

УДК 662.74:541.13:544.6

**ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА В
СТРАТЕГИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЛИДЕРСТВА КУЗБАССА:
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ**

Андреева Т.А., аспирантка гр. ХТа-251, I курс, Андреев В.А., аспирант
гр. ЭТа-231, III курс

Научный руководитель: Папин А.В., к.т.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

В современном мире, где глобальная энергетическая повестка все больше смещается в сторону декарбонизации и поиска альтернативных источников, угольная промышленность переживает сложный, но закономерный этап трансформации. Для Кузбасса, исторически являющегося энергетическим сердцем России, это ставит вопрос не просто выживания отрасли, а ее качественной эволюции. В сложившейся экономической обстановке, когда на внутреннем рынке возрастает роль конкурентных угольных бассейнов – Донбасса с его антрацитами, а также перспективных месторождений Якутии и Дальнего Востока [1,2], – Кузбасс сталкивается с необходимостью переосмыслить роль добываемого здесь твердого топлива. Ситуация требует ухода от модели простого экспорта сырья к модели глубокой переработки и создания продуктов с высокой добавленной стоимостью непосредственно в регионе.

Именно здесь, на стыке фундаментальной электрохимии и региональной экономики, рождается наиболее перспективное решение – создание и внедрение электрохимических ячеек на основе твердых углеводородов, известных в мировой науке как топливные элементы с прямым окислением углерода (DCFC). Эта технология позволяет превращать химическую энергию угля в электричество напрямую, минуя стадию сжигания, чтократно повышает эффективность и снижает экологическую нагрузку. Развитие данного направления в Кузбассе – это не просто утилитарная задача по диверсификации экономики, это стратегический вектор, способный превратить угольный регион в центр компетенций по твердотельной энергетике.

Опираясь на уже имеющиеся результаты исследований и испытаний DCFC, мы можем выделить три ключевых магистральных пути развития твердотопливной химической ячейки, каждый из которых представляет собой сложный научный вызов.

Первый вектор – это эволюция катодных материалов в поисках наибольшей разницы потенциалов по сравнению с анодом.

Первостепенной задачей на пути к созданию эффективного DCFC является продолжение фундаментального поиска наиболее совершенного матери-

ала для катода. В электрохимической ячейке именно разность электродных потенциалов определяет величину вырабатываемого напряжения, а значит, и итоговую мощность устройства. Традиционные материалы, такие как серебро или платина, демонстрируют высокую каталитическую активность, однако их высокая стоимость и склонность к деградации в жестких условиях работы делают их коммерчески непривлекательными для масштабирования в угольной энергетике.

Современные исследования [3,4] показывают, что прорыв возможен в области смешанных оксидных систем и керамических композитов на основе перовскитов. Такие материалы (например, манганиты или ферриты лантана, легированные стронцием) способны обеспечить высокую электропроводность и каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. Однако задача не ограничивается поиском одного вещества. Необходимо исследование многослойных функциональных катодов, где один слой отвечает за катализ, а другой – за токосъем и механическую прочность. Поиск оптимальной микроструктуры, пористости и состава, который обеспечит максимальную площадь трехфазной границы (газ-электролит-катализатор), является тем научным полем, где возможны открытия, способные поднять напряжение ячейки до теоретически предсказуемых значений.

Второй вектор – это инженерный подход к созданию корпуса ячейки и определению формата электродов.

Любая научная идея обретает жизнь только в надежном конструкционном исполнении. Поэтому вторым важнейшим направлением изысканий является подбор и создание корпуса ячейки. Условия работы DCFC экстремальны: агрессивная химическая среда (расплавы солей, контакт с оксидами серы, содержащимися в угле) и высокие температуры, достигающие 800-1000 °С. Традиционные жаропрочные стали подвержены коррозии, а специальные сплавы могут быть слишком дороги для массового производства.

Критерии выбора здесь диктуют переход к инновационным материалам. Особый интерес представляет применение углеродного полотна из специальных углеродных волокон. Это направление открывает широчайшие перспективы: углерод-углеродные композиты обладают уникальной стойкостью к высоким температурам в инертной или восстановительной атмосфере, химической инертностью и, что критически важно для потенциального производства в Кузбассе, могут быть получены из продуктов переработки того же каменного угля – каменноугольного пека или кокса. Таким образом, создание корпуса из углеродного композита замыкает технологический цикл: уголь используется не только как топливо, но и как сырье для конструкционного материала самого генератора. Это путь к тотальной рациональности и автономности технологии.

Третьим, не менее важным, вектором являются работы по модификации электролита. Электролит является незаменимым компонентом ячейки, обеспечивающим ионный транспорт. Он должен обладать максимальной проводимостью и, что еще сложнее, сохранять стабильность своих свойств при

длительной эксплуатации в условиях циклического нагрева и охлаждения [5,6].

В зависимости от выбранного типа DCFC, подходы к модификации различаются. Для щелочных элементов необходимо решить проблему агрессивно-едкого электролита. Для расплавов актуально введение различных добавок, оптимизирующих температуру плавления, снижающих летучесть компонентов и повышающих смачиваемость электродов. Для твердых оксидных электролитов на основе диоксида циркония или церия ведутся активные поиски допантов, увеличивающих ионную проводимость в интервале средних температур (500-700 °C). Снижение рабочей температуры – это важнейшая научная задача при создании ячейки по схеме DCFC, так как это позволит использовать более дешевые конструкционные материалы и продлит срок службы всей установки. Добавки оксидов скандия, иттрия или самария в комбинации с новыми методами спекания (например, микроволновым или искровым плазменным спеканием) могут создать электролит, который совершит революцию в отрасли [7,8].

На базе Лаборатории термодинамики многофазных систем КузГТУ проводятся работы по созданию и исследованию электрохимической ячейки с угольным анодом и щелочным электролитом. В качестве материала катода предложена медь, как модифицирующая добавка в электролит – раствор пиридина.

Медь широко востребована в электрохимии в качестве конструкционного материала. Значение стандартного электродного потенциала для редокс-пары Cu^{2+}/Cu составляет $E^0 = +0,337$ В. Положительная величина этого потенциала указывает на то, что для меди более характерны восстановительные свойства, а ее устойчивой формой является простое вещество (металл). Иными словами, в электрохимических процессах медь проявляет термодинамическую склонность к присоединению электронов. Именно это свойство обуславливает выбор меди как материала для изготовления катодов в электрохимических ячейках [9].

Однако электрохимическое поведение меди не ограничивается двухвалентным состоянием. Для одновалентной меди (пара Cu^+/Cu) характерен еще более высокий стандартный потенциал ($E^0 = +0,521$ В), что указывает на термодинамическую возможность реакции восстановления $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu(тв)}$. Тем не менее, практическая реализация этого процесса в водных растворах невозможна из-за нестабильности иона Cu^+ , который легко диспропорционирует на ион Cu^{2+} и металлическую медь [10].

Интересно, что данное ограничение снимается при переходе к неводным растворителям. Так, в пиридине ион Cu^+ существует устойчиво, образуя прочные комплексные соединения с константами устойчивости, достигающими значений 10^5 - 10^8 . Высокая стабильность комплексов $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n]^+$ объясняется электронными свойствами пиридина ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), который выступает одновременно как сильный σ -донор и умеренный π -акцептор. Для оценки принципиальной возможности работы выбранной системы, а также для изу-

чения влияния типа сепаратора на электрохимические характеристики, было проведено экспериментальное исследование совместимости электродных материалов с электролитом в двух различных конфигурациях [11,12,13].



Рисунок 1. Ячейка на этапе сборки в формате первой конфигурации

Конфигурация №1 (с использованием пористого стеклянного фильтра).

В первой серии опытов использовалась двухкамерная ячейка, собранная на основе термостойкого химического стакана (см. рис.1). Внутри стакана помещался кислотостойкий тигель, оснащенный пористым стеклянным дном (фильтр), которое выполняло функцию разделительной мембраны. Средний диаметр пор фильтра составлял 100-120 мкм. Тигель фиксировался в верхней части стакана при помощи латексного лоскута, обеспечивающего герметичность и устойчивость конструкции. Токосъем осуществлялся с помощью медного проводника, размещенного в пространстве между стенками стакана и тигля. В качестве анодного материала в тигель загружались кусочки угля. Электролитом служил пиридиновый раствор хлорида меди(I), имеющий характерную интенсивную зеленую окраску, который заливался одновременно в обе камеры (стакан и тигель) до установления равновесного уровня [14,15].

Электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата-гальваностата Autolab. При замыкании цепи напряжение холостого хода (разомкнутой цепи) фиксировалось в диапазоне 0,50-0,55 В, тогда как сила тока составляла 300 мкА. Важно отметить, что процесс электрохимического окисления протекал в условиях комнатной температуры, без внешнего нагрева.

Конфигурация №2 (с использованием тканевого сепаратора).

Во второй серии экспериментов конструкция ячейки была модифицирована с целью увеличения площади контакта и упрощения сборки. Разделение анодного и катодного пространств осуществлялось с помощью плотного хлопчатобумажного тканого материала, свернутого в цилиндрическую форму (рис. 2). Внутри полученного цилиндрического сепаратора помещался спрессованный уголь, выполняющий роль анода [16,17].

Измерения показали, что изменение типа сепаратора и структуры углеродного материала существенно влияет на выходные параметры. Напряжение холостого хода в данной конфигурации незначительно снизилось и составило 0,45-0,55 В. Однако, несмотря на падение напряжения, наблюдался значительный рост силы тока – до 1000 мкА (1 мА). Полученные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что использование спрессованного углеродного материала в сочетании с тканевым сепаратором является более перспективным, так как обеспечивает более высокие токовые характеристики и, соответственно, потенциально большую выходную мощность ячейки [18,19,20].

Для второй конфигурации были экспериментально определены основные электрохимические характеристики лабораторного образца прямого углеродного топливного элемента (DCFC). Полное внутреннее сопротивление ячейки, рассчитанное по двум режимам нагрузки, составило 8,0 Ом. Удельное сопротивление, приведенное к площади поперечного сечения анода ($12,56 \text{ см}^2$), равно $100,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.



Рисунок 2. Анод в виде сборника топлива в формате второй конфигурации

Максимальная полезная мощность элемента зафиксирована на уровне 4,5 мВт и достигается при сопротивлении нагрузки 8,0 Ом и силе тока 23 мА. Расчетное значение мощности (4,45 мВт), полученное по закону Джоуля-Ленца, подтверждает достоверность измерений. Рабочее напряжение в номинальном режиме составляет 0,203 В.

Коэффициент полезного действия установки в режиме максимальной мощности равен 49,8%, что свидетельствует о достаточной эффективности протекания электрохимических процессов и приемлемом уровне поляризационных и омических потерь для лабораторного макета. Около 50,2% энергии рассеивается в виде тепла, что характерно для низкотемпературных топливных элементов [21,22].

Номинальным режимом работы признан режим с нагрузкой 8,0 Ом, обеспечивающий съем максимальной мощности 4,5 мВт при КПД 49,8%. Данный режим рекомендуется в качестве базового для дальнейшей эксплуатации ячейки, поскольку обеспечивает оптимальный баланс между выходной мощностью и энергоэффективностью при устойчивом протекании электрохимических процессов [23].

Таким образом, научное и инженерное развитие твердотопливных химических ячеек в Кузбассе является комплексной задачей. Нельзя ограничиться поиском одного идеального материала; необходим системный подход, объединяющий создание эффективного катода, химически стойкого и дешевого корпуса из местного сырья, а также высокопроводящего и стабильного электролита. Успех в каждом из этих направлений и, что важнее, их синергия позволят Кузбассу не просто остаться поставщиком топлива на внутренний рынок, где конкуренция со стороны Донбасса и Якутии растет, а создать принципиально новую энергетику – распределенную, экологичную и экономически эффективную. Это и есть тот самый путь от сырьевого придатка к подлинному технологическому лидерству, где местный уголь станет основой для электричества будущего.

Список литературы:

1. Черное золото меняет амплуа: обычный кузбасский уголь превратили в мощнейшее сердце для батарей: [о разработке ученых из Кемерова] // Pravda.ru: сетевое издание. – 2026. – 3 марта. – URL: <https://www.pravda.ru/districts/2336108-kemerovo-coal-supercapacitors-innovation/> (дата обращения: 04.03.2026).
2. Raymundo-Piñero E., Kierzek K. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes // Carbon. – 2016. – Vol. 44, Iss. 12. – P. 2498-2507.
3. Харитонов В.П., Мельников В.П. Углеродные наноматериалы в электрохимических источниках тока. – Новосибирск: Наука, 2016. – 278 с.
4. Jiang H., Lee P.S. Design of advanced porous carbon materials for high-performance electrochemical capacitors // Energy & Environmental Science. – 2013. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 41-53.

5. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals / ed. by M.J. O'Neil. – 15th ed. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. – 2708 p. – ISBN 978-1-84973-670-1. – Режим доступа: <https://www.rsc.org/merck-index> (дата обращения: 15.10.2025).

6. CRC Handbook of Chemistry and Physics [Electronic resource] / ed. by J. R. Rumble. – 104th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2023. – 1 online resource. – ISBN 978-1-032-27948-6. – Section 3: Fluid Properties. – Режим доступа: <https://hbcponline.com> (дата обращения: 15.10.2025).

7. Учёные Сколтеха разработали и запатентовали новый катодный материал: [новость] / Сколковский институт науки и технологий. – Москва, 2024. – 16 октября. – URL: <https://www.skoltech.ru/news/skoltech-research-team-developed-and-patented-new-cathode-material> (дата обращения: 13.02.2026).

8. Dual Gradient Cathode Enables Low Cobalt, High Voltage Batteries: [о технологии «двойного градиента», лауреате премии R&D 100 Award 2025]. – Текст: электронный // Argonne National Laboratory: [сайт]. – 2025. – 22 October. – URL: <https://www.anl.gov/partnerships/dual-gradient-cathode-enables-low-cobalt-high-voltage-batteries> (дата обращения: 13.02.2026).

9. Предложен новый метод синтеза альтернативного материала для катодов литиевых аккумуляторов: [о разработке Кольского научного центра РАН и Сахалинского госуниверситета]. – Текст: электронный // Министерство науки и высшего образования Российской Федерации: [сайт]. – 2025. – 12 сентября. – URL: <https://www8.minobrnauki.gov.ru/press-center/news/nauka/98527/> (дата обращения: 13.02.2026).

10. Безлитиевая батарея преодолевает барьер напряжения для сверхдешевого хранения энергии: [новость] / Шанхайский университет Цзяо Тун. – Шанхай, 2026. – 2 февраля. – URL: <https://www.chemistryworld.com/news/lithium-free-battery-breaks-voltage-barrier-for-ultra-cheap-energy-storage/4022825.article> (дата обращения: 13.02.2026).

11. Than S. Structural Effect on the Stability of (Pyridine)₂Cu⁺ Complexes in the Gas Phase: Nature of the Bond between Copper(I) Ion and Neutral Molecules / S. Than, H. Maeda, M. Irie, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111, No. 27. – P. 5988-5994.

12. Lee K. Galvanic corrosion inhibition from aspect of bonding orbital theory in Cu/Ru barrier CMP / K. Lee, S. Sun, G. Lee, et al. // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – Article 21214.

13. Liu S. A facile synthesis of graphene–metal (Pb, Zn, Cd, Mn) sulfide composites / S. Liu, X. Zhang, et al. // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47, No. 2. – P. 1026-1032.

14. Li J. Promotion mechanism of pyridine N-doped carbocatalyst for SO₂ oxidation / J. Li, J. Liu, S. Yin, et al. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 86. – P. 86316-86323.

15. Varamo F., Beine A. K. N-Containing Carbon Materials in Metal-Free and Non-Noble Metal Liquid Phase Heterogenous Catalysis // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2025. – DOI: 10.1002/adsc.70134.

16. Stephan M. Synthese und Reaktivität zweikerniger Kupfer(I)-Komplexe mit Pyridin und Diimin / M. Stephan, W. Dammann, P. Burger // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51, No. 35. – P. 13396-13404. – DOI: 10.1039/D2DT02307E.

17. Balogh-Hergovich É., Speier G. Reaction of copper(I) chloride pyridine complexes with dioxygen. A kinetic study // Transition Metal Chemistry. – 1982. – Vol. 7. – P. 177–180.

18. Scendo M., Malyszko J. Mechanism and kinetics of the electrochemical reduction of Cu(II) at gold in pyridine and water-pyridine mixtures // Monatshefte für Chemie. – 1997. – Vol. 128, No. 2. – P. 123-135.

19. Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A., Munnings C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology // Progress in Energy and Combustion Science. – 2012. – Vol. 38, No. 3. – P. 360-399. – DOI: 10.1016/j.pecs.2012.01.003

20. Hemmes K., Houwing M., Woudstra N. Modeling of a Direct Carbon Fuel Cell System // Journal of Fuel Cell Science and Technology. – 2010. – Vol. 7, No. 5. – P. 051008. – DOI: 10.1115/1.4001015

21. Патент RU 2702136 С1. Энергоустановка на основе твердооксидных топливных элементов с высоким коэффициентом полезного действия / Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – Оpubл. 03.10.2019, Бюл. № 28

22. Довыдовский, В. А. Коэффициент полезного действия электрохимического генератора/ В. А. Довыдовский, Н. С. Картамышева, Н. Н. Довыдовская. – Текст: непосредственный // Молодой ученый. – 2016. – № 10 (114). – С. 177-183.

23. Chen Q., Qiu Y., Yan X., et al. A compact and ready-to-use direct carbon solid oxide fuel cell stack // Applied Energy. – 2020. – Vol. 278. – Art. 115657. – DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115657.