

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Реферат

Материалы водородной энергетики

Студент 501 гр. Химического факультета

Винокуров Александр

МОСКВА 2004

Содержание

1. Введение	3
2. Преимущества водорода	4
3. Отрицательные качества водорода	5
4. Производство водорода	5
5. Хранение водорода	6
5.1. Хранение газообразного водорода	6
5.2. Хранение жидкого водорода	7
5.3. Хранение и транспортирование водорода в химически связанном состоянии	7
5.4. Гидридная система хранения водорода	8
6. Выработка электроэнергии в топливных элементах с использованием водорода	9
7. Характеристика некоторых классов топливных элементов	13
7.1. Фосфорнокислотные ТЭ	14
7.2. Щелочные ТЭ	14
7.3. Расплавкарбонатные ТЭ	15
7.4. Твердооксидные ТЭ	15
7.5. Твердополимерные ТЭ	16
7.6. Метанольные ТЭ	21
8. Детектирование утечек водорода в устройствах водородной энергетики	22
9. Перспективы применения топливных элементов на транспорте и в энергетике	24
10. Список литературы	26

Введение

С 1900 по 2000 г. потребление энергии в мире увеличилось почти в 15 раз - с 21 до 320 экодж (1 экодж = $27 \times 10^6 \text{ м}^3$ нефти). В качестве первичных источников используются нефтепродукты (34.9%), уголь (23.5%), природный газ (21.1%), ядерное топливо (6.8%) и возобновляемые источники - ветер, солнце, гидро- и биотопливо (13.7%). Это привело к тому, что за 50 лет выбросы углекислого газа в атмосферу возросли в 4.5 раза и сегодня составляют $20 \times 10^{12} \text{ м}^3/\text{год}$. Энергетика, основанная на ископаемом топливе, создает очень много экологических проблем. Возникает дилемма: без энергии нельзя сохранить нашу цивилизацию, однако существующие методы производства энергии и высокие темпы роста ее потребления приводят к разрушению окружающей среды. Естественно, что одна из основных задач современной энергетики - поиски путей преодоления экологических проблем.

Вторая и, наверное, главная проблема состоит в том, что существующие источники энергии ограничены. Считается, что нефти и газа хватит не более чем на 100 лет, угля - примерно на 400 лет, ядерного топлива - на 1000 лет с лишним. Для того чтобы иметь топливо, когда на Земле будут исчерпаны запасы нефти и газа, и решить экологические проблемы, необходимо переходить к новым источникам энергии и иметь "чистую энергетику". И наша главная надежда - на водородную энергетику: использование водорода как основного энергоносителя и топливных элементов как генераторов электроэнергии. Одновременно резко сократится потребление ископаемых топлив, потому что водород можно получать из воды, разлагая ее на водород и кислород. Энергию для этого будут давать ядерная энергетика и возобновляемые источники.

Водород вообще можно считать универсальным топливом, поскольку он обладает абсолютной экологической чистотой, может заменить бензин, дизельное топливо и мазут в тепловых двигателях, пригоден для всех видов тепловых двигателей: поршневых с воспламенением от искры и сжатия, поршнетурбинных, во всех типах турбоустановок, двигателя Стирлинга, двигателей прямой реакции, для бытовых целей.

Переход на водородную энергетику означает крупномасштабное производство водорода, его хранение, распределение (в частности, транспортировку) и использование для выработки энергии с помощью топливных элементов. Водород находит применение и в других областях, таких как металлургия, органический синтез, химическая и пищевая промышленность, транспорт и т.д. (рис. 1). Судя по современным темпам и масштабам развития водородной энергетики на нашей планете, мировая цивилизация в ближайшее время должна перейти к водородной экономике. Фактически задача состоит в

том, чтобы создать топливные элементы и использовать водород для получения электрической энергии.



Добавка водорода к обычному топливу двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин приводит к увеличению КПД и уменьшению уровня вредных выбросов

Рис. 1. Области применения водорода и водородсодержащего газа.

У истоков водородной энергетики в СССР стоял профессор Илья Львович Варшавский, известный в первую очередь благодаря циклу Варшавского-Чудакова. И именно он и предложил концепцию энергоаккумулирующих веществ. При этом его идеи воплощались не только в статьях и отчётах. Так, в конце семидесятых годов коллективом отдела тепловых двигателей Института проблем машиностроения АН УССР под руководством И.Л. Варшавского совместно с В.А.Байковым и В.П. Журманом проведена конвертация автомобиля «Москвич-412» для работы на бензине, водороде и бензоводородной смеси. Водородное топливо вырабатывалось в реакторах периодического действия с порционной загрузкой ЭАВ на основе кремния или алюминия и регулируемой подачей воды. Были проведены дорожные испытания автомобиля, определены динамические качества автомобиля, максимальная скорость, топливная экономичность, эксплуатационные характеристики и токсичность отработанных газов.

Преимущества водорода

· *Неисчерпаемость.* В Мировом океане водорода содержится $1,2 \times 10^{13}$ т. Суммарная масса водорода составляет 1% общей массы Земли, а число атомов — 16%. Особенно важен здесь тот фактор, что при сгорании водород превращается в воду и полностью возвращается в круговорот природы.

· *Весовая теплотворная способность* водорода (28630 ккал/кг) в 2,8 раза выше по сравнению с бензином.

· *Энергия воспламенения* в 15 раз меньше, чем для углеводородного топлива.

· *Максимальная скорость распространения фронта пламени* в 8 раз больше по сравнению с углеводородами.

· *Излучение пламени* в 10 раз меньше по сравнению с пламенем углеводородов.

· *Экологичность*. При использовании водорода как топлива исключается возможность усиления парникового эффекта, не выделяются вредные вещества (автомобильный двигатель выбрасывает 45 токсичных веществ, в том числе и канцерогены), нет опасности образования застойных зон водорода: он легко улетучивается.

Отрицательные качества водорода

Это *низкие плотность и объемная теплотворная способность*, более *широкие пределы взрываемости* и более *высокая температура воспламенения* по сравнению с углеводородами. Применение концепции энергоаккумулирующих веществ позволит снизить негативное влияние этих недостатков водорода как топлива, которые заметно перекрываются его достоинствами.

Производство водорода

Один из источников водорода - природное топливо: метан, уголь, древесина и т.д. При взаимодействии топлива с парами воды или воздухом образуется синтез-газ - смесь CO и H₂ (рис. 2). Из нее затем выделяется водород. Другой источник - отходы сельскохозяйственного производства, из которых получают биогаз, а затем - синтез-газ. Промышленно-бытовые отходы тоже используются для производства синтез-газа, что способствует одновременно и решению экологических проблем, поскольку отходов много и их нужно утилизировать. В конечном счете, образуются углекислый газ, водород и окись углерода. Далее идет каталитическая очистка, электрохимическая конверсия и т.д. Водород можно получать также электролизом воды, то есть разложением ее под воздействием электрического тока. Очень важным элементом при преобразовании газа, содержащего водород, является очистка газа на палладиевых мембранах. В итоге получается чистый водород.

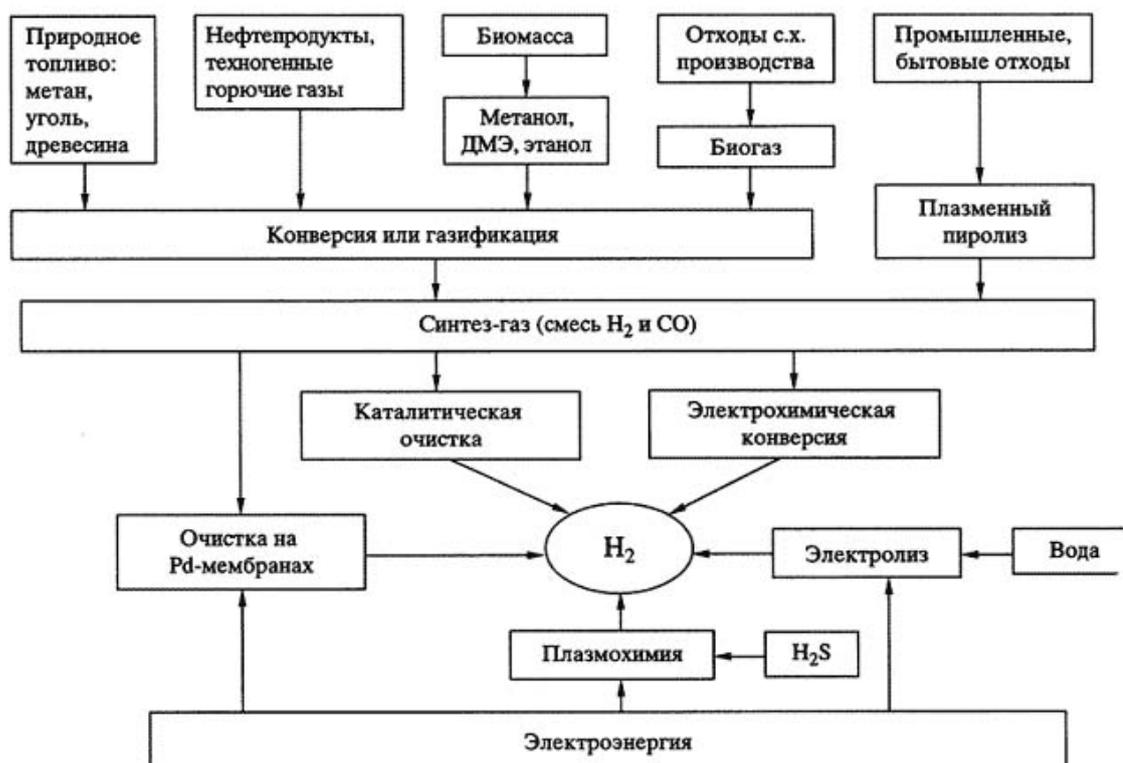


Рис. 2. Возможные источники и пути получения водорода.

Хранение водорода

Хранение газообразного водорода.

Самый эффективный способ хранения водорода - это баллоны. Если баллон выдерживает 300 атм, то в нем можно хранить 13% (в процентах массы водорода к массе тары) водорода; 500 атм - 11%. В США разработаны баллоны, рассчитанные на 700 атм. Они хранят 9% водорода. Для хранения газообразного водорода при давлении до 1000 атм используют сварные сосуды с двух- или многослойными стенками. Внутренняя стенка такого сосуда выполнена из аустенитной нержавеющей стали или другого материала, совместимого с водородом в условиях высокого давления, внешние слои - из высокопрочных сталей. Для этих целей применяют и бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей, рассчитанных на давление до 400 – 700 атм.

Есть идеи и проводятся уже эксперименты по таким способам хранения водорода, как углеродные наноматериалы, нанотрубки и стеклянные микросферы.

Для хранения очень больших количеств водорода экономически эффективным является способ хранения истощённых газовых и водоносных пластах, в соляных кавернах.

Хранение жидкого водорода.

Удобно хранить водород в сжиженном состоянии. К резервуарам для хранения жидкого водорода предъявляют ряд требований:

конструкция резервуара должна обеспечивать прочность и надёжность в работе, длительную безопасную эксплуатацию;

расход жидкого водорода на предварительное охлаждение хранилища перед его заполнением жидким водородом должен быть минимальным;

резервуар для хранения должен быть снабжён средствами для быстрого заполнения жидким водородом и быстрой выдачи хранимого продукта.

Главная часть криогенной системы хранения водорода – теплоизолированные сосуды, масса которых примерно в 4 – 5 раз меньше на 1 кг хранимого водорода, чем при баллонном хранении под высоким давлением. В криогенных системах хранения жидкого водорода на 1 кг водорода приходится 6 – 8 кг массы криогенного сосуда, а по объёмным характеристикам криогенные сосуды соответствуют хранению газообразного водорода под давлением 40 МПа. Жидкий водород в больших количествах хранят в специальных хранилищах объёмом до 5 тыс. м³.

Хранение и транспортирование водорода в химически связанном состоянии.

Преимущества хранения и транспортирование водорода в форме аммиака, метанола, этанола на дальние расстояния состоят в высокой плотности объёмного содержания водорода. Водород в таком виде удобно хранить и транспортировать, гораздо выше безопасность.

Из аммиака водород получают в диссоциаторах (крекерах) при $T = 1073 - 1173$ К и атмосферном давлении, используется отработанный железный катализатор для синтеза аммиака. Для получения 1 кг водорода затрачивается 5,65 кг аммиака. Если на выработку тепла для процесса диссоциации используется водород, полученный в процессе, то КПД составляет 60 – 70%.

Из метанола водород может быть получен либо методом каталитического разложения: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 - 90$ кДж с последующей каталитической конверсией CO, либо каталитической паровой конверсии в одну стадию: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2 - 49$ кДж. Обычно для процесса используют цинк-хромовый катализатор синтеза метанола. Процесс протекает при 573 – 673 К. Метанол можно использовать как горючее для процессов конверсии. В этом случае КПД процесса получения водорода составляет 65 – 70% (отношение теплоты полученного водорода к теплоте сгорания затраченного метанола).

Следует отметить, что при создании энерготехнологической схемы с использованием отходящего тепла и применения водорода, полученного из метанола, аммиака или этанола, можно получить КПД процесса более высокий, чем при использовании указанных продуктов как синтетических жидких горючих.

Гидридная система хранения водорода.

Хорошие способы его хранения - адсорбция водорода в гидридах металлов (порядка 3% от массы тары) и в интерметаллидах (до 5%).

При хранении водорода в виде гидридов объём системы уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с объёмом хранения в баллонах. Упрощается транспортирование водорода, отпадают расходы на конверсию и сжижение водорода. Использование гидридов имеет значительные преимущества в отношении техники безопасности. Стационарные устройства для хранения водорода в форме гидридов не имеет строгих ограничений по массе и объёму, поэтому лимитирующим фактором выбора того или иного гидрида является его стоимость.

Таблица 1. Металлы гидридов и соответствующие свойства.

Металл гидрида	Температура при $P_{H_2}=1$ атм, °С	Доля хранимого водорода, % вес.
Ti(Fe _{0.9} Ni _{0.1})	3	1.90
LaNi ₅	12	1.49
CaNi ₅	43	1.87
LaNi _{4.7} Al _{0.3}	45	1.44
Ti(Fe _{0.8} Ni _{0.2})	73	1.30
Mg ₂ Ni	255	3.60
Mg	279	7.66
Ti	643	3.98

Гидриды металлов позволяют хранить относительно большое количество водорода (см. табл. 1), но его выделение затруднено за счет малой скорости дегидрирования, также для достижения максимального выхода водорода часто требуются высокие температуры. Из гидридов металлов обычно выделяется в среднем около 0,05 % вес. водорода относительно массы гидрида. Проводились многочисленные исследования по повышению выхода водорода. Было обнаружено, что из композита гидрида металла с полимером можно выделить в 15 раз больше H₂. На рис. 3 приведены данные о выделении водорода из различных композитов такого типа.

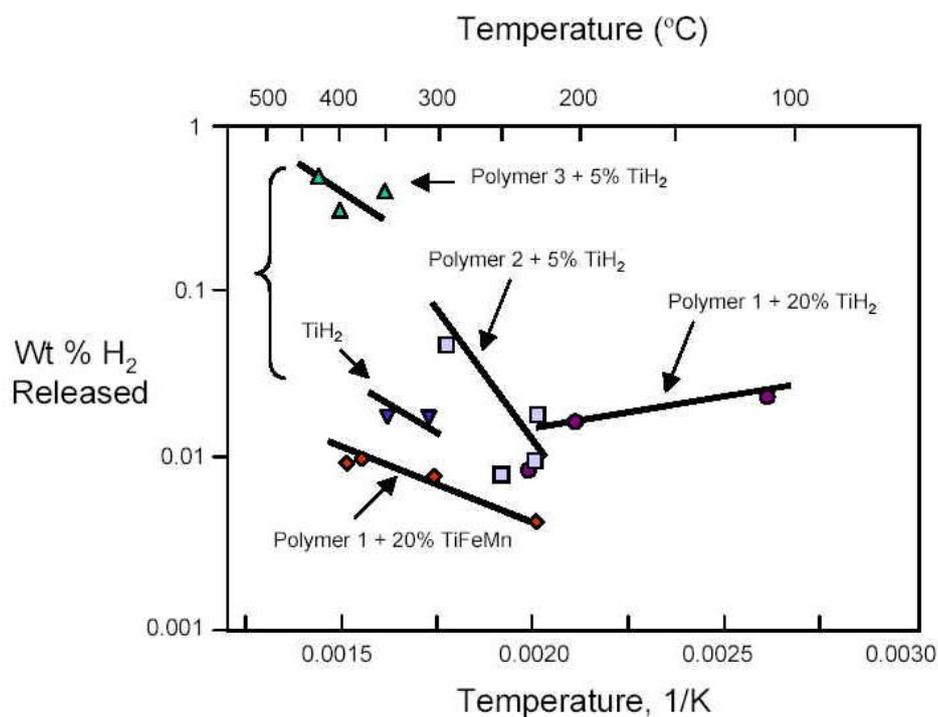


Рис. 3. Выделение водорода из различных композитов.

Гидрид ванадия хорошо диссоциирует при температуре, близкой к 270 К. Гидрид магния является относительно недорогим, но имеет сравнительно высокую температуру диссоциации 560 – 570 К и высокую теплоту образования. Железо-титановый сплав сравнительно недорог, а гидрид его диссоциирует при температурах 320 – 370 К с низкой теплотой образования. В конце 1990-х годов было обнаружено, что, легируя титаном NaAlH_4 (это распространенный материал для хранения водорода в топливных элементах, более популярное название – аланат натрия), можно добиться контроля над выделением и переабсорбированием водорода. Титан вступает в реакцию с аланатом натрия, образуя алюминат титана, что позволяет реакции перейти более быстро. Но все-таки, известные пока гидриды не очень практичны – они весьма тяжелы и имеют относительно низкие мощности хранения.

Выработка электроэнергии в топливных элементах с использованием водорода

Топливный элемент - это гальваническая ячейка, вырабатывающая электроэнергию за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне. При работе топливного элемента электролит и электроды не расходуются, не претерпевают каких-либо изменений. В нем химическая энергия топлива непосредственно превращается в электроэнергию. Очень важно, что нет превращения химической энергии топлива в тепловую и механическую, как в традиционной энергетике.

В простейшем топливном элементе, где используются чистый водород и чистый кислород, на аноде происходит разложение водорода и его ионизация (рис. 4). Из моле-

кулы водорода образуются два иона водорода и два электрона. На катоде водород соединяется с кислородом и возникает вода. Фактически в этом и состоит главный экологический выигрыш: в атмосферу выбрасывается водяной пар вместо огромного количества углекислого газа, образующегося при работе традиционных тепловых электростанций.

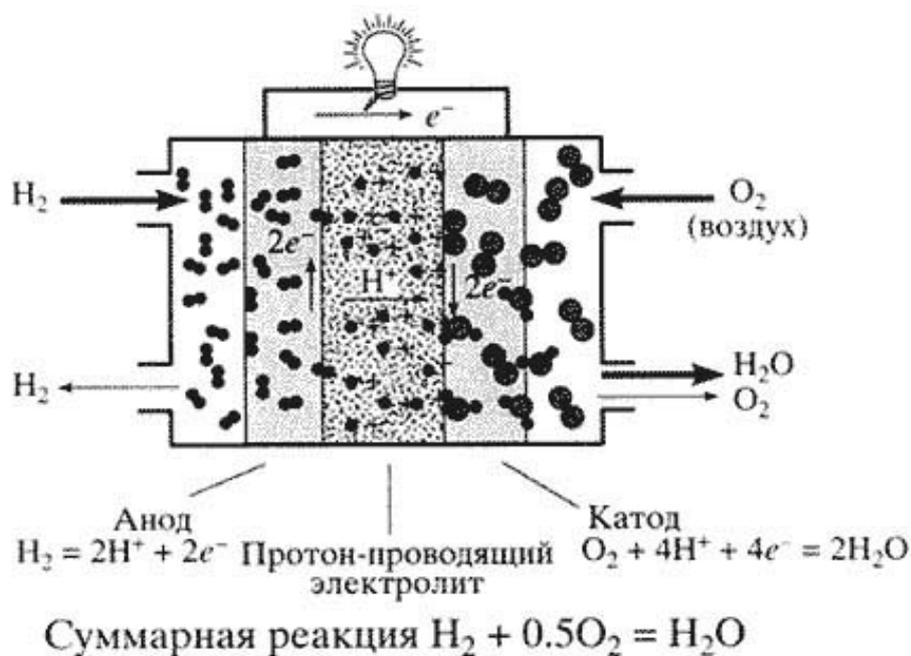


Рис 4. Принцип действия топливного элемента – превращение химической энергии в электрическую.

Первая электрическая энергия была получена с помощью топливного элемента еще в 1839 г. Однако бум вокруг водородной энергетики возник тогда, когда началось освоение космоса. В 60-е годы прошлого века были созданы топливные элементы мощностью до 1 кВт для программ "Джемини" и "Аполлон", в 70-80-е годы - 10-киловаттные топливные элементы для "Шаттла". У нас такие установки разрабатывались для программы "Буран" в НПО "Энергия", которое выступало координатором всей программы, но сами щелочные топливные элементы создавались в Новоуральске на электрохимическом комбинате. В те же годы были построены электростанции мощностью порядка 100 кВт на фосфорнокислотных топливных элементах. В Японии и США имеются опытные 10-мегаваттные электростанции.

С 1990-х годов и по настоящее время идет разработка топливных элементов мощностью от 1 кВт до 1 МВт для стационарной автономной энергетики. Нужно иметь в виду, что и в автотранспорте находят применение топливные элементы, а в качестве их нагрузки - электрические двигатели. Кроме того, сейчас разрабатываются портативные источники электроэнергии (мощность менее 100 Вт) для компьютеров, сотовых те-

лефонов, фотоаппаратов. В качестве топлива в них используется, как правило, метанол, из которого получают водород.

Топливный элемент состоит из ионного проводника (электролита) и двух электронных проводников (электродов), находящихся в контакте с электролитом. Топливо и окислитель непрерывно подводятся к электродам - аноду и катоду, продукты (инертные компоненты и остатки окислителя, а также продукты окисления) непрерывно отводятся от них. По типу электролита они классифицируются на щелочные (ЩТЭ), твердополимерные (ТПТЭ), фосфорнокислые (ФКТЭ), расплавкарбонатные (РКТЭ) и твердооксидные (ТОТЭ); по рабочей температуре - на низко-, средне- и высокотемпературные. Сравнение основных типов топливных элементов приведено в таблице 1. Использование электродов из палладия и металлов платиновой группы приводит к повышению удельных характеристик и увеличению ресурса топливных элементов. Полимерная мембрана Nafion, применяемая в твердополимерных топливных элементах, в США и Канаде производится фирмой "Дюпон", в России аналогичные мембраны выпускает фирма "Пластполимер".

На рис. 4 приведен пример топливного элемента, в электролите которого перенос заряда осуществляется ионами водорода. В других топливных элементах носителями заряда могут выступать ион кислорода, радикал OH^- или CO_3^{2-} окислителями могут быть кислород либо воздух (см. рис. 5).

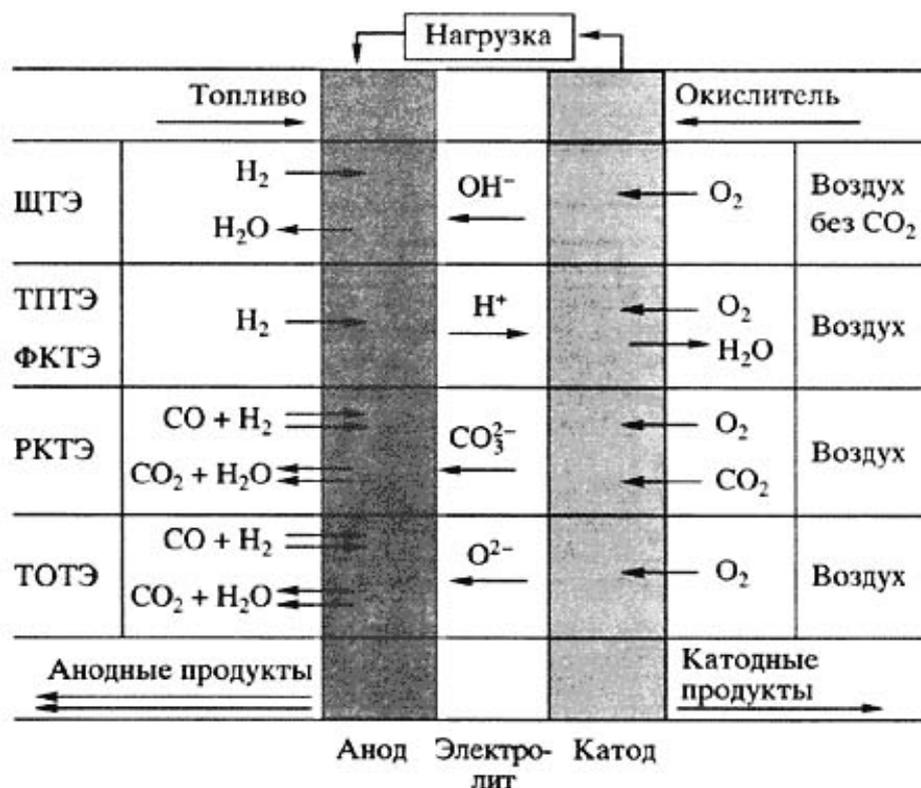


Рис. 5. Электрохимические процессы в топливных элементах.

Щелочные, твердополимерные и фосфорнокислые электролиты очень чувствительны к СО. В карбонатных и твердооксидных топливных элементах СО является топливом. Чувствительность к СО₂ щелочных элементов тоже очень высокая, но СО₂ не влияет на работу других топливных элементов. Достаточно большую чувствительность к таким примесям, как Н₂S и COS, показывают все топливные элементы. Примеси относят к ядовитым, если их присутствие приводит к выходу из строя топливных элементов из-за отравления электродов или электролитов. В конечном счете, примеси к водороду сокращают срок службы топливных элементов.

Топливный элемент - лишь составная часть электрохимического генератора, который содержит еще системы кондиционирования, подготовки топлива, утилизации отходов и др. (рис. 6). Первичным топливом могут быть метан, пары метанола, керосина, синтез-газ и т.д. Коэффициенты полезного действия у генераторов с топливными элементами (рис. 7) изменяются от 30% (двигатели внутреннего сгорания и газовые турбины) до 60-65% (энергоустановки с твердооксидными топливными элементами).

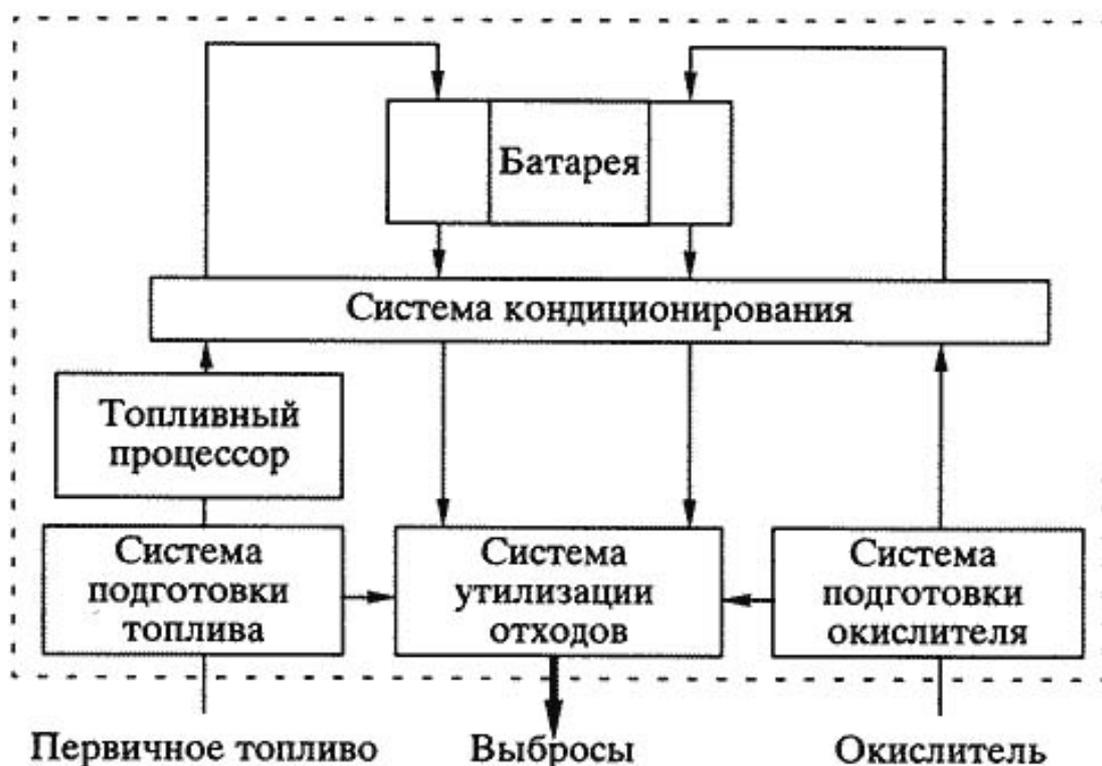


Рис. 6. Схема электрохимического генератора.

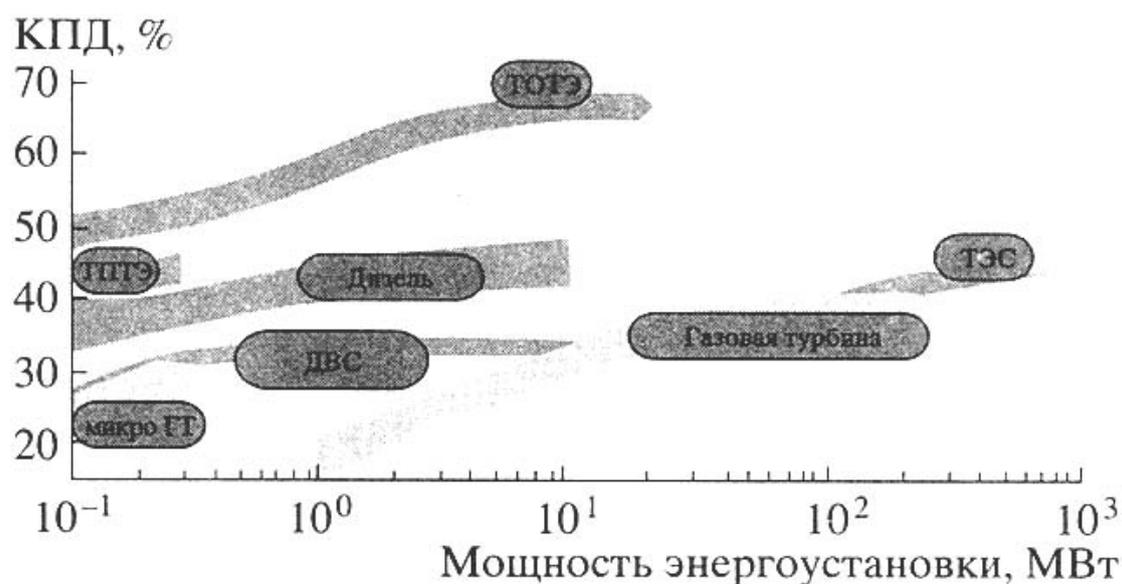


Рис. 7. Коэффициенты полезного действия различных энергоустановок, использующих ТЭ.

Характеристика некоторых классов топливных элементов

Основные классы применяемых сегодня ТЭ и их характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение основных типов топливных элементов.

Тип топл. элемента	Электролит	Рабочая темп., °С	КПД	Преимущества	Недостатки	Отдача
Фосфорнокислотные (ФКТЭ)	Впитанная в матрицу фосфорная к-та	150-200	40%-85%	Может использовать нечистый Н ₂ . Допустимы примеси СО до 1.5% при рабочей температуре	Использование Pt в качестве кат-ра, относительно низкий ток, большой размер и вес	До 200 кВт. Прототипы - до 1 МВт
Твердополимерные (ТПТЭ)	Полиперфторосульфоновая к-та	80		Высокая мощность, можно быстро ваировать отдачу, твердый электролит	Чувствителен к примесям	50-250 кВт
Расплавкарбонатные (РКТЭ)	Расплав карбоната	650	60%-85%	Высокая рабочая температура, поэтому не используются катализаторы из благородных металлов, могут работать на дешевом топливе	Высокая рабочая температура вызывает коррозию материалов топливного элемента	От 10 кВт до 2 МВт
Твердооксид-	ZrO ₂ , стаб. Y или	1000	60%-	Высокая рабочая	Высокая ра-	До 100

ные (ТОТЭ)	СеО ₂ , допированный Lp		85%	температура, поэтому не используются катализаторы из благородных металлов, могут работать на дешевом топливе	бочая температура вызывает коррозию материалов топливного элемента	кВт
Щелочные (ЩТЭ)	Впитанный в матрицу раствор КОН	150-200	до 70%	Водный электролит способствует быстрой катодной реакции и высокой эффективности	Высокая цена	300 - 5000 Вт
Метанольные	Аналогичен ТПТЭ, но использует напрямую метанол	50-100	40%	За счет малой рабочей температуры хорош для портативных устройств	Трудности с подачей метанола через анод, малая мощность	0.1-10 Вт

Фосфорнокислотные ТЭ.

Используют 100% фосфорную кислоту, рабочие температуры достигают 200°C, рабочее давление в системе 8 атм. Носителем электролита выступает стеклоткань либо политетрафторэтилен, армированный SiC. Электродами выступают пористый углерод, покрытый платиновой чернью, или платино-никелевые сплавы. Самый большой электрогенератор в мире на основе ФКТЭ имеет мощность 11 МВт.

Щелочные ТЭ.

Электролитом в ЩТЭ является концентрированная (85 вес.%) КОН для элементов, рассчитанных для работы при высокой температуре (~260°C) или менее концентрированная (35-50 вес.%) КОН - для меньшей температуры (<120°C). Эффективность ТЭ с более концентрированной щелочью ниже, поэтому приходится использовать более высокие температуры по сравнению с ТЭ, использующими 35-50 вес.% КОН. Раствором щелочи обычно пропитывают асбест. Анодом служит двухслойный пористый никель (поры с газовой стороны больше пор на стороне электролита), катод – пористый NiO, допированный литием. Электродами могут быть: Ag, Pt, Pd, оксиды металлов, шпинели. На американских космических челноках в ЩТЭ в качестве анода выступал сплав 80% Pt - 20% Pd, который был нанесен слоем 10 мг/см² на Ni-пластину, покрытую серебром; катод - сплав 90% Au - 10% Pt, который слоем 20 мг/см² наносили на также покрытую серебром Ni-пластину.

Расплавкарбонатные ТЭ.

В расплавкарбонатных ТЭ в качестве катода используют пористый оксид никеля NiO, допированный литием, а в качестве анода – сплав никеля и хрома. Электролитом являются расплавы карбонатов лития и калия, которые обладают очень высокой коррозионной активностью. Эти соли плавятся при 650°C, обеспечивая необходимую ионную проводимость по иону CO_3^{2-} . На аноде водород реагирует с карбонат-ионами, образуя воду, углекислый газ и электроны. Аналогично на катоде кислород и углекислый газ образуют ионы CO_3^{2-} , которые восполняют электролит и переносят заряд в топливном элементе. Наибольший топливный элемент такого типа обладает мощностью 1.9 МВт. На рис. 8 представлено устройство РКТЭ.

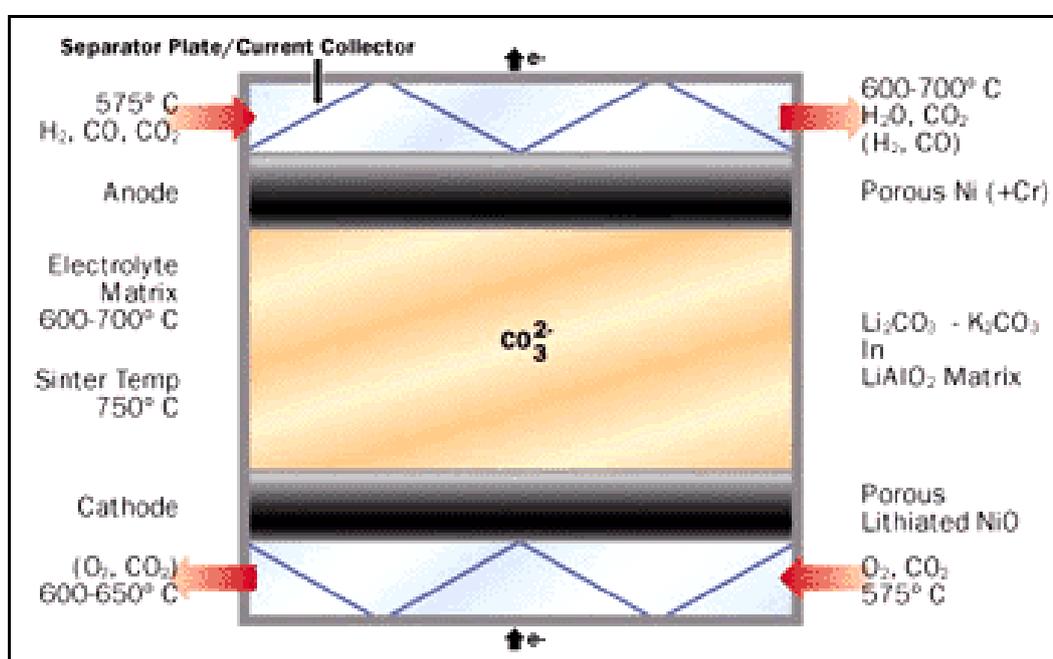


Рис. 8. Устройство расплавкарбонатного ТЭ.

Твердооксидные ТЭ.

В твердооксидных топливных элементах в роли электролита выступают оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ) и оксид циркония, допированный гадолинием (GDC). В качестве катодов часто применяются лантан-стронциевые манганиты (LSM) и ферриты (LSF), а также лантан-стронциевые кобальтито-ферриты (LSCF). Использование в качестве катода композитов из материала электрода и электролита позволяет понизить рабочие температуры. В таблице 3 приведены характеристики катодных материалов для ТОТЭ.

Таблица 3. Свойства материалов катодов.

Название	Состав	Плотность (г/см ³)	Материал электролита	Рабочая температура, °С
LSM15	(La _{0.85} Sr _{0.15})MnO ₃	6.6	YSZ	800 - 1000
LSM20	(La _{0.80} Sr _{0.20})MnO ₃	6.6	YSZ	800 - 1000
LSF20	(La _{0.80} Sr _{0.20})FeO ₃	6.6	YSZ, GDC, LSGM	750 - 900
LSF40	(La _{0.60} Sr _{0.40})FeO ₃	6.6	GDC	750 - 900
LSCF6428	(La _{0.60} Sr _{0.40})(Fe _{0.80} Co _{0.20})O ₃	6.45	GDC	700 - 750
LSM/YSZ	30 об.% YSZ	6.32	YSZ	800 - 900
LSM/GDC	40 об.% GDC	6.84	YSZ, GDC, LSGM	750 - 900
LSF20/GDC	40 об.% GDC	6.84	YSZ, GDC, LSGM	700 - 900
LSF40/GDC	40 об.% GDC	6.84	GDC, LSGM	700 - 900
LSCF/GDC	30 об.% GDC	6.75	GDC, LSGM	650 - 750

Материалы анодов для ТОТЭ приведенные в таблице 4. При спекании порошков исходных материалов получают композитные аноды.

Таблица 4. Материалы анодов для ТОТЭ.

Название	NiO/YSZ	NiO/GDC
Содержание, вес.% YSZ	34	39
Размер частиц, мкм	1.2	1.5
Площадь поверхности, м ² /г	4-8	1-3
Температура спекания, °С	1350-1400	1350-1400

Твердополимерные ТЭ.

Сейчас в мире активно разрабатываются твердополимерные топливные элементы на водороде (рис. 9,а). Считается, что они будут применяться в основном на автотранспорте. Пока их стоимость довольно высокая: 1 кВт установленной мощности в лучших образцах обходится в (3-5) тыс. долл. Нужно снизить стоимость 1 кВт до 100 долл., чтобы сделать твердополимерные топливные элементы конкурентоспособными на транспорте. Что касается автономной энергетики, то для нее предназначаются в первую очередь твердооксидные топливные элементы (рис. 9,б). Вырабатываемый ими

1 кВт установленной мощности стоит сейчас 3 тыс. долл., приемлемая для водородной энергетики стоимость - 1 тыс. долл. - может быть вскоре достигнута.

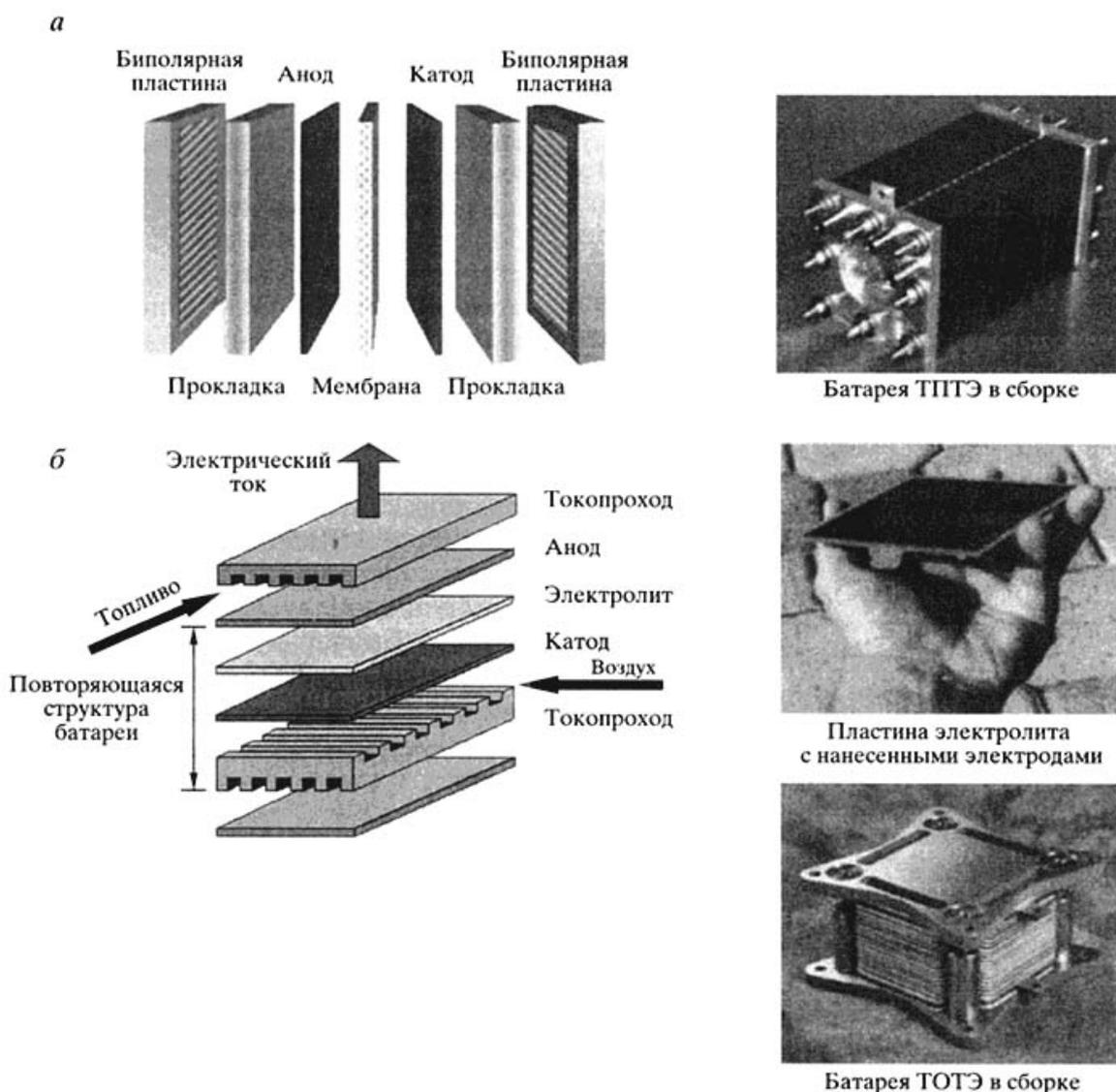


Рис. 9. Составные части и внешний вид твердополимерного (а) и твердооксидного (б) топливного элемента

Среди используемых в настоящий момент полимерных мембран наиболее распространенными являются мембраны на основе Nafion и полибензимидазола (PBI). Первая из них производится фирмой DuPont и представляет собой фторированный алифатический полимер, содержащий сульфогруппы (см. рис. 10а). Протонная проводимость его осуществляется благодаря диссоциации сульфогрупп в присутствии воды, входящей в структуру мембраны, с последующим переносом образовавшихся гидратированных форм протона по протонгидратной оболочке. Проводимость такой мембраны в значительной степени определяется количеством адсорбированной воды, а, соответственно, и влажностью окружающей среды, и имеет удовлетворительные значения лишь при влажностях близких к 95% отн. Так, снижение влажности окружающей среды

от 85 до 15% отн. при комнатной температуре приводит к падению проводимости материала более чем на 2 порядка. Кроме того, такая мембрана работает в достаточно узком интервале температур (как правило, 60-90°C), обладает невысокой термической устойчивостью (разлагается чуть выше 100°C). К недостаткам таких мембран относятся низкая скорость реакций ионизации водорода, и особенно восстановления кислорода на границах Nafion с электродными материалами, а также крайне высокая стоимость.

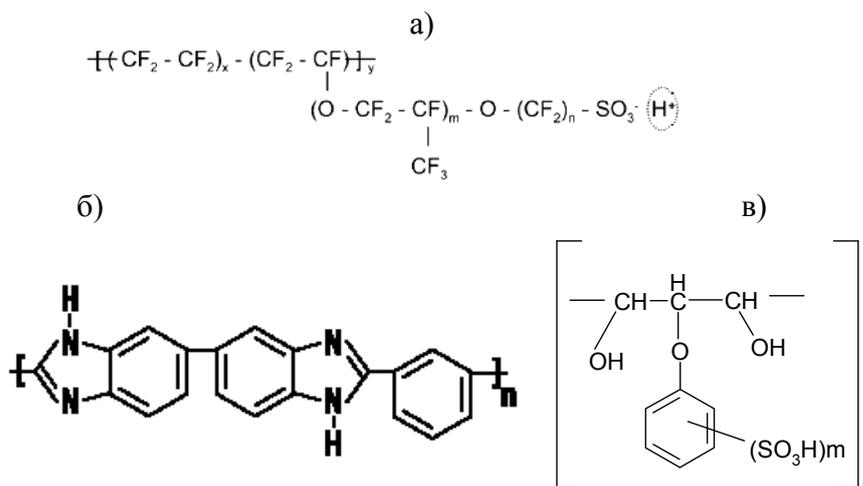


Рис.10. Химические формулы полимерных протонпроводящих мембран: а) Nafion, б) полибензимидазол (PBI), в) ПВС/ФСК.

Не менее дороги мембраны на основе полибензимидазола (рис. 10б), допированного фосфорной кислотой, которые работают в отсутствие внешней влаги (материал Celtec, выпускаемый фирмой Kronberg-Celanese AG). Эти мембраны более термически стабильны, чем Nafion, и устойчиво работают при температурах 100-200°C, однако их проводимость (особенно при низких температурах) значительно уступает проводимости Nafion.

Имеется целый ряд других органических полимерных мембран, также имеющих свойство быстрого протонного транспорта, однако, несмотря на некоторые их преимущества (более высокая термическая устойчивость, сравнительная дешевизна, меньшая газопроницаемость), они являются гораздо менее изученными и применяющимися материалами. На рынке предлагаются мембраны на основе сульфогторированного полистирола (мембраны VAM3G фирмы Ballard Advanced Materials Corporation) и сходных с ним полимеров. Все мембраны подобного типа обладают одним принципиальным недостатком – отсутствием собственных подвижных протонов, в связи с чем весь протонный транспорт осуществляется по водным конгломератам, абсорбированным внутри

полимера, и, как следствие, очень сильной зависимостью транспортных и электрохимических свойств от влажности и температуры.

В настоящее время в ИПХФ РАН проводятся исследования проводимости нового класса полимерных мембран на основе поливинилового спирта (ПВС), этерифицированного фенолсульфокислотами (ФСК) (рис. 10в), и тестирование их в составе водородно-воздушных топливных элементов и водородных газовых сенсоров при естественных температурах и влажностях. Получены и протестированы единичные ячейки топливных элементов, которые показали высокую эффективность при работе в интервале температур от 0 до 40°C. Для их функционирования не требуется термо- и гидростатирование, используемые водород и воздух могут не подвергаться очистке и обработке.

Пленки, полученные на основе эфиров ФСК, обладают протонной проводимостью 10^{-3} - 10^{-1} См/см при толщине около 0,1 мм. Их проводимость зависит как от состава пленки, так и от влажности окружающей среды. Однако стоит отметить, что даже при влажностях около 15% отн. проводимость пленки достаточна для эффективной работы электрохимических устройств, а при влажности ниже 80% отн. значительно превышает проводимость обычно применяемых мембран Nafion.

Имеется целый ряд неорганических материалов, значительно превосходящих по транспортным характеристикам органические мембраны, но гораздо менее технологичных, которые могут быть использованы в топливных элементах, при модифицировании их свойств органическими и неорганическими полимерами. К таким модифицированным материалам относятся гетерополисоединения. Например, при комнатной температуре $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ обладает рекордной проводимостью, которая составляет 0,8 См/см; в таблице 5 приведены некоторые свойства протонпроводящих гетерополисоединений ($ГПС \cdot nH_2O$) при различной влажности окружающей среды. Однако практическое применение таких материалов ограничено сильной зависимостью как механических, так и транспортных свойств от влажности.

Таблица 5. Свойства протонпроводящих гетерополисоединений ($ГПС \cdot nH_2O$) при различной влажности окружающей среды

Электролит	n	Влажность, отн. %.	$\sigma(25^\circ C)$, $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$E_{\text{акт}}$, эВ
$(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$	10–12	84	0.019 ± 0.001	0.205 ± 0.002
	10–12	57	0.023 ± 0.002	0.208 ± 0.005
	10	36	0.024 ± 0.002	0.208 ± 0.001
	6–7	16	0.011 ± 0.002	0.213 ± 0.004

	4–5	5	0.0014 ± 0.0002	0.211 ± 0.004
$(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	10–12	84	0.042 ± 0.003	0.195 ± 0.002
	10–12	57	0.047 ± 0.002	0.194 ± 0.001
	10	36	0.042 ± 0.006	0.200 ± 0.004
	7	16	0.015 ± 0.001	0.206 ± 0.003
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	21	84	0.022 ± 0.002	0.431 ± 0.002
	19	67	0.015 ± 0.002	0.432 ± 0.006
	12	57	0.006 ± 0.001	0.427 ± 0.006
	7.5	36	0.0027 ± 0.0007	0.351 ± 0.006
	6	16	0.0008 ± 0.0002	0.278 ± 0.007

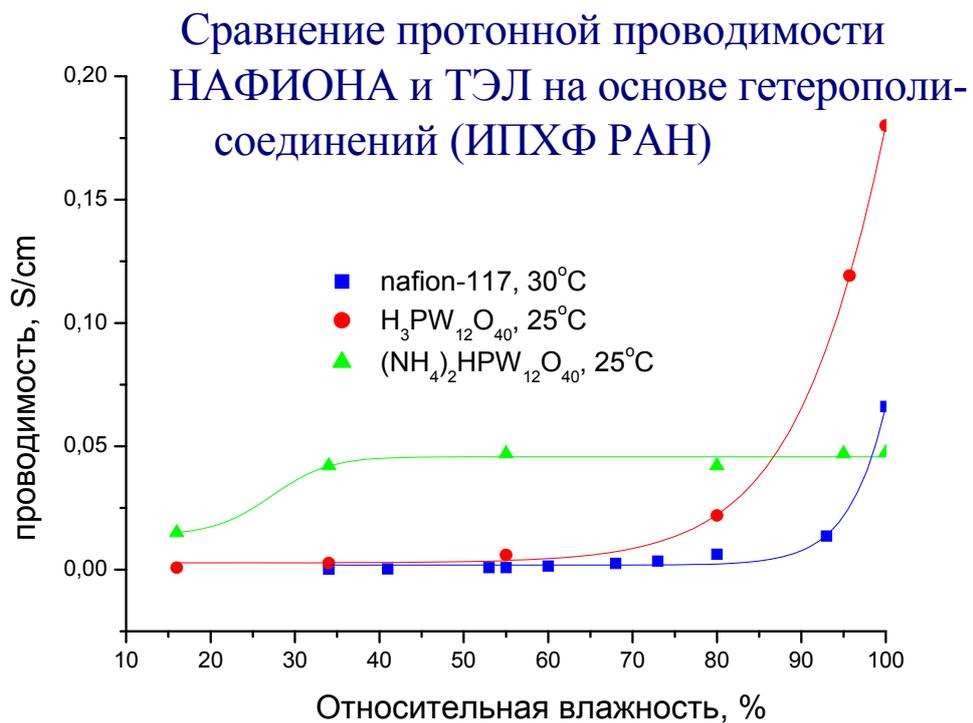


Рис.11. Зависимость протонной проводимости Nafion и ГПС от влажности.

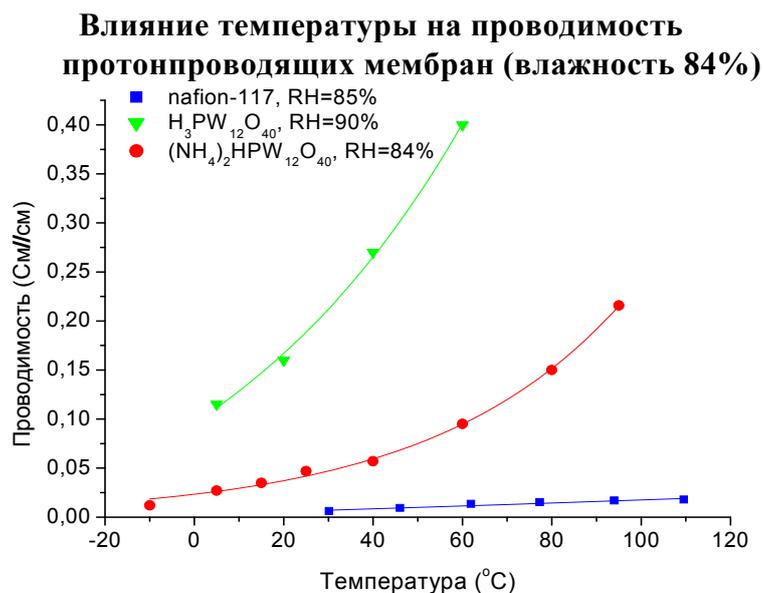


Рис.12. Зависимость протонной проводимости Nafion и ГПС от температуры.

Основным недостатком как Nafion, так и пленок на основе эфиров ПВС/ФСК при использовании их в составе топливных элементов оказалось быстрое отравление платинового катализатора, нанесенного на их поверхность, даже следовыми (ниже 10 ppm) количествами СО.

Метанольные ТЭ.

Метанольные топливные элементы аналогичны по конструкции твердополимерным, в качестве анода и катода используют платинированный углерод. Их основное достоинство – использование метанола вместо газообразного водорода. Метанол в присутствии воды каталитически окисляется на специальной полимерной мембране ТЭ, образуя электрический ток, воду и углекислый газ:



Основная трудность состоит в подборе и поиске материала электролита, который бы способствовал более полному и быстрому окислению метанола при комнатной температуре.

Такие ТЭ имеют широкие перспективы применения в мобильных устройствах, таких, как телефоны, КПК, ноутбуки и др. за счет компактности, легкости и простоты хранения метанола.

Детектирование утечек водорода в устройствах водородной энергетики

Использование водорода выводит на первый план проблемы пожаро- и взрывобезопасности. Смеси водорода с кислородом и воздухом взрывоопасны в широком диапазоне концентраций, водород не имеет запаха и цвета, в него нельзя ввести меркаптаны, как в случае природного газа, поскольку серосодержащие соединения являются сильными каталитическими ядами, выводящими из строя электродные материалы топливных элементов.

Безусловно, проблема детектирования водорода в воздухе в общих чертах уже решена. Однако для этого в промышленности используют очень громоздкие и достаточно дорогостоящие приборы, основанные на окислении водорода (полупроводниковые, термокаталитические, амперометрические жидкостные сенсоры). Их общими недостатками, кроме перечисленных выше, являются также высокое энергопотребление и наличие нагревательного элемента, способного в ряде случаев спровоцировать возгорание или взрыв кислородно-водородных смесей.

ИПХФ РАН в течение последних лет является одним из лидеров в разработке низкотемпературных твердотельных сенсоров водорода на основе гетерополисоєдинений и полимерных мембран, способных без термо- и гидростатирования, при естественных земных условиях определять водород в концентрациях от фоновой земной (менее 0,1 ppm) до 20% об.

Потенциометрические газовые сенсоры представляют собой электрохимические ячейки, состоящие из электролита, контактирующего с двумя электродами – электродом сравнения (RE) и рабочим электродом (WE). Основное назначение RE – поддерживать свой потенциал постоянным, независимым от колебаний состава внешней среды. Потенциал WE, напротив, должен изменяться при изменении концентрации детектируемого компонента (водорода) в анализируемой газовой среде. Для сенсоров H_2 в качестве RE в контакте с H^+ -электролитом обычно используют либо газовый электрод сравнения Pt/ H_2 , над которым поддерживается постоянное парциальное давление H_2 , либо твёрдые электроды типа Ag, Ag_2SO_4 , AgCl, TiH_2 или другие гидриды металлов, содержащие в своём составе подвижный водород, протонированные оксиды типа PbO_2 или MnO_2 . В качестве WE обычно используют Pt, другие благородные металлы и их сплавы. В качестве электролитов можно использовать гетерополисоєдинения, Nafion, PBI или любые другие суперпротоники, обладающие значительной протонной проводимостью при условиях измерения. Конструкция сенсора такого типа представлена на рис. 13. Он представляет собой цилиндрическую металлическую обойму диаметром

0,5- 1 см и высотой 0,5-1 см, в которую вставлена электрохимическая ячейка PbO_2/H^+ -электролит/Pt-губка с открытыми электродами.

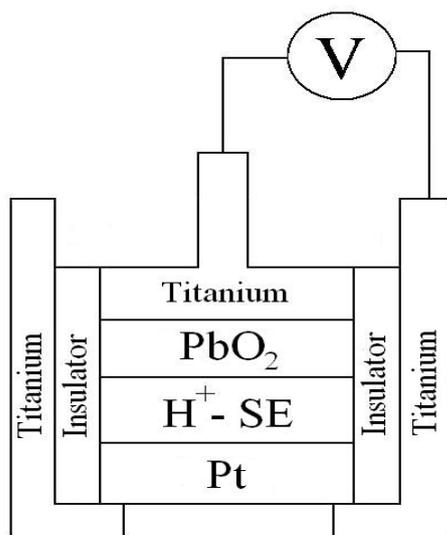


Рис. 13. Конструкция сенсора водорода.

Таким образом, сенсор должен представлять ячейку RE/H^+ -электролит/ WE , анализируемая среда. В общем случае ЭДС такого сенсора однозначно связана с содержанием водорода в анализируемой среде уравнением Нернста вида:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \lg[H^+],$$

где T – температура измеряемой среды, $[H^+]$ – концентрация водорода в ней, $n = 2$ для реакции $\text{H}_2 - 2e^- \leftrightarrow 2\text{H}^+$.

Однако при одновременном протекании на электроде двух потенциалопределяющих процессов (при анализе H_2 в воздухе, кроме ионизации H_2 на Pt электроде, частично протекает восстановление O_2) возникает компромиссный потенциал. В этом случае ЭДС сенсора меняется более сложным образом и концентрационная зависимость может быть описана логарифмическим полиномом второй степени.

Основной задачей при создании таких сенсоров является подбор твердых электролитов и электродных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью. В качестве твердых электролитов используют композитные структуры на основе гетерополисоединений, которые, обладая высокой проводимостью, устойчивы к колебаниям внешних условий, катализируют процессы ионизации кислорода и водорода, благодаря чему сенсоры на их основе обладают высоким быстродействием и их калибровочные характеристики не зависят от параметров окружающей среды (рис. 14, 15).

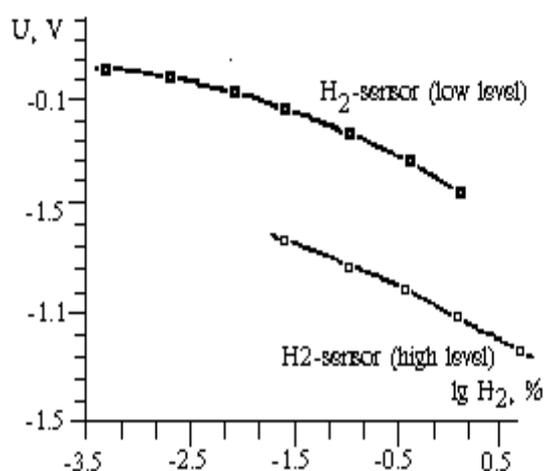


Рис14. Концентрационные зависимости ЭДС сенсоров для детектирования низких и высоких концентраций водорода в воздухе.

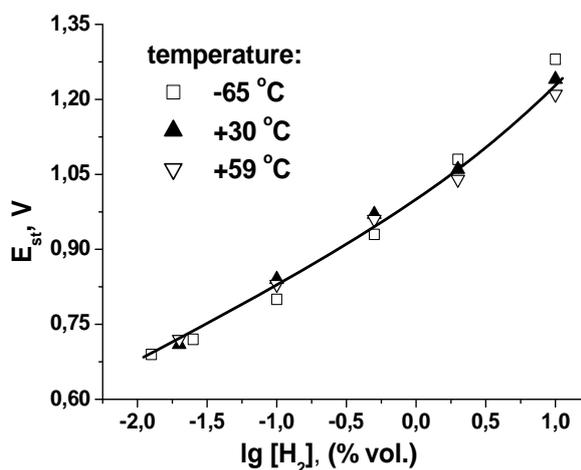


Рис. 15. Калибровочные кривые сенсора водорода при различных температурах.

Перспективы применения топливных элементов на транспорте и в энергетике

В мегаваттных установках для децентрализованной энергетики используются фосфорнокислые и расплав-карбонатные топливные элементы и метан в качестве топлива с последующим преобразованием его в водород химическими методами. На транспорте находят применение киловаттные энергетические установки с твердооксидными и твердополимерными топливными элементами.

В Японии создана энергетическая установка на топливных элементах мощностью 100 кВт, в Германии - установка мощностью 250 кВт, функционирующая как небольшая автономная электростанция. Фирма "Сименс Вестигхаус" разработала гибрид-

ную энергетическую установку на твердооксидных топливных элементах. В ней мощная струя выходящих газов используется для работы газовой турбины, то есть к электрической энергии, вырабатываемой топливными элементами, добавляется электрическая энергия, вырабатываемая турбиной.

Водородной энергетикой у нас занимаются довольно давно, поскольку эти работы имели очень большое значение для автономной энергетике в космосе и подводном флоте. Космос и подводный флот были фактическими источниками средств для развития водородной энергетике.

К числу достоинств топливных элементов относятся: высокий КПД, низкая токсичность, бесшумность, модульная конструкция (имея киловаттные топливные элементы, можно собирать из них установки большой мощности), многообразие первичных видов топлива, широкий интервал мощности. Проникновение их на рынок сдерживается, прежде всего, высокой себестоимостью по электроэнергии и малым ресурсом. Наибольший ресурс у твердополимерных топливных элементов - (2-5) тыс. часов работы, требуемый же срок службы - (20-30) тыс. часов.

Список литературы

1. Ю. Максименко. Водородная энергетика как альтернатива нефтегазовой // <http://www.h2energy.ru/rus/publications>.
2. Г.А. Месяц, М.Д. Прохоров Водородная энергетика и топливные элементы // Вестник РАН. 2004. Том 74. № 7. С. 579-597.
3. http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Chemistry/Materials_Science/Fuel_Cell_Battery_Materials
4. http://www.abitura.com/modern_physics/hydro_energy/
5. Леонова Л.С., Коростелева А.И., Надхина С.Е. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1513.
6. Коростелева А.И., Леонова Л.С., Укше Е.А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С.1349.
7. <http://www.nidi.org/nickel/>
8. <http://www.fuelcellmaterials.com/products.htm>
9. EG&G Services, Parsons Inc., Science Application International Corporation. Fuel Cell Handbook. Fifth edition. October 2000.