

**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 – Химические науки

1.4.6 – Электрохимия

Научный доклад

об основных результатах научно-квалификационной практики (диссертации)

Научный руководитель _____ /к.х.н., с.н.с

Конев Дмитрий Владимирович

Рецензент _____ /д.ф.-м.н., с.н.с.

Укше Александр Евгеньевич

Рецензент _____ /м.н.с., к.х.н.

Талагаева Наталия Владимировна

Черноголовка, 2023

Актуальность работы

Для минимизации последствий глобального изменения климата необходима фундаментальная реорганизация промышленности и энергетического сектора[1–3]. Во-первых, необходимо сделать современные технологии более энергоэффективными и экологичными. Для этого могут быть использованы новые подходы по рекуперации энергии низкого потенциала, энергии сточных вод и др. Во-вторых, необходимо проводить увеличение роли возобновляемой энергетики за счет создания распределенных энергосетей со стационарными накопителями энергии[4]. Интересно то, что существует концепция электрохимических устройств, способная внести заметный вклад в решение указанных проблем – это так называемые нейтрализационные (или кислотно-основные) проточные батареи (НПБ).

НПБ – представитель группы проточных химических источников тока, функционирующих в условиях намеренно создаваемого и поддерживаемого в процессе работы различия кислотности среды в положительном и отрицательном полуэлементах, т.е. при наличии градиента рН при переходе через разделяющий полуэлементы сепаратор (мембрану). В отличие от других устройств данной группы, в которых такой градиент рН используется для повышения ЭДС, создаваемой основной токогенерирующей реакцией[5–8], или для оптимизации редокс-превращений ее реагентов в обоих электролитах[9], в НПБ энергия реакции нейтрализации является единственным (основным) источником ЭДС. Это позволяет определить НПБ как химический источник тока, осуществляющий конверсию энергии нейтрализации в электричество (и наоборот, в случае вторичных НПБ).

Принцип работы НПБ заключается в следующем. Растворы кислоты, щелочи и соли подают в мембранно-электродный блок (МЭБ), в котором происходит генерация электроэнергии: растворы кислоты и щелочи нейтрализуются за счет транспорта ионов через мембраны с одновременным увеличением концентрации раствора соли, а электрохимическая цепь при этом замыкается за счет окисления

редокс-компонента на одном электроде с его последующим восстановлением на другом. В результате, токогенерирующей реакцией является реакция взаимодействия H^+ с OH^- с образованием воды. За счет смены направления описанной выше последовательности можно провести конверсию электроэнергии в химическую энергию: с этой целью раствор соли и чистую воду подают в соответствующие полупространства МЭБ, в котором при подключении внешней ЭДС протекает процесс «расщепления соли» (т.е. генерация растворов кислоты и щелочи).

В зависимости от архитектуры единичной ячейки МЭБ напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) НПБ определяется либо градиентом рН электролитов по обе стороны биполярной мембраны (БМ), либо разницей потенциалов водородных электродов, контактирующих с кислотой и щелочью. Как будет показано далее, величина НРЦ единичной ячейки варьируется в пределах от 0.7 до 0.9 В. Как и в случае других проточных ХИТ, для повышения напряжения разрядного блока осуществляется последовательное соединение единичных ячеек, а для увеличения плотности генерируемого (потребляемого) тока батареи – увеличение активной площади мембран.

В качестве электролитов НПБ могут быть использованы любые сочетания кислота-соль-щелочь, но на данный момент исследования ограничены сочетаниями $HCl-NaCl-NaOH$, $HCl-KCl-KOH$, $H_2SO_4-Na_2SO_4-NaOH$ и $HClO_4-NaClO_4-NaOH$ в силу низкой стоимости и высокой растворимости входящих в их 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 удельная энергоёмкость НПБ достигает 120–130 Вт*ч/л. Эта особенность делает НПБ конкурентоспособными в сравнении с коммерциализированными на данный момент ПРБ, энергоёмкость единицы объема электролитов у которых обычно не превышает 20 – 30 Вт*ч/л[10,11].

На данный момент НПБ демонстрируют скромную производительность (пиковая мощность, отношение средних зарядов, напряжений и энергии за цикл (η_c , η_v и η_E , соответственно)) в сравнении с метриками традиционных ПРБ. Это

побуждает исследователей НПБ на более детальные исследования совокупности электродных и транспортных процессов, протекающих МЭБ чтобы целенаправленно создавать новые функциональные и конструкционные материалы, а также искать способы организации ячейки для повышения мощности и η_E преобразования энергии нейтрализации в электрическую и обратно.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель работы состояла в исследовании равновесия и кинетики ионного переноса через полимер-электролитные мембраны в контакте с жидкими электролитами при концентрационных градиентах, превышающих порог селективности.

Основные задачи работы состояли в следующем:

- 1) Анализ литературы по тематике электрохимических устройств с градиентом рН.
- 2) Исследование равновесий и мембранных потенциалов в цепи р-р кислоты/анионообменная мембрана/р-р соли/катионообменная мембрана/р-р щелочи. Расчет мембранных потенциалов и установление связи между величиной мембранных потенциалов и свойствами электролитов и мембран
- 3) Исследование ионного транспорта в цепи р-р кислоты/анионообменная мембрана/р-р соли/катионообменная мембрана/р-р щелочи в отсутствие и с наложением внешнего электрического поля. Установление влияния различных факторов на скорость переноса противоионов и коионов через мембраны в условиях сильных концентрационных градиентов.
- 4) Исследование кинетики реакций выделения и окисления водорода на газодиффузионных электродах (ГДЭ), контактирующих с растворами кислоты и щелочи. Измерение поляризационного сопротивления таких электродов, а также установление факторов, определяющих его величину.
- 5) Разработка и исследование проточной батареи с токогенерирующей реакцией нейтрализации кислоты и щелочи. Теоретическая оценка и

экспериментальное определение напряжения разомкнутой цепи, мощности и η_E обратимого преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию. Исследование факторов, влияющих на плотность разряда и снижающих η_E единичной ячейки с МЭБ НПБ предложенного типа.

Научная новизна

- 1) Предложена новая концепция мембранно-электродного блока нейтрализационной проточной батареи с двумя водородными электродами:
(-) H_2 , Pt-C, MeOH || MeA || HA, Pt-C, H_2 (+),
использующая в качестве электролитов растворы кислоты HA, щелочи MeOH и соли MeA, для прямого и обратного преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию.
- 2) На основе результатов серии модельных экспериментов с полужайками оригинальной конструкции дано теоретическое описание функционирования предложенного МЭБ НПБ для расчета поляризационных кривых, мощности и η_C , η_V и η_E .
- 3) Впервые экспериментально апробирован способ отдельной подачи компонентов токогенерирующей реакции НПБ (газообразного водорода и раствора щелочи или кислоты) в реакционную зону полуэлементов МЭБ, что позволило получить рекордные для нейтрализационных проточных батарей величины энергоемкости (8 – 47 Вт*ч/л), мощности разряда (40 – 87 мВт/см²) и η_E заряд-разрядного цикла (74 % для 1 М при 19 мА/см² и 73 % для 3 М при 40 мА/см²).

Теоретическая и практическая значимость

В связи с тем, что производительность известных устройств для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию слишком мала из-за ряда ограничений, связанных с недостатками устройства э/х цепи, в настоящей работе предложен новый тип ячейки НПБ. Для предложенной

двухмембранной ячейки с водородными электродами была построена система уравнений для описания равновесий в системе, а также упрощенная модель для оценки основных характеристик преобразования энергия нейтрализации-электроэнергия (НРЦ, мощность и η_E) для оценки наличия потерь производительности. При построении модели опирались на экспериментальные значения ЭДС полуэлементов, измеренных на электролитах разного состава в ячейках оригинальной конструкции, а также на результаты измерения поляризационных сопротивлений и сопротивлений мембран. Для подтверждения возможности использования предлагаемого энергетического цикла получения или запасания энергии были проведены испытания двух прототипов НПБ. С использованием ячейки НПБ была доказана возможность проведения преобразования нейтрализация-электричество, а также показана принципиальная возможность перезаряда батареи. Для повышения производительности была изготовлена и испытана оптимизированная ячейка НПБ с газодиффузионными водородными электродами, эффективными для реакций выделения и окисления водорода. Подобран состав МЭБ и конфигурация электродных пространств, в которой скорость прямой и обратной конверсии энергии нейтрализации в электроэнергию лимитируется омическими потерями, что позволило достичь рекордной для НПБ производительности. Наиболее важным практически-значимым итогом работы является демонстрация единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью, впервые достигшей уровня традиционных проточных редокс-батарей.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, соответствием данных, полученных различными электрохимическими методами исследования, и согласованностью результатов с литературными данными. Кроме того, достоверность и научная значимость полученных результатов подтверждается положительным результатом независимой экспертизы и публикацией полученных данных в ведущих мировых журналах (Q1).

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 на заседаниях секции № 6 ученого совета ФИЦ ПХФ РАН.

Публикации

Подготовлено 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых ВАК и Scopus (3 из которых первого квартиля Q1), а также 5 тезисов докладов на конференциях.

Личный вклад автора

Цель и задачи работы были сформулированы совместно с научным руководителем к.х.н. с.н.с. Коневым Д.В. Анализ литературных данных, разработка методик и проведение экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, а также подготовка рукописей научных работ были выполнены автором работы лично. Выводы работы были сформулированы совместно с научным руководителем.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень ее новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В **первой главе** проведен анализ литературы, в котором рассмотрен принцип работы, достоинства и недостатки и основные характеристики НПБ.

Отличительной особенностью НПБ по сравнению с классическими проточными батареями является использование в качестве электролитов растворов кислоты и щелочи с высокой растворимостью (вплоть до 10 М), что соответствует теоретической энергоемкости до 120 - 130 Вт*ч/л, в то время как их теоретически их мощность может достигать ста мВт/см² и более. По разным причинам производительность реальных НПБ все еще далека от теоретически оцененных величин, что побуждает исследователей искать новые подходы по организации э/х цепи для конверсии энергии нейтрализации в электричество.

В данной главе приведена историческая справка по истории развития данных источников тока начиная с первых теоретических работ 1970-х годов [12] до настоящего времени [13]. Первым и наиболее изученным типом НПБ является НПБ с биполярной мембраной (НПБ БМ). В таких устройствах ЭДС возникает за счет подачи потоков кислоты и щелочи по обе стороны биполярной мембраны. Второй способ организации э/х цепи - НПБ с катионообменной мембраной и водородными электродами (НПБ КОМ). В этой цепи ЭДС возникает за счет использования двух водородных электродов, погруженных в растворы кислоты и щелочи.

Анализ НРЦ, пиковой мощности и η_E известных НПБ позволяет сделать следующие выводы. В целом, практически достижимое НРЦ устройств на основе НПБ БМ выше такового для батарей с водородными электродами, но для батарей последовательно соединенных единичных ячеек (стеков) величина НРЦ в расчете на одну ячейку снижается из-за возрастающего саморазряда. Пиковая мощность НПБ БМ не превышает 5 мВт/см² из-за относительно высокого сопротивления ячеек и ограничений по плотности тока разряда, связанного с ограниченной скоростью диффузии воды из мембраны в пространства электролитов.

Благодаря низкому сопротивлению и отсутствию ограничений по току разряда со стороны физической целостности мембраны, НПБ КОМ демонстрируют мощность до 20 мВт/см². Из-за ограниченного диапазона плотности тока η_E НПБ БМ за редкими исключениями не превышает 50 %, тогда как для НПБ с водородными электродами η_E достигает 60 %. Стоит отметить, что использование полного диапазона емкости существенно снижает η_E и ограничивает время

стабильной работы НПБ (из-за возрастающей роли кроссовера), что подтверждается лучшей производительностью батарей, работающих в ограниченном диапазоне емкости.

Для того, чтобы устранить недостатки известных НПБ и повысить мощность и η_E , в данной работе был предложен новый тип э/х цепи для преобразования химической энергии нейтрализации в электричество: двухмембранная НПБ с водородными электродами (см. рисунок 1). Данная электрохимическая цепь состоит из двух пространств положительного и отрицательного полуэлементов, заполненных растворами кислоты и щелочи и разделенных анионо- и катионообменными мембранами, а также межмембранным сепаратором с раствором соли. Каталитические слои Pt-C отрицательного (щелочного) и положительного (кислого) электродов находятся в контакте и с соответствующим электролитом, и с газообразным водородом, вход и выход которого из каждого полупространства за пределами ячейки соединены друг с другом. Такая ячейка генерирует ЭДС, определяемый различием pH в электролитах, находящихся в равновесии с каждым из водородных электродов. При подключении нагрузки к такой электрохимической цепи начинается нейтрализация кислоты и щелочи за счет протекания реакций окисления водорода (потребление OH^-) и выделения водорода (потребление H^+) на отрицательном и положительном электродах, соответственно. Перенос катиона щелочи и аниона кислоты через соответствующие мембраны в промежуточное солевое пространство обеспечивает ионный ток в цепи и сохранение баланса зарядов в электролитах, а поток водорода с положительного электрода на отрицательный поддерживает материальный баланс редокс-компонента (газообразного водорода) в электродных процессах. Замена нагрузки на источник внешней ЭДС меняет направление вышеописанных процессов на противоположное, осуществляя электродиализ раствора соли на кислоту и щелочь.

Предполагается, что с использованием двухмембранной цепи можно устранить ограничения по плотности тока разряда, связанные с нарушением физической целостности биполярной мембраны под действием воды, образующейся в зоне контакта кислотного и основного иономеров, а также

повысить удельную энергоёмкость электролитов за счет пространственного разделения реакции нейтрализации и увеличения концентрации раствора соли.

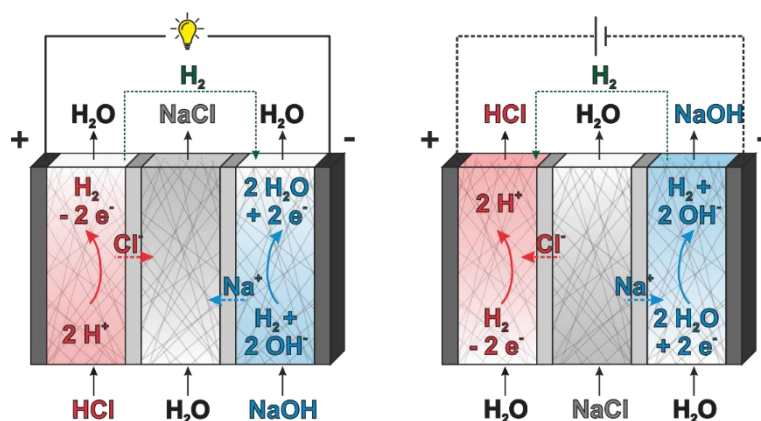


Рисунок 1. Схема генерации электроэнергии из кислоты и щелочи (слева), и процесса расщепления раствора соли с образованием кислоты и щелочи (справа) в предложенной двух-мембранной НПБ с водородными электродами.

Во **второй главе** приведены методы экспериментальных исследований и теоретического описания исследуемой системы.

В данной главе приведена система уравнений для оценки НРЦ ячейки на основании потенциалов обоих электродов и мембранных потенциалов, а также расчета соответствующих значений удельной энергоёмкости электролитов. Кроме того, приведена 0-мерная модель расчета вольтамперных и ваттамперных характеристик, а также поляризационных кривых батареи и соответствующих значений η_E . Суть предложенной модели состоит в том, что текущее напряжение ячейки рассчитывают на основании текущего НРЦ и мгновенного значения тока, принимая во внимание только омические потери в электродных пространствах и на мембранах.

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 анионо- (R_{AEM}) и катионообменной (R_{CEM}) мембран и двух электродов ($R_{electrodes}$):

$$R_{cell} = R_{pos.comp.} + R_{neg.comp.} + R_{sep.comp.} + R_{AEM} + R_{CEM} + 2 * R_{electrodes} \quad (1)$$

Для апробации описанной выше модели проводили измерение проводимости мембран в соответствующих растворах NaCl , а также поляризационные испытания

ГДЭ в полуячейке. Затем для проведения электрохимических испытаний НПБ собирали ячейки мембранно-электродных блоков двух типов: 1) ячейка, макропористые электроды которой питают электролитами с растворенным водородом; 2) ячейка с ГДЭ с отдельной подачей водорода и электролитов на каталитический слой. Обе ячейки имели схожую структуру элементов и отличались лишь способом организации подачи сред на водородные электроды, а также толщиной электродных и межмембранных пространств. В качестве катионо- и анионообменной мембран использовали Nafion 212 и Fumasep FAP-450, а в качестве электродов использовали углеродную бумагу с микропористым слоем Freudenberg H24C3, H24C5 или H24C8 с каталитическим слоем Pt/C (1 мг(Pt)/см²).

Электрохимические испытания ячеек состояли в измерении стационарного значения НРЦ ячейки, регистрации вольтамперной характеристики (ВАХ, разрядной части или обеих разрядной и зарядной частей), проведения единичных гальваностатических испытаний в выбранных условиях, а также проведение циклических заряд-разрядных испытаний для данной концентрации электролитов. В качестве электролитов использовали растворы HCl, NaCl и NaOH с концентрацией от 0.25 до 5 М. Для первого прототипа ячейки регистрацию ВАХ также проводили с введением двух электродов сравнения в оба электродные пространства для регистрации напряжений на обоих электродах.

В третьей главе приведен теоретический расчет НРЦ заявляемой батареи на основании потенциалов двух водородных электродов, погруженных в растворы кислоты и щелочи, с учетом потенциалов катионообменной и анионообменной мембран, геометрии экспериментальных ячеек, природы и концентраций электролитов, выбранных для проведения измерений. Получено, что НРЦ батареи (см. рисунок 2, сверху) составит от 826 мВ (для 1 М электролитов) до 908 мВ (для 5 М). В свою очередь теоретическая энергоемкость заявляемой НПБ (см. рисунок 2, снизу), использующей электролиты от 1 до 5 М, достигает 8.3 – 45.6 Вт*ч/Л. Видно, что энергоемкость НПБ, использующей электролиты с концентрацией более 3 М, становится выше энергоемкости ванадиевых проточных редокс-батарей, а

теоретически можно использовать кислоту и щелочь гораздо большей концентрации (вплоть до достижения растворимостей, т.е. ~ 10 М).

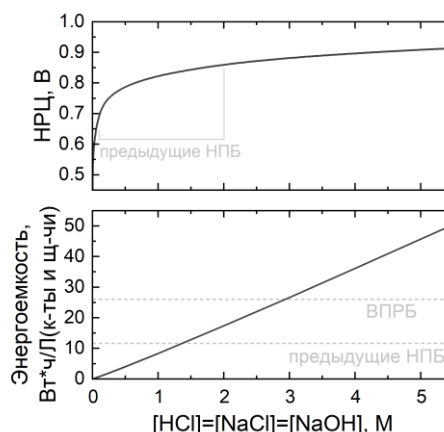


Рисунок 2. Рассчитанное НРЦ и энергоёмкость НПБ, использующих электролиты различной концентрации; на рисунке указаны характеристики представленных ранее НПБ и ванадиевой проточной редокс-батареи (ВПРБ).

Также, в данной главе приведено описание 0-мерной модели для расчета ВАХ и поляризационных кривых батареи с соответствующими значениями η_E . Суть модели заключается в том, что текущее напряжение ячейки (U) при ее поляризации определяют по потенциалам обоих электродов и сопротивлению ячейки ($E_{pos.el.}$ и $E_{neg.el.}$ являющихся функциями от концентрации трех электролитов) с учетом омического перенапряжения ($i * R_{cell}$).

$$U = E_{pos.el.} - E_{neg.el.} + i * R_{cell} \quad (2)$$

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:

$$E_{pos.el.} = -0.0591 * -\log(C_{HCl}) \quad (3)$$

$$C_{HCl} = \frac{C_{HCl}^0 * V_{HCl}^0 + \frac{\int_0^t idt}{F}}{V_{HCl}} \quad (4)$$

$$E_{neg.el.} = -0.0591 * -\log(10^{-14}/C_{NaOH}) \quad (5)$$

$$C_{NaOH} = \frac{C_{NaOH}^0 * V_{NaOH}^0 + \frac{\int_0^t idt}{F}}{V_{NaOH}} \quad (6)$$

В расчетах использовали величины исходной концентрации и объемов, приведенные в соответствующих разделах испытания ячейки с макропористыми электродами и ячейки с ГДЭ. Величины текущего объема электролитов принимали равными соответствующим исходным концентрациям.

Сопротивление ячейки определяли по уравнению 1, описанному выше. 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» [14]):

$$R_{pos.comp.} = \frac{l_{pos.comp.}}{\sigma_{HCl} * A * X} \quad (7)$$

$$R_{neg.comp.} = \frac{l_{neg.comp.}}{\sigma_{NaOH} * A * X} \quad (8)$$

$$R_{sep.comp.} = \frac{l_{sep.comp.}}{\sigma_{NaCl} * A * X} \quad (9)$$

Величины толщины пространств ячейки - $l_{pos.comp.}$, $l_{neg.comp.}$ и $l_{sep.comp.}$ – составляли 1, 1 и 1 мм (для ячейки с макропористыми электродами), и 0.28, 0.28 и 0.36 мм (для ячейки с ГДЭ), соответственно.

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

$$C_{NaCl} = \frac{C_{NaCl}^0 * V_{NaCl}^0 - \frac{\int_0^t idt}{F}}{V_{NaCl}} \quad (10)$$

Текущее сопротивление анионо- (R_{AEM}) и катионообменной (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}),

аппроксимированных уравнением вида ($y = a - bc^x$), а также площади мембран/электродов:

$$R_{AEM} = \frac{l_{AEM}}{\sigma_{AEM} * A} \quad (11)$$

$$R_{CEM} = \frac{l_{CEM}}{\sigma_{CEM} * A} \quad (12)$$

Использование такой упрощенной модели возможно благодаря тому, что в заявляемой ячейке используют катализатор реакций выделения и окисления водорода на основе платины и тем самым минимизируют возможные активационные потери на ВАХ, а масс-транспортные потери устраняют, применяя высокую скорость циркуляции электролитов.

Построенная модель была использована для оценки мощности НПБ с предложенной концепцией МЭБ, которая для 1 – 5 М электролитов составила от 35 до 95 мВт/см² при плотности тока разряда до 100 – 300 мА/см². Необходимо отметить, что приведенные величины превосходят известные НПБ (более чем в 4 раза). В свою очередь, на основании рассчитанных гальваностатических поляризационных кривых батареи было получено, что η_E предложенной НПБ может достигать 75 % для плотности тока более 20 мА/см². Это, в сочетании с оценкой мощности, позволяет предположить, что в перспективе производительность двухмембранной НПБ может стать сопоставимой с производительностью и удельной энергоемкостью классических проточных батарей, что наряду с ничтожной по сравнению с ними стоимостью электролитов открывает перспективы практического применения НПБ в качестве стационарных высокоемких накопителей.

В четвертой главе представлены исследования первого прототипа э/х цепи с двумя мембранами и водородными электродами в режиме генератора тока и в заряд-разрядном цикле.

В процессе конверсии энергии нейтрализации в электричество на положительный электрод, где протекает реакция выделения водорода, подают раствор кислоты, в то время как отрицательный электрод, на котором протекает реакция окисления водорода, необходимо снабжать одновременно раствором

щелочи и водородом. При этом структура и способ организации подачи электроактивных сред во многом определяет общую производительность. В настоящей работе были исследованы два подхода организации э/х цепи с водородными электродами.

Первый и наиболее простой подход – это использование двухмембранной ячейки с макропористыми электродами с катализатором, которые снабжают электролитами с растворенным водородом. Было показано, что, используя такую ячейку можно получить НРЦ от 734 до 798 мВ (для 0.25 – 1 М электролитов), что неплохо сходится с результатом теоретической оценки. Было показано, что предложенная э/х цепь может быть успешно применена для преобразования нейтрализация-электричество: регистрируя ВАХ разряда (рисунок 3, слева) получили пиковую мощность от 3.5 до 6.1 мВт/см². Однако, на всех поляризационных кривых был зарегистрирован участок предельного тока, ограничивающего мощность разряда. Используя модифицированную ячейку с двумя электродами сравнения, удалось установить (рисунок 3, слева), что ход ВАХ ячейки определяется падением напряжения отрицательного водородного электрода, на котором протекает реакция окисления водорода. Предполагается, что высокая поляризация (рисунок 3, справа) отрицательного электрода связана с малой растворимостью водорода (менее 1 мМ, см. оценку стехиометрического тока на ВАХ). Полученные токи по порядку величины соответствуют окислению растворенного в щелочи водорода (см. уравнение 13), с некоторым вкладом параллельного окисления газообразного водорода в месте трехфазного контакта (газ-электролит-катализатор).

$$j_{neutr.st.} = \frac{\nu * C_{H_2}^{max} * F}{A} \quad (13)$$

где $j_{neutr.st.}$ - стехиометрический ток нейтрализации [мА/см²], $C_{H_2}^{max}$ - растворимость водорода [М] в водных растворах (порядка 1 мМ [15]), ν - скорость циркуляции электролитов [мл/мин], A - площадь электродов/мембран [см²] и F - постоянная Фарадея [96485 Кл/моль].

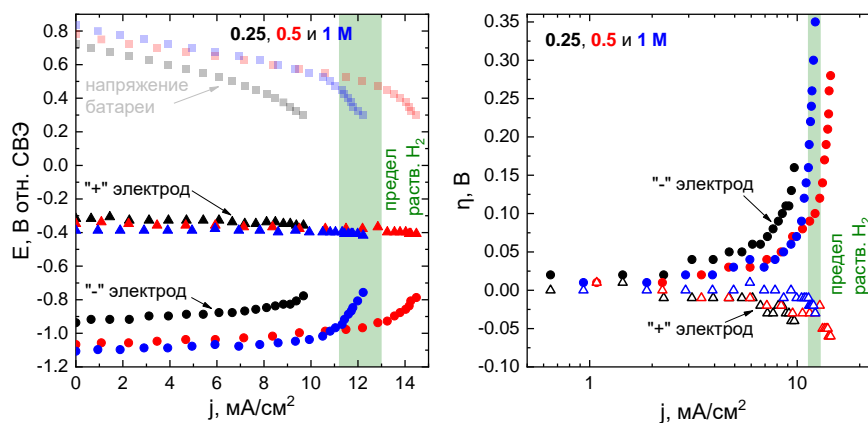


Рисунок 3. Поляризационные кривые процесса нейтрализации электролитов различной концентрации в цепи НПБ с указанием напряжений обоих электродов (слева) и зависимость перенапряжений обоих электродов от плотности тока нейтрализации (справа). Зеленая полоса – значения стехиометрических токов электроокисления растворенного в щелочном электролите водорода (см. уравнение 13).

Для оценки перспектив использования предложенной НПБ в качестве вторичного источника тока, были проведены гальваностатические зарядные и разрядные испытания (рисунок 4, слева) при плотности тока от 2 до 8 mA/cm^2 , результаты которых затем были сопоставлены с расчетными данными. В случае разряда батареи при 2 mA/cm^2 степень использования емкости электролитов была почти вдвое меньше рассчитанной величины, что вероятнее всего связано преобладающим эффектом кроссовера ионов и воды через мембраны. Это, в свою очередь, привело к снижению η_E на 60 % (рисунок 4, справа). Увеличение тока до 4 и 6 mA/cm^2 позволило снизить потери до 25 - 28 % и достичь η_E в 54 и 45 %, соответственно. Интересно то, что дальнейшее увеличение тока до 8 mA/cm^2 оказалось невозможным из-за описанной выше проблемы ограниченной растворимости водорода. В свою очередь процесс заряда батареи протекает более предсказуемо, но на начальном участке кривых заметно сильное расхождение с рассчитанными кривыми. Предполагается, что это может быть вызвано не только ограниченной растворимостью водорода в кислоте, но и малой скоростью циркуляции электролитов в электродных и межмембранном пространствах.

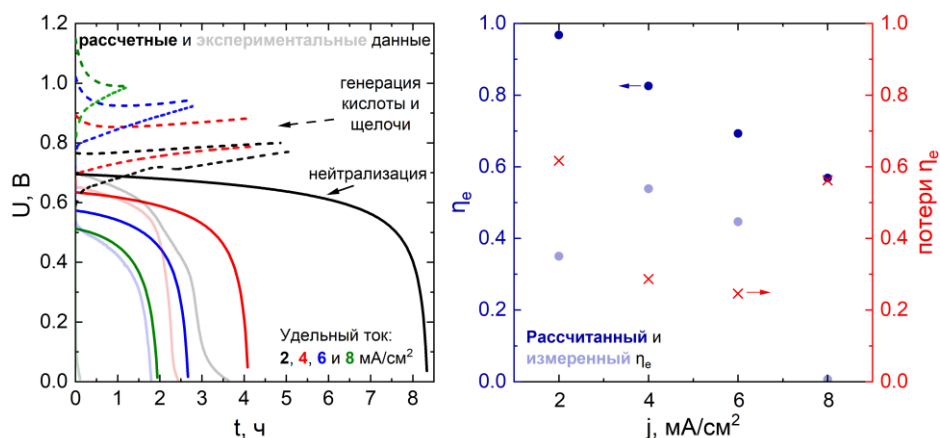


Рисунок 4. Рассчитанные и измеренные гальваностатические вольтамперограммы процессов нейтрализации (начиная с 0 % глубины разряда) и генерации кислоты и щелочи (начиная с 10 % глубины разряда, слева) и зависимости рассчитанного и измеренного η_e процесса нейтрализации с указанием величины их расхождения от величины плотности тока (справа).

В пятой главе приводится исследование усовершенствованной э/х цепи для преобразования энергии нейтрализации в электричество.

Как было показано выше, НПБ в перспективе способны демонстрировать мощность до 95 мВт/см^2 при плотности тока до 300 мА/см^2 , однако разрядную мощность первого предложенного прототипа ограничивает проблема обеспечения обоих электродов жидким электролитом и газообразным водородом – то есть проблема стабильности трехфазной границы электролит-газ-электрод. Оптимизация водородных электродов осложнена еще и тем, что для получения перезаряжаемой НПБ оба водородных электрода должны обеспечивать высокую производительность и реакции окисления, и реакции восстановления водорода.

В качестве возможного решения данной проблемы в настоящей работе была предложена НПБ с двумя газодиффузионными водородными электродами с отдельной подачей водорода и электролитов на каталитический слой. В процессе разряда раствор щелочи подают на каталитический слой ГДЭ, нанесенный на микропористый слой электрода, в то время как газообразный водород подают на макропористый слой, откуда он диффундирует через микропористый слой на катализатор. Исследование поляризации ГДЭ с отдельной подачей сред показало, что с такой организацией электрода возможно проводить реакцию окисления

водорода при токе порядка 100 - 350 мА/см² при незначительном перенапряжении (50 мВ).

Сопоставляя ВАХ ячейки с макропористыми электродами и ячейки с ГДЭ, можно сделать вывод о полном устранении ограничений по удельному току разряда: для 0.25 М электролитов мощность была увеличена с 3.4 до 13 мВт/см². Это в свою очередь позволило перейти к использованию более концентрированных электролитов: 1, 3 и 5 М. НРЦ батареи с 1, 3 и 5 М электролитами составило 796, 850 и 906 мВ, соответственно, при незначительном отклонении от рассчитанных величин; теоретическая энергоемкость при этом составила 8, 27 и 48 Вт*ч/Л, соответственно.

На полученных зарядных ВАХ усовершенствованной батареи отчетливо видно повышение производительности генерации кислоты и щелочи из раствора соли (рисунок 5, слева). На полученных ВАХ нет видимых следов активационных потерь (при токе менее 1 мА/см²), также, как и масс-транспортных потерь даже при высокой плотности тока (более 75 мА/см²). Угол наклона при перенапряжении более 200 мВ для 1, 3 и 5 М электролитов составил 742, 736 и 659 мВ/дек. Как и в предыдущем случае, на разрядных кривых нет ни активационных (рисунок 5, справа), ни масс-транспортных потерь: это позволило достичь рекордных для НПБ величин удельной мощности в 40 – 87 мВт/см².

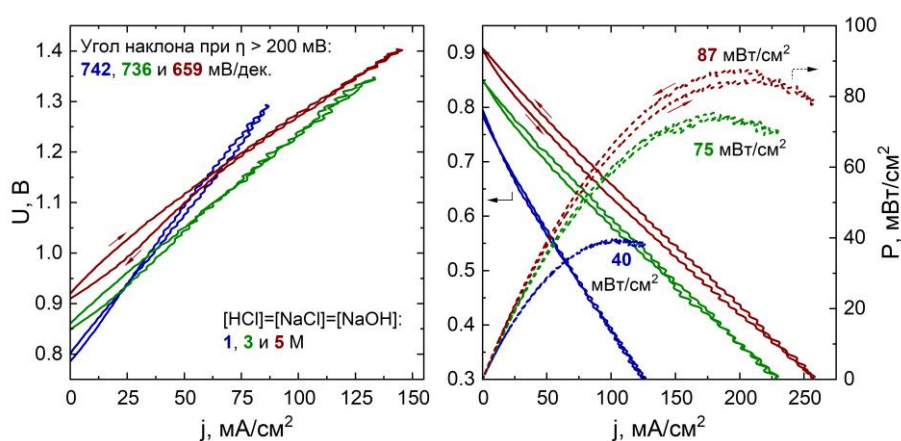


Рисунок 5. Поляризационные кривые процессов нейтрализации (справа) и генерации кислоты и щелочи (слева) в э/х цепи НПБ с отдельной подачей электроактивных сред на ГДЭ.

Далее были проведены испытания по единичному заряду-разряду НПБ в гальваностатическом режиме. Было показано (см. рисунок 6), для НПБ с 1 или 3 М электролитами при плотности тока более 42 и 85 mA/cm^2 η_E составит более 50 %. Важно, что измеренные и рассчитанные поляризационные кривые демонстрируют неплохую сходимость: ошибка расчета η_E для 1 и 3 М электролитов в среднем составляет 7 и 2 %, что можно отнести как к потерям η_C (из-за кроссовера), так и к потерям η_V (из-за неравномерного распределения электролитов в пространствах ячейки).

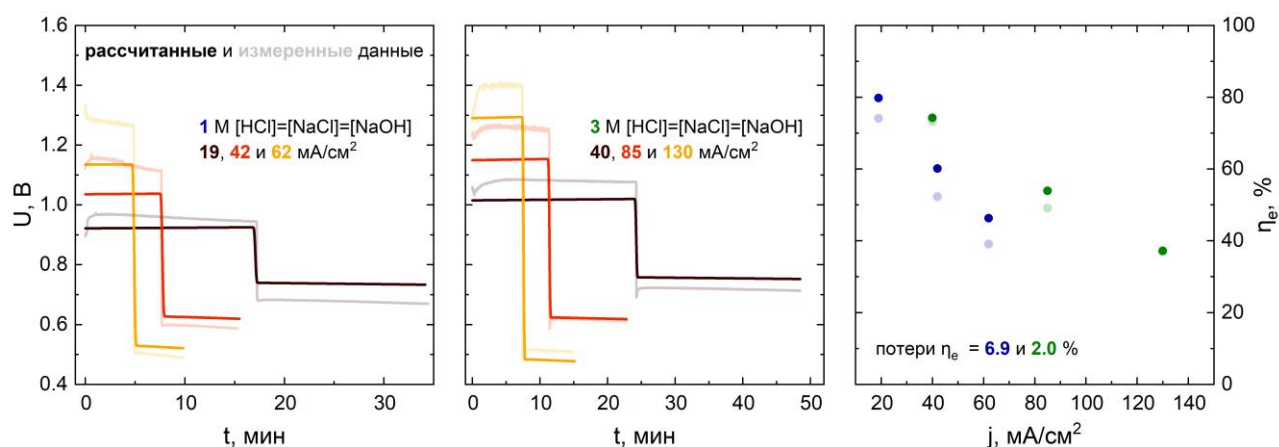


Рисунок 6. Рассчитанные и измеренные гальваностатические кривые обратимого преобразования энергии нейтрализации в электричество с использованием НПБ, использующей 1 (слева) и 3 М (по центру) электролиты, а также зависимость рассчитанного и измеренного η_E обратимого преобразования энергии от плотности тока (справа).

Возможность использования НПБ в качестве перезаряжаемого источника тока была подтверждена более длительными гальваностатическими заряд-разрядными испытаниями (рисунок 7). Однако, видно, что по мере проведения эксперимента наблюдается все большее расхождение экспериментальных и предсказанных поляризационных кривых. Вероятнее всего, это в большей степени связано с существенно отличным от единицы η_C (по оценкам, порядка 90 %), вследствие чего наблюдается постепенное уменьшение концентрации кислоты и щелочи от цикла к циклу. В рамки данного предположения укладывается экспериментальный факт, что батарея с 3 М электролитами демонстрирует более стабильную производительность.

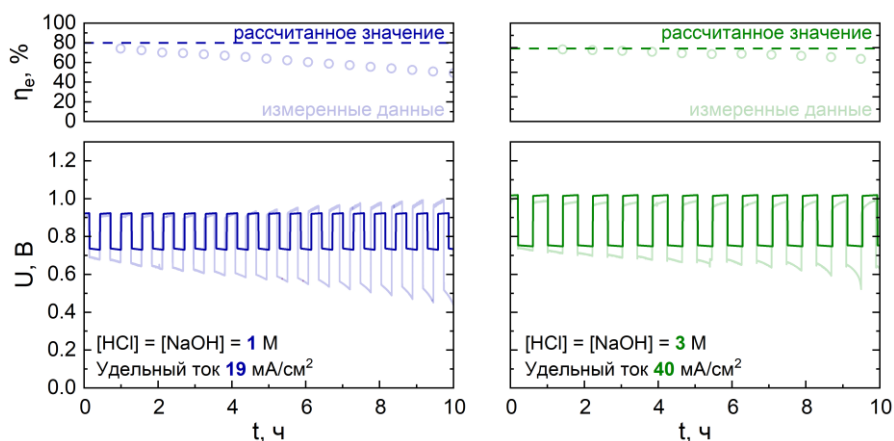


Рисунок 7. Рассчитанные и измеренные гальваностатические поляризационные кривые обратимой конверсии нейтрализация-электричество в НПБ, использующей 1 (слева) и 3 М (справа) электролиты с указанием соответствующих величин η_E .

Выводы

1) НПБ представляются перспективной заменой для классических проточных редокс батарей в виду малой себестоимости электролитов в расчете на кВтч запасаемой/воспроизводимой энергии, однако мощность и η_E известных устройств слишком низки для их реального использования.

2) Для повышения производительности конверсии энергия нейтрализации-электроэнергия была предложена НПБ с двумя мембранами и двумя водородными электродами. Предполагается, что проведение нейтрализации в ячейке без биполярной мембраны позволит устранить ограничение по плотности тока разряда, имеющее место в случае использования биполярной мембраны, в то время как пространственное разделение процессов нейтрализации и увеличения концентрации соли позволит использовать более концентрированные электролиты.

3) Дано теоретическое описание равновесий в цепи предложенной НПБ, а также предложена модель для оценки ее производительности в режиме омического контроля снимаемой мощности разряда. Теоретически оцененная мощность при использовании мембран Nafion 212 и Fumasep FAP-450 и растворов HCl, NaCl и NaOH с концентрацией 5 М достигает 95 мВт/см^2 , в то время как η_E более 50 % может быть получен при плотности тока более 40 мА/см^2 .

4) Спроектирована, изготовлена и апробирована ячейка, электроды которой питают электролитами с растворенным водородом. Была показана

принципиальна мощность использования устройства (пиковая мощность до 6.1 мВт/см², η_E процесса разряда до 54 % при 4 мА/см²), но из-за ограничений отрицательного электрода ее производительность далека от результатов теоретической оценки по построенной модели, по причине концентрационной поляризации отрицательного электрода.

5) Для устранения концентрационной поляризации электродов по плотности тока разряда была предложена НПБ с ГДЭ с отдельной подачей электролитов и водорода. За счет этого был полностью устранен эффект предельного тока, что позволило перейти к использованию электролитов с концентрацией до 1 – 5 М.

6) С использованием оптимизированных электродов была улучшена производительность как генерации кислоты и щелочи (742, 736 и 659 мВ/дек при перенапряжении в 200 мВ), так и нейтрализации. В результате, были получены рекордные для НПБ мощность (от 40 до 87 мВт/см²) и теоретическая энергоемкость (8 – 47 Вт*ч/л).

7) Повышение удельной мощности заряда и разряда НПБ позволило приступить к исследованию обратимого преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию. Оптимизированная НПБ при плотности тока более 40 (для 1 М) и 65 (для 3 М) электролитов демонстрирует η_E более 50 %. Циклические испытания батареи в течение 12 циклов показали η_E до 74 (при 19 мА/см² для 1 М) и 73 % (при 40 мА/см² для 3 М). Расхождение измеренных и рассчитанных по предложенной модели величин η_E вызвано не учтенным при построении модели эффектом кроссовера и неравномерным распределением электролитов в пространствах ячейки, снижающих η_C и η_V , соответственно.

Список использованных источников

1. Al-Dhubhani E. и др. Performance of five commercial bipolar membranes under forward and reverse bias conditions for acid-base flow battery applications // J. Memb. Sci. 2021. Т. 640. С. 119748.

2. Ding Y., Cai P., Wen Z. Electrochemical neutralization energy: from concept to devices // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Т. 50. С. 1495–1511.
3. Gernaat D. E. H. J. и др. Climate change impacts on renewable energy supply // *Nat. Clim. Chang.* 2021. Т. 11. № 2. С. 119–125.
4. Gu S. и др. A multiple ion-exchange membrane design for redox flow batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Т. 7. № 9. С. 2986–2998.
5. Kebede A. A. и др. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. Т. 159. С. 112213.
6. Khataee A. и др. Differential pH as a method for increasing cell potential in organic aqueous flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Т. 5. № 41. С. 21875–21882.
7. Körösy F. De, Zeigerson E. Bipolar Membranes Made of a Single Polyolephine Sheet // *Isr. J. Chem.* 1971. Т. 9. № 4. С. 483–497.
8. Perera A. T. D. и др. Quantifying the impacts of climate change and extreme climate events on energy systems // *Nat. Energy.* 2020. Т. 5. № 2. С. 150–159.
9. Petrov M. M. и др. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Т. 90. № 6. С. 677–702.
10. Tolmachev Y. V, Starodubceva S. V. Flow batteries with solid energy boosters // *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2022. Т. 12. № 4. С. 731–766.
11. Yalew S. G. и др. Impacts of climate change on energy systems in global and regional scenarios // *Nat. Energy.* 2020. Т. 5. № 10. С. 794–802.
12. Yan Z. и др. High-Voltage Aqueous Redox Flow Batteries Enabled by Catalyzed Water Dissociation and Acid–Base Neutralization in Bipolar Membranes // *ACS Cent. Sci.* 2021. Т. 7. № 6. С. 1028–1035.
13. Zhu Y. и др. Decoupled aqueous batteries using pH-decoupling electrolytes // *Nat. Rev. Chem.* 2022. Т. 6. С. 505–517.
14. 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. Т. 219. С. 115115.

15. Zhu Z. и др. An Accurate Model for Estimating H₂ Solubility in Pure Water and Aqueous NaCl Solutions // *Energies*. 2022. Т. 15. № 14. С. 5021.

Публикации

Статьи (WoS, Scopus):

1) Loktionov P. и др. Promising Material Based on Paraffin-Impregnated Graphite Foil with Increased Electrochemical Stability for Bipolar Plates of Vanadium Redox Flow Battery // *ChemistrySelect*. 2021. Т. 6. С. 13342–13349.

2) Petrov M. M. и др. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Т. 90. № 6. С. 677–702.

3) Loktionov P. и др. Two-Membrane Acid-Base Flow Battery with Hydrogen Electrodes for Neutralization-to-Electrical Energy Conversion // *ChemSusChem*. 2021. Т. 14. № 20. С. 4583–4592.

4) Konev D. V. и др. Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes // *Russ. J. Electrochem.* 2022. Т. 58. № 12. С. 1103–1113

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

Тезисы конференций:

1) «Open Circuit Potential and Ionic Transport of Neutralization Redox Flow Battery with Two Hydrogen Electrodes», 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (30 августа - 4 сентября 2020 г., Белград, Сербия).

2) «Модификация графитовой фольги для ее использования в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батареи», XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021" (12 - 23 апреля 2021 г., Москва, Россия).

3) «Модификация графитовой фольги смесью твердых парафинов для ее применения в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батареи», Школа

молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники тока" (18 - 21 ноября 2021 г., Москва, Россия).

4) «Модификация графитовой фольги смесью твердых парафинов для ее применения в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей», XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (11 - 22 апреля 2022 г., Москва, Россия).

5) «Рекуперация тепловой энергии низкого потенциала с использованием проточной батареи», XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (10 - 21 апреля 2023 г., Москва, Россия).