

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ, НАКОПЛЕНИЯ
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**



**Ижевск
2025**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт математики, информационных технологий и физики

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ,
НАКОПЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ЭНЕРГИИ**

Учебное пособие



Ижевск
2025

УДК 621.355(075.8)
ББК 31.251.3я73
Э455

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, профессор каф. химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» **О.В. Канунникова**,
д-р физ.-мат. наук, доцент, зав. каф. теоретической и экспериментальной химии ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет» **Е.В. Ветчанин**.

Составители: Газизянова А.Р., Писарева Т.А., Борисова Е.М.,
Решетников С.М.

Э455 Электрохимические устройства для получения, накопления и использования электрической энергии : учеб. пособие / сост.: А.Р. Газизянова, Т.А. Писарева, Е.М. Борисова и др. – Ижевск : Удмуртский университет, 2025. – 76 с.

ISBN 978-5-4312-1256-7

В учебном пособии представлены материалы по различным видам электрохимических устройств, включая суперконденсаторы, топливные элементы, системы для электрохимического получения водорода и кислорода, а также кислотные и щелочные электролизеры. Учебное пособие охватывает как теоретические основы работы указанных устройств, так и их практическое применение в контексте накопления и преобразования энергии.

Пособие предназначено для студентов естественно-научных и технических направлений подготовки 04.03.01 Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 04.03.02 Химия, физика и механика материалов, 04.04.02.01 Химия и физика материалов, 02.03.02 Фундаментальная информатика и информационные технологии, 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника, 13.03.02 Электроэнергетика и электротехника, осваивающих курс «Физика», «Химия», «Общая химическая технология», «Технология химического производства», «Основы энергетики».

УДК 621.355(075.8)
ББК 31.251.3я73

ISBN 978-5-4312-1256-7

© Газизянова А.Р., Писарева Т.А.,
Борисова Е.М., Решетников С.М., сост., 2025
© ФГБОУ ВО «Удмуртский
государственный университет», 2025

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические устройства играют важную роль в современном мире, предлагая эффективные решения для преобразования и накопления энергии, что особенно актуально в условиях глобального перехода к использованию возобновляемых источников энергии и снижению зависимости от ископаемого топлива. Эти технологии являются основой развития устойчивых энергетических систем, позволяя не только эффективно хранить энергию, но и использовать её в широком спектре приложений – от бытовых приборов до промышленных и транспортных систем. Среди наиболее значимых электрохимических устройств можно выделить суперконденсаторы, топливные элементы, системы для электрохимического получения водорода и кислорода, а также различные типы аккумуляторных батарей, такие как кислотные и щелочные.

Каждое из этих устройств имеет свои уникальные особенности и области применения, что делает их ключевыми элементами в решении современных энергетических задач. Суперконденсаторы, например, отличаются высокой удельной мощностью и быстрым циклом зарядки-разрядки, что делает их идеальными для использования в устройствах, требующих мгновенного выделения энергии, таких как электроинструменты или гибридные транспортные средства. В то же время, топливные элементы, основанные на электрохимических реакциях с использованием водорода и кислорода, являются важной частью будущей водородной экономики, предлагая эффективное и экологически чистое решение для производства электроэнергии.

Электрохимическое получение водорода и кислорода, в свою очередь, связано с развитием технологий водородной энергетики, которая рассматривается как перспективное направление для создания экологически чистых источников энергии. Щелочные электролизеры, используемые для разделения воды на водород и кислород, становятся всё более актуальными в контексте декарбонизации экономики и использования водорода в качестве энергоносителя. Кис-

лотные и щелочные аккумуляторные батареи представляют собой два различных типа энергонакопительных систем, которые широко используются как в быту, так и в промышленности. Кислотные аккумуляторы, такие как свинцово-кислотные батареи, продолжают оставаться важным элементом в автомобилестроении, в то время как щелочные батареи, такие как никель-кадмиевые и никель-металлогидридные, используются в более специфических применениях, требующих долговечности и высокой удельной ёмкости.

Таким образом, электрохимические устройства являются важным звеном в развитии современных энергетических систем, обеспечивая надёжные и эффективные методы хранения и преобразования энергии. Их использование охватывает широкий спектр технологий, которые находят своё применение в различных отраслях промышленности и повседневной жизни. С развитием науки и техники можно ожидать, что данные устройства будут играть всё более значимую роль в обеспечении энергетической безопасности и устойчивого развития человечества.

1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1.1. Общие сведения

Топливные элементы (ТЭ) – это электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию прямо в электрическую энергию путем реакции между топливом (восстановителем) и окислителем. В основе топливных элементов лежит принцип гальванического элемента, где электрохимическая система состоит из окислителя, восстановителя и ионного проводника, то есть электролита [1–3].

В отличие от классических гальванических элементов, в которых окислитель и восстановитель (активные компоненты) находятся в составе электродов, в топливных элементах эти вещества в состав электродов не входят, т. е. поступают извне и реагируют внутри устройства. Этот фактор придает топливным элементам преимущество перед многими другими энергетическими системами. За счет этой особенности ТЭ способны работать более длительное время без необходимости частой замены активных компонентов, что снижает общую стоимость владения и обслуживания. Более того, меньшая масса активных компонентов на единицу вырабатываемой энергии делает ТЭ легче и более компактными, что особенно важно для портативных и мобильных приложений, где вес и габариты играют важную роль [4].

ТЭ имеют ряд преимуществ, таких как высокий коэффициент преобразования энергии, низкие эмиссии, тихая работа и низкие температуры работы, что делает их привлекательными для использования в различных областях, включая автомобильную промышленность, стационарные энергетические системы и портативные устройства. Они являются частью технологии энергетических систем, которая может предложить более эффективные и экологически чистые источники энергии [4; 5].

Суть работы топливных элементов заключается в электрохимической реакции между топливом и окислителем, которая проис-

ходит внутри устройства. В результате этой реакции выделяется электрическая энергия, которая может быть использована для питания электрических устройств. На рисунке 1 представлена простейшая схема топливного элемента.

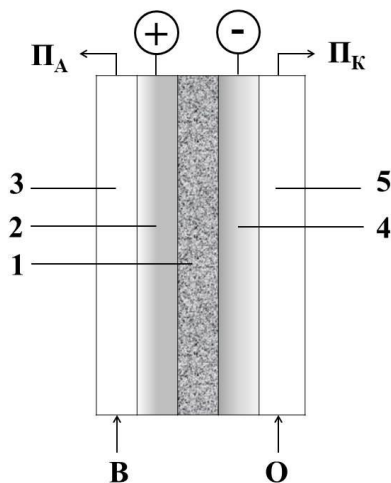


Рис. 1. Принципиальная схема ТЭ:

1 – электролит; 2 – катод; 3 – катодная камера; 4 – анод;
5 – анодная камера; В – восстановитель (топливо); О – окислитель;
 Π_A – продукт анодных реакций; Π_K – продукт катодных реакций

Топливный элемент состоит из двух электродов, анода и катода, каждый из которых обычно имеет свою собственную электродную камеру. Анод и катод помещены в противоположные части топливной ячейки, разделенные ионным проводником, который обычно является электролитом [6, 7].

Основные компоненты топливных элементов:

1. Анод и катод – электроды, где происходят электрохимические реакции, обеспечивающие производство электрической энергии.

– Анод – это электрод, на котором происходит окисление топлива. В ходе окислительной реакции топливо (например, водород

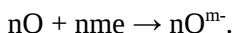
или метан) реагирует с окислителем, обычно кислородом из воздуха, освобождая электроны и ионы водорода или другого топлива. Эти электроны направляются через внешнюю цепь для создания электрического тока, который может быть использован для питания устройств.

Общая реакция электроокисления восстановителя (топлива) с отдачей электронов во внешнюю цепь имеет следующий вид:



– Катод – это электрод, на котором происходит восстановление окислителя. Здесь ионы и электроны, принесенные из анода через внешнюю цепь, реагируют с окислителем (например, кислород), образуя воду, углекислый газ и другие продукты. Этот процесс является восстановительной реакцией, которая происходит параллельно с окислительной реакцией на аноде.

Общая реакция электрохимического восстановления окислителя имеет следующий вид:



2. Электролит (ионные проводники) – это вещество или материал, который обеспечивает ионную проводимость между анодом и катодом, позволяя электронам протекать через внешнюю цепь, а ионам – через электролит. Электролит играет ключевую роль в функционировании ТЭ, обеспечивая перемещение заряженных частиц между электродами, что необходимо для поддержания электрического тока [1; 2; 6; 8].

К ионным проводникам (проводникам второго рода) относятся широкий спектр материалов, включая водные и неводные растворы электролитов, расплавленные соли и твердые материалы, которые способны проводить ионы при наличии электрического поля.

К ионным проводникам предъявляются ряд требований для обеспечения эффективной работы топливного элемента:

– высокая ионная проводимость. Ионный проводник должен обладать высокой способностью к проведению ионов для обеспечения эффективной работы топливного элемента;

– физическая и химическая устойчивость. Материал должен быть стабильным и не подверженным разрушению при условиях работы топливного элемента, включая высокие температуры и агрессивные химические окружающие среды;

– малая коррозионная и химическая активность. Ионный проводник не должен вызывать коррозию электродов и других конструкционных материалов топливного элемента, а лучше всего должен быть инертным к химическим реакциям с ними.

Выбор конкретного ионного проводника зависит от типа топливного элемента, его рабочих условий и требований к производительности и надежности. Разработка и использование соответствующих ионных проводников играет ключевую роль в повышении эффективности и долговечности топливных элементов. В зависимости от типа топливного элемента, используемого топлива и конструкции устройства, электролит может иметь различные формы и химические составы.

Рассмотрим некоторые из наиболее распространенных электролитов ТЭ.

Водные растворы электролитов, особенно кислот и щелочей, обладают высокой удельной электропроводностью благодаря особому механизму миграции ионов водорода (H^+) и гидроксида (OH^-) – так называемому эстафетному механизму. Именно поэтому в некоторых типах топливных элементов используются растворы щелочей, например, растворы едкого калия (KOH), как электролиты.

Однако, существенным недостатком щелочных растворов является их взаимодействие с диоксидом углерода, что приводит к процессу карбонизации. Диоксид углерода, содержащийся в воздухе и являющийся продуктом конверсии топлива, может вызвать загрязнение электродов и электролита, что в итоге снижает производительность и долговечность топливного элемента.

Расплавленные электролиты представляют собой еще один тип ионных проводников, широко используемый в различных типах топливных элементов. В отличие от водных растворов, в расплавленных электролитах отсутствует растворитель, что обеспечивает

более высокую концентрацию ионов и, следовательно, значительно повышает электрическую проводимость.

Одним из ключевых преимуществ расплавленных электролитов является их высокая электропроводимость, обусловленная как более высокой концентрацией ионов, так и более высокой рабочей температурой по сравнению с растворами. Большинство ионных солей имеют температуру плавления в сотни градусов Цельсия, что позволяет им оставаться в жидком состоянии при достаточно высоких температурах, обеспечивая эффективную ионную проводимость в топливном элементе.

Использование расплавленных электролитов в топливных элементах предоставляет возможность работы при высоких температурах, что может быть важным для определенных типов топливных элементов, таких как твердооксидные топливные элементы. Это также позволяет уменьшить влияние проблем, связанных с карбонизацией, которые возникают при использовании водных растворов электролитов.

Матричные электролиты представляют собой особый класс электролитов, в которых растворы или расплавы находятся в порах матрицы, известной как электролитонеситель. Этот подход к созданию электролитов позволяет улучшить их структурные и функциональные характеристики, обеспечивая более эффективную работу топливного элемента. Матричные электролиты могут быть основаны на различных материалах, таких как пористые мембраны из гидроксипропилцеллюлозы, оксида магния, алюмината лития, титаната калия, карбида кремния и других. Эти материалы обладают высокой пористостью и способностью удерживать электролит внутри своей структуры, что делает их подходящими для использования в качестве матриц для электролитов.

К матричным электролитам также относятся загущенные электролиты, которые состоят из смеси раствора или расплава с порошкообразным наполнителем, известным как загуститель. Этот подход позволяет контролировать вязкость и структуру электролита, что может быть важно для его применения в различных типах топливных элементов.

В целом, матричные электролиты представляют собой важный класс электролитов, который обладает уникальными структурными и функциональными свойствами, делая их перспективным материалом для применения в различных типах топливных элементов.

Полимерные электролиты, в частности ионообменные мембраны, нашли применение в топливных элементах. Ионообменные мембраны, известные также как твердополимерные электролиты, представляют собой тонкие пленки, содержащие иониты с функциональными (ионогенными) группами. Эти группы способны диссоциировать, образуя ионы, которые могут перемещаться внутри мембраны, обеспечивая её ионную электрическую проводимость.

Твердополимерные электролиты обладают рядом преимуществ, таких как химическая и механическая стабильность, гибкость и легкость, что делает их удобными для использования в различных конструкциях топливных элементов. Кроме того, полимерные электролиты обычно обладают хорошей селективностью для различных ионов, что может быть важным для эффективной работы топливного элемента. Они также могут быть легко модифицированы для улучшения их свойств или адаптированы под конкретные условия эксплуатации [1; 9].

Неорганические твердые электролиты представляют собой важный класс материалов для применения в топливных элементах. Их ионная электрическая проводимость обусловлена наличием ионных дефектов в кристаллической решетке, таких как дефекты по Френкелю и дефекты Шоттки. Эти дефекты позволяют ионам перемещаться внутри структуры твердого электролита, обеспечивая его электрическую проводимость.

Обычно твердые электролиты обладают униполярной проводимостью, то есть они могут проводить ионы только одного заряда, как анионы, так и катионы. Однако некоторые электролиты могут обладать смешанной анионно-катионной или даже ионно-электронной проводимостью. Наличие электронной составляющей в электролитах может оказывать негативное влияние на характеристики топливного элемента. Это связано с возможностью саморазряда, ког-

да электроны переносятся через электролит, что может привести к потере электрического заряда и ухудшению производительности ТЭ.

В топливных элементах широко используется диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$. Этот материал обладает проводимостью по ионам кислорода. При комнатной температуре его проводимость крайне низкая, что делает его изолятором. Однако с увеличением температуры его проводимость значительно возрастает, достигая при температурах около 1000 °С вполне приемлемых значений, составляющих около 10 См/м. Это обеспечивает эффективную работу топливного элемента при высоких температурах, что является одним из ключевых преимуществ использования данного типа электролита.

3. Топливо (восстановитель) – это материал, который окисляется на аноде в результате электрохимической реакции, освобождая электроны [1; 4]. Топливо служит источником энергии для работы топливного элемента.

Топливо в топливном элементе должно соответствовать ряду требований:

- высокая восстановительная способность: топливо должно обладать способностью быстро восстанавливать окислитель на катоде, что обеспечивает непрерывное прохождение электрического тока через ячейку;
- небольшой электрохимический эквивалент: это означает, что для получения определенного количества электричества требуется как можно меньше топлива, что повышает эффективность и экономичность работы топливной ячейки;
- электрохимическая активность: топливо должно обладать достаточной активностью для инициирования электрохимических реакций на аноде и катоде;
- возможность подвода реагентов и вывода продуктов реакции: топливо должно легко подводиться к аноду, а окислитель к катоду, а также эффективно выводиться из системы после реакции;

- низкая стоимость: позволяет снизить затраты на производство и эксплуатацию топливных элементов, делая их более доступными для широкого использования;

- экологическая безопасность: топливо должно быть экологически чистым, не создавать вредных выбросов при его использовании, что важно для сокращения негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Ни одно топливо полностью не соответствует всем этим требованиям. Поэтому при выборе топлива часто приходится искать компромиссные решения и использовать восстановители, которые обладают наиболее приемлемыми свойствами для конкретных условий и требований топливного элемента.

Некоторые из наиболее распространенных типов топлива для ТЭ включают:

Водород (H_2) является одним из самых часто используемых топлив в топливных элементах. В реакции на аноде H_2 окисляется, выделяя протоны и электроны. Водород используется в топливных элементах из-за своей чистоты и высокой энергетической плотности. При реакции с кислородом в топливной ячейке водород образует воду, что делает его очень экологически чистым и эффективным источником энергии.

Однако при работе с водородом необходимо соблюдать меры по обеспечению пожаро- и взрывобезопасности. В контексте использования электроэнергетических устройств (ЭЭУ) на основе топливных элементов (ТЭ) в транспортных и мобильных системах, применяются относительно массивные системы хранения водорода. Однако работа с водородом может вызвать трудности в обеспечении герметичности систем, особенно при повышенных температурах, поскольку водород способен диффундировать через некоторые металлы и полимеры. Учитывая высокую стоимость чистого водорода, в ТЭ преимущественно используется водород, полученный из природных источников топлива. Это позволяет снизить эксплуатационные затраты и повысить экономическую эффективность процесса.

Метан (CH_4) главный компонент природного газа также может использоваться в некоторых типах топливных элементов. Метан, как топливо для топливных элементов (ТЭ), обладает несколькими преимуществами и недостатками. Среди достоинств метана в качестве топлива для ТЭ можно выделить более высокую энергетическую плотность по сравнению с водородом, что обуславливает его эффективность как источника энергии. Также следует отметить относительно невысокую стоимость метана и простоту его подвода в ТЭ, что обеспечивает удобство использования этого топлива.

Однако метан обладает недостатками, среди которых следует отметить очень низкую электрохимическую активность, особенно при повышенных температурах, что может существенно снижать эффективность работы ТЭ. Кроме того, использование метана требует строгого соблюдения требований по взрыво- и пожаробезопасности, что является важным аспектом в промышленных и мобильных приложениях. Наконец, проблемы хранения метана, обусловленные его газообразным состоянием, могут создавать дополнительные трудности при его использовании в ТЭ.

Метанол (метиловый спирт) (CH_3OH) является одним из самых распространенных альтернативных топлив для топливных элементов, особенно для портативных приложений. Среди достоинств метанола в качестве топлива для ТЭ можно выделить его высокую теоретическую удельную емкость и энергию, что способствует эффективному использованию его как источника энергии. Простота хранения метанола обеспечивает удобство в его использовании и транспортировке. Также следует отметить возможность электроокисления метанола на платиновых катализаторах при невысокой температуре, что позволяет снизить энергозатраты на процессы реакции. Относительно невысокая стоимость метанола делает его привлекательным вариантом для промышленного использования в ТЭ.

При этом метанол обладает и некоторыми недостатками. Среди них следует выделить его токсичность, что требует соблюдения предельно допустимых концентраций (ПДК) в рабочей зоне, чтобы обеспечить безопасность окружающей среды. Кроме того, проник-

новение метанола через мембраны к катоду может привести к его окислению на поверхности катода. Данный процесс может вызвать катодную деградацию и снижение эффективности работы топливного элемента за счет уменьшения его емкости и напряжения. Это является одним из факторов, которые следует учитывать при выборе метанола в качестве топлива для топливных элементов.

Аммиак (NH_3) также рассматривается как потенциальное топливо для топливных элементов. Аммиак обладает значительным энергетическим потенциалом, способствуя эффективному процессу преобразования химической энергии в электричество в топливных элементах. Благодаря возможности сжатия до жидкого состояния при низких давлениях, аммиак обеспечивает простоту в транспортировке и хранении. При сгорании аммиака в топливных элементах не выделяются вредные выбросы, что делает его экологически безопасным и соответствующим требованиям по защите окружающей среды. Аммиак может быть произведен из различных источников, включая возобновляемые ресурсы, что делает его относительно доступным по себестоимости и экономически выгодным для применения в различных сферах.

В то же время его использование требует развития эффективных и безопасных технологий хранения и обработки. В случае несанкционированного выброса аммиака в окружающую среду может возникнуть риск загрязнения водных и почвенных ресурсов, что требует внимательного контроля и мер по предотвращению загрязнений. Для эффективной транспортировки и хранения аммиака требуется его сжатие до высоких давлений, что может повысить риски безопасности и потребовать применения специализированного оборудования.

Твердое топливо также может быть применено в топливных элементах. К твердым топливам относятся разнообразные материалы, включая угли, торф, лигнин, горючие сланцы и древесину, которые рассматриваются в качестве потенциальных источников энергии. Основной составляющей твердых топлив является углерод, который представляет собой главный элемент, обеспечивающий процесс генерации электроэнергии в топливных элементах. Углерод,

присутствующий в различных формах и соединениях в твердых видах топлива, является ключевым компонентом, который подвергается электрохимическим процессам внутри топливного элемента, в результате чего происходит преобразование химической энергии в электричество. Возможность использования твердых видов топлива в топливных элементах представляет интерес в связи с их высокой энергетической плотностью и относительной доступностью.

Тем не менее, такие топлива также имеют свои ограничения и недостатки, включая необходимость эффективного преобразования углерода в реактивный состав, требование к специализированному катализу и управлению процессами внутри топливных элементов, а также возможные проблемы с загрязнением и экологическим воздействием при использовании.

Другие виды топлива. В зависимости от конкретных требований и применения, в топливных элементах также могут использоваться другие виды топлива, такие как, этанол (C_2H_5OH), монооксид углерода (CO), диметиловый эфир (CH_3OCH_3), гидразин (N_2H_4), боргидрид натрия ($NaBH_4$), биотопливо и другие.

4. Окислитель – это химическое вещество, которое принимает электроны на катоде в процессе электрохимической реакции, происходящей внутри устройства.

В зависимости от конкретного вида топливной ячейки и используемого топлива, окислитель может быть различным:

Кислород является одним из наиболее распространенных окислителей в топливных элементах, особенно в щелочных и PEM (мембранных полимерных электролитах) топливных элементах. В таких системах кислород используется как окислитель на катоде, где происходит его реакция с водородом или другим топливом.

Воздух может также использоваться в качестве источника кислорода для топливных элементов. В таких системах воздух подается на катод, где происходит его реакция с водородом или другим топливом для образования воды и электрической энергии. Использование воздуха как окислителя упрощает систему топливного элемента, поскольку не требуется хранение и подача кислорода.

Другие окислители. В некоторых случаях, в зависимости от типа топливной ячейки, могут использоваться и другие окислители, такие как хлор (Cl_2), бром (Br_2) или даже пероксид водорода (H_2O_2). Это особенно характерно для топливных элементов с другими типами топлива, кроме водорода.

К настоящему времени разработаны и успешно применяются топливные элементы с различными типами электролитов. Среди них выделяются щелочные топливные элементы (ЩТЭ), работающие на основе щелочного электролита, фосфорно-кислые топливные элементы (ФКТЭ), использующие фосфорнокислый электролит, а также твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) с ионообменной мембраной (ИОМ), расплавленные карбонатные топливные элементы (РКТЭ), твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), а также ТЭ для прямого окисления метанола (МТЭ), некоторые характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные типы топливных элементов и их характеристики [6]

Название ГЭ	Материал электролита	Материал электродов		Вид топлива	Температура рабочая, °С	КПД, %	Мощность, кВт	Преимущества	Недостатки
		анод	катод						
Щелочные (СШЭ)	Раствор КОН, NaOH	Ni/Pt	Ni/Pt	Водород	90–100; 190–200	60	10–100	Более быстрые реакции на катоде приводят к высокой производительности, низкая стоимость компонентов	Чувствителен к наличию CO ₂ в топливе и в воздухе, агрессивный электролит
Твердополимерные топливные элементы (СППЭ)	Полимерная (протоно-обменная) мембрана	Pt Pt/C	Pt Pt/C	Водород; метанол; органические вещества, в том числе метан с прямым окислением топлива на аноде	50–100; 25–40; 40–80; 60–120; 0–140;	35–60	<1–100	Отсутствие проблем с вызываемой электролитом коррозией, низкие температуры эксплуатации, быстрый выход в рабочее состояние	Дорогостоящие катализаторы, чувствителен к загрязнениям в топливе, устойчивость к воздействию бактерий
Фосфорно-кислые топливные элементы (ФКТЭ)	Раствор H ₃ PO ₄	Pt/C	Pt сплав/C	Водород	160–200	40	400	Возможность получения КПД 80 % за счет использования пара, образующегося в результате работы, высокие температуры позволяют использовать когенерацию, повышенная толерантность к загрязнениям топлива	Pt катализаторы, долгое время выхода на рабочий режим, низкие значения тока и мощности

Название ТЭ	Материал электролита	Материал электродов		Вид топлива	Температура рабочая, °С	КПД, %	Мощность, кВт	Преимущества	Недостатки
		анод	катод						
Расплавленные карбонаты (РКТ)	Расплавленный карбонат	90 % Ni 10 % Cr	NiO (литерирующая добавка)	Водород; природный газ; дизельное топливо с предварительной переработкой	600–700	45–50	300–3000	Высокая эффективность, возможность использования различных видов топлива, пригоден для использования с котельными системами, возможность использования разнообразных катализаторов	Высокотемпературная коррозия и деградация компонентов ячейки. Длительный период выхода на рабочий режим, низкие значения плотности мощности
Твердоокисленные топливные элементы (ТОТ)	Смесь оксидов	Ni-ZrO ₂	LaMnO ₃ (Sr-литерирующая добавка)	Водород; природный газ; другие виды углеводородного топлива	600–700	60	1–2000	Высокая эффективность, возможность использования различных видов топлива, пригодность для котельных систем, возможность использования разнообразных катализаторов, твердое состояние электролита	Высокотемпературная коррозия и деградация компонентов ячейки, длительный период выхода на рабочий режим, малый срок службы.

1.2. Топливные элементы с твердополимерным электролитом

Топливные элементы с твердополимерным электролитом (ТПТЭ) представляют собой один из наиболее перспективных типов ТЭ, который особенно привлекателен своей высокой энергоэффективностью и чистотой процесса. Одним из ключевых компонентов в ТПТЭ является ионообменная мембрана, которая играет роль ионного проводника, обеспечивая перемещение протонов (ионов водорода) через себя. Именно благодаря этой мембране ТПТЭ иногда также называют ТЭ с протонообменной мембраной (PEMFC) [9].

Ионообменные мембраны в ТПТЭ выполняют несколько важных функций. Во-первых, они разделяют анодную и катодную половины топливного элемента, предотвращая короткое замыкание. Во-вторых, эти мембраны обеспечивают ионный поток в виде протонов от анода к катоду, что необходимо для электрохимических реакций, происходящих внутри элемента. В-третьих, мембраны должны быть химически и механически стойкими, чтобы обеспечить длительную и надежную работу топливного элемента.

Среди наиболее распространенных ионообменных мембран для ТПТЭ можно выделить МФ-4СК, разработанные в России, и Nafion, созданные в США. Эти мембраны хорошо зарекомендовали себя благодаря своей высокой производительности, стабильности и долговечности в условиях эксплуатации топливных элементов. Однако постоянно ведутся работы по усовершенствованию и разработке новых типов мембран с целью улучшения характеристик ТПТЭ и расширения их области применения.

Водород часто используется в ТПТЭ как основное топливо. Он может поступать в виде чистого водорода или в виде водородосодержащих смесей, таких как смесь водорода и углеводородов. Вместе с тем, метанол также может быть использован в качестве топлива в таких топливных элементах. Оба вида топлива обладают высокой восстановительной способностью и обеспечивают эффективную работу топливного элемента [9].

Водородные топливные элементы с твердополимерным электролитом представляют собой электрохимические устройства, в которых ионным проводником служит ионообменная мембрана. Схема работы (рис. 2) такого топливного элемента может быть представлена следующим образом:

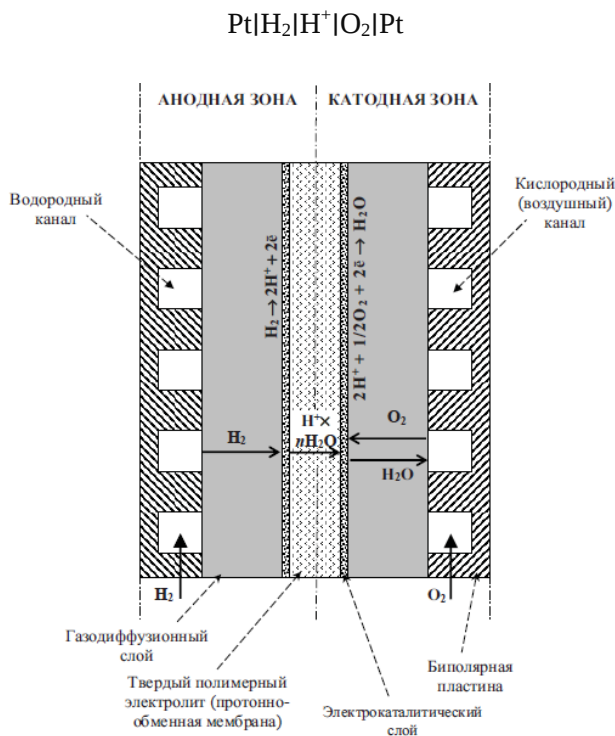
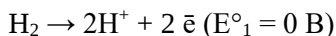
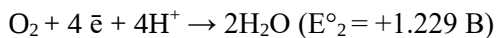


Рис. 2. Принципиальная схема ТПТЭ [9]

Анодная реакция:



Катодная реакция:



Эти реакции происходят на электродах, разделенных ионообменной мембраной. Потенциал стандартного водородного электрода принимается за ноль (при условии, что платина находится в растворе кислоты с активностью ионов водородов, равной единице, и подвергается обработке током водорода под давлением 0,1 МПа.). Стандартное значение электродного потенциала такого топливного элемента при 25°C равно разности потенциалов на катоде и аноде и составляет:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = 1,229 \text{ В}$$

Однако на практике при рабочих температурах (80–90 °C) стандартное значение ЭДС уменьшается до примерно 1,18 В из-за необратимости реакции на катоде. Максимальное напряжение составляет примерно 1,0–1,1 В при комнатной температуре, поскольку катод (платина, на которой протекает восстановление кислорода), не обладает обратимыми свойствами.

Помимо производства электроэнергии, при работе топливного элемента также выделяется некоторое количество тепла. Это происходит в результате экзотермической катодной реакции, приводящей к образованию воды. Тепловыделение, вместе с электроэнергией, является результатом суммарной реакции:



Кроме того, деполяризация электродов происходит за счет взаимной диффузии газов через мембрану, что также влияет на работу топливного элемента.

1.3. Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой класс топливных элементов, в которых ионный ток осуществляется через твердый электролит. Часто в качестве твердого электролита в ТОТЭ используется диоксид циркония (ZrO_2), стабилизированный трехоксидом иттрия (Y_2O_3). Эта система хорошо подходит для эффективной передачи ионов кислорода, что является

ключевым моментом для функционирования ТОТЭ. Существует несколько вариаций состава твердых электролитов, таких как $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$, обладающих немного более высокой проводимостью по сравнению с системой $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Однако в практических приложениях предпочтение отдается системе $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ из-за экономических соображений.

Электрическая проводимость электролитов на основе диоксида циркония становится приемлемой только при высоких температурах, превышающих 1173 К, поэтому ТОТЭ работают обычно при повышенных температурах, обычно в диапазоне от 1173 до 1273 К, чтобы обеспечить необходимый уровень ионной проводимости и эффективности работы устройства.

К достоинствам ТОТЭ можно отнести использование не платиновых катализаторов, что снижает стоимость устройства. Также они обладают меньшей чувствительностью к каталитическим ядам, что улучшает долговечность и эффективность работы. Другие преимущества включают возможность электроокисления оксида углерода (CO), относительно низкие электродные поляризации и, как следствие, высокие плотности тока. Они также лишены жидких компонентов, что предотвращает проблемы затопления и смачивания электродов, а также миграции электролита. Толерантность к перегрузкам и недогрузкам также является важным аспектом в контексте энергетических систем. Это позволяет адаптировать работу ТОТЭ к изменяющимся условиям нагрузки, обеспечивая стабильное и эффективное производство энергии [3; 10].

В ТОТЭ, наряду с генерацией электроэнергии, происходит также выделение высокопотенциальной теплоты, которая может быть использована в газовой турбине. Это является значительным преимуществом, так как позволяет эффективно использовать отходящее тепло, увеличивая общую энергетическую эффективность системы. Этот процесс, называемый тепловой интеграцией, повышает экономическую эффективность ТОТЭ, делая его более конкурентоспособным на энергетическом рынке.

Ячейка ТОТЭ состоит из двух электродов – катода и анода, а также твердого электролита. Электроды ТОТЭ имеют пористую структуру для обеспечения доступа к топливу и окислителю. Твердый электролит ТОТЭ должен быть газонепроницаемым и обладать высокой ионной проводимостью для эффективного переноса заряда через ячейку.

В рабочем состоянии твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) нагревается до температуры 1173–1273 К. Процесс работы ТОТЭ начинается с подачи топлива, такого как водород, синтез-газ, метан или углеводороды, на анод. Молекулы топлива проникают через поры анода и достигают границы анод-электролит. На поверхности анода происходит каталитическое разложение молекул топлива на атомы. Получившиеся атомы топлива реагируют с ионами кислорода, входящими в кристаллическую решетку твердого электролита (рис. 3) [5].

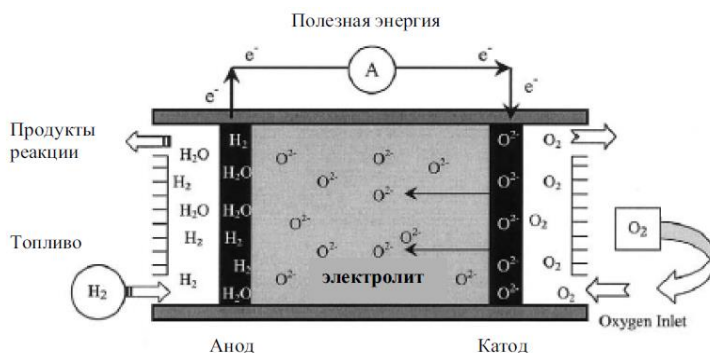
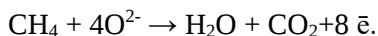
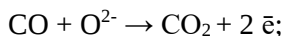
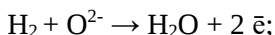


Рис. 3. Принципиальная схема ТОТЭ [5]

Анодная реакция:



Убытие концентрации кислорода в электролите возле границы анода-электролит порождает диффузионный градиент концен-

трации кислорода в твердом электролите, что стимулирует диффузионный поток ионов кислорода от катода к аноду через электролит.

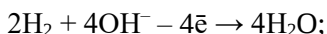
Окислитель (кислород, воздух) подается со стороны катода, и молекулы кислорода проникают через поры катода до границы между катодом и электролитом, где они подвергаются каталитическому разложению на атомы, которые интегрируются в решетку электролита в процессе катодной реакции $O_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$. Как видно, при анодной реакции происходит выделение электронов, однако для протекания катодной реакции требуется наличие свободных электронов. Это приводит к возникновению разности потенциалов между катодом и анодом, и при подключении внешней электрической цепи между ними протекает ток. При этом напряжение холостого хода между катодом и анодом составляет примерно 1,1 В.

1.4. Щелочные топливные элементы

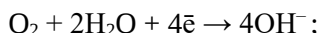
Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) – это один из видов топливных элементов, используемых для преобразования химической энергии водорода и кислорода в электрическую энергию. Важной особенностью щелочных топливных элементов является использование щелочного раствора в качестве электролита, что обеспечивает высокую эффективность и стабильность работы.

Суммарные реакции электроокисления водорода на аноде и электровосстановления кислорода на катоде в щелочных ТЭ [1; 4; 11; 12] протекают согласно уравнениям:

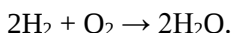
анодная реакция:



катодная реакция:



токообразующая реакция:



Из этих уравнений следует, что кислород восстанавливается на катоде, а водород из топливного резервуара окисляется на аноде, с образованием воды, которая может быть удалена. Щелочные растворы обладают высокой проводимостью и способностью проникать через любые тончайшие неплотности, что обеспечивает эффективную реакцию на аноде и катоде в щелочных топливных элементах. В связи с этим при разработке ЩТЭ особое внимание уделяется обеспечению герметичности всех участков, через которые мог бы проникнуть щелочной раствор [4]. Принципиальная схема щелочного топливного элемента представлена на рис. 4.

Щелочные топливные элементы используют водные растворы КОН или NaOH в качестве электролита. В современных водно-щелочных топливных элементах предпочтительным электролитом является раствор КОН с концентрацией 35–50 %. Некоторые элементы также могут использовать концентрированный раствор КОН (50–85 %), предназначенный для работы при повышенной температуре до 260 °С, однако разработка таких элементов в настоящее время приостановлена. Выбор КОН в качестве электролита обусловлен его более высокой электропроводностью и большим ресурсом по сравнению с NaOH, несмотря на более низкую стоимость последнего.

Существуют два типа ЩТЭ: с матричным и свободным электролитом. В первом случае электролит удерживается в пористой матрице, обычно из асбеста, в то время как во втором случае электролит циркулирует. Топливные элементы с матричным электролитом обычно обладают более высокими значениями коэффициента полезного действия (до 70 %), однако их ресурс невелик (гарантированный ресурс щелочных топливных элементов для отечественных космических кораблей составляет не более 2000 часов), особенно из-за вымывания электролита водой, продуктом реакции. Топливные элементы со свободным электролитом имеют немного меньший коэффициент полезного действия, однако обладают более высоким ресурсом и могут быть легко обслужены путем замены электролита, что позволяет использовать очищенный от углекислого газа воздух в качестве окислителя [12–15].

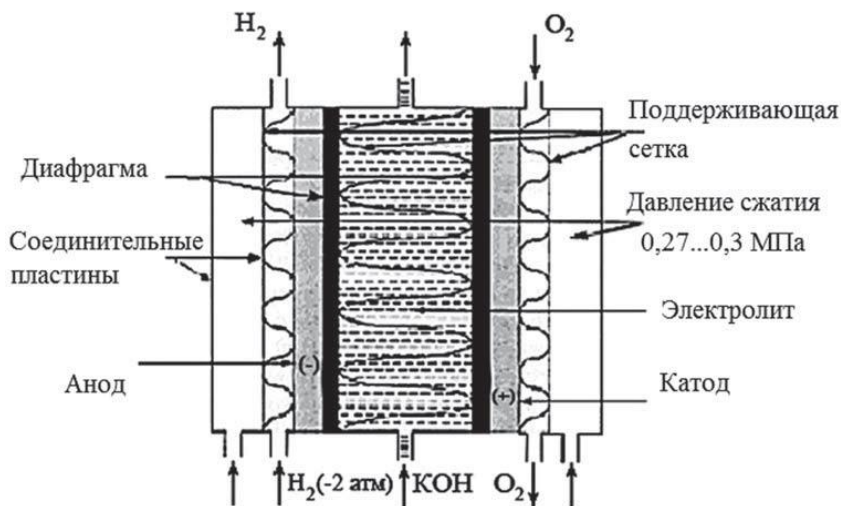


Рис. 4. Принципиальная схема щелочного топливного элемента [12]

Щелочные топливные элементы обладают рядом преимуществ. Одним из ключевых достоинств является высокая электропроводность используемых электролитов на основе водных растворов гидроксидов калия или натрия. Это способствует повышению эффективности работы элементов и обеспечивает высокий уровень производства водорода. Кроме того, ЩТЭ отличаются более низкими издержками производства по сравнению с некоторыми другими типами топливных элементов, что делает их более экономически привлекательными для промышленного применения.

Однако у щелочных топливных элементов также есть свои недостатки. Один из них – короткий срок службы, особенно в сравнении с более современными технологиями. Быстрое вымывание электролита водой, образующейся в результате реакции, приводит к ограничению жизненного цикла элементов. Кроме того, чрезмерное образование ионов гидроксида калия или натрия может вызывать коррозию электродов и других компонентов, что также сказывается на надежности и долговечности работы ЩТЭ.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

2.1. Общие сведения

Получение большого количества водорода играет важную роль как сырьё для различных процессов в химической промышленности: синтез аммиака и метанола, гидрогенизации жиров, восстановления руд и др., а также является ключевым компонентом в развитии технологий в области энергетики, включая топливные элементы.

Для удовлетворения спроса на этот газ применяются различные промышленные методы его получения. Процессы производства водорода можно разделить на физические, химические и электрохимические методы. Данные методы включают в себя физические, химические и электрохимические процессы, каждый из которых имеет свои особенности и применение в зависимости от требований конкретной задачи или производственного процесса [16].

Физические методы получения водорода представляют собой процессы, в которых водород отделяется от других веществ путем применения различных физических методов.

Короткоцикловая адсорбция (PSA – Pressure Swing Adsorption). Этот метод основан на способности адсорбентов, таких как цеолиты или активированный уголь, поглощать определённые компоненты газовой смеси при повышенном давлении. Водород, как самый лёгкий газ, проходит через систему практически без адсорбции, а другие газы (например, CO_2 , CH_4) адсорбируются на поверхности.

Преимущества:

- высокая чистота получаемого водорода (до 99.999 %);
- процесс не требует высоких температур и легко регулируется.

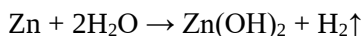
Мембранные методы основаны на разделении газов через специальные мембраны, которые пропускают только молекулы водорода. Мембраны могут быть изготовлены из полимерных материалов, металлов (например, палладия) или их композитов. Водород

диффундирует через мембрану, в то время как другие газы остаются по другую сторону. Мембранные технологии широко используются для получения водорода высокой чистоты. Мембраны из палладия способны пропускать водород, но блокируют более крупные молекулы. Преимущества: Энергоэффективность, простота системы, возможность получения водорода высокой чистоты.

Криогенные методы разделения газов основаны на сжижении и последующей фракционной перегонке газовых смесей при низких температурах. Водород остаётся в газообразной форме, в то время как другие газы (кислород, азот, углекислый газ) сжижаются при различных температурах и удаляются. Преимущества: обеспечивает получение больших объёмов водорода с высокой чистотой. [17].

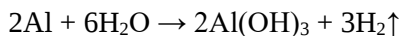
Химические методы получения водорода основаны на химических реакциях, в результате которых происходит выделение водорода в виде газа. Один из наиболее распространенных химических методов – это реакция металлов с водой, в результате которой образуется гидроксид металла и выделяется водородный газ. Два наиболее широко используемых металла в этом процессе – цинк и алюминий [17].

Процесс взаимодействия цинка с водой выглядит следующим образом:



При этом металлический цинк реагирует с молекулами воды, образуя гидроксид цинка и выделяя молекулы водорода. Этот метод получения водорода с цинком применяется в различных масштабах, начиная от лабораторных исследований до промышленных процессов.

Аналогично, алюминий также может реагировать с водой, образуя гидроксид алюминия и выделяя водород:



Этот метод также может использоваться для получения водорода, особенно в лабораторных условиях.

Химические методы получения водорода, основанные на реакциях металлов с водой, широко применяются в маломасштабных установках и для образования водорода для различных химических процессов. Они отличаются от физических методов, таких как паровая перегонка природного газа, и могут быть эффективными в определенных условиях, требующих небольших объемов водорода или специфических условий.

Электрохимические методы получения водорода основаны на использовании электрического тока для разложения воды на водород и кислород. Электрохимический способ получения водорода имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами.

Во-первых, он обеспечивает высокую степень чистоты полученного газа, поскольку не требует использования химических реагентов или катализаторов, которые могут привнести примеси в готовый продукт. Это особенно важно в тех случаях, где требуется высокая чистота газа, например, в производстве полупроводников или в химической промышленности.

Во-вторых, электрохимический метод обладает гибкостью и может быть легко контролируем и регулируем в зависимости от требований процесса. Это позволяет эффективно использовать электролиз для производства водорода в различных масштабах и условиях, включая как крупные промышленные установки, так и маломасштабные устройства.

Третье преимущество электрохимического метода заключается в возможности использования дешевой электроэнергии, особенно в случае использования возобновляемых источников энергии, таких как солнечная или ветровая энергия. Это делает процесс получения водорода более экологически чистым и экономически выгодным, особенно в контексте стремления к уменьшению зависимости от ископаемых топлив и снижению выбросов парниковых газов [16].

В целом, электрохимический метод получения водорода представляет собой важную и перспективную технологию, которая может играть ключевую роль в развитии чистой и устойчивой энергетики в будущем.

2.2. Получение водорода методом электролиза

Электролиз – совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами [18].

Электролиз воды, процесс разложения воды на водород и кислород при помощи электрического тока, был впервые проведен в 1800 г. английским ученым Вильямом Николсоном. Вскоре после этого, в том же году, немецкий ученый Иоганн Риттер повторил эти опыты. Именно Риттеру впервые удалось собрать выделяющиеся водород и кислород по отдельности, что сделало этот эксперимент значимым в истории химии.

Однако, несмотря на первоначальные успехи, только через столет электролиз стал одним из первых промышленных методов получения водорода. В 1927 г. норвежская компания «Norsk Hydro Electrolysers» изготовила первый промышленный образец водно-щелочного электролизера для завода по производству аммиака. Этот электролизер стал важным этапом в развитии промышленного производства водорода.

Интересно, что именно в Норвегии были построены два крупнейших электролизных завода с 300 электролизерами каждый, производящие более 60 тыс. нм³/ч водорода. Это свидетельствует о том, что промышленность начала широко использовать электролиз воды для массового производства водорода, что стало важным этапом в развитии энергетики и химической промышленности [19; 20].

В 1833–1834 гг. английский ученый Майкл Фарадей открыл количественные законы электролиза, устанавливающие связь между количеством прошедшего через электролит электричества q , массой m и химической природой веществ, участвующих в процессе:

$$m = k_z \cdot q,$$

где $k_z = \frac{M}{n \cdot F}$ [кг/Кул = кг/(А·с)] – электрохимический эквивалент;

M [кг/моль] – молярная масса вещества, выделившегося на электроде;

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

$F = 96485,3$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

Зная величину тока I и время его протекания t , можно рассчитать теоретическое (максимальное) количество полученного водорода (или кислорода) при электролизе воды:

$$V_{\text{теор}} = \frac{I \cdot t \cdot k_3}{\rho}$$

где $V_{\text{теор}}$ – теоретический объем выделившегося газа, м³;

I – сила тока, А;

t – время, с;

ρ – плотность газа, кг/м³.

Электролиз воды является наиболее перспективной технологией получения водорода в будущем, хотя в настоящее время из-за высокой стоимости доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 5 % (рис. 5). Метод нашел широкое применение в ряде стран, обладающих значительными ресурсами дешевой гидроэнергетики. Наиболее крупные электрохимические комплексы находятся в Канаде, Индии, Норвегии, Египте.

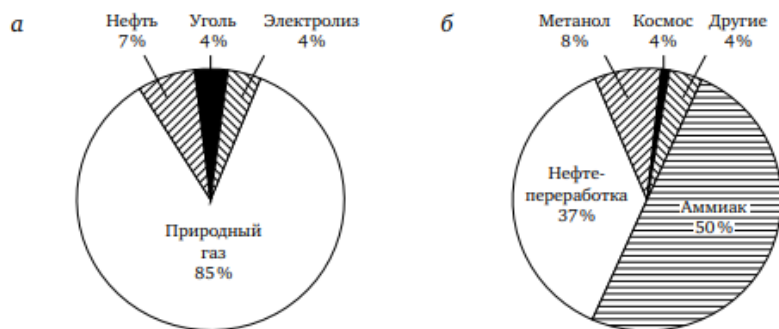
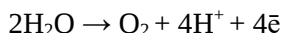


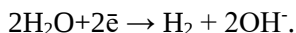
Рис. 5. Структура мирового производства (а) и потребления (б) водорода [18]

Среди различных методов разложения воды, таких как электрохимический, термический, термохимический, биохимический, фотохимический и другие, технически наиболее разработанным является электролитический метод. Этот метод позволяет эффективно производить водород с использованием до 70 % от общей затраченной электрической энергии. При дальнейшем совершенствовании процесса теоретически возможно увеличение этого эффективного коэффициента до 80%, а при высокотемпературном электролизе – до 80–90 %.

Электрохимический процесс, который происходит на электродах во время электролиза воды, выглядит следующим образом:
реакция на аноде:



реакция на катоде:



Таким образом, в результате электролиза воды на аноде выделяется кислород, а на катоде выделяется водород [21].

В настоящее время существуют три основных способа реализации электролизной технологии для производства водорода (табл. 2). Они различаются типом используемого электролита и условиями проведения электролиза.

Таблица 2

**Способы реализации электролизной технологии
производства водорода [22]**

Тип электролизёра	щелочной	с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)	с твердым оксидным электролитом (ТОЭ)
Энергозатраты, $\text{H}_2 \cdot \text{м}^3 / \text{кВт} \cdot \text{ч}$	4,5–5,5	3,5–4,5	2,5–4
Температура, К	320–370	350–370	1070–1270
Производительность, H_2 $\text{м}^3 / \text{ч}$	до 500	до 100	–
Давление, МПа	0,1–5	0,1–15	0,1–3
КПД, %	50–70	80–90	≥ 85

2.3. Щелочные электролизеры

Щелочные электролизеры – тип устройств, используемых для разложения воды на водород и кислород с использованием щелочного электролита. В этих системах в качестве электролита обычно применяют электролиты с меньшим катионным потенциалом, чтобы исключить конкуренцию с катионами водорода: 20–30 % растворы гидроксидов щелочных металлов, таких как калий (KOH) или натрия (NaOH).

Принцип работы щелочных электролизеров основан на электролизе водного раствора гидроксида щелочного металла (рис. 6). При подаче электрического тока на анод и катод в растворе происходит образование водорода и кислорода по следующим реакциям [23]:

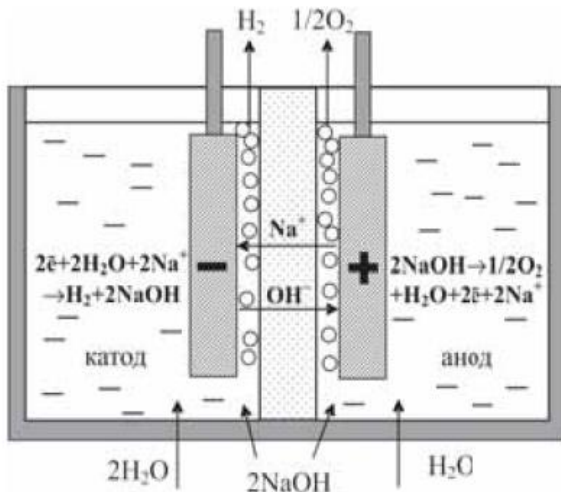
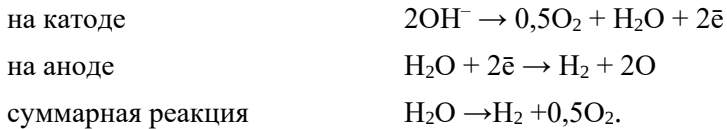


Рис. 6. Принципиальная схема водно-щелочной ячейки электролизера [19]

Щелочной электролизер обладает уникальной особенностью – он способен работать в широком диапазоне нагрузки, начиная с 20 % от его номинальной мощности [18; 22; 24–26]. Это означает, что процесс электролиза в щелочных электролизерах может эффективно поддерживаться при различных уровнях нагрузки, необходимых для производства водорода. Гибкость в работе является важным преимуществом для промышленных производств, где требуется адаптивность к изменениям в энергетическом спросе. Например, при колебаниях в энергопотреблении электролизер может легко регулировать свою работу, увеличивая или уменьшая производство водорода в соответствии с текущими потребностями. Возможность широкого диапазона нагрузки также способствует экономии энергии и повышению эффективности процесса производства водорода. В случае временного снижения энергопотребления, щелочной электролизер может перейти на более низкую мощность без значительных потерь в производительности или эффективности. Это позволяет оптимизировать использование энергии и снизить операционные затраты на производство водорода.

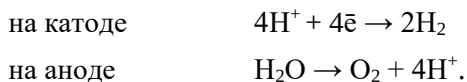
2.4 Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)

Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) представляют собой один из современных методов производства водорода, который исторически связан с появлением перфторированной ионообменной мембраны «Nafion» компании DuPont. Первые электролизёры с ТПЭ были созданы в 1966 г. [18].

Мембрана в электролизерах с твердым полимерным электролитом изготовлена из газоплотного полимера на основе перфторированного углерода. Эта мембрана позволяет проводить процессы электролиза воды, преобразуя ее в водород и кислород. Твердый полимерный электролит позволяет эффективно разделить катод и анод, предотвращая смешивание образующихся водорода и кислорода, что обеспечивает безопасность и эффективность процесса электро-

лиза. Кроме того, ТПЭ электролизеры характеризуются высокой электропроводностью, надежностью и долговечностью, а также химической устойчивостью, что делает их широко используемыми в производстве водорода для различных промышленных и энергетических целей [22; 27–29].

Общая химическая формула процессов, проходящих на электродах в ТПЭ, представлена следующим образом:



На аноде происходит окисление воды с выделением кислорода и выделение положительно заряженных ионов водорода, которые переносятся через мембрану к катоду. На катоде ионы водорода принимают электроны и реагируют с водой, образуя молекулы водорода (рис. 7).

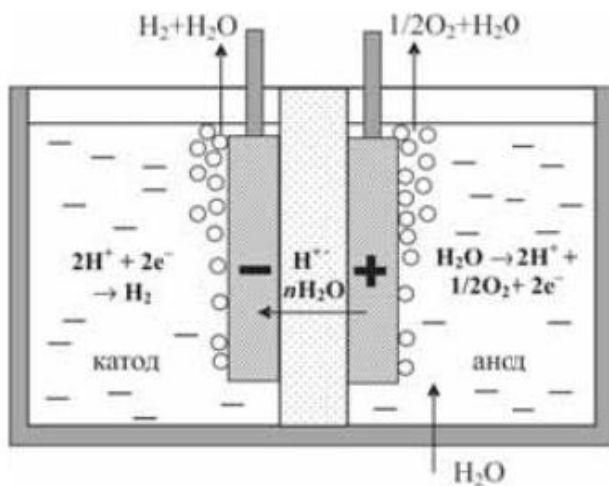


Рис. 7. Принципиальная схема электролизной ячейки с твердополимерным электролитом [19]

Преимущества электролизеров с твердым полимерным электролитом перед щелочными заключаются в нескольких аспектах. Во-первых, они обладают более высокой эффективностью процесса,

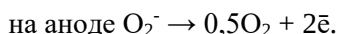
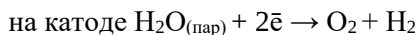
способностью быстро регулировать производительность и сокращенным временем запуска и останова. Во-вторых, возможность получения водорода с более высокой чистотой и давлением на выходе делает их привлекательными для различных применений. Кроме того, электролизеры с ТПЭ обладают компактностью, легкостью в эксплуатации и отсутствием токсичных веществ, таких как щелочи, в их устройстве [18].

Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) имеют гораздо более высокую стоимость по сравнению с щелочными аналогами с аналогичной производительностью. Однако они отличаются экологической чистотой и более энергоэффективны, обладают более компактными размерами и увеличенным уровнем безопасности. Кроме того, они способны работать в различных условиях, в том числе нестационарных режимах, и просты в обслуживании. Важной особенностью является то, что производимый водород соответствует требуемому качеству для использования в топливных элементах с ТПЭ. Также следует отметить, что сами электролизные системы, основанные на ТПЭ, требуют более строгих стандартов чистоты подаваемой воды [22].

2.5. Электролизеры с твердооксидным электролитом (ТОЭ)

Высокотемпературный электролиз водяного пара проводится в специальных ячейках, которые используют твердооксидный электролит. Эти устройства отличаются от других типов электролизеров своей особенной конструкцией и работой на высоких температурах, что делает их эффективными для использования в различных промышленных и энергетических приложениях. В качестве твердооксидного электролита используется керамический материал, такой как диоксид циркония (ZrO_2) или диоксид церия (CeO_2), модифицированный различными примесями для увеличения его электропроводимости, обеспечивающие высокую стабильность и проводимость при высоких температурах [11; 30; 31]. Подобные электролиты обладают анионной проводимостью – ток через него переносится иона-

ми кислорода, образующимися при диссоциации воды и выделении водорода на катоде:



Водород вместе с неразложившимся паром отводится из катодного пространства (рис. 8). Процесс электролиза водяного пара характеризуется значительно более низким напряжением по сравнению с электролизом водных растворов. Однако жесткие условия работы усложняют выбор материалов для анода, устойчивых к анодной поляризации, а также создание надежной ячейки анод-электролит-катод, способной выдерживать изменение температуры от комнатной до рабочей температуры электролиза [18; 19; 22].

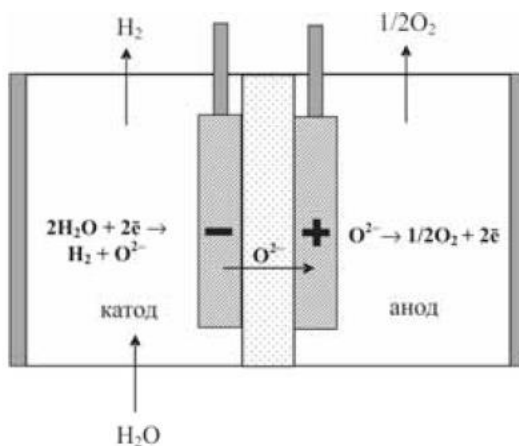


Рис. 8. Принципиальная схема ячейки твердооксидного электролизера [19]

При реализации этого процесса возникает возможность значительного сокращения расхода электроэнергии на производство электролитического водорода. Это достигается за счет того, что не всю энергию необходимо подводить в виде электричества, часть ее можно подводить в виде тепла. Более того, чем выше рабочая температура цикла, тем больше доля тепловой энергии может быть

подведена из внешнего источника, такого как сжигание углеводородного топлива, утилизация энергии из ядерного реактора или тепловой электростанции, а также использование возобновляемых источников энергии. Электролизеры с твердооксидным электролитом обеспечивают высокую эффективность процесса получения водорода. Их эффективность в конверсии электроэнергии в водород может быть выше, чем у других типов электролизеров. Данные электролизеры могут обеспечивать высокий уровень безопасности в процессе производства водорода. Это связано с использованием твердых материалов в конструкции, которые обладают высокой стойкостью к химическим и термическим воздействиям. В процессе работы данных электролизеров отсутствует использование токсичных веществ, таких как щелочи, что делает их более экологически чистыми [18].

К недостаткам электролизеров с твердым оксидным электролитом можно отнести ограниченные возможности регулирования производительности, а также длительное время, необходимое для запуска и остановки процесса. Эти ограничения связаны с тем, что керамические элементы электролизера плохо переносят термоциклирование, что создает определенные технические ограничения в управлении процессом [22].

3. КИСЛОТНЫЕ И ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ

3.1. Общие сведения

Аккумулятор – химический источник электрической энергии многоразового действия, основная специфика которого заключается в обратимости внутренних химических процессов, что обеспечивает его многократное циклическое использование [32].

Во время разрядки аккумулятора происходит превращение химической энергии, хранящейся в нем, в электрическую энергию. Электролит внутри аккумулятора служит проводником для ионов, которые движутся между анодом и катодом, обеспечивая электрический ток. Этот процесс протекает подобно работе гальванического элемента.

При зарядке аккумулятора происходит обратный процесс: под воздействием внешнего источника электрического тока внутренние химические реакции в аккумуляторе индуцируются таким образом, что происходит восстановление исходных химических составляющих аккумулятора. Таким образом, при зарядке аккумулятор работает как электролизер, разлагая вещество на составляющие его ионы и восстанавливая его химические соединения.

В 1803 г. Иоганн Вильгельм Риттер создал первый прообраз многократно заряжаемых аккумуляторов. Его батарея состояла из столба, составленного из пятидесяти медных кружочков, между которыми было расположено влажное сукно. Подача электрического тока от вольтова столба через это устройство привела к тому, что оно само начало действовать как источник электричества [33]. Первая свинцово-кислотная батарея была изготовлена Планте в 1859 г., а уже в 1881 г. был испытан первый электромобиль с такой батареей. В 1900 г. Юнгером был изобретен никель-железный аккумулятор, а в 1901 г. Эдисоном – никель-кадмиевый [34].

Роль аккумуляторных батарей в современном обществе трудно переоценить. Они стали неотъемлемой частью нашей жизни

и широко применяются в различных областях промышленности, начиная от бытовой электроники и заканчивая космическими аппаратами. Аккумуляторы обеспечивают энергией мобильные устройства, такие как смартфоны и ноутбуки, обеспечивают надежное питание для транспортных средств, включая электромобили, и являются ключевым элементом в хранении и использовании возобновляемых источников энергии. В современном мире практически ни одна сфера деятельности не может обойтись без аккумуляторов, что подчеркивает их важность и значимость.

В зависимости от типа электролита, используемого внутри аккумулятора, он может быть классифицирован как щелочной или кислотный. Этот фактор определяет химический состав и специфику работы аккумулятора, влияя на его характеристики, такие как производительность, длительность заряда и выгрузки, стоимость и долговечность.

3.2. Кислотные аккумуляторные батареи

Кислотные аккумуляторы (АКБ) представляют собой тип аккумуляторов, в которых в качестве электролита используется серная кислота (H_2SO_4) или другие кислоты. Они часто называются также свинцовыми аккумуляторами, так как основной активный материал в них – свинцовые пластины [34–36].

Свинцово-кислотный аккумулятор состоит из нескольких основных компонентов:

- положительный электрод (анод), состоящий из запрессованного диоксида свинца (PbO_2), который является активным материалом для разряда аккумулятора;
- отрицательный электрод (катод), изготавливаемый из запрессованного мягкого свинца (Pb). Применение порошков увеличивает поверхность раздела электролит – твердое вещество, тем самым увеличивает электрическую ёмкость аккумулятора;
- электролит: в качестве электролита используется разбавленная серная кислота (H_2SO_4), которая обеспечивает проводимость ионов и участвует в химических реакциях аккумулятора;

– сепараторы, размещенные между анодом и катодом, чтобы предотвратить их короткое замыкание, сохраняя при этом проходимость ионов.

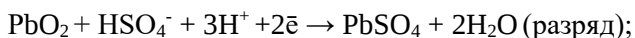
– контейнер из пластика или других материалов, устойчивых к химическим воздействиям, чтобы обеспечить безопасное содержание всех компонентов аккумулятора.

Принцип работы кислотного аккумулятора заключается в химических реакциях, происходящих на свинцовых пластинах (свинец и диоксид свинца) при разряде и заряде. При разряде серная кислота реагирует с активным материалом на пластинах, образуя малорастворимый сульфат свинца и воду, а при заряде происходит обратная реакция, восстанавливающая исходный химический состав активного материала [32; 34; 36].

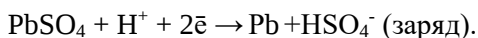
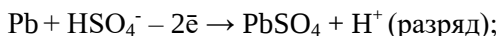
Основная токообразующая реакция свинцово-кислотных АКБ следующая:



Уравнения реакций разряда и заряда, протекающие на положительном электроде, имеют вид:



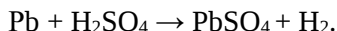
а на отрицательном электроде:



ЭДС заряженного АКБ 2,05–2,15 В.

Во время зарядки свинцово-кислотных аккумуляторов, как и в других аккумуляторах с водным электролитом, происходят побочные процессы выделения газа, в частности, водорода. Во время хранения заряженного кислотного аккумулятора также происходит выделение водорода, что является естественным побочным эффектом химических процессов внутри аккумулятора.

Саморазряд, или потеря емкости аккумулятора в основном определяется скоростью растворения свинца:



Этот процесс происходит даже без подключения аккумулятора к какой-либо нагрузке и может существенно снизить его эффективность и емкость кислотного АКБ. Для минимизации саморазряда заряженного кислотного аккумулятора рекомендуется периодически его проверять и подзаряжать, особенно если он не используется в течение длительного времени. Также важно обеспечить правильные условия хранения, такие как умеренная температура и хорошая вентиляция, чтобы избежать нежелательного накопления водорода внутри аккумулятора, что может привести к опасным ситуациям, в частности взрыву [34–36].

Свинцовые аккумуляторы имеют ряд преимуществ, которые делают их широко используемыми в различных областях. Одним из основных достоинств является их надежность и долговечность. Свинцовые АКБ обладают стабильной рабочей производительностью и обеспечивают эффективное хранение и поставку энергии. Они также доступны по стоимости, что делает их выбор привлекательным для многих потребителей. Благодаря широкому диапазону температурных условий, в которых они могут работать, свинцовые АКБ подходят для использования в различных климатических зонах и в различных сферах применения, от автомобильной промышленности до резервного электроснабжения.

Однако у свинцовых аккумуляторов есть и некоторые недостатки. Один из них – невысокая энергетическая плотность по сравнению с некоторыми другими типами аккумуляторов, что ограничивает их применение в устройствах, где важен малый вес и компактные размеры. Кроме того, они имеют ограниченное количество циклов зарядки и разрядки, что может снизить их эффективность и продолжительность использования на длительный срок. Некоторые пользователи также могут считать неудобством необходимость регулярного обслуживания аккумуляторов, включая проверку уровня электроли-

та и очистку контактов. Тем не менее, несмотря на эти недостатки, свинцовые аккумуляторы остаются широко используемым и востребованным источником энергии благодаря своей надежности и доступности [33; 34].

3.3. Щелочные аккумуляторные батареи

Щелочные аккумуляторы представляют собой тип аккумуляторов, использующих щелочной электролит, обычно гидроксид калия (KOH) или гидроксид натрия (NaOH). Они широко применяются в различных бытовых и промышленных устройствах благодаря своей высокой энергетической плотности, низкому уровню саморазряда и относительно невысокой стоимости.

Среди щелочных аккумуляторов выделяют наиболее распространенные виды: никель-кадмиевые (Ni-Cd) и никель-металлогидридные (ещё их называют никель-железные) (Ni-MH) [32; 33; 34; 36; 37].

Щелочные аккумуляторы состоят из нескольких основных компонентов. У обоих видов аккумуляторов в заряженном состоянии активный материал положительного электрода состоит из гидроокиси никеля (NiOOH) с включением оксида бария и графита. Графит применяется для повышения электропроводности активного материала. Добавка оксида бария способствует увеличению срока службы щелочного аккумулятора. В отрицательных электродах в никель-металлогидридных аккумуляторах используется порошкообразное железо (Fe) и его оксиды, обогащенные сернистым железом и серноокислым никелем. В случае никель-кадмиевых аккумуляторов активный материал отрицательного электрода является смесью кадмия (Cd) и железа (Fe). Положительные и отрицательные электроды выполнены в виде рамок из стали, притом в пазы этих рамок запрессованы вышеперечисленные активные материалы. Как и в случае с свинцово-кислотными АКБ, между пластинами ставят сепараторы, сделанные из полихлорвиниловой сетки или эбонитового стержня [37].

Принцип работы щелочных АКБ основан на следующем механизме: в процессе разряда батареи на положительном электроде происходит реакция между гидрооксидом никеля (NiOOH) и ионами электролита. Это приводит к образованию гидроксид никеля Ni(OH)_2 . На отрицательном электроде кадмий и железо взаимодействуют, образуя соответственно гидроксид кадмия (Cd(OH)_2) и гидроксид железа (Fe(OH)_2). При заряде щелочной АКБ, активная масса положительных электродов окисляется. Гидроксид никеля Ni(OH)_2 переходит в гидроокись никеля (NiOOH). В активной массе катода при заряде идёт восстановление с образованием кадмия и железа [37].

Основная токообразующая реакция следующая:
для щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов (Ni-Cd):



для щелочных никель-металлогидридных аккумуляторов (Ni-MH):



ЭДС заряженного АКБ 1,20–1,25 В.

Щелочные аккумуляторы обладают высокой энергетической плотностью, что обеспечивает длительное время работы приборов и устройств (Щелочные аккумуляторные батареи обладают ресурсом до 3 тысяч циклов (в 2 раза выше, чем у свинцово-кислотных АКБ). Это делает щелочные аккумуляторы идеальным выбором для различных бытовых приложений, таких как фонари, радиоприемники, игрушки и портативные устройства. Во-вторых, щелочные АКБ обладают небольшим уровнем саморазряда, что означает, что они могут храниться в течение длительного времени без существенной потери заряда. Это особенно важно для устройств, которые используются периодически или редко [33; 34; 37].

Однако у щелочных аккумуляторов есть и некоторые недостатки. Во-первых, они имеют ограниченное количество циклов зарядки и разрядки, после чего их производительность начинает снижаться. Это может привести к необходимости замены аккумуля-

тора через определенный период времени. Во-вторых, щелочные аккумуляторы чувствительны к перепадам температуры и могут терять производительность при низких температурах. Также следует отметить, что щелочные аккумуляторы требуют правильного ухода и обслуживания, включая периодическую проверку их состояния и замену при необходимости [33; 37].

4. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

4.1. Общие сведения

Резкое изменение климата, ограниченные запасы ископаемого топлива и проблемы хранения энергии стимулировали международный беспрецедентный интерес к развитию возобновляемых энергетических технологий из устойчивых и возобновляемых источников энергии. Особое место среди различных систем хранения энергии заняли суперконденсаторы (СК), электрические свойства которых зависят от материала электрода, используемого при их изготовлении и его электропроводности. На сегодняшний день получено и изучено множество материалов электродов СК, такие как углеродные материалы, оксиды металлов, композиционные структуры на основе полимеров и драгоценных металлов.

К достоинствам СК можно отнести высокую допустимую мощность, продолжительный жизненный цикл (более 10^6 циклов в режиме «заряда/разряда» практически без ухудшения параметров), высокую удельную ёмкость, которая в расчёте на единицу объёма, в 20–200 раз выше, чем у традиционных конденсаторов и батарей [38]. Благодаря тому, что суперконденсаторы имеют высокую удельную мощность порядка десятка кВт/кг и небольшую постоянную времени RC это позволяет заряжаться и разряжаться практически мгновенно.

Большое количество обзорных статей посвящено научным и технологическим аспектам создания материалов электродов СК. В основном исследования направлены на увеличение удельной площади поверхности материалов и снижение сопротивления активного материала при приемлемой себестоимости производства. Однако на результирующее значение электроёмкости материала оказывают и другие факторы, такие как структура материала, распределение пор по размерам, природа поверхностных функциональных групп и, особенно, электропроводность, определяют параметры производитель-

ности СК. Наибольший интерес на современном этапе исследований привлекает разработка технологий, позволяющих получать электроды с гибридной композиционной структурой на основе оксидов металлов, проводящих полимеров, углеродных материалов, а также технологий получения электролита, работающего на высоких напряжениях свыше 3 В.

4.2. Принцип накопления энергии

Суперконденсаторы (электрохимические конденсаторы, ионисторы) это устройства питания, действие которых основано на двойном электрическом слое (ДЭС), возникающем на границе металл-электролит. Ряд достоинств СК позволяет использовать их активно в качестве источников электрического питания и в качестве независимых источников питания различных электронных устройств, в том числе в качестве комбинированных источников питания в связке с литий-ионными аккумуляторами. Широкое применение СК нашли в гибридных силовых установках, где они активно используются в связке дизельный двигатель-электродвигатель.

Как уже отмечалось выше, работа СК основана на явление возникновения двойного электрического слоя на границе металл-электролит, в котором происходит аккумулялирование и накопление электрического заряда. Двойной электрический слой (межфазный) – слой ионов, образующийся на поверхности частиц в результате адсорбции заряженных частиц из раствора, диссоциации поверхностных соединений или ориентировании полярных молекул на границе фаз [39].

Основными параметрами для оценки эффективности электрохимических систем для практического применения являются плотность энергии ($\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ или $\text{Вт} \cdot \text{ч/л}$), энергия, запасенная на единицу веса/объема), плотность мощности (Вт/кг или Вт/л), удельная емкость (Ф/г), удельная мощность ($\text{мА} \cdot \text{ч/г}$), жизненный цикл, а также стоимость и экологическая безопасность [40–42]. На рис. 9 показана зависимость удельной мощности по сравнению с удельной энергией

для наиболее важных энергосберегающих систем. Топливные элементы и батареи часто относятся к высокоэнергетическим системам, в то время как СК и обычные электростатические конденсаторы считаются системами высокой мощности. В сравнении с обычными конденсаторами СК имеют емкость выше на несколько порядков и превосходят большинство типов батарей по показателю удельной мощности, но уступают им по величине удельной запасаемой энергии. Широкие возможности выбора электролита и материала электродов позволяют разрабатывать СК, в которых возможно уникальное сочетание высоких удельных значений энергии и мощности. Основные сравнительные характеристики конденсаторов, СК и батарей приведены в таблице 3.

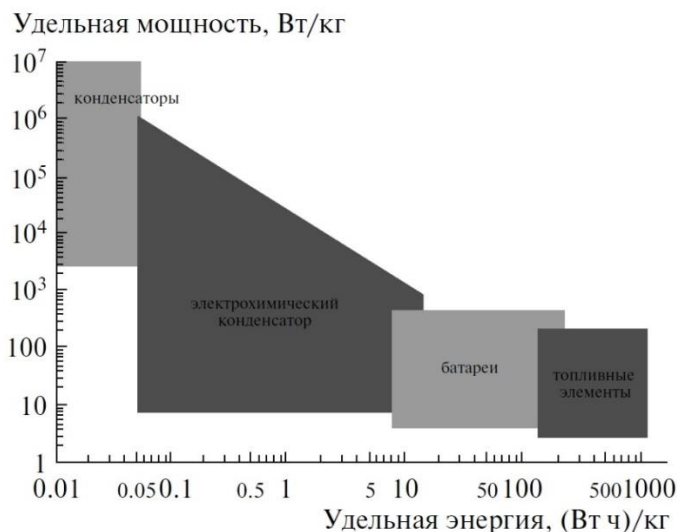


Рис. 9. Удельная энергия и мощность конденсаторов, СК, батарей и топливных элементов [38]

Таблица 3

**Сравнение параметров традиционных и суперконденсаторов,
и батарей [43]**

Параметры	Традиционные конденсаторы	Суперконденсаторы	Батареи
Время разряда	$10^{-3} \div 10^{-6}$ с	0,3÷30 с	0,3÷3 ч
Время зарядки	$10^{-3} \div 10^{-6}$ с	0,3÷30 с	1÷5 ч
Плотность энергии, Вт/кг	< 0,1	1÷10	10÷100
Удельная мощность, Вт/кг	> 10000	≈1000	50÷200
Эффективность заряда/разряда	≈ 1	0,85÷0,98	0,7÷0,85
Количество циклов заряда	> 500000	>1000000	до 2000

В отличие от обычных электростатических конденсаторов, которые хранят заряды в электрическом поле, прикладываемое через тонкий многослойный или монокристаллический слой диэлектрика, у СК применяется другой физический механизм – образование ДЭС на электрохимической границе между высокой площадью поверхности пористого материала электрода и электролита. Максимальная энергия, запасённая таким конденсатором равна:

$$W = \frac{1}{2} C \cdot U^2$$

где C – ёмкость (Ф), U – рабочее напряжение (В). Поэтому для увеличения энергии, запасённой в СК, необходимо либо увеличивать рабочее напряжение, либо значительно увеличивать ёмкость электродов. Напряжение пробоя СК определяется применяемым электролитом и напряжением его разложения (от 0,8 до 4,0 В). Неводные электролиты с хорошей ионной проводимостью используются для высокоэнергетичных и мощных СК вследствие большого диапазона рабочего напряжения (3,5÷4 В). Электролиты на водной основе в отличие от органических более ограничены потенциальным окном рабочего напряжения (менее 1 В).

4.3. Материалы, используемые для производства электродов суперконденсаторов

Свойства суперконденсаторов сильно зависят от выбора материала электрода. В отношении электродных материалов существуют основные категории: на основе углерода, оксидов металлов, проводящих полимерных и композиционных материалов.

4.3.1. Углерод и его полиморфные модификации

К настоящему времени углерод в его различных полиморфных модификациях наиболее широко исследуется и используется в качестве материала для изготовления электродов СК. Привлекательность углерода как материала электрода СК основывается на уникальной комбинации химических и физических свойств, таких как: высокая электропроводность, большая область поверхностной площади (до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$), хорошая коррозионная стойкость, высокая температурная стабильность, технологичность и совместимость в композитных материалах, относительно низкая стоимость.

Свойства углерода позволяют изменять и оптимизировать электрическую проводимость и поверхностную область, что до сих пор является объектом большого количества исследований. Усилия направлены на достижение большой удельной поверхности (S_{sp}) и низкого активного сопротивления материала при приемлемой себестоимости производства. Углерод со значениями S_{sp} до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ доступен в различных модификациях, включая порошки активированного угля, углеволоконную ткань, аэрогели, нанотрубки, графен. Несмотря на то, что S_{sp} углеродного материала оказывает ключевое влияние на результирующее значение электроёмкости, другие факторы, такие как структура материала, распределение пор по размерам, природа поверхностных функциональных групп и электропроводность, определяют параметры производительности СК. Исследования в данной области направлены на разработку технологий получения углеродных материалов с заданными структурой пор и их распреде-

лением по размерам, обеспечивающими создание электродов с высокой электроёмкостью и низким сопротивлением (рис. 10).

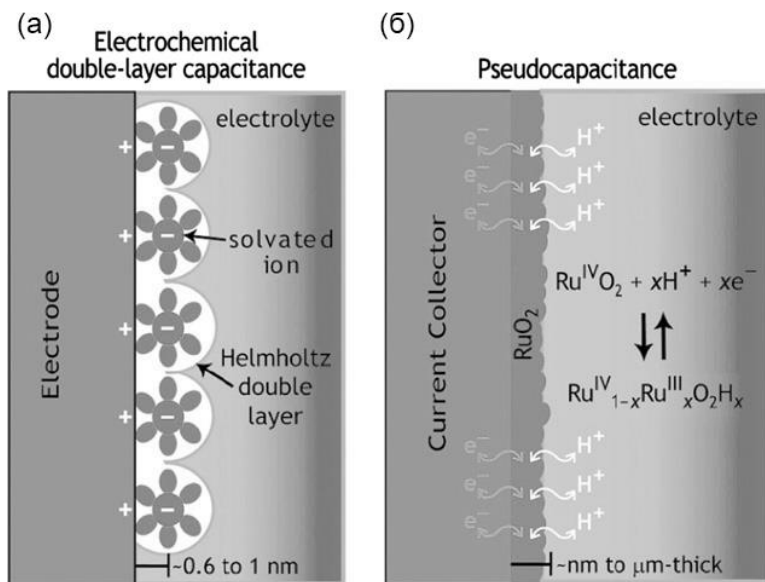


Рис. 10. Схема строения двух разных механизмов хранения емкости в (а) ДЭС или (б) за счет окислительно-восстановительных реакций (псевдоемкости) [44]

Древесные угли характеризуются низкой пористостью и многочисленными щелевидными порами, но эти поры заполнены и заблокированы «неорганизованными» остатками углерода (смолой). Поэтому для древесных углей проводят процесс активации, что приводит к раскрытию закупоренных пор и развитию пористой структуры материала. Варьируя углеродное сырье и условия активации (температуру, время и атмосферу), можно контролировать общую пористость и распределение пор по размерам.

Углеродные аэрогели – высокопористые углеродные материалы, полученные пиролизом органических аэрогелей. Их получают поликонденсацией резорцина и формальдегида в золь-гель процессе, позволяющем контролировать плотность, размер пор и форму

частиц. Матрица твёрдого аэрогеля состоит из соединённых между собой частиц коллоидного углерода или полимерных цепей. После пиролиза материал на основе аэрогелей имеет высокую электропроводность больше, чем у активированных углеродов. Углеродные аэрогели могут быть выполнены в форме монолитов, композитов, тонких плёнок, порошков или микросфер. Вариативность золь-гель процесса и многообразие форм, позволяет изготавливать электроды из порошков аэрогелей, используя связующее, или делать монолитный электрод без его применения.

В отличие от волокон, выращенных из газовой фазы, углеродные волокна получают из термореактивных органических материалов (целлюлоза, фенольная смола, полиакрилонитрил и пековые материалы). Изготовление углеродных волокон состоит из приготовления раствора или расплава прекурсора, экструзии его через фильеру или прядильное отверстие, и вытяжки в тонкое волокно. В отличие от других форм активированных углеродных материалов, диаметр и длину пор в активированных волокнах легче контролировать, что делает их перспективными углеродными материалами с высокими значениями адсорбционной емкости и скорости. Внешняя поверхность макрочастиц углерода более подвержена окислению в процессе активации, что способствует развитию макропор и смещению узких пор в центр частицы. Углеродные волокна можно изготавливать в виде жгута, рубленных волокон, тканей и нитей.

Различные формы углеродных наноматериалов были исследованы и использованы в качестве активных материалов электродов СК, т. к. материалы на основе углерода могут предложить выгодные возможности, включая высокую проводимость, электрохимическую стабильность и хорошую пористость. Активированные угли, наиболее широко используемые в качестве активного материала электродов СК, и другие формы углеродных форм, в том числе аэрогели [45]; нанотрубки [46; 47]; карбиды, полученные из углерода [48] и графен [49–51]. В настоящее время изучается активированный уголь в качестве альтернативы для улучшения плотности энергии

при сохранении высокой плотности мощности СК. На основании множества обзоров [38; 40; 52–56], которые охватывают более широко электродные материалы на основе углерода для СК на рис. 11 приведены несколько примеров таких материалов, разработанных и представленных в последнее время.

Авторы работ [57–59] разработали несколько уникальных карбидов «луковичной формы», которые показали хорошую объемную емкость и отличные характеристики мощности, а также высокую скорость разряда (рис. 11, А, В). В работе [50] описали синтез изогнутых графеновых листов для лучшего использования высокой внутренней поверхности и емкости (рис. 11, С). При этом было установлено, что полученные электроды имеют удельную плотность энергии 85,6 Вт·ч/кг при комнатной температуре с использованием в качестве электролита ионной жидкости (рабочее напряжение > 4 В). В работе [59] был представлен химически активированный оксид графита с пористой структурой с площадью поверхности до 3100 м²/г (рис. 11, D).

Несмотря на эти усовершенствования, сделанные при разработке новых электродных материалов, в конечном итоге удельная энергия СК по-прежнему принципиально ограничена их зависимостью от двойнослойной емкости в качестве основного механизма аккумуляирования энергии. Резкое улучшение емкости может быть реализовано путем введения эффектов псевдоемкости с использованием гибридной структуры электрода. Также увеличение массового соотношения активного материала разработанных электродов приводит к резкому снижению функциональных характеристик, что препятствует внедрению разработанных материалов в производство коммерческих СК.

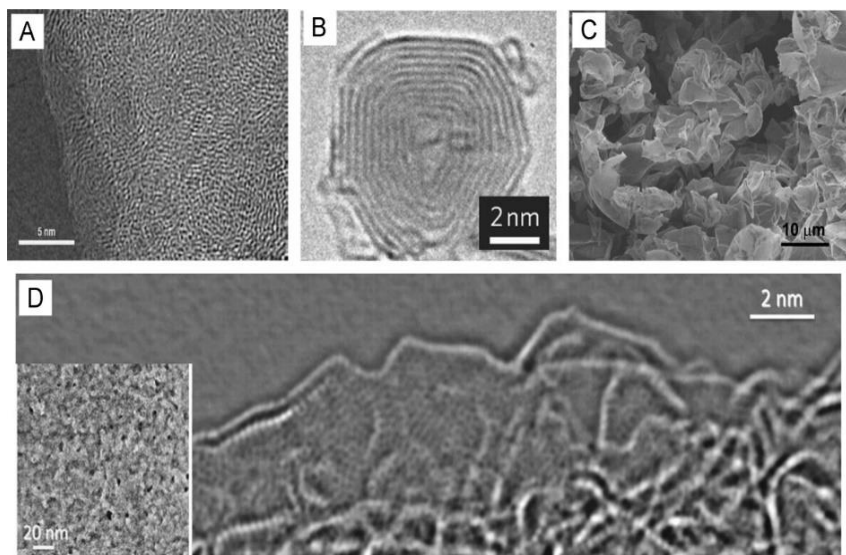


Рис. 11. Структура углерода, используемого в качестве активного материала для СК. (А) ПЭМ–изображение неупорядоченного микропористого углерода (SiC) [57]; (В) ПЭМ–изображение «луко-подобного» углерода [58]; (С) СЭМ–изображение изогнутых графеновых листов [50]; (D) ПЭМ–изображение оксида графена [59]

4.3.2. Оксиды металлов

Наибольший интерес привлекает разработка технологий, позволяющих получать электроды с добавлением оксидов металлов или проводящих полимеров, которые участвуют в полностью обратимых окислительно-восстановительных процессах при циклической зарядке/разрядке СК и технологии получения электролита, позволяющего работать при напряжениях выше 4 В.

Одним из возможных и потенциально успешных направлений является поиск подходящих наноструктурированных материалов среди оксидов d-металлов с высокой удельной площадью поверхности, что приводит к увеличению фарадеевской псевдоёмкости. Процесс основан на возникновении быстрых обратимых реакций электронного обмена на поверхности или вблизи электрода СК. Учитывая

характер окислительно-восстановительных реакций, которые участвуют в хранении энергии, СК на основе оксидов металлов могут иметь высокую удельную емкость и плотность энергии, но при этом меньшую плотность мощности и продолжительность циклов заряда/разряда.

Наиболее широко известны оксиды металлов, включающие оксид рутения (RuO_2), оксид марганца (MnO_x), оксид железа (Fe_3O_4), оксид никеля (NiO) и др. На рис. 12 приведено сравнение хорошо изученных и наиболее распространенных материалов электродов СК, включая электроды на основе углерода.

Широко изученным материалом является RuO_2 благодаря высокой теоретической удельной емкости (1358 Ф/г) с хорошей электронной проводимостью порядка $3 \div 10^2$ См/см. Производительность RuO_2 определяется несколькими факторами: степенью кристалличности его частиц и их размером. Аморфный водный оксид рутения ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) демонстрирует значительно более высокую удельную емкость 720 Ф/г, чем безводный оксид рутения [60]. Другим примером является $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с трубчатой пористой структурой электродов, который показал очень высокую удельную емкость порядка 1300 Ф/г за счет создания «магистралей» для ионов и электронов [61]. Улучшенная электрохимическая производительность связана с нанотрубчатым массивом $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и его проводимостью для эффективного ионного и электронного переноса. Упомянутый массив, как и водная среда обеспечивает высокую скорость обмена протонов. Оксид рутения позволяет получать высокую производительность накопления заряда, но его высокая стоимость и трудность его получение в крупномасштабном производстве ограничивают практическое применение в качестве электродов СК.

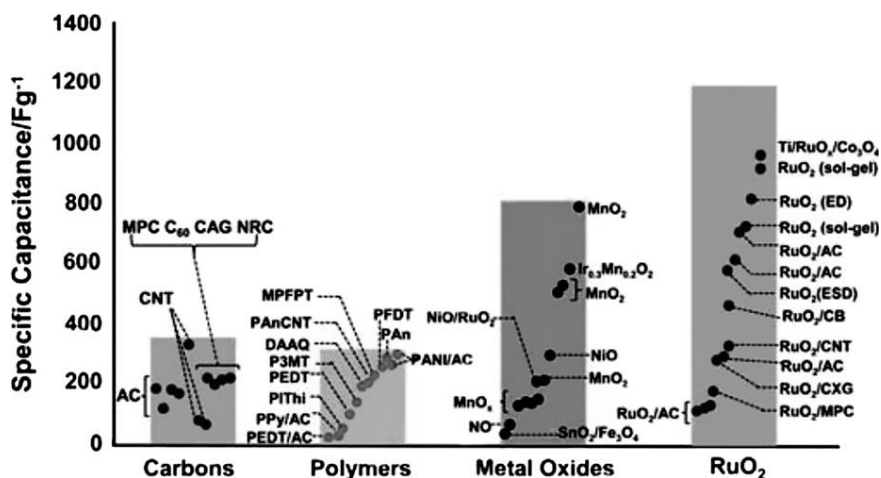


Рис. 12. Производительные характеристики для различных материалов электродов СК (в том числе углерода, оксидов переходных металлов и проводящих полимеров) [50]

В работе [62] были исследованы электроды для СК на основе тонких плёнок серебра и оксида марганца, полученных методом электрохимического осаждения, толщина которых варьировалась от 100 до 300 нм. Морфология и микроструктура электродов на основе тонких пленок серебра и оксида марганца представлены на рис. 13. Серебро выступало в качестве восстановителя в результате изменения валентности для Mn от +4 до +3. Полученные методом электролитического осаждения $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ и KMnO_4 электроды состоят из наночастиц Ag_2O и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с низким содержанием Ag, в то время как Ag_2O_2 и $\beta\text{-MnO}_2$ с более высоким содержанием Ag. Значение емкости для таких материалов увеличивалось с увеличением соотношения Ag до 0,8 % (рис. 13, f) и достигало порядка 1200 Ф/см^3 , при этом происходит рост сопротивления с увеличением соотношения серебра в плёнке по сравнению с чистым оксидом марганца [62].

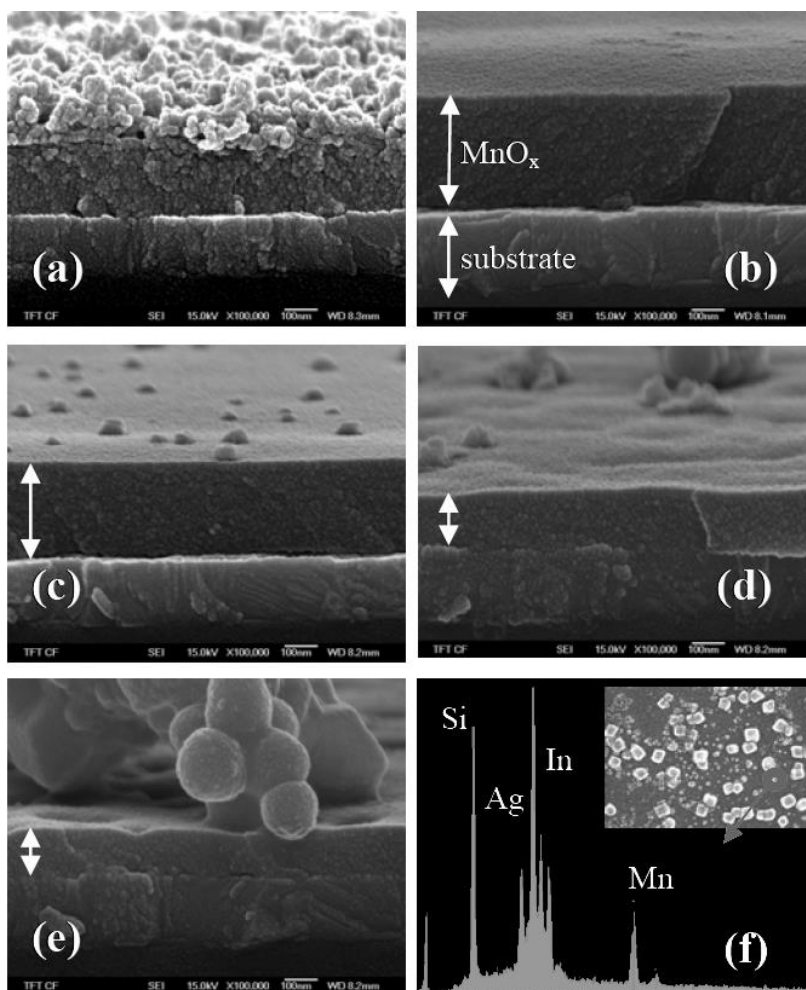


Рис. 13. СЭМ-микрофотография поперечного сечения тонких пленок MnO с разным соотношением Ag: (a) 0 %, (b) 0,2 %, (c) 0,4 %; (d) 0,8 %; (e) 1,6 %; и (f) показывает EDX-спектр частиц (показаны стрелками) для образца с соотношением Ag 1,6% [62]

Наиболее перспективным оксидом переходного металла для псевдоконденсаторов является MnO_2 из-за его высокой теоретической удельной емкости 1370 Ф/г и низкой стоимости.

Однако, теоретическая емкость MnO_2 в экспериментальных работах не была достигнута, что связано с плохой электронной проводимостью материала. Это препятствует широкому применению данного материала в системах хранения энергии. В работе [63] были исследованы свойства электродов на основе пены никеля, удельная емкость которого составила примерно 200 Ф/г с содержанием активного вещества ~ 1 мг.

В работе [64] был разработан недорогой и простой метод получения наноплёнки композита $\text{ZnO}/\text{Au}/\text{MnO}_2$ с массивом нанопроволок углеродного волокна для использования в качестве материала электрода СК. Благодаря большой площади поверхности электрического контакта активного материала MnO_2 и эффективного увеличения скорости ионного и электронного транспорта, композит $\text{ZnO}/\text{Au}/\text{MnO}_2$ показывают превосходную электрохимическую эффективность, высокую удельную емкость (654 Ф/г при скорости развертки 2 мВ/с и 478 Ф/г при плотности тока 2,6 А/г в водном электролите 1М Na_2SO_4), хорошую стабильность при циклировании (80 % от его первоначальной емкости после 2500 циклов при скорости развертки 50 мВ/с).

В обзоре [65] авторы представили обширные исследования электрохимических свойств электродов на основе соединений кобальта (Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoS и другие), которые позволяют получить хорошую управляемость структурными и текстурными свойствами. Соединения кобальта имеют низкую электропроводность, что сильно ухудшает электронно-транспортную кинетику. Легирование проводящими добавками, интеграция проводящих наноструктурных углеродных материалов повышают их электрохимические характеристики. Однако соединения кобальта ограничены в отношении внутренних электрохимических свойств, малого окна потенциала около 0,5 В. Соединения кобальта с широкозонными полупроводниками и изоляторами дают низкую электропроводность, а смешанные оксиды кобальта продемонстрировали хорошие электрохимические характеристики. Например, композит $(\text{CoNi})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет емкость 760, 700, 660 Ф/г при температурах 4, 25, 50 °С соот-

ветственно. Асимметричная конфигурация соединений кобальта в качестве положительного электрода и других отрицательных электродов, таких, как углеродные наноматериалы и оксиды железа, могут расширить эффективное окно потенциала, что дает более высокую плотность энергии. Хотя внушительные значения емкости (~ 3000 Ф/г) для соединений на основе кобальта и композитов во многих исследованиях были проведены при очень низкой массе активного материала (< 1 мг), что приводит к завышению удельной емкости.

4.3.3. Полимеры

Ещё один класс материалов, используемый в СК – полимеры. Полимеры являются уникальными электроактивными материалами с большой длиной π -сопряжения и обратимыми окислительно-восстановительными реакциями с допированием/дедопированием. Самым большим преимуществом электропроводящих полимеров является их технологичность. Электропроводящие полимеры являются пластмассами и, следовательно, сочетают в себе механические свойства пластмасс такие как гибкость, прочность, ковкость, эластичность и высокую электропроводность. Их свойства могут быть точно отрегулированы с помощью специальных методов органического синтеза. Кроме того, проводящие полимеры имеют низкую растворимость в органических растворителях, что снижает их технологические свойства, а заряженная органическая полимерная цепочка часто бывает неустойчива к атмосферной влаге. Полимеры имеют небольшой жизненный цикл и в процессе циклирования при высоких скоростях зарядки быстро теряют емкость, что приводит к уменьшению их электропроводности. Легирующие вещества, которые используют в полимерах, также могут влиять на химическую стабильность и стабильность при циклировании. По сравнению с металлами органические проводники являются дорогими, требующими многоступенчатого синтеза. Хорошая технологичность для многих полимеров требует введения растворяющихся заместителей, которые могут ещё больше осложнить процесс синтеза.

4.3.4. Гибридные композиционные структуры

Формирование гибридных структур с высокой проводимостью углерода является одним из самых принятых методов улучшения производительности устройства оксидно-металлических электродов с плохой проводимостью, которая ограничивает емкость, жизненный цикл и превосходную производительность.

В качестве одного из наиболее перспективных материалов для создания гибридной структуры является MnO_2 из-за превосходной электрохимической производительности, низкой стоимости и экологической составляющей. Гибридные структуры MnO_2 и различные углеродные материалы активно изучаются для применения в СК в последнее десятилетие.

В работе [66] описано получение нанокомпозита на основе MnO_2 и полианилина посредством управляемого синтеза с регулированием pH среды. Электроды на основе нанокомпозита, полученного сочетанием оксида переходного металла и полианилина, имеют электроемкость порядка 207 Ф/г. На рис. 14 представлены электрохимические характеристики полученных материалов. По мнению авторов, данные материалы могут быть использованы не только для создания СК, но в литий-ионных аккумуляторах, биосенсорах и катализе.

В работе [67] авторами представлен электрод на основе гибрида многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и MnO_2 , полученного с помощью окислительно-восстановительного осаждения. Электрод был собран из тонких пленок углеродных нанотрубок (УНТ), состоящих из однородного покрытия наноразмерного MnO_2 в структуре УНТ. Гибридные электроды УНТ/ MnO_2 позволили получить емкость 246 Ф/см³ с хорошим сохранением мощности благодаря быстрому электронному и ионному транспорту в электродах [67].

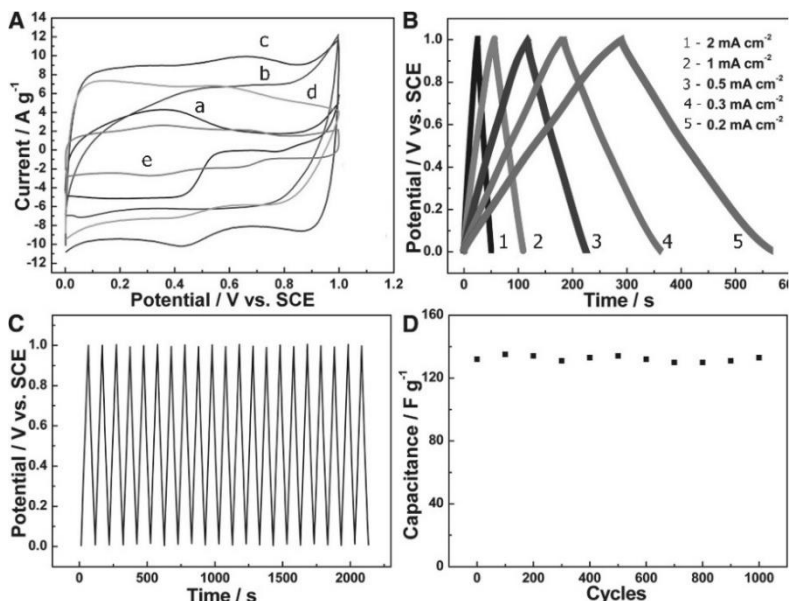


Рис. 14. Композит MnO_2 /полианилин обработанный при 500°C :
 А – ВАХ подготовленных образцов при 50 мВ/с (кривые а-д соответствуют композиту MnO_2 /полианилин в 1 ; $0,05$; и $0,02\text{М}$ HClO_4 , и $0,1\text{М}$ NaOH);
 В – заряд/разряд композита в $0,1\text{М}$ раствора HClO_4 при различной плотности тока; С – первые 20 циклов заряда/разряда для композита при плотности тока 1 мА/см^2 ; D – зависимость емкости композита от количества циклов при плотности тока 1 мА/см^2 [66]

Авторами работы [68] получены гибридные электроды СК с ко-аксиальным покрытием MnO_2 тонких пленок на вертикальном массиве углеродных нановолокон с ультратонким слоем MnO_2 , равномерно покрытым с помощью катодного электрохимического осаждения. Такая микроструктура электродов обеспечивает высокую проводимость, прочную основу и надежное электрическое соединение с тонкой пленкой MnO_2 . При скорости сканирования 50 мВ/с pseudocapacitance составила 313 Ф/г в дополнение к емкости ДЭС 36 Ф/г . Максимальная удельная емкость составила 365 Ф/г для образца с толщиной $\text{MnO}_2 \sim 7,5\text{ нм}$, у которых максимальная удельная энергия $32,5\text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$

и удельной мощностью 6,2 кВт/кг, циклическая стабильность по емкости после 500 циклов 11 %.

Авторы работы [69] предложили способ получения мезопористых MnO_2 /углерод аэрогелевых композитов, где осажденный MnO_2 имеет мезопористую структуру и удельную емкость 515,5 Ф/г.

Гибридная структура электрода, полученная магнитным распылением Ru на МСУНТ в атмосфере Ar/O_2 на пластинки Ta, представлена в [70]. Как показали исследования, пленка RuO_2 на поверхности нанотрубок состоит из мелких кристаллических зерен с ёмкостью 16,9 мФ/см². Редди и Рамапраби синтезировали ряд гибридных материалов на основе МУНТ/ RuO_2 , МУНТ/ TiO_2 , и МУНТ/ SnO_2 для электродов суперконденсаторов с помощью метода химического восстановления с использованием функциональных УНТ и соответствующих солей [71]. Ёмкостные характеристики электродов RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 с диспергируемыми МУНТ значительно увеличилась по сравнению с электродами на основе МУНТ благодаря протеканию окислительно-восстановительных реакций на поверхности и в объеме оксидов переходных металлов (удельную ёмкость электродов МУНТ/ RuO_2 , МУНТ/ TiO_2 и МУНТ/ SnO_2 138, 160 и 93 Ф/г соответственно).

К очень стабильным кристаллическим структурам с высокой фарадеевской активностью относятся слоистые наноструктуры пятиокси ванадия (V_2O_5). В [72] методом электроосаждения получили ультратонкий слой V_2O_5 на нановолокнах углеродной бумаги, удельная емкость в электролите 2М KCl составила 1308 Ф/г, что способствует более 90 % от общей емкости (214 Ф) несмотря на низкий процент массы V_2O_5 (15 мас. %). Высокая емкость V_2O_5 связана с большой внешней площадью поверхности углеродных нановолокон и развернутых активных центров для окислительно-восстановительных реакций в ультратонком слое V_2O_5 . В [73] представлены ёмкостные свойства нанокомпозитного материала V_2O_5 /УНТ, полученного равномерным нанесением тонкой пленки V_2O_5 на массив УНТ (рис. 15). Нанокомпозитный материал V_2O_5 /УНТ показал значительно улучшение ёмкостных характеристик по сравнению с чистой пленкой V_2O_5 или УНТ.

Гибридные конструкции между наноструктурными углеродными атомами и оксидами металлов, таких как NiO и Co_3O_4 , показали способность усиливать эффективность СК. В работе [74] авторы синтезировали монокристаллические шестигранные нанопластины $\text{Ni}(\text{OH})_2$, выращенные на графеновых листах с различными степенями окисления. Удельная ёмкость наноструктурированного материала на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /графеновых листов составила 1335 Ф/г при плотности тока 2,8 А/г и 953 Ф/г при 45,7 А/г. В качестве подтверждения авторы провели исследования физической смеси предварительно синтезированных наночастиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и графеновых листов, которые показали меньшую удельную емкость. Монокристаллические наночастицы $\text{Ni}(\text{OH})_2$, выращенные на графеновых листах, также значительно превосходят небольшие наночастицы $\text{Ni}(\text{OH})_2$, выращенных электрически на окисленном изолирующем оксиде графита, что связано с электрохимическими характеристиками композитов, их морфологией и кристалличностью оксида металла.

В работе [75] был предложен высокоскоростной лазерный синтез (ВЛС) нанокompозитов Al-C , полученных механоактивацией в высокоэнергетической планетарной мельнице и нанесенного на алюминиевую фольгу. Аторами установлено, что механоактивация алюминия в присутствии графита с последующим ВЛС на подложке из алюминиевой фольги приводит к значительному росту степени его дисперсности с увеличением времени размолва и удельной электроемкостью 23 Ф/г (рис. 16).

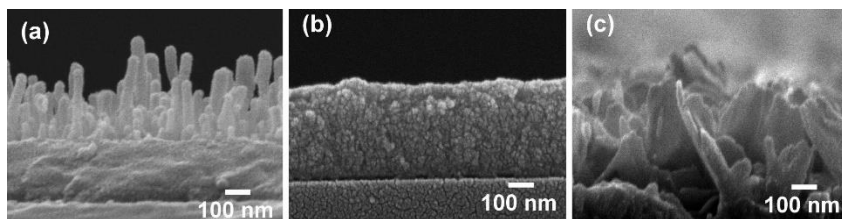


Рис. 15. ПЭМ-изображение (поперечное):
 а – чистые углеродные нанотрубки; б – пленка V_2O_5 ;
 с – нанокompозит V_2O_5 /УНТ [73]

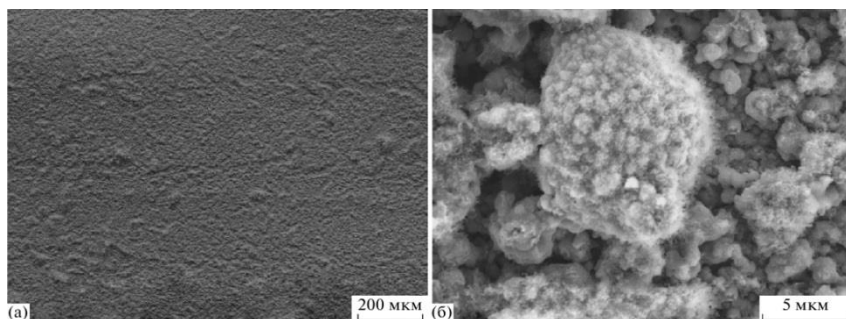


Рис. 16. СЭМ–изображения покрытия, полученного методом ВЛС
механоактивированного нанокompозита Al–30 %C:
(а) – в обратно рассеянных электронах, (б) – во вторичных электронах [75]

Гибридный материал на основе активированного угля и проводящего полимера предлагает преимущества умеренной стоимости и перспективный масштабируемости для массового производства с высокой производительностью СК [76; 77]. В работе [76] установлено, что емкостные характеристики всех гибридных материалов выше, чем у отдельных компонентов. Были исследованы и углеродные нановолокна, покрытые парами полианилина методом полимеризационного осаждения [78]. Углеродные нановолокна диаметром 50 нм изготавливали с помощью катализируемого железа, полученного CVD-методом и пропитанного инициатора, а затем подвергались воздействию паров анилина. Такая тонкая пленка полианилина 20 нм равномерно покрывала углеродные нановолокна, максимальная емкость составила 264 Ф/г. В работе [79] гибридный материал полианилин/углерод был подготовлен путем полимеризации в растворе полианилина и показал более высокую емкость 638 Ф/г, чем чистый углеродный лист 317 Ф/г.

В дополнении к бинарным системам были исследованы тройные гибридные структуры, целью которых являлось улучшить электрохимические характеристики при объединении преимуществ всех компонентов [80]. В работе [81] представлен гибридный материал, состоящий из MnO_2 , углеродных нанотрубок и проводящего поли-

мера. Каждый компонент в пленке предоставляет уникальную и важную функцию для достижения оптимизированных электрохимических свойств. Углеродные нанотрубки не только обеспечивают высокую удельную поверхность для нанесения пористых наносфер MnO_2 , улучшают электропроводность и механическую стабильность композита. Проводящий полимер функционирует как эффективный диспергатор структур MnO_2 /УНТ и в качестве связующего материала, который улучшает адгезию к подложке и соединение между частицами в пленке. Удельная емкость тройного композитного электрода составила 427 Ф/г. При высоком массовом соотношении MnO_2 ~60 % емкость достигает 200 Ф/г. Гибридный электрод показал хорошую скорость заряда/разряда и стабильность при циклировании, сохраняя 99 % своего первоначального заряда после 1000 циклов.

Благодаря синергическими эффектами тройного гибридного материала можно эффективно использовать весь потенциал желаемых функций каждого компонента. Таким образом, гибридная структура обеспечивает направление к решению потенциальных проблем и перспективным для высокопроизводительных электродных материалов нового поколения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные процессы продемонстрировали значимость и перспективность топливных элементов для энергетики и промышленности, особенно в контексте перехода к экологически безопасным и устойчивым источникам энергии. Топливные элементы, такие как твердооксидные и щелочные, показали высокий КПД, надежность и гибкость в использовании различных видов топлива, от водорода до природного газа. Важным преимуществом является низкая эмиссия загрязняющих веществ, что делает такие технологии пригодными для городского и промышленного применения.

В процессе производства водорода проанализированы различные методы, включая электролиз воды, который признан наиболее экологически чистым и перспективным. Высокотемпературные электролизеры и устройства с твердым полимерным электролитом позволяют достичь высокой степени чистоты водорода, что важно для многих промышленных применений. Использование современных методов электролиза и развитие возобновляемых источников электроэнергии поддерживает тенденцию к снижению стоимости производства водорода и его внедрения в транспортные и стационарные энергетические системы.

Аккумуляторные батареи также играют значительную роль в переходе к экологически безопасной энергетике, поскольку они позволяют накапливать и хранить энергию, произведенную из возобновляемых источников. Повышение эффективности, долговечности и безопасности аккумуляторов остаётся приоритетом для исследований, поскольку эти факторы напрямую влияют на их применение в электромобилях, портативной электронике и крупных системах энергосбережения.

На сегодняшний день исследовано множество электродных материалов суперконденсаторов, в том числе композитных углеродных материалов, оксидов металлов и полимеры. Существенным недостатком является небольшая масса исследуемых материалов, что приводит к завышенным электрохимическим характеристикам

и параметрам, а также высокая стоимость и технологическая сложность получения большинства электродных материалов препятствует их дальнейшему применению. При этом основной проблемой исследуемых материалов для суперконденсаторов остается большое значение внутреннего сопротивления, что ограничивает запасаемую энергию.

Улучшение электрохимических характеристик материалов СК может быть достигнуто путем создания гибридных электродных материалов для объединения свойств компонентов структуры. Главной задачей дальнейших исследований остается повышение взаимодействия между компонентами гибридной структуры и достижение эффективных емкостных характеристик, в сочетании со стабильным электрохимическим окном напряжения, превышающее 4 В, а как известно, увеличение рабочего напряжения СК является одним из наиболее эффективных путей повышения как плотности энергии, так и плотности мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки / Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 280 с.
2. Топливные элементы : пер. с англ. / под ред. Г. Д. Янга. – М.: Изд-во иностранной лит., 1963. – 216 с.
3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
4. Лебедева М.В. Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение: учебное пособие / М.В. Лебедева, Н.А. Яштулов. – М.: Мир науки, 2020. – 63 с.
5. Кривобоков В.П. Электрохимия топливных элементов: учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 155 с.
6. Пономарева А.В. Современное состояние и перспективы изготовления и эксплуатации топливных элементов, работающих на метане (обзор) / А.А. Пономарева, А.Г. Иванова, О.А. Шилова, И.Ю. Кручинина // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 1. – С. 7–32.
7. Коровин Н.В. Топливные элементы / Н.В. Коровин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 10. – С. 55–59.
8. Галлямов М.О. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов / М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с.
9. Козлов С.И. Топливные элементы с твердым полимерным электролитом / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2016. – № 4 (52). – С. 44–55.
10. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы / Н.В. Коровин // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 10. – С. 8–14.
11. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable hydrogen technologies: production, purification, storage, applications and safety. Elsevier. 2013. – 472 p.

12. Козлов С.И. Водно-щелочные топливные элементы / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2016. – № 3 (51). – С. 41–50.
13. Багоцкий В.С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1027–1045.
14. Кондратьев Д.Г. Перспективы использования щелочных топливных элементов / Д. Г. Кондратьев, В.И. Матрёнин, А.Т. Овчинников, Б.С. Пospelов, Г.С. Соловьёв, А.С. Стихин, В.Н. Тихонов, Е.Г. Шихов, И.В. Щипанов // Альтернативная энергетика. – 2006. – № 10. – С. 14–18.
15. Тарасевич М.Р. Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом (обзор) / М.Р. Тарасевич, Е. С. Давыдова // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 3. – С. 1–30.
16. Прикладная электрохимия / Н.П. Федотьев и др.; Под ред. Н.П. Федотьева. – Л.: Химия, 1967. – 600 с.
17. Морозова О.Н. Способы получения водорода / О.Н. Морозова, А.А. Павленко, С.С. Титов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 188–194.
18. Шафиев Д.Р. Методы получения водорода в промышленном масштабе. Сравнительный анализ / Д.Р. Шафиев, А.Н. Трапезников, А.А. Хохонов, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин, А.А. Чичиров, Е.Н. Субчева // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 12. – С. 53–57.
19. Григорьев С.А. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы / С.А. Григорьев, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев, Р.О. Самсонов, С.И. Козлов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2008. – № 3 (3). – С. 62–69.
20. Шамухаммедов Ш.Б. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы / Ш.Б. Шамухаммедов, М.Х. Артыгурбанов, Г.А. Агаева, А. Гадыров // Вестник науки и образования. – 2022. – № 10-2 (130). – С. 9–14.

21. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
22. Радченко Р.В. Водород в энергетике: учебное пособие / Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 229 с.
23. Hug W. Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation / W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb // International journal of hydrogen energy. – 1992. – V. 17. – № 9. – P. 699–705.
24. Ивашечкин В.В. Изучение энергетических характеристик щелочных электролизеров с коническими электродами / В.В. Ивашечкин, Н.П. Матвейко // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2006. – № 1. – С. 83–89.
25. Кулешов Н.В. Низкотемпературные электролизеры воды для автономных энергоустановок с водородным накоплением энергии / Н.В. Кулешов, С.А. Григорьев, В.Н. Кулешов, А.А. Терентьев, В.Н. Фатеев // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 6-1 (127). – С. 23–27.
26. Шамухаммедов Ш.Б. Водно-щелочные электролизеры / Ш.Б. Шамухаммедов, Б.А. Сапаров, Г.Б. Абаева, М.А. Аннагулыев // Вестник науки и образования. – 2022. – № 11 (131). – С. 14–16.
27. Тимонов А.М. Твердые полимерные электролиты: структура, свойства и применение / А.М. Тимонов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 8. – С. 69–75.
28. Григорьев С.А. Водородные электрохимические системы с твердым полимерным электролитом / С.А. Григорьев // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 10 (150). – С. 8–26.
29. Тимонов А.М. Твердые полимерные электролиты: исследование и применение / А.М. Тимонов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 3.
30. Ni M. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC) / M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C.

- Leung // International journal of hydrogen energy. – 2008. – V. 33. – № 9. – С. 2337–2354.
31. Зорина Н.Г. Некоторые проблемы электролиза воды с твердым полимерным электролитом / Н.Г. Зорина // Авиакосмическая и экологическая медицина. – 2006. – Т. 40. – № 6. – С. 37–44.
 32. Горшкова В.М. О химических источниках тока и аккумуляторах / В.М. Горшкова, В.К. Харитоненко, К.М. Малахов, В.В. Хаустов, А.И. Карнюшкин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – № 3. – С. 116–127.
 33. Протопопов И.Д. Кислотные и щелочные аккумуляторные батареи: особенности конструкции и эксплуатации / И.Д. Протопопов, В.Н. Мельничук // Тенденции развития технических средств и технологий в АПК. – 2021. – С. 42–49.
 34. Каменев Ю.Б. Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы / Ю.Б. Каменев, И.Г. Чезлов. – СПб: СПбГУКиТ, 2009. – 90 с.
 35. Хрусталеv Д.А. Аккумуляторы / Д.А. Хрусталеv. – М: Изумруд, 2003. – 224 с.
 36. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: Справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. – 264 с.
 37. Кузнецов М.С. Анализ характеристик щелочных аккумуляторов / М.С. Кузнецов // Достижения современной науки: от теории к практике. – 2021. – С. 7–11.
 38. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45, № 15–16, P. 2483–2498.
 39. Савицкая Т.А., Котиков Д.А., Шичкова Т.А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем: Пособие для студентов химического факультета. Минск: Изд-во БГУ, 2011. 82 с.

40. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. New York: Springer. 1999. 698 p.
41. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // Journal of Power Sources. 2000. V. 91, P. 37–50.
42. Rolison D.R., Nazar L.F. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes // MRS Bulletin. 2011. V. 36. P. 486–493.
43. Zhang Y., Feng H., Wu X. and etc. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. V. 34, №11, P. 4889–4899.
44. Long J.W., Belanger D., Brousse T. and etc. Asymmetric electrochemical capacitors – stretching the limits of aqueous electrolytes // MRS BULLETIN. 2011. V. 36. P. 513–522.
45. Biener J., Stadermann M., Suss, M. and etc. Advanced carbon aerogels for energy applications // Energy & Environmental Science. 2011. V. 4. № 3. P. 656–667.
46. Kaempgen M., Chan C.K., Ma J., Cui Y., Gruner G. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes // Nano letters. 2009. V. 9. № 5. P. 1872–1876.
47. Izadi-Najafabadi A., Yasuda S., Kobashi K. and etc. Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and grapheme // Advanced Materials 2010. V. 22. № 35. P. E235–E241.
48. Chmiola J., Largeot C., Taberna, P.-L., Simon P., Gogotsi Y. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors // Science 2010. V. 328. № 5977. P. 480–483.
49. Miller, J.R., Simon P. Electrochemical capacitors for energy management // Science 2008. V. 321. № 5889. P. 651–652.
50. Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B.Z. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density // Nano Letters. 2010. V. 10. P. 4863–4868.
51. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. Graphene-based ultracapacitors // Nano letters 2008. V. 8. № 10. P. 3498–3502.
52. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // Journal of power sources. 2006. V. 157. № 1. P. 11–17.

53. Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // *Chemical society reviews*. 2009. V. 38. № 9. P. 2520–2531.
54. Yu G., Xie X., Pan L., Bao Zh., Cui Y. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors // *Nano Energy*. 2013. V. 2. № 2. P. 213–234.
55. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Physical chemistry chemical physics*. 2013. V. 9. № 15. P. 1774–1785.
56. Lee S.W., Gallant B.M., Byon H.R. and etc. Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors // *Energy & Environmental Science*. 2011. V. 4. № 6. P. 1972–1985.
57. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors // *Nature materials*. 2008. V. 7. № 11. P. 845–854.
58. Pech D., Brunet M., Durou H. and etc. Ultrahigh power electrochemical micro-capacitors based on onion-like carbon // *Nature nanotechnology*. 2010. V. 5. № 11. P. 651–654.
59. Zhu Y.W., Murali S., Stoller M.D. etc. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // *Science*. 2011. V. 332. № 6037. P. 1537–1541.
60. Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. V. 142. № 8. P. 2699–2703.
61. Hu C.C., Chang K.H., Lin M.C., Wu Y.T. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors // *Nano Letters*. 2006. V. 6. № 12. P. 2690–2695.
62. Hu Y., Liu J.-Sh., Huang Ch.-L., Liu T.Ch. Preparation of MnO_x nano-supercapacitor with silver addition by electrochemical deposition // *Proceedings of the World Congress on Engineering*. 2011. V. 2. № 12. P. 537–541.
63. Xing W., Qiao S., Wu X. and etc. Exaggerated capacitance using electrochemically active nickel foam as current collector in elec-

- trochemical measurement // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. № 8. P. 4123–4127.
64. Zhao Y., Jiang P. Exaggerated capacitance using electrochemically active nickel foam as current collector in electrochemical measurement // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2014. V. 444. P. 232–239.
 65. Lee K.K., Chin W.S., Sow C.H. Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors // Journal of Materials Chemistry A. 2014. V. 2. № 41. P. 17212–17248.
 66. Meng F., Yan X., Zhu Y., Si P. Controllable synthesis of MnO_2 / polyaniline nanocomposite and its electrochemical capacitive property // Nanoscale research letters. 2013. V. 8. № 1. P. 179–186.
 67. Lee S.-W., Kim J., Chem S. and etc. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors // ACS Nano. 2010. V. 4. № 7. P. 3889–3896.
 68. Liu J., Essner J., Li J. Hybrid supercapacitor based on coaxially coated manganese oxide on vertically aligned carbon nanofiber arrays // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. № 17. P. 5022–5030.
 69. Li G.-R., Feng Z.-P., Ou Y.-N. and etc. Mesoporous MnO_2 /carbon aerogel composites as promising electrode materials for high-performance supercapacitors // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2209–2213.
 70. Ye J.-S., Cui H.F., Liu X. and etc. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors // Small. 2005. V. 1. № 5. P. 560–565.
 71. Reddy A.L.M., Ramaprabhu S. Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes // The Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. № 21. P. 7727–7734.
 72. Ghosh A., Ra E.J., Jin M. and etc. High pseudocapacitance from ultrathin V_2O_5 films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. № 13. P. 2541–2547.

73. Fang W.-C. Synthesis and electrochemical characterization of vanadium oxide/carbon nanotube composites for supercapacitors // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 112. № 30. P. 11552–11555.
74. Wang W.-C., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. № 21. P. 7472–7477.
75. Харанжевский Е.В., Писарева Т.А. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных маханоактивацией и лазерным спеканием систем Al-C // *Коллоидный журнал*. Т. 74. № 3. 2012. С. 400–407.
76. Bleda-Martinez M.J., Peng C., Zhang S. and etc. Electrochemical methods to enhance the capacitance in activated carbon/polyaniline composites // *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. V. 155. № 9. P. A672–A678.
77. Park J.H., Park O.O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes // *Journal of Spectroscopy*. 2002. V. 111. № 1. P. 185–190.
78. Jang J., Bae, J., Choi M., Yoon S.H. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor // *Carbon*. 2005. V. 43. № 13. P. 2730–2736.
79. Yan X., Tai Z., Chen J., Xue Q. Fabrication of carbon nanofiber–polyaniline composite flexible paper for supercapacitor // *Nano-scale*. 2011. V. 3. № 1. P. 212–216.
80. An J., Liu J., Ma Y. and etc. Fabrication of graphene/polypyrrole nanotube/MnO₂ nanotube composite and its supercapacitor application // *The european physical journal applied physics*. 2012. V. 58. № 3. P. 30403–30412.
81. Hou Y., Cheng Y., Hobson T., Liu J. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes // *Nano Letters*. 2010. V. 10. № 7. P. 2727–2733.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	5
1.1. Общие сведения	5
1.2. Топливные элементы с твердополимерным электролитом	19
1.3. Твердооксидные топливные элементы	21
1.4. Щелочные топливные элементы	24
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА.....	27
2.1. Общие сведения	27
2.2. Получение водорода методом электролиза.....	30
2.3. Щелочные электролизеры	33
2.4 Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)..	34
2.5. Электролизеры с твердооксидным электролитом (ТОЭ).....	36
3. КИСЛОТНЫЕ И ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ	39
3.1. Общие сведения	39
3.2. Кислотные аккумуляторные батареи.....	40
3.3. Щелочные аккумуляторные батареи	43
4. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ.....	46
4.1. Общие сведения	46
4.2. Принцип накопления энергии	47
4.3. Материалы, используемые для производства электродов суперкондесаторов	50
4.3.1. Углерод и его полиморфные модификации	50
4.3.2. Оксиды металлов	54
4.3.3. Полимеры	59
4.3.4. Гибридные композиционные структуры.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	68

Учебное издание

**Электрохимические устройства
для получения, накопления и использования
электрической энергии**

Учебное пособие

Составители:

Газиязнова Алина Рафаеловна
Писарева Татьяна Александровна
Борисова Елена Михайловна
Решетников Сергей Максимович

Авторская редакция

Компьютерная верстка: Т.В. Опарина

Подписано в печать 15.04.25. Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 5,05.

Тираж 31 экз. Заказ № 711.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб. 021
Тел.: + 7 (3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел.: + 7 (3412) 68-57-18