

УДК 544.6.076.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ**

Д. И. Артюхов, Н. В. Киселев, Н. В. Горшков, А. В. Гороховский, И. Н. Бурмистров✉

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77*

✉ E-mail: mr.tokve@gmail.com

Поступила в редакцию: 22.11.2019 / Принята: 29.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Использование тепла низкотемпературных источников, традиционно-рассеивающегося в окружающую среду, для производства полезной энергии является актуальной научно-технической задачей. В статье рассматривается электрохимический принцип сбора теплоты низкотемпературных источников (температура менее 100°C) и конверсии ее в электричество с использованием термоэлектрохимической ячейки на основе комплексных солей гексацианоферрита/гексацианоферрата калия. Эффективность преобразования низкотемпературного тепла в полезную энергию в исследуемом типе ячеек в значительной степени зависит от концентрации электролита. В работе установлены зависимости выходной мощности термоэлектрохимической ячейки от концентрации электролита в диапазоне от 0.2 до 0.6 моль/л и при температурных градиентах от 10 до 50 градусов. Результаты измерения комплексного импеданса показали взаимосвязь внутреннего сопротивления ячейки и концентрации электролита. Полученные данные позволяют оптимизировать составы электролитов на основе гексацианоферрита/гексацианоферрата калия для разработки устройств преобразования низкотемпературного тепла в электроэнергию.

Ключевые слова: термоэлектрохимическая ячейка, гексацианоферрат калия, углеродные нанотрубки, эффект Зеебека.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Research of Efficiency Dependence of Thermochemicals of Electrolyte Concentration

Denis I. Artyukhov, <http://orcid.org/0000-0001-9753-8875>, mr.tokve@gmail.com

Nikolay V. Kiselev, <http://orcid.org/0000-0003-0541-7035>, nikokisely12345@gmail.com

Nikolay V. Gorshkov, <http://orcid.org/000-0003-3248-3257>, navigator03@rambler.ru

Aleksandr V. Gorokhovskiy, algo54@mail.ru

Igor N. Burmistrov✉, <http://orcid.org/0000-0003-0776-2465>, glas100@yandex.ru

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

Received: 22 November 2019 / Accepted: 29 November 2019 / Published: 23 December 2019

The use of heat of low-temperature sources dissipated into the environment for the production of useful energy is an urgent scientific and technical task. The article discusses the electrochemical principle of collecting the heat of low potential sources (temperature less than 100°C) and converting it into electricity using a thermochemical cell based on complex salts of potassium ferri/ferrocyanide redox electrolyte. The efficiency of converting low-grade heat into useful energy in the studied cell type largely depends on the electrolyte concentration. In the course of the work, the dependences of the output power of the thermochemical cell on the electrolyte concentration in the range from 0.2 to 0.6 mol/L and at temperature gradients from 10 to 50 degrees were established. The results of complex impedance measurements showed the dependence between the internal resistance of the cell and the electrolyte concentration. The data obtained make it possible to optimize the composition of electrolytes based on potassium ferri/ferrocyanide to develop devices for collecting the conversion of low-grade heat to electricity.

Keywords: thermochemical cell, potassium hexacyanoferrate, carbon nanotubes, the Seebeck effect.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-212-222>

ВВЕДЕНИЕ

Сбор потенциального тепла является одним из наиболее эффективных способов устойчивого развития энергетики. Главной особенностью этого вида энергии является ее непосредственное постоянное присутствие в окружающих объектах. Большинство технологических процессов в различных отраслях промышленности, а также работа многих машин и механизмов сопровождаются выделением большого количества тепловой энергии, которая рассеивается в окружающей среде.

Существует также много природных источников низкопотенциального тепла, таких как солнечная энергия, тепло геотермальных источников, суточные градиенты температуры и т. д., энергия которых является возобновляемой и экологически чистой.

Использование термоэлектрических генераторов наряду с солнечными панелями и ветрогенераторами позволяет снизить выработку электроэнергии на классических электростанциях, в том числе на тепловых электростанциях, эксплуатация которых является одной из основных проблем экологической ситуации отдельных регионов.

В связи с этим важной стратегией устойчивого развития энергетики является сбор и преобразование низкопотенциального тепла в электроэнергию, при этом термоэлектрохимические ячейки (ТЭХ) потенциально могут быть наиболее эффективным техническим решением данной задачи в связи с высокими значениями гипотетического коэффициента Зеебека и малозатратной технологией изготовления [1–3].

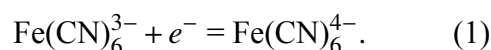
ТЭХ при сравнении стоимости производимой электроэнергии имеют значительные преимущества перед солнечными батареями или твердотельными термоэлектрическими устройствами из-за их низкой себестоимости. ТЭХ состоит из окислительно-восстановительного раствора электролита и двух одинаковых инертных электродов, помещенных при разных температурах. Постоянный электрический ток вырабатывается при приложенной разности температур между электро-

дами, т. е. он основан на разнице энтропии между двумя сторонами окислительно-восстановительного процесса. Однако в настоящее время нет коммерческих применений ТЭХ из-за их низкой эффективности преобразования энергии и низкой выходной мощности [3].

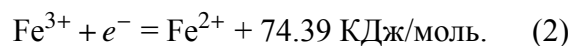
Значение гипотетического коэффициента Зеебека ТЭХ составляет около 1–2 мВ/К, что выше чем у полупроводниковых термоэлектрических устройств, поэтому ТЭХ являются перспективными для сбора теплоты низкотемпературных источников. Различные конструкции корпусов ТЭХ, электролитов, электродных материалов и окислительно-восстановительных пар были изучены для повышения эффективности преобразования энергии [1, 3, 4].

В настоящее время много исследований, подробно рассмотренных в обзоре [1], а также работах [5–7] посвящено ТЭХ на основе системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Это обусловлено возможностью такой окислительно-восстановительной системы производить высокую энтропию реакции, что дает высокий коэффициент Зеебека и высокий обменный ток.

Восстановительная реакция протекает следующим образом [8]:

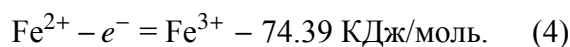
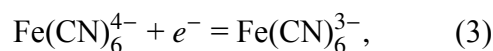


Это значит, что ион Fe^{3+} , получая электрон, становится ионом Fe^{2+} :



Так как восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} протекает с выделением энергии, следовательно, данная реакция происходит на холодном электроде.

Обратная (окислительная) реакция происходит на горячем электроде:



Эффективность ТЭХ с электролитом на основе растворов гексацианоферрита/гексацианоферрата калия обеспечивается

высокой скоростью электродной реакции [9]. Таким образом, можно предположить, что, чем выше концентрация электролита в приэлектродном пространстве, тем больший ток будет генерироваться элементом и, соответственно, выходная мощность будет выше. Учитывая, что химические процессы в растворах связаны с ионной активностью, которая не всегда линейно зависит от концентрации, возможны различные нелинейные зависимости мощности элемента от концентрации электролита.

Материал электрода оказывает существенное влияние на характеристики электрохимических устройств [10, 11]. Углеродные нанотрубки рассматриваются как перспективный электродный материал для многих электрохимических устройств [12]. Многие публикации в области ТЭХ с электролитом на основе гексацианоферрита/гексацианоферрата калия посвящены электродам на основе нативных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Однако поверхность МУНТ плохо смачивается водными растворами. Поэтому были использованы окисленные углеродные нанотрубки для улучшения взаимодействия между электролитом и поверхностью электродов.

Некоторые авторы предполагают [5], что высокая концентрация электролита может повысить эффективность элемента, поскольку высокая концентрация ионов улучшает массовый перенос. Однако ионная активность и сольватная оболочка также могут влиять на скорость электродных процессов. Поэтому целью данного исследования является изучение влияния концентрации электролита гексацианоферрита/гексацианоферрата калия на эффективность ТЭХ с окисленными электродами МУНТ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. На рис. 1, а показана схема сборки ТЭХ. Корпус ячейки состоит из горячих и холодных токовых коллекторов (рис. 1, б), изготовленных из титана для обеспечения наилучшей тепло- и элект-

топроводности. На эти пластины нанесены электродные материалы. Расстояние между ними определяется длиной полипропиленовой трубки. Для герметичности конструкции с обеих сторон предусмотрены резиновые уплотнители. Токовые коллекторы контактируют с элементами Пельтье через термоинтерфейс. Радиаторы с активным охлаждением установлены на элементах Пельтье (рис. 1, а). (Каждый элемент Пельтье активно охлаждается радиатором с вентилятором, который удаляет до 65 Вт теплового потока.) Титановая подложка (Ti – 99.9%, «МТК Метатехника», Россия) с осажденным слоем окисленных МУНТ изучалась как электродный материал. Диаметр электродов составлял 1.1 см. В качестве покровного слоя для электрода использовались окисленные МУНТ марки «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», Россия). Техника окисления была подробно описана в нашей предыдущей работе [13]. Удельная поверхность нативных МУНТ составляет около 170 м²/г. Окисленные МУНТ были получены окислением в течение 2 ч в концентрированной HNO₃ при температуре реакции от 100 до 105°C и характеризуются 2.6 нм⁻² кислородсодержащих групп и удельной поверхностью 140 м²/г. Уменьшение удельной площади поверхности обусловлено очисткой поверхности, растворением металлического катализатора и аморфного углерода, а также частичной деградацией МУНТ.

Электродное покрытие было создано по технологии Dip-coating. Титановые образцы вертикально погружались в устройство для нанесения покрытия. Они погружались в раствор на 20 с и затем отводились вверх с постоянной скоростью 10 мм/мин. Процесс погружения повторяли 3 раза. Покрытие погружением проводили в перчаточном ящике в аргоновой атмосфере, чтобы избежать загрязнения. Титановые образцы с покрытием из МУНТ отжигали при 200°C в течение 30 мин. Такая термообработка пленки с покрытием из УНТ может улучшить адгезию между УНТ и подложкой. Толщина слоя МУНТ составляла 1-2 мкм.

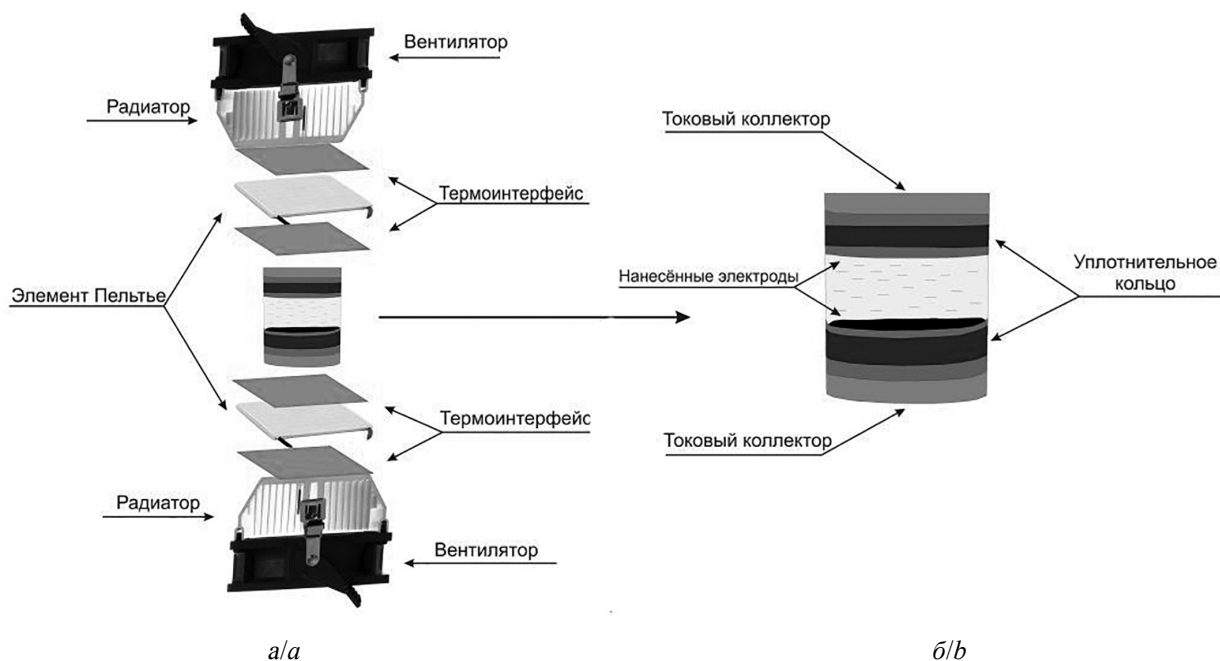


Рис 1. Схема сборки конструкции для нагрева и охлаждения ТЭХ (а) и схематическое изображение ТЭХ (б)
 Fig. 1. Schematic assembly construction for heating and cooling the TEC (a) and schematic representation of TEC (b)

Методика измерения и характеристики. Ячейка термостатировалась до установления стабильного потенциала перед началом измерения. Электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50 Pro («Элинс», Россия) в потенциостатическом режиме на развертке со скоростью сканирования 1 мВ/с. Начальное напряжение ячейки, заданное для напряжения разомкнутой цепи, измерялось в режиме вольтметра до конечного значения 0 В. Далее устанавливалась новая температура, после достижения которой ячейка выдерживалась 15–20 мин до установления постоянного значения потенциала, после чего выполнялось следующее измерение.

Структура МУНТ изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400 (Япония) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Исследуемые образцы готовили ультразвуковой дисперсией в этаноле с последующим осаждением частиц из верхней части стабильных суспензий на подложке.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и химический состав электродов получали на сканирующем электронном микроскопе «Explorer» ASPEX (США), оборудованном анализатором EDS. Рамановские спектроскопические измерения проводились с использованием комбинационного микроскопа Thermo DXR (Thermo Fisher Scientific, США) с лазером с возбуждением 532 нм, настроенным на выходную мощность 9 мВт в спектральном диапазоне 50–4000 см⁻¹. Время экспозиции было установлено с помощью функции OMNIC 8 «Автоэкспозиция».

Кривые полного сопротивления ТЭХ в диапазоне частот от 0.01 Гц до 50 кГц с амплитудой напряжения 15 мВ были получены с помощью импедансметра Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исследованных МУНТ представлена на рис. 2. МУНТ имеют наружный диаметр около 20–60 нм, внутренний диа-

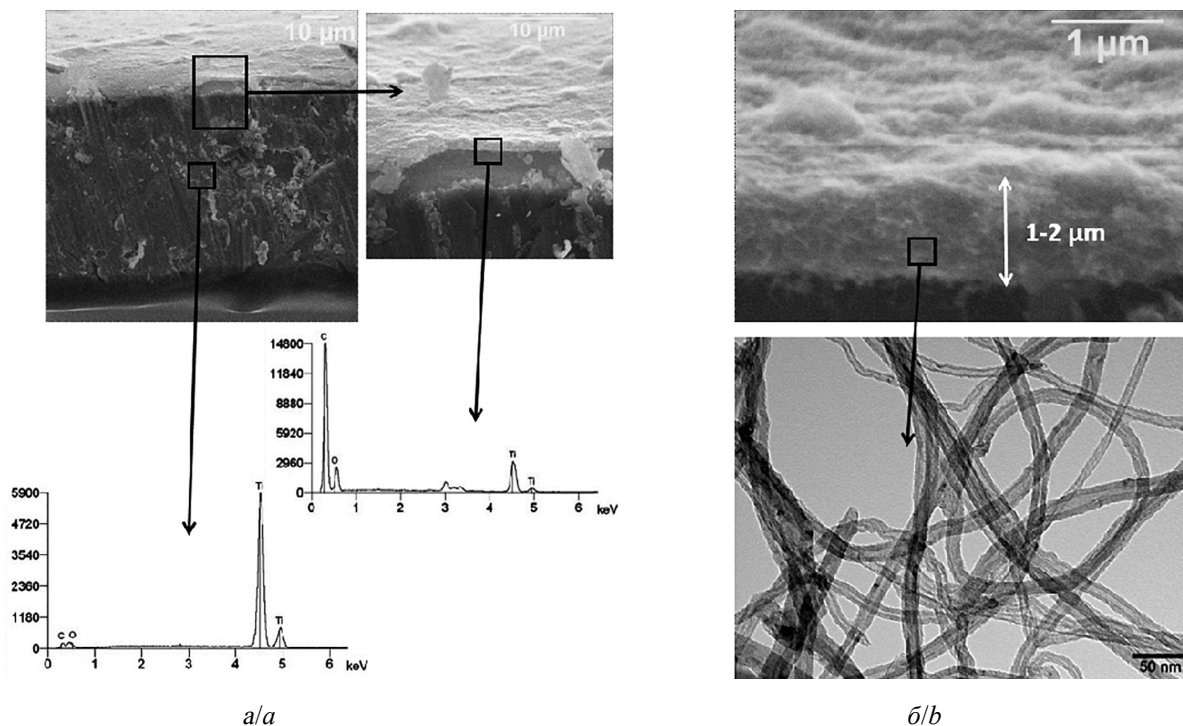


Рис. 2. Структура используемого в работе наполнителя (а) и СЭМ и ПЭМ изображения МWCNT (б)
 Fig. 2. Structure of the filler used in the work (a); SEM and TEM images of the MWCNTs (b)

метр около 20–30 мкм и длину в диапазоне 2–20 мкм.

Как видно из результатов, полученных на СЭМ (рис. 2, б), толщина окисленного электродного слоя МУНТ составляет 1–2 мкм. В то же время слой достаточно плотный и состоит из запутанных случайно ориентированных нанотрубок. Результаты эле-

ментного анализа (EDX) показывают, что в составе электродного слоя преобладает углерод. Проявление пиков титана связано с отражениями от титановой подложки электрода.

Спектр комбинационного рассеяния образца МУНТ показан на рис. 3, и полосы назначаются следующим образом:

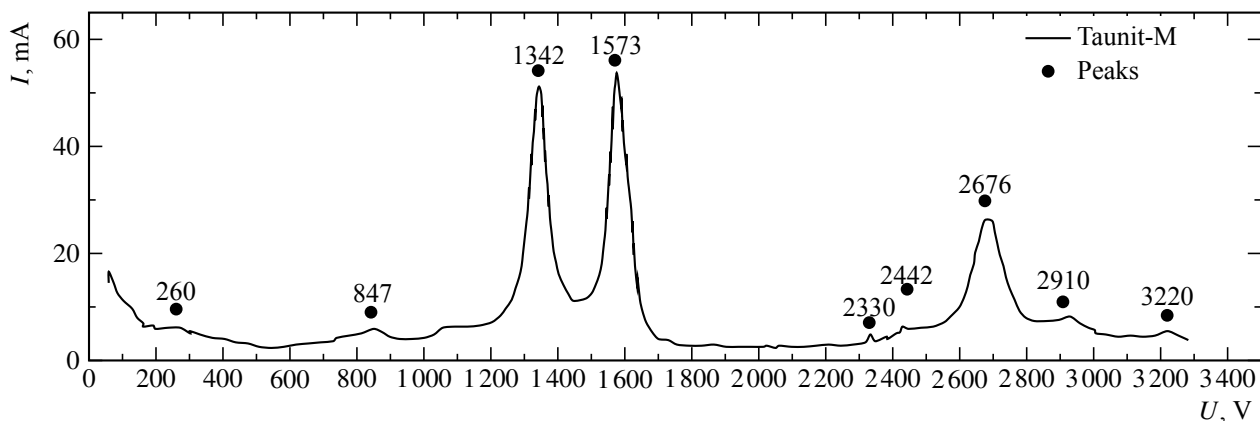


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния МУНТ
 Fig. 3. The Raman spectrum of the MWCNTs

1342 cm^{-1} (D), 1573 cm^{-1} (G), 2676 cm^{-1} (2D). Интенсивная 2D-полоса и отношение ID/IG 0.95 могут указывать на МУНТ с небольшим количеством дефектов и небольшим количеством слоев.

Были выполнены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и выходной мощности при концентрациях электролита 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5 и 0.6 моль/л. Шаг изменения концентрации примерно на 0.4 моль/л был уменьшен из-за значительного изменения показателей эффективности ячеек в этом диапазоне.

Выходная мощность ячейки (P) рассчитывалась по формуле [14]

$$P = 0.25 \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}, \quad (5)$$

где V_{OC} – напряжение холостого хода, I_{SC} – ток короткого замыкания. Зависимость выходной мощности от концентрации представлена в таблице.

Анализ полученных данных показывает, что минимальная мощность наблюдается при концентрации 0.4 моль/л, а пики мощности проходятся на концентрации 0.3 и 0.45 моль/л с наибольшей эффективностью при концентрации 0.3 моль/л.

Наблюдаемая зависимость может быть связана с влиянием ионной активности и вкладом сольватных оболочек, образование которых существенно зависит от концентрации. Очевидно, что процессы, препятствующие прохождению перехода $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, протекают при концентрации 0.4 моль/л.

На рис. 4, б показаны комплексные графики полного сопротивления ТЭХ (годографы), измеренные при различных температурах. Увеличение концентрации нелинейно влияет на диаметр полукругов.

Схема на рис. 4, а была выбрана в качестве эквивалентной. Эквивалентная схема ТЭХ состоит из сопротивления R_{el} электро-

Зависимость выходной мощности ячейки от концентрации электролита
The dependence of the output power of the cell on the electrolyte concentration

Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.2 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	3.3	35.8	66.2	114.2	169.5
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.3 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	17.2	48.8	92.2	140.7	180.2
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.35 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	7.1	19.4	36.7	63.4	89.1
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.4 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	4	12.5	24.2	42.1	59.3
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.45 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	3.5	29.2	73.2	92.4	119.8
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.5 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	12.2	33.1	59.8	85.6	112.8
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.6 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	4.2	10.1	20.2	44.5	82.4

лита, половины величины емкости двойного электрического слоя $C_{dl}/2$, двойного сопротивления Фарадея $2R_f$ (оно соответствует сопротивлению переноса заряда через двойной электрический слой) и диффузионного элемента Варбурга.

Элемент в форме сопротивления является классическим в электрохимии. В частности, он используется для моделирования сопротивления электролита, для отображения перехода зарядов через двойной электрический слой и для моделирования эффективной скорости этого перехода. Также он может быть использован для формального моделирования пропорциональных отношений в сложных системах.

Емкость элемента, показанная на рис. 4, а, имеет следующий физический смысл: напряжение на этом элементе пропорционально заряду, накопленному в нем. Другими словами, элемент емкости является моделью накопления заряда. В дополнение к моделированию накопления заряженных частиц вещества этот компонент может быть ответствен за задержку одного процесса относительно другого.

Диффузионный элемент Варбурга добавлен, чтобы показать полное сопротивление идеальной линейной полубесконечной диффузии, которая подчиняется закону Фика во временной области. Стоит отметить, что диффузионный импеданс типа Варбурга имеет одну особенность, связанную с его аддитивностью, которая предопределена в ис-

ходной гипотезе. Она предполагает и устанавливает, что моделируемая линейная диффузия является полубесконечной. Это означает, что условия эксперимента устанавливаются таким образом, что синусоидальный режим диффузионного процесса никогда не достигает границы диффузионного слоя. В реальных объектах слои с бесконечной толщиной не существуют; следовательно, использование такой модели означает, что синусоидальные частоты недостаточно низки, чтобы обеспечить проникновение диффузионной синусоидальной волны к границе реального диффузионного слоя.

Значения параметров эквивалентной схемы приведены в сводном графике (рис. 5). Системы были измерены при перепаде температур 50°C .

Значение сопротивления электролита, очевидно, уменьшается с увеличением концентрации. Это можно объяснить увеличением числа носителей заряда в межэлектродном пространстве.

Точка аномально низкого сопротивления переноса заряда через двойной слой находится на графике сопротивления Фарадея $2R_f$. Такое поведение в области двойного электрического слоя вызывает уменьшение общего электрического заряда, накопленного двойным слоем.

Аналогичное аномально низкое значение можно найти в зависимости емкости двойного слоя $C_{dl}/2$. Это отражается в падении напряжения разомкнутой цепи относи-

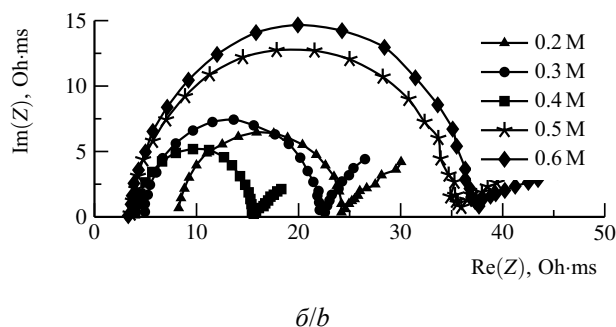
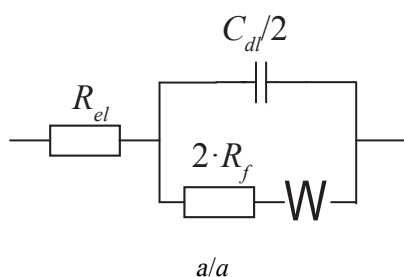


Рис. 4. Эквивалентная схема ТЭХ (а) и диаграммы Коула-Коула для ТЭХ, полученные при разных значениях температуры (б)

Fig. 4. Equivalent scheme of TEC (a) and Cole-Cole plots obtained at different temperatures for the TEC (b)

тельно других образцов, что влияет на значение максимальной плотности мощности.

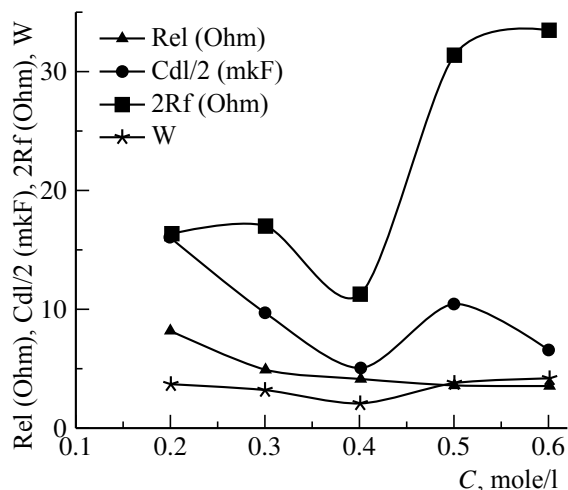


Рис. 5. Значения параметров эквивалентной схемы
Fig. 5. Values of equivalent scheme parameters

Низкое значение диффузионного сопротивления Варбурга в точке концентрации 0.4 моль/л подтверждает гипотезу о скачкообразном изменении проводимости в двойном электрическом слое. Одной из причин этого явления может быть изменение механизма электропроводности.

Полученные результаты хорошо коррелируют с общемировой тенденцией исследования термоэлектрохимических ячеек. Так, на одинаковом температурном диапазоне, при схожих значениях импеданса выходная мощность исследуемой ячейки (180.2 мВт/м^2) в несколько раз выше мощности ячеек с углеродными аэрогельными электродами (40 мВт/м^2), описываемыми в [3]. Результаты исследований, приведённые в [15], показывают, что при типичном для системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ гипотетическом коэффициенте Зеебека, равном 1.4 Вт/м^2 , можно добиться существенного

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-70148\19 «Электродные материалы на основе полых никелевых микросфер для термоэлектрохимических преобразователей низкотемпературного тепла в электроэнергию»).

выигрыша в мощности за счет сильно развитой площади поверхности электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время интерес исследователей к термоэлектрохимическим устройствам для сбора тепла низкотемпературных источников и преобразования его в электроэнергию заметно возрос. Это связано с современными достижениями в области материаловедения наноматериалов, позволяющими создавать новые эффективные электроды, которые обеспечивают высокие плотности тока и эффективность термоячеек.

В данной работе методом спектроскопии электрохимического импеданса исследована концентрационная зависимость основных параметров эффективности термоэлектрохимической ячейки на основе гексацианоферрита/гексацианоферрата калия и электродов из МУНТ, предложена эквивалентная схема, описывающая поведение изученной термоячейки и рассчитаны значения параметров данной эквивалентной схемы.

В результате проведенных исследований показано, что вольтамперные характеристики и мощность ячейки существенно зависят от концентрации электролита. Установлено, что наиболее оптимальная концентрация солей гексацианоферрита/гексацианоферрата калия составляет 0.3 моль/л. На такой концентрации термоэлектрохимическая ячейка при разнице температур в 50 градусов даёт мощность 180.2 мВт/м^2 .

Показано, что значение импеданса нелинейно зависит от концентрации электролита и описано влияние концентрации электролита на каждый параметр эквивалентной схемы элемента.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-33-70148\19 “Electrode materials based on hollow nickel microspheres for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting and production of electricity”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dupont M. F., MacFarlane D. R., Pringle J. M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, № 47. P. 6288–6302. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC02160G>
2. Gunawan A., Lin C.-H., Buttry D. A. Liquid thermoelectrics : review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments // *Nanoscale Microscale Thermophys.* 2013. Vol. 17, № 4. P. 304–323. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567265.2013.776149>
3. Im H., Kim T., Song H., Choi J., Park J. S., Ovalle-Robles R., Yang H. D., Kihm K. D., Baughman R. H., Lee H. H., Kang T. J., Kim Y. H. High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes // *Nature communications.* 2016. Vol. 7. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms10600>
4. Shindrov A., Artyukhov D., Vikulova M., Spirin N., Nikitina N., Savin N., Gorshkov N., Burmistrov I. Thermo-electrochemical cells based on polymer and mineral hydrogels for low-grade waste heat conversion // *AIP Conference Proceedings.* 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020016. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5009841>
5. Zhang L., Kim T., Li N., Kang T. J., Chen J., Pringle J. M., Zhang M., Kazim A. H., Fang S., Haines C., Al-Masri D., Cola B. A., Razal J. M., Di J., Beirne S., MacFarlane D. R., Gonzalez-Martin A., Mathew S., Kim Y. H., Wallace G., Baughman R. H. High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy // *Advanced Materials.* 2017. Vol. 29, № 12. P. 1605652. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201605652>
6. Romano M., Li N., Antiohos D., Razal J., Nattestad A., Beirne S., Fang S., Chen Y., Jalili R., Wallace G., Baughman R., Chen J. Carbon Nanotube – Reduced Graphene Oxide Composites for Thermal Energy Harvesting Applications // *Advanced Materials.* 2013. Vol. 25, № 45. P. 6602–6606. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201303295>
7. Kim T., Lee J., Lee G., Yoon H., Kang T., Kim Y. High thermopower of ferri / ferrocyanide redox couple in organic-water solutions // *Nano Energy.* 2016. Vol. 31. P. 160–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.014>
8. Quickenden T. I., Mua Y. A. Review of power generation in aqueous thermogalvanic cells // *J. Electrochem. Soc.*, 1995. Vol. 142, № 11. P. 3985–3994. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2048446>
9. Kazim A. H., Cola B. A. Electrochemical Characterization of Carbon Nanotube and Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)Poly(styrenesulfonate) Composite Aqueous Electrolyte for Thermo-Electrochemical Cells // *Journal of the Electrochemical Society.* 2016. Vol. 163, № 8. P. F867–F871. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0981608jes>
10. Alavanthar T., Ellappan V. Stimulating electrode design for implantable sub retina research application : A novel approach // *International Journal of Engineering & Technology.* 2018. Vol. 7, № 2.24. P. 570–577.
11. Parulekar S., Sholapur S., Holmukhe R. M., Karandikar P. B. Study of PVDF Based Electrode Structure in Supercapacitors // *International Journal of Engineering & Technology.* 2018. Vol. 7, № 4.5. P. 313–315.
12. Wang J. B., Zhang H., Guo X. Full coupling response of single-walled carbon nanotubes // *International Journal for Multiscale Computational Engineering.* 2013. Vol. 11, № 1. P. 37–43. DOI: <https://doi.org/10.1615/IntJMultCompEng.2012003180>
13. Burmistrov I. N., Muratov D. S., Ilinykh I. A., Kolesnikov E. A., Godymchuk A. Yu., Kuznetsov D. V. The effects of liquid-phase oxidation of multiwall carbon nanotubes on their surface characteristics // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering.* 2016. Vol. 112, № 1. P. 012004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012004>
14. Burmistrov I., Kovyneva N., Gorshkov N., Gorokhovskiy A., Durakov A., Artyukhov D., Kiselev N. Development of new electrode materials for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting // *Renewable Energy Focus.* 2019. Vol. 29. P. 42–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ref.2019.02.003>
15. Hu R., Cola B., Haram N., Barisci J., Lee S., Stoughton S., Wallace G., Too C., Thomas M., Gestos A., Cruz M., Ferraris J., Zakhidov A., Baughman R. Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based ThermoElectrochemical Cell // *Nano Letters.* 2010. Vol. 10, № 3. P. 838-846. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903267n>

REFERENCES

1. Dupont M. F., MacFarlane D. R., Pringle J. M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives. *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, no. 47, pp. 6288–6302. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC02160G>
2. Gunawan A., Lin C.-H., Buttry D. A. Liquid thermoelectrics : review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale Microscale Thermophys.*, 2013, vol. 17, no. 4, pp. 304–323. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567265.2013.776149>

3. Im H., Kim T., Song H., Choi J., Park J. S., Ovalle-Robles R., Yang H. D., Kihm K. D., Baughman R. H., Lee H. H., Kang T. J., Kim Y. H. High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes. *Nature communications*, 2016, vol. 7, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms10600>
4. Shindrov A., Artyukhov D., Vikulova M., Spirin N., Nikitina N., Savin N., Gorshkov N., Burmistrov I. Thermo-electrochemical cells based on polymer and mineral hydrogels for low-grade waste heat conversion. *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1899, no. 1, pp. 020016. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5009841>
5. Zhang L., Kim T., Li N., Kang T. J., Chen J., Pringle J. M., Zhang M., Kazim A. H., Fang S., Haines C., Al-Masri D., Cola B. A., Razal J. M., Di J., Beirne S., MacFarlane D. R., Gonzalez-Martin A., Mathew S., Kim Y. H., Wallace G., Baughman R. H. High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy. *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, no. 12, pp. 1605652. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201605652>
6. Romano M., Li N., Antiohos D., Razal J., Nattestad A., Beirne S., Fang S., Chen Y., Jalili R., Wallace G., Baughman R., Chen J. Carbon Nanotube – Reduced Graphene Oxide Composites for Thermal Energy Harvesting Applications. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 45, pp. 6602–6606. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201303295>
7. Kim T., Lee J., Lee G., Yoon H., Kang T., Kim Y. High thermopower of ferri / ferrocyanide redox couple in organic-water solutions. *Nano Energy*, 2016, vol. 31, pp. 160–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.014>
8. Quickenden T. I., Mua Y. A. Review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 11, pp. 3985–3994. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2048446>
9. Kazim A. H., Cola B. A. Electrochemical Characterization of Carbon Nanotube and Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)Poly(styrenesulfonate) Composite Aqueous Electrolyte for Thermo-Electrochemical Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 8, pp. F867–F871. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0981608jes>
10. Alavanthar T., Ellappan V., Stimulating electrode design for implantable sub retina research application: A novel approach. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 2.24, pp. 570–577.
11. Parulekar S., Sholapur S., Holmukhe R. M., Karandikar P. B., Study of PVDF Based Electrode Structure in Supercapacitors. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 4.5, pp. 313–315.
12. Wang J. B., Zhang H., Guo X., Full coupling response of single-walled carbon nanotubes. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 2013, vol. 11, no. 1, pp. 37–43. DOI: <https://doi.org/10.1615/IntJMultCompEng.2012003180>
13. Burmistrov I. N., Muratov D. S., Ilinykh I. A., Kolesnikov E. A., Godymchuk A. Yu., Kuznetsov D. V. The effects of liquid-phase oxidation of multiwall carbon nanotubes on their surface characteristics. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 112, no. 1, pp. 012004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012004>
14. Burmistrov I., Kovyneva N., Gorshkov N., Gorokhovskiy A., Durakov A., Artyukhov D., Kiselev N. Development of new electrode materials for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting. *Renewable Energy Focus*, 2019, vol. 29, pp. 42–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ref.2019.02.003>
15. Hu R., Cola B., Haram N., Barisci J., Lee S., Stoughton S., Wallace G., Too C., Thomas M., Gestos A., Cruz M., Ferraris J., Zakhidov A., Baughman R., Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based ThermoElectrochemical Cell. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 838–846. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903267n>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Артюхов Денис Иванович – студент магистратуры кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: mr.tokve@gmail.com

Киселев Николай Витальевич – студент магистратуры кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: nikokisely12345@gmail.com

Горшков Николай Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: navigator03@rambler.ru

Гороховский Александр Владиленович – доктор химических наук, профессор кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: algo54@mail.ru

Бурмистров Игорь Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: glas100@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Артюхов Д. И., Киселев Н. В., Горшков Н. В., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н. Исследование влияния концентрации электролита на параметры термоэлектрохимической ячейки // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 212–222. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-212-222>

For citation

Artyukhov D. I., Kiselev N. V., Gorshkov N. V., Gorokhovsky A. V., Burmistrov I. N. Research of Efficiency Dependence of Thermochemicals of Electrolyte Concentration. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 212–222 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-212-222>