

Список литературы

1. Шкерин С.Н., Шалаева Е.В., Гырдасова О.И., Таразанов Б.Т. Пат. 2 717 315 (Россия). 2020.
2. Boukamp B.A. // Solid State Ionics. 1986. V. 18-19. P. 136-140.
3. Krasil'nikov V.N., Zhukov V.P., Baklanova I.V., Gyrdasova O.I., Byldakova L.Yu. // Cat. Let. 2015. V. 145. P. 1290-1300.
4. Krasil'nikov V.N., Shalaeva E.V., Baklanova I.V., Melkozerova M.A., Kuznetsov M.V., Zabolotskaya E.V., Gyrdasova O.I., Byldakova L.Yu, Myrza-kaev A.M. // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. P. 1569-1579.

УДК 66.017

СООТНОШЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ИНЖЕНЕРИИ В ДИЗАЙНЕ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

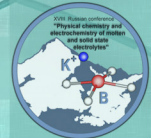
С.Н. Шкерин

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: shkerin@mail.ru*

В докладе будут рассмотрены материаловедческие и инженерные аспекты в противопоставлении двух типов электрохимических устройств: работающих при температуре окружающей среды и при повышенных температурах, с акцентом на их достоинства, недостатки и пути развития. Мы ограничимся двумя типами изделий: устройствами обратимого временного хранения энергии от внешнего источника (mass storage devices, MSD) и собственно первичными химическими источниками тока, утилизирующими ископаемое топливо.

MSD

На настоящий момент широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Однако по мере повышения объема их производства ощутимыми стали ограничения на доступность кобальта: кобальтит лития – материал с уникальными свойствами, и именно он обеспечивает высокие характеристики таких устройств. Попытки решения этой проблемы идут либо через уменьшение доли кобальта в материале положительного электрода, либо через поиск новых материалов, не содержащих кобальта. А на горизонте уже встала новая проблема – доступность собственно лития. В свете этого можно ожидать, что рынок именно этих устройств будет сжиматься, и они останутся востребованными только там, где без них просто не обойтись при любой их цене. Для ухода от устройств с катионом лития активно изучаются материалы с переносом магния, алюминия и натрия. Наиболее интересны последние, однако их

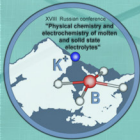


достоинные представители работают лишь при повышенных температурах и будут рассмотрены ниже.

Отдельным направлением временного накопления энергии является идея использования для этого молекулы, а не устройства. Именно это является причиной использования термина «MSD» вместо «аккумулятор». Известные реализации MSD вообще не являющиеся электрохимическими. Рассмотрим использование молекулы на примере утилизации солнечного света. Прямое использование солнечной энергии для получения электроэнергии привлекательно из-за отсутствия необходимости тратить ископаемое топливо. Однако классические фотоэлектрические элементы требуют использования аккумуляторов для промежуточного хранения энергии. Это создает большие проблемы, так как они дороги, характеризуются конечным саморазрядом, имеют проблемы с аддитивностью; например, из пяти аккумуляторов с 20% заряда получить один полностью заряженный и четыре пустых – это не тривиальная задача. Именно поэтому, в качестве накопителя энергии актуально использовать вещество, а не устройство. Одним из наиболее обоснованных выборов такого вещества-энергонасителя является водород, что и породило термин «водородная энергетика».

По мере повышения доступности протон-проводящих (полимерных) мембран с высокой проводимостью стали актуальны фотогальванические элементы, позволяющие реализовать фотостимулированный электролиз воды. Основой такого элемента является протон-проводящая мембрана, разделяющая два раствора, отличающихся по pH: сильная кислота и сильное основание. В кислом растворе находится электрод для выделения водорода (обычно нано-углеродный материал с нанесенным катализатором), который хорошо работает и в темноте. В щелочном растворе находится полупроводниковый материал, например, допированный оксид титана. Если этот электрод не освещается, то на ячейке существует напряжение разомкнутой цепи за счет разницы в pH, но оно не достаточно для процесса разложения (электролиза) воды. Освещение этого электрода вызывает ряд процессов, что приводит к выделению кислорода в щелочной части ячейки и водорода – в кислотной. Обратим внимание, что в отличие от классического фотолиза, в процессе фотостимулированного электролиза утилизируется несопоставимо большая часть падающей лучистой энергии.

Переход к устройствам, работающим при повышенных температурах, позволяет вместо молекулы водорода использовать целый ряд других молекул, начиная от муравьиного альдегида до этанола. Важно, что они при комнатной температуре являются жидкостями, что существенно облегчает вопросы их накопления, хранения и транспортировки. Кроме того, в процессах получения этих молекул может быть утилизирован CO_2 , что ценно с точки зрения экологии. За исключением устройств



временного хранения (и даже отчасти очистки) углекислого газа [1-3], все эти направления находятся в зачаточном состоянии, однако, очевидно, что будут активно развиваться.

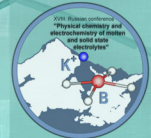
Наибольшие успехи достигнуты в применении высокотемпературных натриевых электрохимических элементов. Корпорацией «NGK Insulators» уже полтора десятилетия производится Na-S аккумуляторы мультимегаваттного класса для накопления энергии от ветряков, солнечных панелей и компенсации суточного биения между генерацией и потреблением электроэнергии. Однако эти устройства капризны, и кроме японцев, с их технологической дисциплиной, более никому пока не удалось наладить их устойчивую эксплуатацию. В противоположность к Na-S элементам, ZEBRA является очень устойчивым и удачным обратимым источником тока. В докладе будет уделено внимание физике процессов, приводящих к их различию и техническим решениям, столь позитивно выделяющим ZEBRA.

ХИТ

Получение энергии из ископаемого топлива можно осуществлять несколькими технологиями, которые отличаются эффективностью. Химические источники тока (ХИТ), характеризуются прямым преобразованием химической энергии сгорания топлива в электрическую, и имеют наивысшую эффективность, так как не содержат промежуточных стадий. Часто указывают еще одно преимущество ХИТ – мгновенный запуск. Турбины и электрические генераторы на электростанциях имеют очень малые возможности для модулирования мощности. Это приводит к тому, что часть из них приходится выключать в условиях, когда нагрузка уменьшается. Это очень отрицательно сказывается на их ресурсе. Известно решение объединить все генераторы энергии в одну систему и переливать излишки энергии в другие регионы. Для сети, раскинувшейся на несколько часовых поясов, потери энергии в сети могут достигать тридцати и более процентов. И вот тогда-то становятся востребованными или MSD, обсужденные выше, либо ХИТ, запускаемые по мере необходимости для компенсации пика потребления. Однако мгновенно запускаются только устройства, работающие на комнатной температуре, но они работают не на ископаемом, а на синтетическом топливе (водород, метанол, и т.д.), причем с высокими требованиями к чистоте такого топлива. Таким образом, с точки зрения энергетики – это «вторичные» источники мощности. Кроме того, считается, что удельная мощность устройств, работающих при повышенных температурах, априори выше, однако такое различие постепенно начинает стираться [4,5].

Высокотемпературные топливные элементы:

- имеют возможность работать непосредственно с минеральным топливом,



– в отличие от устройств комнатной температуры могут обходиться без металлов платиновой группы,

– могут вместе с электроэнергией генерировать одновременно синтетическое топливо (например, водород) и тепло.

Вместе с тем они не свободны от недостатков: либо непрерывная работа, либо длительные процессы запуска-остановки; деградация свойств в силу высокотемпературных процессов.

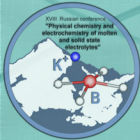
В докладе будут рассмотрены тенденции развития таких устройств с акцентом на два направления:

– Использование любых углеродсодержащих материалов в качестве топлива (Direct Carbon SOFC, SOFC с карбонатным расплавом в анодном пространстве [6], и т.д.). От них не ждут высоких удельных характеристик или долгого времени работы, однако они действительно «всеядны».

– Устройства, оптимизированные на получение высоких удельных характеристик при использовании независимо подготовленного топлива. Как раз в этом случае целью являются высокие удельные характеристики.

Повышение удельной мощности, обусловленное применением пленочного электролита, оказалось ограничено предельными токами газов в порах функциональных слоев электрода, их токовых коллекторах, несущих конструкционных материалах. Своевременный анализ соотношения инженерных и материаловедческих решений позволил [7] существенно снизить данные ограничения. Отметим, что данное техническое решение также позволило минимизировать потерю кулоновской эффективности устройств при повышении плотности тока. Речь идет о фундаментальном свойстве электродов в твердоэлектролитных системах: граница электронный проводник – электролит является эквипотенциальной. Процесс уравнивания избытка электронных носителей между границами металл-электролит и электролит-газ не может быть сведен к линейной задаче [8]. Обязательно присутствует поток электронных носителей к противоэлектроду, что было выделено, например, в [9]. Этот шунтирующий поток электронных носителей эквивалентен падению ионных чисел переноса электролита. Эффект тем более значим, чем тоньше электролит, и чем больше плотность тока через систему. Он не может быть элиминирован полностью, но его вклад максимально уменьшен в предложенном техническом решении [7].

В последней части доклада, на основании сделанного анализа выделенных вызовов и направлений их решения, предложен подход к построению комплексного источника тока.



Список литературы

1. *Martavaltzi C., Lemonidou A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 9537–9543.
2. *Hepburn C., Adlen I E., Beddington J., Carter E., Fuss S., MacDowell N., Minx J., Smith P., Williams C.* // *Nature.* 2019. V. 575. P. 87-97.
3. *Pires J.* // *Science of the Total Environment.* 2019. V. 672. P. 502–514.
4. *Huang G., Mandal M., Peng X., Yang-Neyerlin A., Pivovar B., Mustain W., Kohl P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166(10). P. F637-F644.
5. *Ju Y.-W., Jun A., Inoishi A., Ida S., Lim T., Kim G., Ishihara T.* // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161(6). P. F698-F702.
6. *Lipilin A., Balachov I., Dubois L., Sanjurjo A., McKubre M., Crouch-Baker S., Honostel M., Tanzella F.* Patent WO 2005114770 (USA). 2005.
7. *Липилин А.С., Шкерин С.Н., Никонов А.В., Гырдасова О.И., Спириг А.В., Кузьмин А.В.* Пат. RU 2 662 227 (Россия). 2018.
8. *Шкерин С.Н.* // *Электрохимия.* 2005. Т. 41. С. 787-803.
9. *Шкерин С.Н., Перфильев М.В.* // *Электрохимия.* 1990. Т. 26. С. 1468-1473.