

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН**

На правах рукописи



РУБАН ЕВГЕНИЙ АНДРЕЕВИЧ


**НОВЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ПРОТОЧНЫХ И ГИБРИДНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

1.4 – Химические науки


1.4.6 – Электрохимия

Научный доклад


об основных результатах научно-квалификационной работы

Научный руководитель  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Конев Дмитрий Владимирович

Рецензент  / канд. хим. наук, научный сотрудник

Нечаев Григорий Викторович

Рецензент  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Курмаз Владимир Александрович

Черноголовка, 2023

Актуальность работы

В настоящее время проявляется большой интерес к разработке новых стационарных накопителей электрической энергии на основе химических источников тока (ХИТ), эксплуатация которых позволит решить современные проблемы энергетической отрасли, уменьшить её негативное влияние на окружающую среду за счёт снижения выбросов в атмосферу продуктов горения топлив, оптимизировать технико-экономические показатели эффективного использования электрической энергии, а также дать возможность развития новых отраслей промышленности и народного хозяйства.

Одними из перспективных накопителей энергии на основе ХИТ являются проточные батареи и их гибриды с другими ХИТ. Самой исследуемой, разработанной и всё более широко применяемой разновидностью проточной батареи является ванадиевая проточная батарея (ВПБ). В ней в качестве электроактивных соединений применяются соли ванадия, растворённые в водных сернокислых растворах и способные в растворённом состоянии вступать в редокс-реакции благодаря существованию ионов с 4-мя устойчивыми степенями окисления – эта особенность позволяет использовать в качестве электроактивного компонента катион на основе ванадия, отличающийся только степенью его окисления в каждом полуэлементе мембранно-электродного блока (МЭБ) ВПБ.

Преимуществами ВПБ являются экологичность эксплуатации в номинальных режимах (отсутствие вредных выбросов); возможность варьирования соотношения мощность/энергоёмкость в широких пределах из-за пространственного разделения характеристик: за мощность отвечают габариты МЭБ, в частности активная площадь электродов, за энергоёмкость – концентрация электроактивного компонента и объём электролита, что делает эксплуатацию проточной системы экономически более целесообразной; долгий срок службы (при номинальных режимах эксплуатации более 20000 циклов заряжения-разряжения или же более 10 лет работы); простота конструкции, систем управления и мониторинга; возможность эксплуатации в широких температурных пределах (от -30 до +50 °С); высокий КПД преобразования электроэнергии (до 80%); возможность совмещения ПРБ в комплексные энергосистемы (например, эксплуатация совместно с генерирующими электроэнергию солнечными электростанциями в качестве накопителя). Недостатками ВПБ являются малая удельная энергоёмкость из-за ограниченной растворимости электроактивного соединения в электролите; малый ресурс конструкционных и функциональных материалов МЭБ, а также других частей и узлов ВПБ, соприкасающихся с электролитом; наличие эффекта «кроссовера», связанного с несимметричным переходом ионов через мембрану при заряжении и разряде, что

приводит к накоплению большей части электроактивного соединения в одном из баков, вследствие чего снижается общая энергоёмкость накопителя (необходимость проведения процедуры ребалансировки электролита).

Для решения проблем создания, исследования и масштабирования использования ВПБ необходимо разрабатывать конструкционные материалы МЭБ, превосходящие по своим характеристикам существующие; оптимизировать структуру электродов, а в некоторых случаях, синтезировать и исследовать электродные материалы с лучшими физико-химическими и электрохимическими свойствами; разрабатывать и/или адаптировать конструкционные материалы, работающие в непосредственном контакте с электролитом.

Водородно-ванадиевая проточная батарея (ВВПБ) является развитием ВПБ с той лишь разницей, что редокс-пара V^{2+}/V^{3+} на отрицательном электроде МЭБ заменена на газодиффузионный водородный электрод (ГДЭ) водородно-воздушного топливного элемента. Цель такой замены - устранение негативных эффектов, замеченных в ходе эксплуатации ВПБ. Так, достоинствами ВВПБ по сравнению с ВПБ могут стать: возможность использования вдвое меньшего объёма электролита, его приготовление на ванадиевом сырье с большим количеством примесей, увеличение показателей энергоэффективности, связанное с меньшей поляризацией водородного газодиффузионного анода по сравнению с ванадиевым. Однако, в настоящее время ВВПБ существуют лишь в виде лабораторных прототипов, описанных в нескольких десятках публикаций в научной периодике, приходящихся на период с 2010 г. по настоящее время.

Для определения возможных недостатков ВВПБ, препятствующих их будущей коммерциализации, необходимо более глубокое исследование ее функционирования в различных режимах, выявление факторов, определяющих производительность и ресурс основных компонентов МЭБ. С практической точки зрения это поспособствует не только созданию и масштабированию прототипов водородно-ванадиевой батареи, наглядно демонстрирующие возможности накопителя, но и ускорению прогресса в области гибридных накопителей и генераторов электроэнергии, объединяющих полуэлементы известных ранее «традиционных» устройств – проточных батарей и топливных элементов.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель работы заключалась в разработке и определении эксплуатационных характеристик новых конструкционных и функциональных материалов мембранно-электродных блоков для источников тока с проточным электроактивным компонентом.

Основные задачи состояли в следующем:

- 1) Разработка нового метода модификации конструкционного пористого углеродного материала «Графлекс» (графитовой фольги) пропиткой сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф-42.
- 2) Разработка и исследование нового композитного материала (КМ) для применения в биполярных пластинах (БП) МЭБ проточного источника тока.
- 3) Исследование заряд-разрядных характеристик гибридной ВВПБ с проточным электродом из углеродного материала с высоким показателем удельной площади поверхности.
- 4) Разработка оригинальной конструкции экспериментальной ячейки мембранно-электродного блока для проточных источников тока с возможностью установки и исследования электродов из различных материалов в широком диапазоне толщин.

Научная новизна

- 1) Предложена новая методика модификации конструкционного пористого углеродного материала «Графлекс» пропиткой сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф-42.
- 2) Разработан и испытан в ячейке ВПБ композитный материал для биполярных пластин, обладающий большей технологичностью изготовления по сравнению механической обработкой графита и его полимерных композитов.
- 3) Исследованы заряд-разрядные характеристики ВВПБ с проточным электродом из углеродного материала с высоким показателем удельной площади поверхности.

Теоретическая и практическая значимость

Предложена методика модификации конструкционного пористого углеродного материала «Графлекс» пропиткой сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф-42 с целью повышения электрохимической стабильности при его применении в качестве химически стойких биполярных пластин в МЭБ ВПБ. Показано, что обработка по предложенной методике позволяет увеличить устойчивость материала воздействию анодного тока в сернокислом электролите.

Разработан и исследован конструкционный для применения в биполярных пластинах МЭБ проточного источника тока. БП из композиционных материалов (КМ) имеют лучшие физико-механические свойства по сравнению с БП, выполненных из высокоплотного графита, а также сопоставимые химическую стойкость и электропроводность. Возможность формования КМ до процесса термообработки позволяет получить образцы сложной формы без привлечения механической обработки

фрезерованием, а также сочетание в одном изделии материалов, отличающихся по свойствам (например, проводимости).

Исследованы углеродные материалы с высоким показателем удельной площади поверхности в качестве проточных электродов ВВПБ, продемонстрировавшие сопоставимые заряд-разрядные и мощностные характеристики с коммерчески доступным аналогом материала - углеродной бумагой Sigracet 39AA.

Разработана оригинальная конструкция МЭБ для проточных источников тока с возможностью установки и исследования электродов из различных пористых материалов в широком диапазоне толщин и степеней компрессии между токосъемными пластинами.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, 23 ноября - 3 декабря 2020 г., г. Долгопрудный, Россия; XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021», 12-23 апреля 2021 г., г. Москва, Россия; 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, 23 ноября - 3 декабря 2021 г., г. Долгопрудный, Россия; 15-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», ИПХФ, 30 ноября - 7 декабря 2020 г., г. Черноголовка, Россия; The International Flow Battery Forum, 19-21 января 2021 г., Великобритания (онлайн); Школа молодых учёных «Электроактивные материалы и химические источники тока», РХТУ, 18-21 ноября 2021 г., г. Москва, Россия; Школа молодых учёных «Электроактивные материалы и химические источники тока», РХТУ, 30 мая - 5 июня 2022 г. г. Москва, Россия; Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», ИФТТ, 20-23 июня 2022 г. г. Черноголовка, Россия; XVII конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Сколтех, 14-18 ноября 2022 г., г. Москва, Россия.

Публикации. Опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи в зарубежных научных изданиях, индексируемых Web of Science и 5 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

Диссертант принимал непосредственное участие в работах, выполнявшихся в лаборатории электродных процессов в жидкостных системах ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках государственного задания по тем.карте №0089-2019-0007 «Функциональные материалы для химических источников тока» и тем.карте рег. № НИОКТР 122112100037-4, а также в рамках выполнения проектов Российского научного фонда (№19-79-00334, №20-63-46041 и №23-23-00555).

Личный вклад автора. Диссертант принимал активное участие в поиске и анализе литературы по теме исследования. Совместно с научным руководителем с.н.с., к.х.н. Коневым Д.В. были сформулированы задачи исследования, разработаны методики проведения эксперимента. Результаты, приведенные в научной квалификационной работе, получены автором или при его непосредственном участии.

Автором была самостоятельно выполнена подготовка образцов конструкционных и функциональных материалов проточных источников тока для физико-химических, физико-механических исследований, а также их исследования в составе мембранно-электродных блоков ванадиевой проточной батареи и водородно-ванадиевой проточной батареи; подготовлены материалы к сборке экспериментальных установок и электрохимическим измерениям; проведён анализ литературных источников по тематикам исследований. Самостоятельно проведена обработка и интерпретация результатов экспериментов, выполненных методами циклической вольтамперометрии, заряд-разрядного гальваностатического циклирования. Разработка и оптимизация конструкции экспериментальной ячейки мембранно-электродного блока проточного источника тока выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Пропитка сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф-42 образцов «Графлекс» выполнена Локтионовым П.А. и Карташовой Н.В. (РХТУ им. Д.И.Менделеева). Образцы КМ для БП изготовлены с.н.с., к.т.н. Степашкиным А.А. (НИТУ МИСиС). Микроскопические исследования морфологии поверхности проводились инж. Колесниковым Е.А. и с.н.с., к.т.н. Степашкиным А.А. (НИТУ МИСиС). Электрохимическая стабильность образцов из КМ нового типа исследовалась совместно с Гвоздик Н.А. (Сколтех). Образцы электродов с высокой удельной поверхностью предоставлены зав.отделением, д.х.н. Мордковичем В.З. (ТИСНУМ).

Содержание работы

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

В первой главе проведён анализ литературы, посвященной проблеме создания проточных источников тока. Обозначены фундаментальные и практические ограничения создания и исследования проточных источников тока, влияющих на заряд-разрядные и эксплуатационные характеристики устройств. Рассмотрены подходы по улучшению характеристик функциональных и эксплуатационных материалов проточных источников тока. Выделены основные направления по улучшению и оптимизации материалов и компонентов проточных источников тока.

Вторая глава посвящена разработке метода пропитки пористого углеродного материала «Графлекс» (графитовая фольга) сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф-42 с целью улучшения электрохимической стабильности по сравнению с необработанной графитовой фольгой (ГФ).

Экспериментальные образцы изготавливались из ГФ толщиной 1 мм с различным содержанием полимера Ф-42. Пропитку ГФ фторполимером проводили путем вакуумирования в эксикаторе раствором ацетона с Ф-42 (Рисунок 1). После заполнения пор раствором давление постепенно выравнивалось до атмосферного.

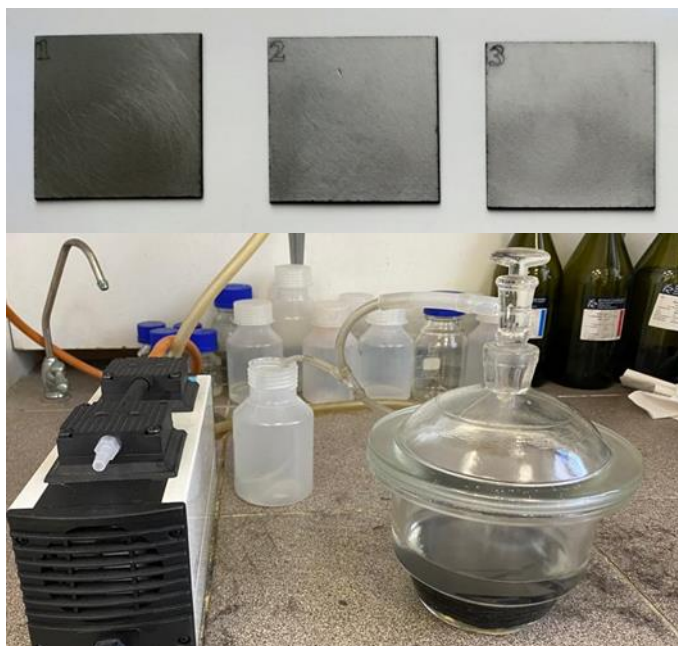


Рисунок 1 – Образцы ГФ с различным содержанием полимера Ф-42 и экспериментальная установка для наполнения пористых материалов

Далее образцы подвергались сушке в течение 12 часов при комнатной температуре для удаления растворителя из пор ГФ. Высушенные образцы подвергались горячему прессованию при температуре 165 °С при 280 кг/см² в течение 1 минуты для их уплотнения и получения требуемой толщины. Резка образцов в требуемый для электрохимической ячейки размер производилась на СО₂-лазерном раскроечном станке с ЧПУ-управлением. Для определения степени пропитки измеряли разницу в весе необработанного и пропитанного ГФ. ГФ имеет плотность в два раза меньшую, чем кристаллический графит, что требует заполнения избыточного объема полимером.

Фторполимер Ф-42 был выбран в качестве заполнителя полимерных пор, поскольку он обладает превосходной стабильностью в концентрированных кислотных, щелочных и окисляющих растворах.

Накопление наполнителя внутри пор исследовали для трех концентраций раствора полимера. 5%-й раствор полимера проникал в поры ГФ быстрее, чем 10%-й и 15%-й

растворы. Пропитка в течение 100 часов приводила к заполнению 70% объема пор ГФ, в то время как для более вязких растворов с концентрацией Ф-42 10% и 15% достигалось только 30-40% от общего объема. Абсолютный прирост массы оказался заметно выше при использовании раствора с самым высоким содержанием полимера. В доказательство этому пропитка следующих образцов проводилась 15%-ным раствором полимера в ацетоне в течение 80 часов, и все последующие измерения проводились на образцах ГФ, пропитанных 1.8 мас.% Ф-42.

Электрическое сопротивление образцов измерялось на гальванопотенциостате по 4-электродной схеме. Электрическое сопротивление в сквозной плоскости измеряли в самодельной установке с активной площадью 4 см^2 . Устройство помещали между прижимными пластинами с образцом, запрессованным в тефлоновую прокладку. Затем напряжение измерялось во время линейной развертки тока от 1 до 100 мА при различных значениях сжатия — от 2.5 до 25 кг/см². Удельное сопротивление определяли на основе полученной серии зависимостей тока от напряжения. Полученная зависимость удельного сопротивления от нагрузки была экстраполирована для получения сопротивления при нулевой нагрузке. Целевое сопротивление образца было получено путем вычитания сопротивления пустой ячейки из общего.

Пропитка полимером не влияет на транспортные свойства образцов, так как основная графитовая структура остается неизменной. Не было обнаружено существенного увеличения удельного электрического сопротивления в продольном и поперечном направлениях плоскости образца в зависимости от содержания Ф-42. В продольном и поперечном направлениях плоскости образцы удельное сопротивление пропитанных ГФ изменялось незначительно на уровне $(2.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и $(2.7 \pm 1.3) \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$, соответственно. Для сравнения, коммерческий графит-полимерный композит имеет удельное сопротивление в плоскости $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$, а удельное сопротивление в сквозной плоскости равно $0.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$. Удельное сопротивление необработанного ГФ в плоскости равно $(2.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а его удельное сопротивление в сквозной плоскости $(2.5 \pm 1.9) \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$. Описанный материал обладает менее выраженной анизотропией транспортных свойств и сопоставимыми значениями удельного сопротивления.

Микроскопические исследования морфологии поверхности проводились с помощью Tescan Vega 3, оснащенного EDX-приставкой для определения поверхностного распределения компонентов. Степень деградации после электрохимических экспериментов оценивали по микрофотографиям полученным с помощью металлографического микроскопа Micromed MET с камерой CMOS 14000 КПА.

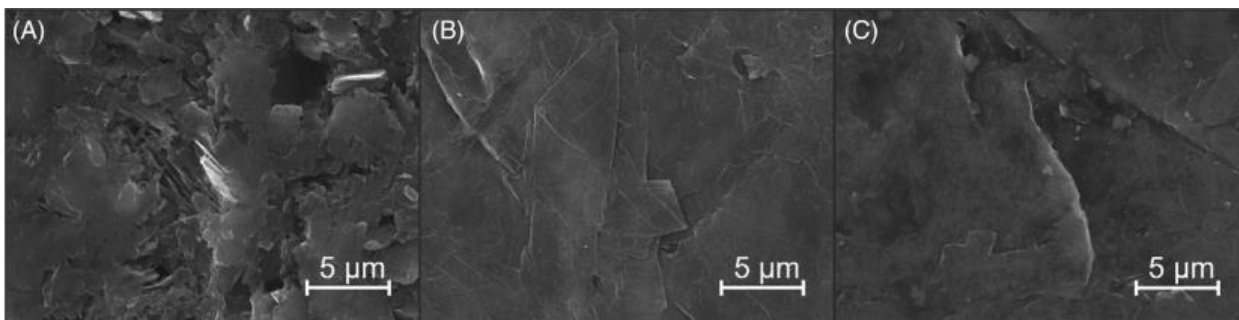


Рисунок 2 – Поверхности: А - графитовый композит, В - необработанный ГФ и С - ГФ, пропитанный 1.8 мас.% Φ-42

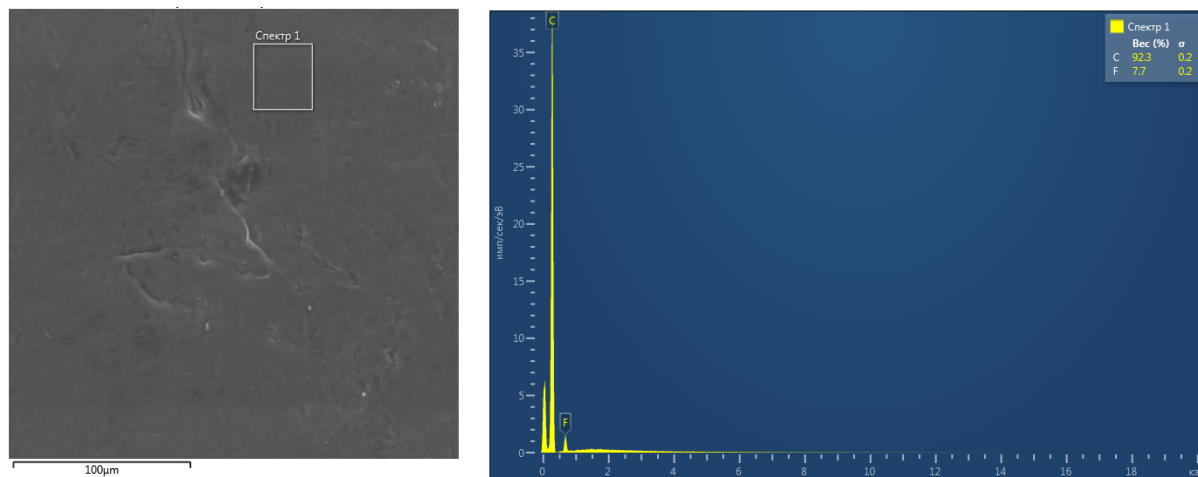


Рисунок 3 - Изображение SEM и спектры EDX, полученные с помощью SEM+EDX анализа ГФ, модифицированного Φ-42 (1.8 % мас.). Распределение элементов показано в условных обозначениях (в % мас.)

Образцы исследовались в трехэлектродной электрохимической ячейке при плотности тока 2 мА/см^2 в течение 10 минут при постоянном перемешивании. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировались во время гальваностатической поляризации каждые 10 минут, чтобы определить изменение емкости при отсутствии перемешивания раствора. Значения тока, соответствующие потенциалу 0.5 В отн. Ag/AgCl были получены на основе данных ЦВА при прямом и обратном сканировании.

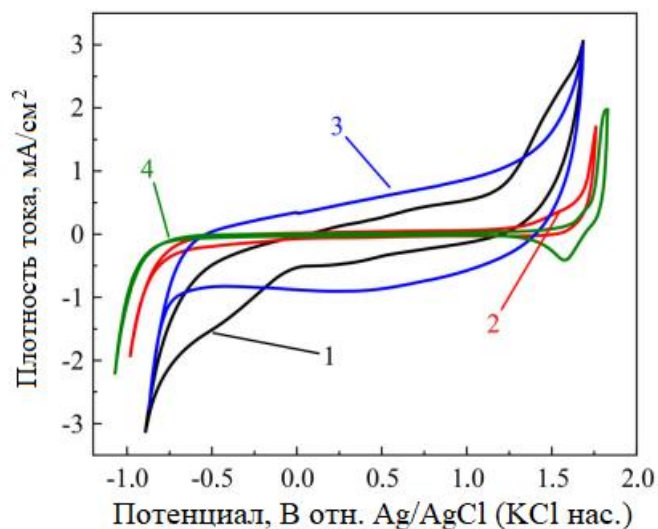


Рисунок 4 – ЦВА при 25 мВ/с за 1М H₂SO₄ для исследуемых образцов в качестве рабочих электродов: 1 – необработанный графит, 2 - графит-полимерный композит, 3 - необработанный ГФ и 4 - ГФ + Ф-42 (1.8%)

Исследована стабильность материалов методом ЦВА в растворе кислоты в стандартной трехэлектродной ячейке. Поскольку образцы графита (линия 1) и ГФ (линия 3) имеют сходную структуру, их окно электрохимической стабильности почти совпадало и составляла 0.89-1.68 В отн. Ag/AgCl для графита и 0.87-1.68 В отн. Ag/AgCl для ГФ. Графитовый образец (линия 1) имел в два раза меньшую двухслойную емкость, чем ГФ (8.1 мФ и 19.4 мФ соответственно). Кроме того, графит-полимерный композит (линия 2) показал значительно меньшую двухслойную емкость, равную 1.1 мФ и имел более широкое окно электрохимической стабильности с 0.98 до 1.73 В отн. Ag/AgCl. Образец ГФ, модифицированный полимером (линия 4), сместил реакцию выделения водорода на 1.06 В отн. Ag/AgCl, в то время как рост тока стал около 1.73 В отн. Ag/AgCl. Дальнейшее увеличение потенциала привело к квазиобратимой реакции с пиком восстановления при 1.56 В отн. Ag/AgCl. Среди всех образцов ГФ, модифицированный Ф-42 (строка 4), показал самую низкую ёмкость: его ёмкость была в 2.33 раза ниже, чем у графитополимерного композита (строка 2). Следовательно, это обеспечило значительное увеличение окна электрохимической стабильности, которое составило от 1.07 до 1.84 В. Таким образом предлагаемый материал обладает улучшенной электрохимической стабильностью по сравнению с коммерческими образцами.

После тестирования образцов поверхность анализировалась с помощью металлографического микроскопа.

Экспериментальные ячейки МЭБ ВПБ были собраны на основе протонообменной мембраны GP-PEM-103 с использованием различных материалов БП: графит-полимерный композит, необработанный ГФ и ГФ, модифицированный Ф-42. В качестве электродов

выступал углеродный войлок с площадью 4 см^2 и степенью поджатия электродов 30%. В качестве электролита выступал водный 4М сернокислый раствор с 1М VOSO_4 . Получение раствора анолита V^{2+} осуществляли электрохимическим путем полного электролиза исходных растворов при объемном соотношении 1:2. Половину католита удаляли из резервуара в конце электролиза, получая полностью заряженную ВПБ. Католит и анолит имели объёмы по 30 мл. Скорость потока электролита составляла 100 мл/мин.

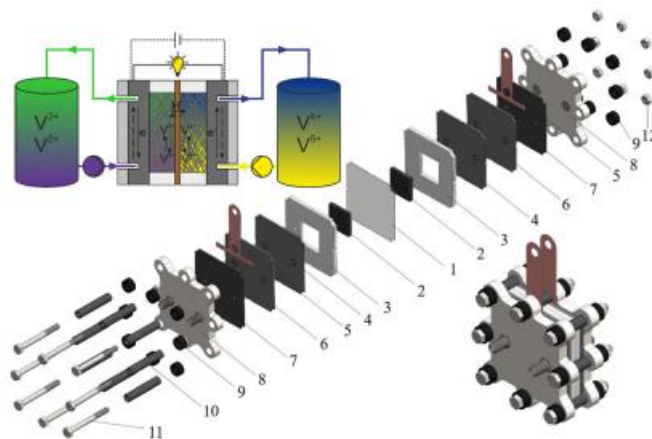


Рисунок 5 - Схема МЭБ в разобранном (по центру) и собранном виде (справа внизу) и схема ВПБ (слева вверху): 1 – протонообменная мембрана; 2 - электроды из углеродного войлока; 3 – рамки-распределители потоков; 4, 6 - пластины токосъемника из графитовых материалов (тестовые образцы); 5 - контакты из медной фольги; 7 – уплотнительные прокладки; 8 – металлические концевые пластины с фитингами; 9 - изолирующие шайбы; 10 – изолирующие втулки; 11 - болты; 12 - гайки

Поляризационные кривые получены при плотности тока заряда/разряда с фиксированными временными интервалами для регистрации данных поляризации при 50%-й степени заряжения батареи (СЗБ) в ступенчатом режиме. Продолжительность каждой гальваностатической стадии поляризации составляла 30 секунд. Максимальный ток заряда был ограничен 125 мА/см^2 . Была получена зависимость мощности от плотности тока в соответствии с полученной поляризационной кривой. Дополнительно были записаны спектры электрохимического импеданса для СЗБ 100% и 50% в диапазоне частот 50-0,1 кГц при амплитуде напряжения 20 мВ. Заряд-разрядное циклирование проводилось при плотностях тока 200, 150 или 100 мА/см^2 в течение 6 циклов с ограничением напряжения 0.8-1.7 В. Затем экспериментальную ячейку заряжали до СЗБ 50% в потенциостатическом режиме, чтобы получить спектры импеданса после циклирования.

Пригодность разработанного материала для биполярных пластин была доказана в единичном МЭБ ВПБ. Были собраны три ячейки с использованием различных

биполярных пластин, изготовленных из графит-полимерного композита, необработанного ГФ и ГФ, модифицированного фторполимером Ф-42 (1.8 мас.%). Измерялась кривая поляризации и проводился ускоренный гальваностатический цикл при трех плотностях тока (200, 150 и 100 мА/см²) для оценки эффективности таких элементов (рисунок 7).

Установлено (рисунок 6), что реакция проходит с омическим контролем. Общее сопротивление ячейки, рассчитанное по наклону поляризации, было ниже для ячеек, собранных с БП ГФ, по сравнению с композитной биполярной пластиной, что согласуется с предыдущими работами.

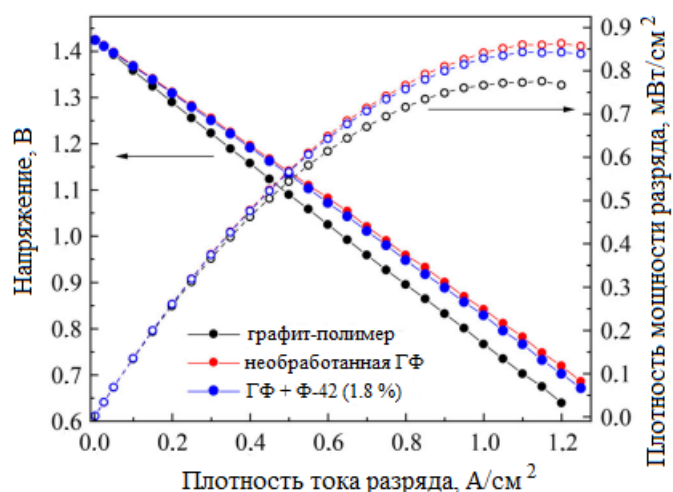


Рисунок 6 - Поляризация при СЗБ 50% и профили плотности мощности для RFB-ячеек с различными биполярными пластинами

Сравнение кривых заряда-разряда для трех исследованных сборок ВПБ при плотности тока 200 мА/см² показало более высокую энергоёмкость для МЭБ на основе ГФ с 4.7%-наполнением по сравнению с графит-полимерным комплектом (83% и 79%, соответственно) (рисунок 7А). МЭБ на основе ГФ имели несколько меньшее сопротивление, чем графит-полимерный элемент (0,107 против 0,111 Ом). Использование биполярных пластин, пропитанных Ф-42 (1.8 мас.%), немного увеличило общее омическое сопротивление МЭБ по сравнению с МЭБ на ГФ (0.115 против 0.107 Ом) и привело к 82% использования ёмкости электролита.

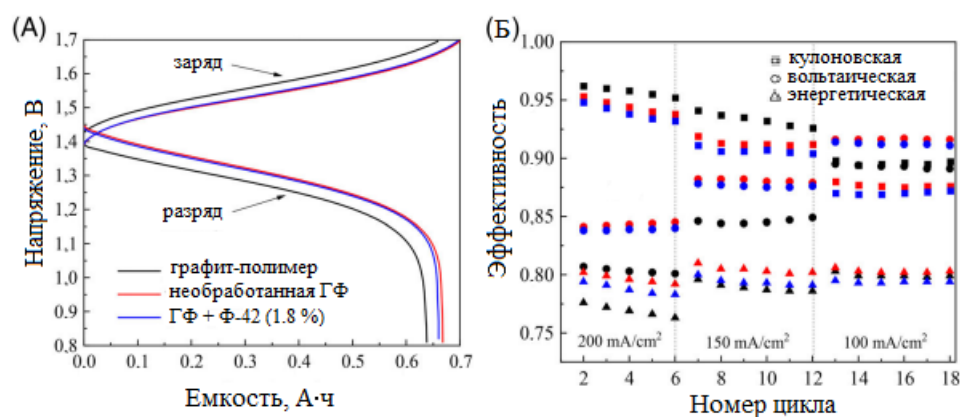


Рисунок 7 - А, кривые заряда-разряда для трех МЭБ во втором цикле, 200 mA/cm^2 , 0.8-1.7 В; Б, зависимость кулоновской, вольтаической и энергетической эффективностей от числа циклов испытаний заряда-разряда трех сборок МЭБ при различных плотностях тока заряд-разрядного циклирования

Циклические характеристики трех исследованных элементов при различных плотностях тока представлены на рисунке 7Б. Расчитанный КПД для сборки на основе графит-полимерного композита составил от 80% до 90%, для МЭБ с необработанным ГФ от 84% до 92%, что может быть связано с более низким омическим сопротивлением МЭБ с ГФ. Однако кулоновская эффективность для всех МЭБ снижалась при переходе от более высокой к более низкой плотности тока. Этот эффект можно объяснить увеличением времени цикла при меньших значениях тока, а поскольку ускоренный цикл проводился последовательно, степень дисбаланса электролитов становится более выраженной при переходе к последующим значениям плотности тока. Значения кулоновской эффективности для МЭБ с ГФ меньше, чем для МЭБ на графит-полимерном композите: от 88% до 95% для ГФ по сравнению с от 90% до 96% для графит-полимерного композита благодаря большего коэффициента использования электролита. Кроме того, объем электролита может быть безвозвратно потерян из-за впитывания в поры ГФ. Несмотря на низкие значения кулоновской эффективности элементов на основе ГФ, энергоэффективность была выше, чем у сборки из графит-полимерным композитом (79-81% против 76-80%). Из-за увеличения омического сопротивления элемента с БП, модифицированными Ф-42, по сравнению с удельным сопротивлением элемента на необработанном ГФ, кулоновский КПД несколько снизился по сравнению с ГФ (не более чем на 1%). Значения вольтаической эффективности также немного снизились, но они все еще значительно выше, чем вольтаическая эффективность графит-полимерного МЭБ (выше на 2-3%). В результате были получены значения энергетической эффективности в диапазоне от 78% до 79%.

В третьей главе были исследованы новые КМ на основе высоконаполненных карбонизированных эластомеров в качестве материала БП для ВПБ в сравнении с высокоплотным графитом. Ключевым преимуществом материала является переход от обработки измельчением к прямому формованию конечного продукта в процессе синтеза. Конечный спеченный композит продемонстрировал улучшенные механические свойства наряду с нулевой проницаемостью для электролита.

Приготовление КМ осуществлялось с использованием резиновых смесительных валков для получения высоконаполненной эластомерной смеси на основе нитрилбутадиенового каучука (BNR-18), дискретных углеродных волокон Toray T700 (длина 20 мм), измельченный искусственный графит и технический углерод марки N220. Смесь каучука и наполнителей подвергали вулканизации с последующей карбонизацией в атмосфере аргона при температуре 340°C в течение 12 ч (рисунок 8а). Электропроводность измеряли на образцах размером 2×4×15 мм с помощью транспортно-измерительная система Cryotel. Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Модуль упругости и предел прочности при сжатии были исследованы с помощью универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z020 в соответствии со стандартом ISO 604:2002 на образцах размером 10×10×4 мм и 50×10×4 мм на жестких прижимных пластинах при скорости перемещения 2 мм/мин. Каждая серия экспериментов содержит 12 образцов. Цикл заряда/разряда проводился на гальванопотенциостате Elins P-40X.

Испытана стабильность путем замачивания образцов (около 2.5 г) в 1 М растворе V(V) в 2М H₂SO₄ (15 мл) при 40 °С. Изменения в массовом и видимом в ультрафиолетовом диапазоне спектрах раствора регистрировались в течение одного месяца. В электрохимических экспериментах использован МЭБ ВПБ с активной площадью 4 см² и проточным полем Interdigitated с использованием БП, изготовленных из образца ЭК-ФК-3 и графита (Carbotech 2231) в качестве эталонного образца. В МЭБ использовались Nafion 117, электроды Sigracet SGL 39AA, электролит с 1.5М VOSO₄ в 2.5М H₂SO₄ прокачивали со скоростью потока 60 мл/мин. Данные о поляризации при СЗБ 50% получены при пропускании серии токов с противоположными полярностями каждые 30 с с возрастающей амплитудой от 0.2 В до 1.7 В. Исследована проницаемость электролита обоих материалов перед электрохимическими испытаниями с помощью самодельной тестовой системы, которая подавала электролит под давлением 3 атм.

Композиты состояли из гибридных углеродных наполнителей различных размеров, таких как графит, сажа и углеродное волокно. Структура просачивающихся кластеров в случайных кластеризованных сетях была сформирована с помощью наполнителей, как

представлено на рисунке 8а. Общее содержание наполнителей нулевого размера (графит, технический углерод) составляло 75 мас. %, соотношение одномерных углеродных волокон составляло 0, 6.25 мас. % и 12.25 мас. % для образцов ЭК-ФК-1, ЭК-ФК-2 и ЭК-ФК-3, соответственно. Постепенное снижение проводимости наблюдалось с увеличением содержания углеродного волокна, что было связано с увеличением пористости и появлением новых менее проводящих поверхностей. Однако добавление углеродных волокон значительно улучшило механические свойства материала за счет повышения трещиностойкости и стабильности при измельчении.



Рисунок 8 - Схема процесса изготовления (а); БП из КМ (образец ЭК-ФК-3) (б); прототип ВПБ (в)

Микроструктура карбонизированного эластомерного композита была однородной с равномерно распределенными наполнителями (рисунок 9). Средний размер углеродных частиц варьировался в пределах 200-300 мкм. Длина углеродных волокон (рисунок 9 б, с) составляла около 150-300 мкм и резко уменьшалась на стадии смешивания из-за хрупкости углерода. Хотя пористость образцов, по-видимому, увеличивалась с введением наполнителя, его проницаемость не была определена, поэтому пористость была закрытой. Кроме того, появление пустот может быть объяснено переходом от хрупкого разрушения к пластичному в присутствии углеродных волокон, что и привело к появлению следов.

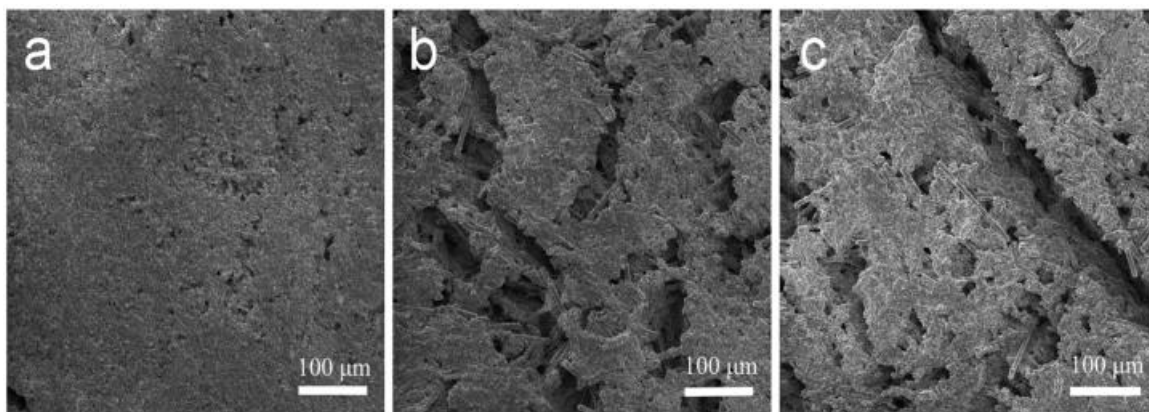


Рисунок 9 - СЭМ-изображения БП, разрушенных жидким азотом: ЭК-ФК-1 (а), ЭК-ФК-2 (б), ЭК-ФК-3 (с).

Диаграммы напряженно-деформированного состояния при сжатии карбонизированных композитов показали линейное поведение при давлении до 75-80 МПа (рисунок 10а). Модуль упругости был рассчитан путем приложения нагрузки в 50 МПа (рисунок 10б). Предел деформации при разрушении составил 0.8 %, что было выше типичного значения для графита. Предел прочности при сжатии и модуль упругости предложенных материалов были на 25% выше, чем у графита. Для дальнейшего испытания был выбран самый прочный образец ЭК-ФК-3, поскольку типичной нагрузкой на биполярную пластину является сжатие в МЭБ.

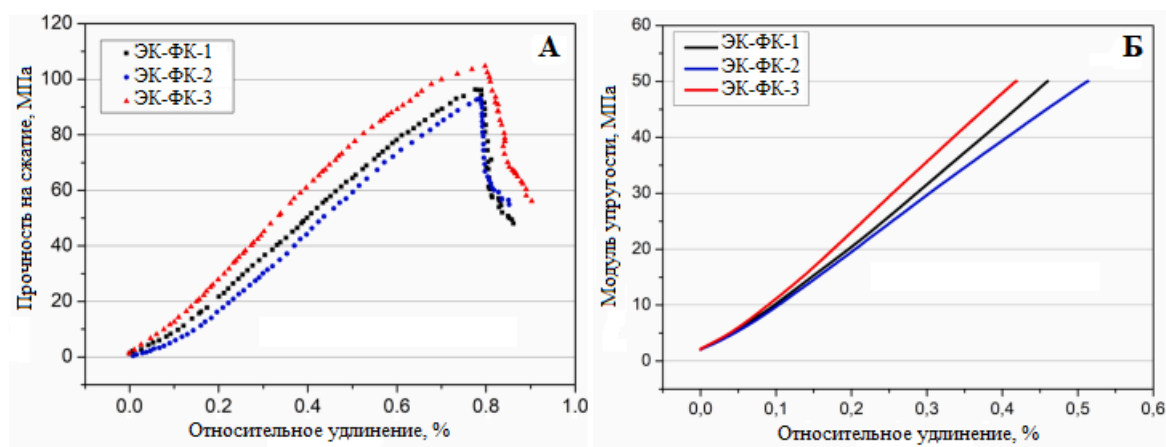


Рисунок 10 - Диаграммы напряженно-деформированного состояния для испытания на предельную прочность при сжатии (а) и для испытания на модуль упругости (б)

Проведена оценка электрохимической стабильности как доказательство пригодности применения материалов в конструкции ВПБ. Тестирование заключалось в выдержке образцов в окислительной среде (ванадий (V) в кислой среде) при температуре 40°C для ускорения процесса разложения. После одного месяца выдержки не было обнаружено никаких изменений в массе. Однако наблюдалось постепенное снижение концентрации V(V), при этом после испытания концентрация V(V) оставалась на 90%

(рисунок 11). Это связано с частичным поверхностным окислением материала, равным 0,7% мас.

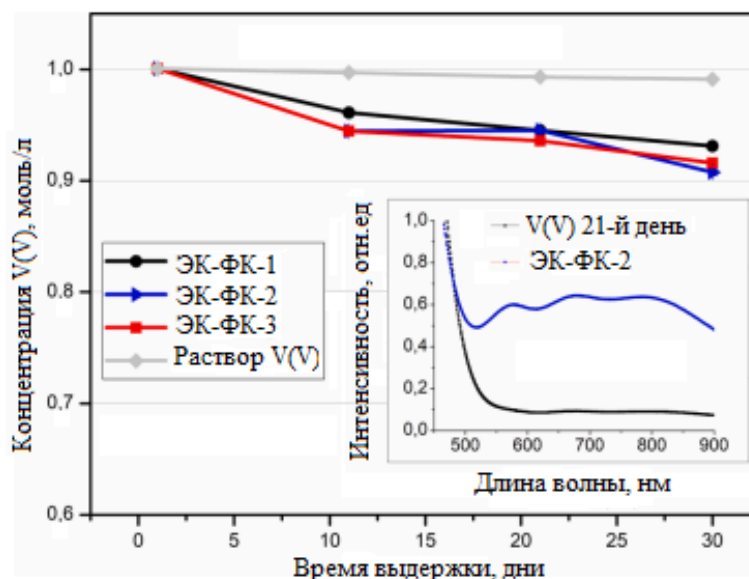


Рисунок 11 - Исследование стабильности образцов в V(V) растворе в течение одного месяца. Изменение концентрации V(V) соответствовало скорости разложения, спектры UV-vis приведены для примера

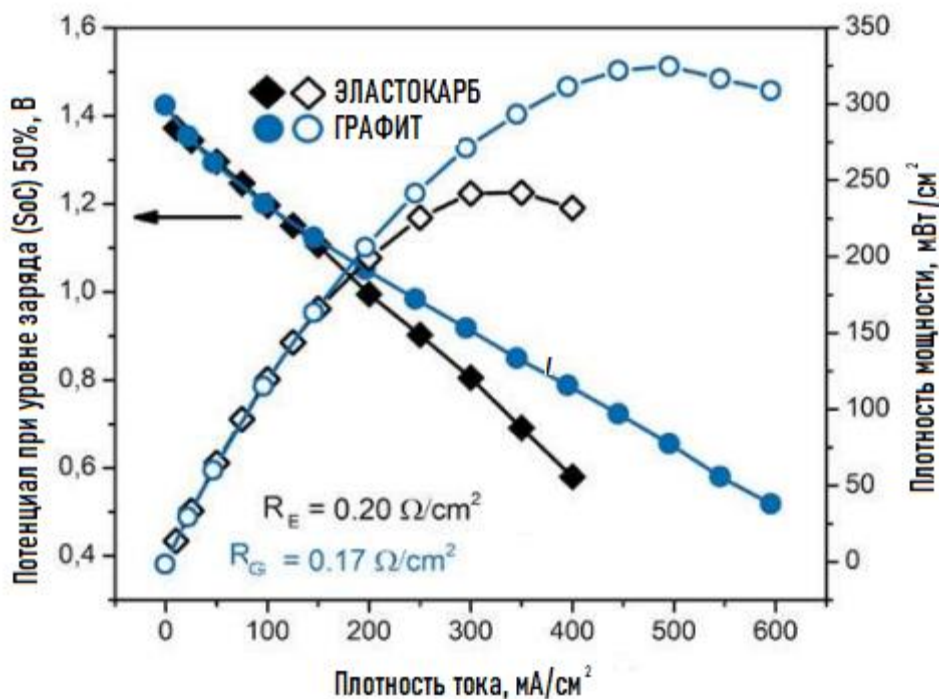


Рисунок 12 – Вольт- и ватт-амперные зависимости для ВИБ при СЗБ 50 % с БП, изготовленными из КМ ЭК-ФК-3 и графита

Протестирован КМ ЭК-ФК-3 в качестве БП МЭБ ВИБ и сравнен со образцом графита (рисунок 8 b,c). Измерены поляризационные кривые при СЗБ 50% (рисунок 12). Сопротивления МЭБ составили $0.20 \text{ Ом}/\text{см}^2$ и $0.17 \text{ Ом}/\text{см}^2$ для ЭК-ФК-3 и графита,

соответственно. При фиксированном SoC тот же набор материалов приводил к различиям в сопротивлениях МЭБ, что соответствовало меньшему эффективному контактному сопротивлению между электродами и исследуемым материалом БП. Это сравнение дает косвенную оценку контактного сопротивления, которое было немного выше в случае нового материала, но достаточного для тестирования МЭБ при стандартной плотности тока в области до 200 mA/cm^2 . Однако разница для образцов ЭК-ФК-3 и эталонного графита незначительна для диапазона токов $50\text{-}150 \text{ mA/cm}^2$, который обычно используется в промышленных ВПБ. Та же тенденция касалась зависимостей плотности мощности: мощность для обоих элементов совпадала при начальных плотностях тока. Значительное ухудшение характеристик при высоких плотностях тока связано с недостаточной проводимостью образца КМ.

Глава 4 посвящена исследованию заряд-разрядных характеристик ВВПБ с проточным электродом из углеродного материала с высоким показателем удельной площади поверхности. Углеродные материалы представлены углеродной проводящей подложкой с осаждёнными на неё многостенными углеродными нанотрубками (УНТ).

Измерения включали в себя определение высокочастотного сопротивления МЭБ методом импеданс-спектроскопии (высокочастотное сопротивление МЭБ $R_{\text{hf}} \sim R_{\text{m}}$); измерение вольтамперных характеристик заряжения и разряда на электролите состава $1\text{M VO}_2\text{SO}_4$ $4\text{M H}_2\text{SO}_4$ при СЗБ 50%; гальваностатические заряд-разрядные испытания от 0.2 до 0.4 A/cm^2 в диапазоне напряжений от 0.8 до 1.4В (определение энергетической эффективности заряд/разрядного цикла, коэффициента использования емкости ванадиевого электролита).

Проведены измерения сопротивления ячеек для сборки 1 (1УНТ+2Sigracet 39AA) и сборки 2 (3 Sigracet 39AA), выявлено незначимое отличие в величинах высокочастотного сопротивления: сборка 1 - $R_{\text{hf}} = 98 \text{ мОм}$; сборка 2 - $R_{\text{hf}} = 97 \text{ мОм}$. Результат представляется закономерным, так как в составе МЭБ во всех случаях использовалась одинаковая мембрана, вносящая больший вклад в общее сопротивление МЭБ.

Представлены измерения вольтамперных и мощностных кривых сборок 1 и 2 на рис. 13 и 14. Начальные участки вольтамперных характеристик при разряде в обоих случаях имеют линейный вид, закономерно отклоняющийся от линейности с ростом разрядного тока вследствие диффузионных ограничений скорости реакции восстановления VO_2^+ до VO^{2+} . Факт наличия линейного участка на обоих кривых говорит об отсутствии в обеих сборках активационных потерь, т.е. падения напряжения, связанного с замедленным переносом электрона с углеродного материала на ванадат-

катион. Иначе говоря, степень развития поверхности углеродной бумаги Sigracet (~нескольких $\text{м}^2/\text{г}$) уже является достаточной для высокой скорости электродной реакции.

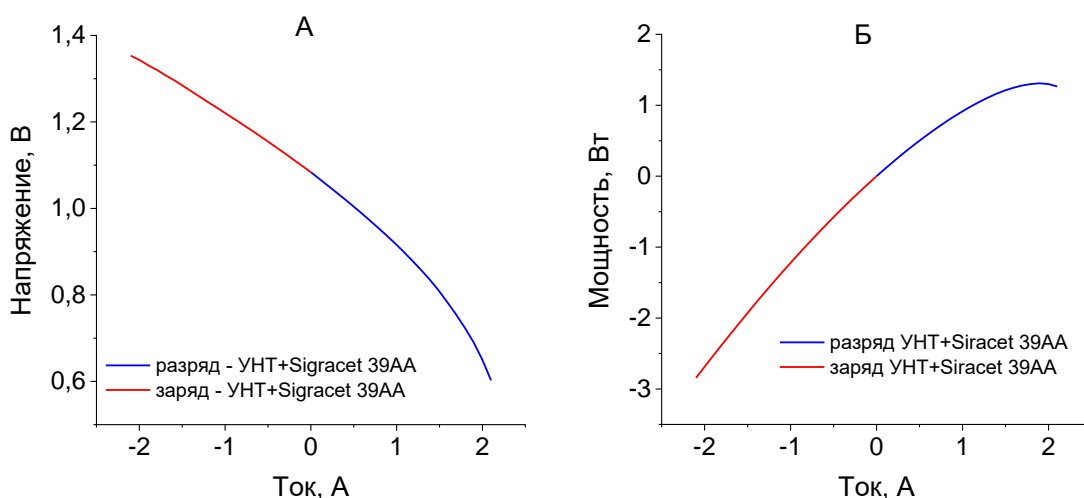


Рисунок 13 - Вольт- (А) и ватт-амперная характеристика (Б) для МЭБ (Сборка 1) при скорости прокачки электролита 93 мл/мин и подачи водорода 1.5 л/ч

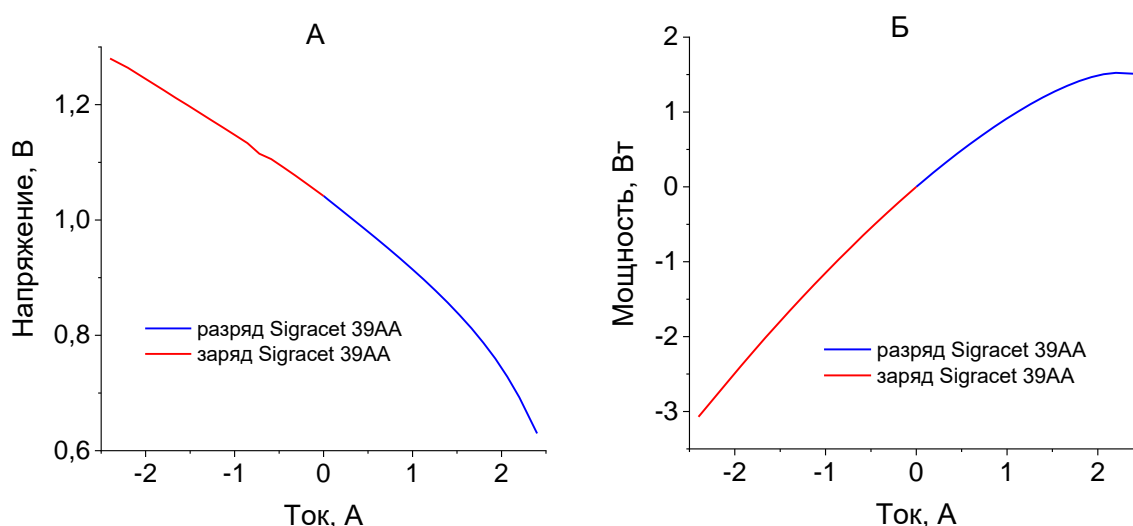


Рисунок 14 - Вольт- (А) и ватт-амперная характеристика (Б) для МЭБ (Сборка 2) при скорости прокачки электролита 93 мл/мин и подачи водорода 1.5 л/ч

Наклон линейного участка разрядной вольтамперной характеристики позволяет определить сопротивление ячейки $R_{\text{МЕА}}$. Сборка 1 демонстрирует $R_{\text{МЕА}} = 160 \text{ мОм}$, сборка 2 - $R_{\text{МЕА}} = 125 \text{ мОм}$. Негативный эффект увеличения сопротивления связан с возросшей величиной ионного сопротивления, поскольку доля свободного порового объема (а следовательно, и количество пропитавшего электрод электролита) для бумаги УНТ меньше. По той же причине диффузионные ограничения разрядного тока (отклонение ВАХ от линейности в области сильных токов) для сборки 1 несколько выше таковых для сборки 2 – поровый раствор бумаги УНТ сильнее обедняется по реагенту электродной реакции при увеличении ее скорости (разрядного тока).

Менее разреженная структура бумаги с углеродными нанотрубками по сравнению с Sigracet 39AA приводит к падению пиковой мощности разряда с 381 мВт/см² (рисунок 14 б) до 327 мВт/см² (рисунок 13 б) при замене одного листа Sigracet 39AA на бумагу с углеродными нанотрубками на 14%.

Результаты гальваностатического заряд-разрядного циклирования сборок представлены в таблице. При сохранении незначимо различающейся эффективности заряд-разрядного цикла сборка 2 показывает заметно более высокий коэффициент использования емкости ванадиевого электролита, особенно на меньшей из плотностей заряд-разрядного тока: 84% против 73% для сборки 1.

Таблица - Результаты гальваностатического заряд-разрядного циклирования ячеек с положительными электродами различного состава в диапазоне напряжений от 0.65 В до 1.4 В. Данные 10-го цикла.

Плотность тока, мА/см ²	1 УНТ+2.5Sigracet (Сборка 1)		4 Sigracet (Сборка 2)	
	ЕЕ, %	СU, %	ЕЕ, %	СU, %
400	54	38	57	38
300	63	45	62	60
200	67	73	67	84

ВЫВОДЫ

- 1) Разработан новый метод модификации конструкционного пористого углеродного материала «Графлекс» (графитовой фольги) пропиткой сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф-42 с целью улучшения электрохимической стабильности материала для биполярных пластин ванадиевой проточной батареи с расширением окна электрохимической стабильности на 12,6% по сравнению с необработанным ГФ. Были протестированы МЭБ ВПБ с материалами образцов биполярных пластин из необработанного ГФ, ГФ, модифицированного Ф-42, и коммерческого графит-полимерного композита. Было продемонстрировано, что метод объемного заполнения пор ГФ позволяет поддерживать низкую величину контактного сопротивления биполярной пластины, которое влияет на плотность мощности ВПБ. Плотность мощности МЭБ с модифицированным фторполимером ГФ незначительно снизилась по сравнению с МЭБ с необработанным ГФ (843 против 862 мВт/см²), но это значение выше, чем плотность мощности ВПБ на коммерческом графит-полимерном композите (843 против 776 мВт/см²). Элемент продемонстрировал высокие показатели энергоэффективности 78,3 - 79,4% при заряд-разрядном циклировании на плотности тока 200 мА/см², что немного выше результатов, полученных на МЭБ с коммерческим графит-полимерным композитом - 76,3%-77,6%, в то время как расход электролита в первом случае примерно на 2,7% выше.

- 2) Разработан и исследован новый композитного материала для применения в биполярных пластинах мембранного-электродного блока проточного источника тока с однородной морфологией, непроницаемостью раствором электролита через материал, лучшими механическими свойствами по сравнению с высокоплотным графитом и проводимостью до 7,9 См/см, Формуемость КМ до стадии карбонизации делает композиты привлекательными для крупномасштабного производства БП со сложной архитектурой проточных полей.
- 3) Исследованы заряд-разрядные характеристики гибридной водородно-ванадиевой проточной батареи с проточным электродом из углеродного материала с высоким показателем удельной площади поверхности. Оценена энергетическая эффективность заряд-разрядного цикла при 200 мА/см² сборки МЭБ с углеродной бумагой Sigracet 39AA и смешанной сборки МЭБ с УНТ+Sigracet 39AA: 84 и 73 %, соответственно.
- 4) Разработана оригинальная конструкция экспериментальной ячейки мембранно-электродного блока для проточных источников тока с возможностью установки и исследования электродов из различных материалов в широком диапазоне толщин. Конструкционные рамки с распределителями потоков электролитов позволяют настроить оптимальный гидродинамический режим протока жидких электроактивных сред через пористые электроды.

Список литературы

1. Petrov MM, Modestov AD, Konev DV, et al. Redox flow batteries: importance in modern electrical energy industry and comparative characteristics of the main types. *Russ Chem Rev.* 2021; 90(6):677-702. DOI: 10.1070/RCR4987
2. Schlachtberger DP, Brown T, Schäfer M, Schramm S, Greiner M. Cost optimal scenarios of a future highly renewable European electricity system: exploring the influence of weather data, cost parameters and policy constraints. *Energy.* 2018; 163: 100-114. DOI: 10.1016/j.energy.2018.08.070
3. Antunes RA, De Oliveira MCL, Ett G, Ett V. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: a review of the main challenges to improve electrical performance. *J Power Sources.* 2011; 196: 2945-2961. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.041
4. Minke C, Kunz U, Turek T. Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells. *J Power Sources.* 2017;361:105-114. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.066
5. Caglar B, Fischer P, Kauranen P, Karttunen M, Elsner P. Development of carbon nanotube and graphite filled polyphenylene sulfide based bipolar plates for all-vanadium redox flow batteries. *J Power Sources.* 2014;256:88-95. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.060
6. Satola B, Kirchner CN, Komsijska L, Wittstock G. Chemical stability of graphite-polypropylene bipolar plates for the vanadium redox flow battery at resting state. *J Electrochem Soc.* 2016; 163 (10): A2318-A2325. DOI: 10.1149/2.0841610jes
7. Wang M, KDo W, Kim DK, Lou T, Huang Z. Study on impregnation of polytetrafluoroethylene in graphite for use as fuel cell collector. *Int J Hydrogen Energy.* 2005;30(9):1027-1030. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.12.013
8. Du C, Ming P, Hou M, et al. The preparation technique optimization of epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources.* 2010; 195(16): 5312-5319. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.005
9. Kim S, Yoon Y, Narejo GM, Jung M, Kim KJ, Kim YJ. Flexible graphite bipolar plates for vanadium redox flow batteries. *Int J Energy Res.* 2021;45:11098-11108. DOI: 10.1002/er.6592
10. Kim KH, Kim BG, Lee DG. Development of carbon composite bipolar plate (BP) for vanadium redox flow battery (VRFB). *Compos. Struct.* 2014;109(1):253-259. DOI: 10.1016/j.compstruct.2013.11.002

11. Nam S, Lee D, Lee DG, Kim J. Nano carbon/fluoroelastomer composite bipolar plate for a vanadium redox flow battery (VRFB). *Compos. Struct.* 2017;159:220-227. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.09.063
12. Pichugov RD, Konev DV, Petrov MM, et al. Electrolyte flow field variation: a cell for testing and optimization of membrane electrode assembly for vanadium redox flow batteries. *LOKTIONOV ET AL. 9 ChemPlusChem.* 2020;85(8):1919-1927. DOI: 10.1002/cplu.202000519
13. Petrov MM, Pichugov RD, Loktionov PA, et al. Test cell for membrane electrode assembly of the vanadium redox flow battery. *Dokl Phys Chem.* 2020;491(1):19-23. DOI: 10.1134/S0012501620030021
14. SGL Carbon Sigraflex Datasheet. June 21, 2021. <https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Datasheet-SIGRAFLEX-APX2-APX-EC-Z-Foil-EN.pdf/>
15. Unihimtek company. June 2, 2021. <https://www.graflex.ru/#>
16. K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, Vanadium redox flow batteries: a comprehensive review, *J. Energy Storage.* 25 (2019), DOI: 10.1016/j.est.2019.100844
17. K.F.K. Yano, S. Hayashi, K. Takahiro, T. Shibata, K. Yamanishi, Development and demonstration of redox flow battery system, *SEI Tech. Rev.* 84 (2017) 22–28
18. L.F. Arenas, C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage, *J. Energy Storage.* 11 (2017) 119–153, DOI: 10.1016/j.est.2017.02.007
19. X. Ke, J.M. Prah, I.J.D. Alexander, J.S. Wainright, T.A. Zawodzinski, R.F. Savinell, Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 8721–8743, DOI: 10.1039/c8cs00072g
20. M. Park, Y.J. Jung, J. Ryu, J. Cho, Material selection and optimization for highly stable composite bipolar plates in vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 15808–15815, DOI: 10.1039/c4ta03542a
21. D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, A.I. Salimon, S.D. Kaloshkin, Highly filled elastomeric matrix composites: structure and property evolution at low temperature carbonization, *Mater. Des.* 156 (2018) 22–31, DOI: 10.1016/j.matdes.2018.06.034.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи (Web of Science) – 2

1. Ruban E., Stepashkin A., Gvozdik N., Konev D., Kartashova N., Antipov A., Lyange M., Usenko A. Carbonized elastomer composite filled with hybrid carbon fillers for vanadium redox flow battery bipolar plates // *Materials Today Communications*. 2021. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101967
2. Loktionov Pavel, Kartashova Natalia, Konev Dmitry, Abunaeva Lilia, Antipov Anatoly, Ruban Eugeny, Terent'ev Alexander, Gvozdik Natalia, Lyange Maria, Usenko Andrey, Stevenson Keith. Fluoropolymer impregnated graphite foil as a bipolar plates of vanadium flow battery // *International Journal of Energy Research*. 2021. P.1-10. DOI: 10.1002/er.7088
3. Konev Dmitry V., Istakova Olga I., Ruban Evgeny A., Glazkov Artem T., Vorotyntsev Mikhail A. Hydrogen-Chlorate Electric Power Source: Feasibility of the Device, Discharge Characteristics and Modes of Operation // *Molecules*. 2022. 27(17), 5638.

Тезисы докладов – 5

1. Рубан Е.А., Конев Д.В., Истакова О.И. Характеристики мембранно-электродного блока водородно-ванадиевой проточной редокс-батареи // Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника и молекулярная физика. Долгопрудный, МФТИ, 2021, с.252.
2. Рубан Е.А., Конев Д.В. Состояние Pt/C-катализатора водородно-ванадиевой редокс-батареи // Сборник тезисов «Электроактивные материалы и химические источники тока. Школа молодых учёных – 2021». Материалы и доклады. Москва, РХТУ, 2021, с. 36.
3. Рубан Е.А., Терентьев А.В., Конев Д.В., Грудинин С.О. Новый материал для биполярных пластин проточных редокс-батарей // Сборник тезисов «Электроактивные материалы и химические источники тока. Школа молодых учёных – 2021». Материалы и доклады. Москва, РХТУ, 2021, с. 37.
4. Рубан Е.А., Терентьев А.В., Конев Д.В., Усенко А.А. Углеродный материал с полимерной матрицей для токосъёмных биполярных пластин проточных редокс-батарей // ДЕВЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ». СБОРНИК ТРУДОВ. Черноголовка, ИФТТ, 2022, с.258-259. DOI: 10.26201/ISSP.2022/FC.103
5. Рубан Е.А., Конев Д.В. ВОДОРОДНО-ВАНАДИЕВАЯ ПРОТОЧНАЯ БАТАРЕЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ТОКА // Сборник трудов

«Электроактивные материалы и химические источники тока. Школа молодых учёных - 2022. Материалы и доклады». Москва, РХТУ, с.65.