
**КЛЮЧЕВЫЕ НАУЧНО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СРЕД ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ**

**А. Дорошкевич^{1,*}, Ж. Мезенцева¹, Б. Оксенгендлер², С. Сулейманов², О. Парпиев²,
Ш. Маматкулов², А. Малецкий^{1,3}, А. Любчик^{4,5}, Е. Диденко¹**

¹Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 Дубна, Россия, *E-mail: doroh@jinr.ru

²Институт материаловедения НПО Физика-Солнце, АН РУз,
Ташкент, Узбекистан

³Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Донецкий физико-технический
институт им. А.А.Галкина»

⁴REQUIMTE, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa,
Caparica, Portugal

⁵Deep Tech Lab, Faculty of Engineering, Lusófona University,
Lisbon, 1749-024, Portugal

Аннотация

Практическая реализация конвертера энергии адсорбции молекул воды в электрический вид на примере экспериментальных образцов хемо – voltaических конвертеров. Функциональный гетеропереход полупроводникового типа обеспечивает эмиссию носителей заряда в нанопорошковых системах на основе ZrO_2 , в последствии конверсия химической энергии имеет относительно высокую эффективность.

Ключевые слова: Хемо-вольтаика, нанопорошковые системы на основе ZrO_2 , гетерогенные физико-химические процессы, функциональный гетеропереход, адсорбция, конверсия химической энергии.

1. Введение

Проблема новых возобновляемых источников энергии становится все более актуальной в связи с истощением традиционных энергетических ресурсов. В данном аспекте представляют интерес процессы взаимодействия молекул атмосферной влаги с поверхностью наночастиц оксидов.

При теплоте адсорбции $W_{ads} = 10-30 \approx 20$ кДж / моль материал строительной конструкции массой 1200 тонн при перепаде влажности в результате изменения погоды или при смене суточного цикла теоретически способен выделить $W_{ads\ билд} = 54$ Дж 10^9 г = $5,4 \cdot 10^{10}$ Дж = $5,4 \cdot 10^7$ кДж. Если вся эта энергия выделяется за 1 час $W_{ads\ билд} = 1,5 \cdot 10^7$ Вт (3,6 кДж = 1Вт/час) = 15 МВт тепла.

На практике материалы на основе силиката кальция способны выделить $1200т \times 600Вт/т = 720$ кВт, что примерно в $15 \cdot 10^6$ Вт / $7,2 \cdot 10^5$ Вт = 21 раз меньше расчетной величины.

Очевидно, даже эта мощность сможет частично решить энергетические проблемы здания. Технологии, использующие данный эффект для реализации адсорбционного кондиционирования, уже существуют, и мы их используем в качестве базиса для построения еще более совершенных материалов.

Представляет практический и научный интерес преобразование части энергии адсорбционно-индуцированных экзотермических процессов в электрический вид. Речь идет о непосредственном получении электрической энергии при адсорбции влаги строительными материалами. Такая система адсорбционного кондиционирования сможет не только работать автономно (без внешних источников электроэнергии для электропитания насосов), но и при определенной массе рабочего материала в перспективе позволит частично обеспечить потребности жильцов в электроэнергии. Замена пластиковых панелей специальными функциональными панелями на основе оксидов позволит не только повысить энергоэффективность здания, но и улучшить показатели экологической (содержание CO_2 и органических газов – сателлитов пластиковых материалов) и

пожаробезопасности. Таким образом, будут решены сразу несколько глобальных технологических задач.

2. История работы

Преобразование энергии химического взаимодействия в электрический вид долгое время считалось невозможным ввиду существенного различия масс электрона и молекул – адсорбатов. В конце 20 го века была впервые научно обоснована возможность создания и практически реализован «хемо-электронный» генератор электроэнергии на основе полупроводникового 2D - гетероперехода [1, 2, 3]. В настоящий момент в мире активно ведутся разработки разноплановых устройств, позволяющих преобразовывать потенциальную энергию атмосферной влаги в электрический вид, в частности, путем электростатического захвата заряда с микроскопических капель воды [4], посредством адсорбционно-индуцированной электрострикции [5] и др. [6, 7, 8]. Как правило, энергетическая конверсия в таких системах включает промежуточные энергетические формы, в частности, механическую и, как следствие, имеет относительно низкую эффективность. Ввиду крайне низких энергетических показателей, перспектива дальнейшего внедрения таких приборов в данный момент не определена.

Использование нанотехнологий открывает перспективы создания в обозримом будущем адсорбционных хемозлектронных конвертеров – адсорбционных гидроэлектрических преобразователей (АГЭП) с разумным КПД. В 2015 г в Европе в рамках программы ГОРИЗОНТ - 2020 был открыт уникальный проект «ХАНТЕР» [9], направленный на практическую реализацию конвертера энергии адсорбции молекул воды в электрический вид с прямым преобразованием на основе наноразмерных частиц диэлектриков [10-11]. Работы были продолжены в рамках аналогичного проекта «SSHARE» (2019-2023гг) [12]. Используя высокую функциональную поверхность пористых объектов на основе наночастиц и новые физические принципы построения функциональной ячейки конвертера, вытекающие из размерных эффектов были получены экспериментальные образцы хемо – voltaических конвертеров (рис. 1). Развивая в среднем удельную мощность $2 \cdot 10^{-6}$ Вт/м², они существенно (на порядок величины) превосходили известные функциональные аналоги [4] ($1,5 \cdot 10^{-11}$ Вт/см² = $1,5 \cdot 10^{-7}$ Вт/м²) и [5] ($5,6 \cdot 10^{-7}$ Вт) [13]. Таким образом, с учетом общности эффекта хемо-электронной конверсии для широкого класса оксидных материалов, имеются перспективы разработки нового типа строительных материалов (с активной энергетической инфраструктурой), способных не только удерживать тепло, но и вдобавок, генерировать электрическую и тепловую энергии при изменении атмосферной влажности или смене суточного цикла.

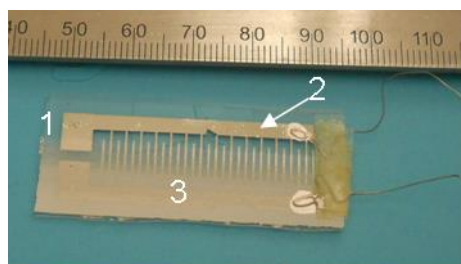


Рис 1, а. Внешний вид образца планарного хемо-электронного конвертера: стеклянная подложка (1), электродная сетка со встречно – штырьевой топологией (2), градиентно нанесенный функциональный слой из полимера ПВС, наполненного нанопорошком состава $ZrO_2 - 3\text{мол}\%Y_2O_3$ (3)

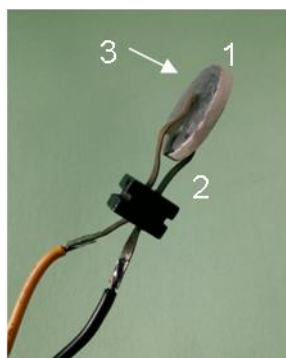


Рис 1, б. Объемный образец – таблетка (1) с углеродными контактами (2), и парафиновым покрытием (3).

3. Предельно-возможная расчетная мощность АГЭП

Относительно невысокая эффективность хемозлектронной конверсии по сравнению с тепловыми эффектами в случае со строительными материалами компенсируется большими объемами функционального материала. Согласно [14], эффективная адсорбционная емкость YSZ – системы при размере наночастиц порядка 7-9 нм в реальном суточном цикле составляет 4,1% вес. от массы рабочего вещества (время насыщения 30 – 60 мин).

Расчетные значения энергии, которую может отдать прессовка из 1,2 г нанопорошка YSZ за 1 цикл (число сорбируемых молекул воды $N_m = V_{ads} \cdot N_A = 0.0027$ моль $\cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1/\text{моль} = 1.63 \cdot 10^{21}$ единиц, где $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ единиц/моль – число Авогадро, $V_{ads} = m_{\text{воды}}/M_{H_2O} = 0.049/18 = 0.0028$ моль) при условии, что каждый акт адсорбционного взаимодействия приводит к генерации электрона, можно вычислить исходя из соотношения: $W_{el} = N_m \cdot e \cdot \phi$, где ϕ – разность потенциалов на электродах

хемозлектронного конвертера, e – заряд электрона. При $\langle \varphi \rangle = 50$ мВ (экспериментальное значение [1]), $W = 1.63 \cdot 10^{21} \times 1.6 \cdot 10^{-19} \times 5 \cdot 10^{-2}$ [Кл \times В] = 12.96 Дж. Следовательно, 1200 т строительного материала сможет сгенерировать $12.96 \text{ Дж} \cdot 1200 \text{ т} = 15552 \text{ кДж}$. В пересчете на 1 час работы, выделится электрической энергии $4320 \text{ Вт} = 4,32 \text{ кВт} / \text{ч}$. Это в 167 раз меньше, чем в случае с реально выделяющейся тепловой энергией. Однако, даже 4,32 кВт электричества для 6-ти этажного жилого дома (вес такого дома примерно 1кт) вполне приемлемая величина для питания, например, электронных устройств служебной автоматики системы адсорбционного кондиционирования.

Используя материалы с адсорбционной емкостью не менее 10% как, например, силикат кальция, можно получить энергию до $(4,1/ 4,32) \cdot 10 = 9,5 \text{ кВт}$ с конструкции массой 1200 т. Соответственно, материалы с адсорбционной емкостью более 20% (Предельная адсорбционная емкость YSZ – систем) теоретически могут генерировать до 20 кВт электрической энергии за цикл (например, день-ночь).

Если использовать данную систему в виде отделочных материалов (планарная конструкция), то при массе 1 м^2 адсорбционных панелей $m_p = 100$ кг, вырабатываемой электрической мощности хватит, например, для того, чтобы запитать в течение часа циркуляционные насосы системы адсорбционного кондиционирования мощностью 300 Вт в помещении с высотой стен 2,5 м и периметром 144 м. Если адсорбционные панели будут закреплены еще и на потолке, достаточно будет комнаты с периметром 44,4 м. Т.е., выделяемой электрической энергии будет достаточно для автономной работы системы кондиционирования небольшого конференционного зала в течение 1 ч.

Увеличить мощность электрической составляющей энергогенерирующей адсорбционной системы можно путем увеличения толщины адсорбционных панелей и адсорбционной емкости материалов, используемых для их изготовления. Оптимальное соотношение мощности циркуляционных насосов и габаритов помещения также позволит повысить эффективность работы системы.

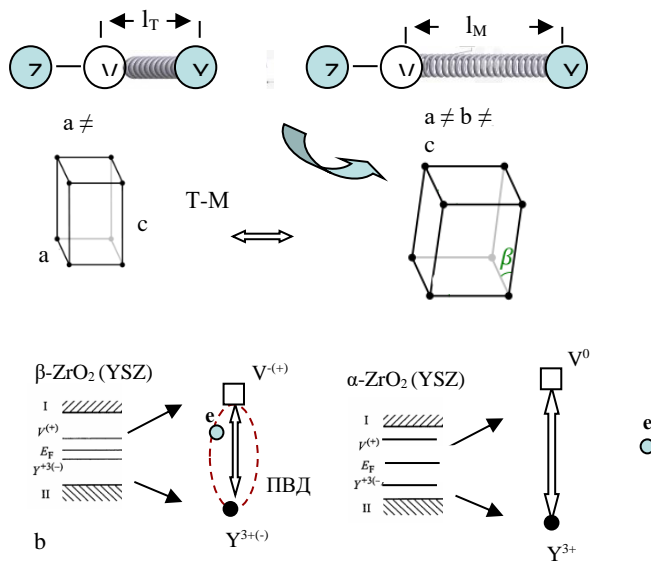


Рис 2. Схематическое изображение механизма генерации свободного заряда при адсорбции влаги поверхностью YSZ наночастицы с позиций теории симметрии решетки (а) и зонной теории (б). Система до (а1, b1) и после (а2, b2) адсорбции воды: I – зона проводимости, II – валентная зона, $Y^{+3(-)}$ – акцепторный уровень, соответствующий поверхностному атому Y, V^{+} – донорный уровень, соответствующий кислородной вакансии V_o , E_f - уровень Ферми.

решетки и локализация носителей заряда в количестве:

$$n = n_0 \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_f - E_a}{kT} \right] \right\}^{-1}$$

, где E_a - энергия локализованного электронного состояния, образованного адсорбатом в запрещенной зоне [16].

В пределе, вся строительная конструкция должна быть изготовлена из адсорбционных материалов. Т.е. перспективным является разработка нового поколения планарных и объемных строительных материалов типа пористых бетонов с функцией хемо-электронной конверсии наряду с адсорбционным тепловыделением (адсорбционная энергетика).

4. Принцип действия прибора

Механизм генерации некомпенсированного заряда в YSZ системах – трансформационный (рис.2). Предположительно, посредством размерного эффекта обратимого адсорбционного β - α фазового превращения в наноструктурированных средах на основе частично стабилизированного иттрием оксида циркония (2-3% мол YSZ) [13-15] происходит перезарядка кристаллической

Обратимость процесса (α - β превращения) является исключительно размерным эффектом, обусловленным крайне высоким уровнем термодинамической нестабильности поверхности YSZ – наночастиц с размером менее 30 нм.

Эмиссию носителей обеспечивает функциональный гетеропереход, образующийся между «обобщенной поверхностью твердотельных наночастиц (среда 1) и внешней ионной атмосферой адсорбционного происхождения» (среда 2) (рис.3). Локализация электронов происходит в области пространственного заряда длиной $L = [\varepsilon\varepsilon_0 kT / e^2 n^+]^{1/2}$ (рис.3, а), где $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная; e – заряд электрона; n^+ – концентрация свободных носителей заряда. Электрическое поле гетероперехода $E = \Delta\phi / e$ обеспечивает их надбарьерный перенос в дисперсионную среду (рис.3). Доставка заряда на электроды осуществляется ионами адсорбционного слоя.

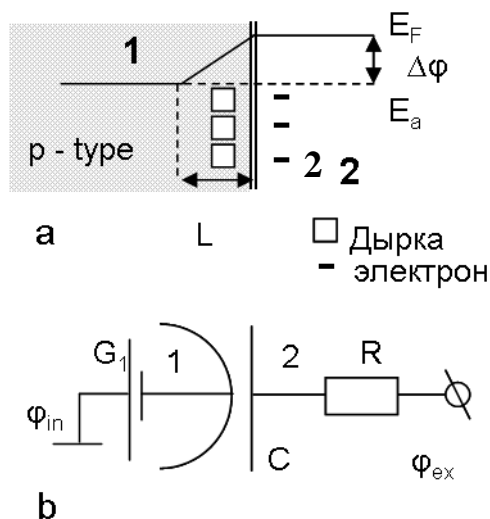


Рис 3. Контакт наночастицы оксида 1 с адсорбционной атмосферой 2: схематическое представление в виде гетероперехода (а), модельная электрическая схема (b).

- $\Delta\phi$ – барьерный потенциал;
- Φ_{ex} – внешний потенциал;
- Φ_{in} – объемный потенциал, $\Phi_{in} = 0$;
- C – емкость гетероперехода;
- G_1 – источник тока – кислородная ионная подрешетка;
- R – сопротивление адсорбционного слоя;
- E_F – уровень Ферми;
- E_a – уровень адсорбата;
- e – заряд электрона.

Адсорбция молекул воды приводит к повышению поверхностной разности потенциалов и последующей термо-полевой эмиссии электронов.

Acknowledgments.

The study was performed in the scope of the H2020/MSCA/RISE/SSHARE number 871284, the Serbia - JINR cooperation Projects № 373 2023 items 4 and 5, Serbia - JINR cooperation Projects № 178 items 7 and 8, Belarus - JINR cooperation Projects № 308 items 21 and 22., RO-JINR Program No. 366/2021 item 84.

Литература

1. Kabansky A.Y., Styrov V.V. A new means of chemical energy conversion by semiconductor // Advanced Materials for Energy Conversion II / Eds. D. Chandra, R.G. Bautista, L. Shlapbach. – Charlotte, USA: Publ. TMS, P. 43–52 (2004).
2. Кабанский А.Е., Стыров В. В., Тюрин Ю. И. О возможности прямого преобразования химической энергии в электрическую на полупроводниках // Письма в ЖТФ. Т.5, № 14. С. 833–836 (1979).
3. Стыров В.В., Симченко С. В. Высокоэффективная генерация электронно-дырочных пар на селеновом р-п-переходе под действием атомарного водорода // Письма в ЖЭТФ. Т. 96, №5–6. С. 343–346 (2012).
4. N.Miljkovic, D. Preston, R. Enright, and E. Wang. Jumping-droplet electrostatic energy harvesting // APPLIED PHYSICS LETTERS. V. 105, P.013111 (2014).

5. Georgen B., Nienhaus H., Weinberg W. H., Mc Farland E. Chemically induced electronic excitations at metal surfaces // *Science*. 2001. V.294. P. 2521–2523.
6. Leandra P. Santos, Telma R. D. Ducati, Lia B. S. Balestrin, and Fernando Galembeck* Water with Excess Electric Charge // *J. Phys. Chem. C* 115, 11226 –11232. (2011) dx. doi.org/10.1021/jp202652q.
7. Rubia F. Gouveia and Fernando Galembeck Electrostatic Charging of Hydrophilic Particles Due to Water Adsorption // *J. AM. CHEM. SOC.* 131, 11381–11386 9 11381 (2009).
8. Rubia F. Gouveia, Carlos A. R. Costa, and Fernando Galembeck* Water Vapor Adsorption Effect on Silica Surface Electrostatic Patterning // *J. Phys. Chem. C* 112, 17193–17199 (2008).
9. Marie Skłodowska-Curie Actions (MSCA) Research and Innovation Staff Exchange (RISE) H2020-MSCA-RISE-2014. Project Acronym: HUNTER – Project Number: 691010.
10. A S Doroshkevich, A I Lyubchik, A K Islamov, V A Turchenko, T Yu Zelenyak, A V Shylo, M. Balasoii, A V Saprykina, S Ohmura, O S Lygina, S I Lyubchik, T E Konstantinova, M V Lakusta, V I Bodnarchuk, S B Lyubchik, Yu Yu Bacherikov, Ye Aliyeva, E B Asgerov, D A Suvorov, V R Gashimova, A L Gasev, H S Dadakhanova, Kh T Kholmurodov Nonequilibrium chemo-electronic conversion of water on the nanosized YSZ: experiment and Molecular Dynamics modelling problem formulation // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 848 012021. Pp 1-9. (2017) doi:10.1088/1742-6596/848/1/01202.
11. A. Lyubchik, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, O. Lygina, S. Lyubchik, N. Mohammadi, E. Lähderanta, A. S. Doroshkevich, T. Konstantinova, I. Danilenko, O. Gorban, A. Shylo, V. K. Ksenevich, N. A. Poklonski Experimental evidence for chemo-electronic conversion of water adsorption on the surface of nanosized yttria-stabilized zirconia // *Proceedings of international conference nanomeeting Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, pp. 257-263 (2017) DOI:10.1142/9789813224537_0059.
12. Marie Skłodowska-Curie Actions (MSCA) Research and Innovation Staff Exchange (RISE) H2020-MSCA-RISE-2019. Project Acronym: SSHARE – Project Number: 871284.
13. A.S. Doroshkevich, E. B. Asgerov, A. V. Shylo, A. I. Lyubchik, A. I. Logunov, V.A. Glazunova, A.Kh. Islamov, V.A. Turchenko, V. Almasan, D. Lazar, M. Balasoii, V.S. Doroshkevich, A. I. Madadzada, Kh. T. Kholmurodov, V.I. Bodnarchuk, B.L. Oksengendler. Direct transformation of the energy of adsorption of water molecules in electricity on the surface of zirconia nanoparticles // *Applied Nanoscience*. 9(8), 1603-1609 (2022) DOI 10.1007/s13204-019-00979-6
14. A.S. Doroshkevich, A.V. Shylo, A.K. Kirillov, A.V. Saprykina, I.A. Danilenko, G.A. Troitskiy, T.E. Konstantinova, T.Yu. Zelenyak Magnetically Induced Electrokinetic Phenomena in the Surface Layers of Zirconia Nanoparticles // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, V. 9, No. 3, pp. 564–572. (2015) DOI: 10.1134/S1027451015030209.
15. E. B. Asgerov, A. I. Beskrovnyy, N. V. Doroshkevich, C. Mita, D. M. Mardare, D. Chicea, D. Lazar, A. A. Tatarinova, V. A. Alexandrov, S. I. Lyubchik, S. B. Lyubchik, A. I. Lyubchik, A. S. Doroshkevich Martensitic phase transition in yttrium-stabilized ZrO₂ nanopowders by adsorption of water AuthorsReceived: 22 November 2021 // *Nanomaterials*, 12, 435. (2022) <https://doi.org/10.3390/nano12030435>.
16. В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова Адсорбционный механизм фазового превращения стабилизированного диоксида циркония // *Журнал технической физики*, Т. 70, вып. 9. с. 57-62. (2000).
17. Z. I. Karimov, B. L. Oksengendler, S. Kh. Suleymanov, A. S. Doroshkevich, A. F. Zatsepin, N. N. Nikiforova and N. A. Kulagina Varisonality and Surface Levels in Crystals with an Ionic Bond / Chapter 7 in book *Research Highlights in Science and Technology* V. 1. (2023) DOI: 10.9734/bpi/rhst/v1/5397E.