvesting low-grade heat energy // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 1–6.
160. Yang Y. et al. Charging-free electrochemical system for harvesting low-grade thermal energy // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2014. Vol. 111, № 48. P. 17011–17016.
161. Qian X. et al. Thermally regenerative electrochemically cycled flow batteries with pH neutral electrolytes for harvesting low-grade heat // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23, № 39. P. 22501–22514.
162. Chen R. et al. Towards efficient continuous thermally regenerative electrochemical cycle: Model-based performance map and analysis // *Energy Convers. Manag.* 2022. Vol. 274. P. 116438.
163. Poletayev A.D. et al. Continuous electrochemical heat engines // *Energy Environ. Sci.* 2018. Vol. 11, № 10. P. 2964–2971.
164. Hang Zhang, Zhiyu Wang, Huagen Li, Manohar Salla, Yuxi Song, Songpeng Huang S. et al. Continuous electricity generation from solar heat and darkness // *Joule*. 2023. P. 1–14.
165. Cheng C. et al. pH-sensitive thermally regenerative cell (pH-TRC) with circulating hydrogen for long discharging time and high-power output // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 449. P. 137772.