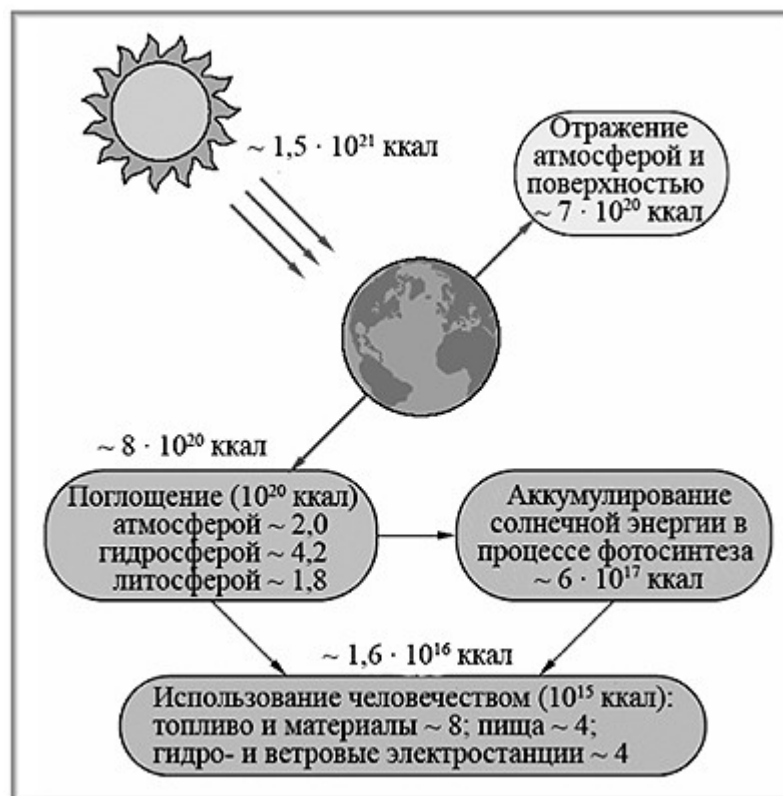


## Наноматериалы для энергетики

### Традиционные и альтернативные источники энергии

Главное, что нужно для жизни, – это энергия. Только энергия, получаемая из окружающей среды, позволяет живым системам противостоять росту энтропии и стремлению природы привести все в состояние равновесия, наступление которого предсказывает второй закон термодинамики. Основным внешним источником энергии Земли – солнечное излучение. Каждый год Земля получает от Солнца  $6 \cdot 10^{24}$  Дж, т.е. около 1000 Дж в секунду на  $1 \text{ м}^2$  поверхности. Чуть больше половины этой энергии поглощается, остальная отражается атмосферой и поверхностью (рис. 1).



**Рис. 1. Годовой энергетический баланс солнечной энергии, поступающей на Землю**

Все человечество за год производит около  $5 \cdot 10^{20}$  Дж энергии (данные 2006 г.). Современная энергетика имеет ярко выраженный топливный характер и более чем на 90 % базируется на окислении каменного угля, нефти

и газа, а также продуктов их переработки. Энергия химических связей молекул топлива в результате реакций окисления преобразуется в теплоту и работу. Количественные меры теплоты и работы описывает термодинамика химических реакций.

Согласно первому закону термодинамики, существуют две формы передачи энергии: упорядоченная, связанная с изменением внешних параметров – работа, и неупорядоченная, приводящая к изменению только температуры – теплота. Теплота ( $Q$ ), которая выделяется или поглощается в химической реакции, протекающей при постоянном давлении, равна по абсолютной величине изменению энтальпии реакции:

$$Q = -H.$$

Здесь теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду. Пользуясь законом Гесса, теплоту реакции можно выразить через энергии образующихся и разрываемых связей:

$$-H = E_{\text{обр}} - E_{\text{разр.}}$$

При сгорании органических соединений образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые характеризуются большими энергиями связей:  $E(\text{C}=\text{O}) = 743$  кДж/моль,  $E(\text{O}-\text{H}) = 463$  кДж/моль, поэтому органические вещества очень теплотворны – удельная теплота сгорания углеводородов составляет около 50 кДж/г.

Часть теплоты химических реакций может быть превращена в работу ( $W$ ). Предельное значение этой части устанавливает второй закон термодинамики, из которого следует, что максимальная работа, которая может быть получена за счет химической реакции\*, равна убыли энергии Гиббса реакции:

$$W_{\text{max}} = -G,$$

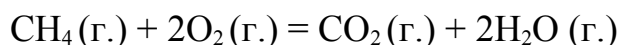
где  $G = H - TS$ ,  $T$  – абсолютная температура,  $S$  – энтропия. Из этого соотношения следует, что работа может совершаться только за счет самопроизвольных реакций, у которых  $G < 0$ .

При переработке природного топлива часть энергии сгорания используется непосредственно в форме теплоты, например для обогрева жилых помещений, а другая часть – для производства работы в форме энергии механического движения (автотранспорт) и электроэнергии (рис. 2).



**Рис. 2. Производство электрического тока за счет энергии химических реакций**

Например, в реакции полного сгорания метана

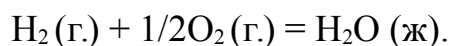


изменение энтальпии составляет  $H = -802$  кДж/моль, а энергии Гиббса –  $G = -801$  кДж/моль, поэтому почти вся теплота этой реакции может быть

превращена в работу. Устройства, позволяющие превратить энергию химической реакции в работу, называют *топливными элементами*, о них мы расскажем подробнее в следующем разделе.

Традиционные источники энергии невозобновляемы, их запасы постепенно иссякают: одних хватит на сотни, а других – всего на несколько десятков лет. Потребности же человечества в энергии растут в геометрической прогрессии, поэтому в начале нового тысячелетия на самом высоком политическом уровне прозвучало предложение о разработке программы энергетического обеспечения устойчивого развития человечества и экологического оздоровления Земли. Один из наиболее перспективных путей реализации данной программы – водородная энергетика.

Получение энергии из водорода основано на реакции его окисления кислородом до воды:



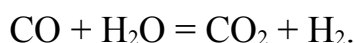
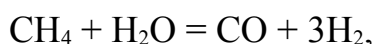
Изменение энтальпии в этой реакции составляет  $H = -286$  кДж/моль, а изменение энергии Гиббса –  $G = -237$  кДж/моль. Это означает, что при сгорании 1 моль, или 2 г, водорода выделяется 286 кДж теплоты, из которых 237 кДж (т.е. 83 %, или пять шестых) могут быть превращены в полезную работу, в частности электрическую. Остальные 49 кДж/моль (или больше, поскольку КПД любых устройств не достигает 100 %) рассеиваются в виде теплоты.

Водород как источник энергии обладает многими преимуществами перед углеводородным сырьем. Во-первых, на Земле этого элемента очень много. Пятнадцать из каждых 100 атомов в земной коре – это водород. Только в Мировом океане содержится около 100 тысяч миллиардов ( $10^{14}$ ) тонн водорода. А ведь есть еще нефть, природный газ и биомасса. Во-вторых, водород – самое энергоемкое топливо. Удельная теплота его сгорания

составляет 143 кДж/г, тогда как для углеводородов она в 3 раза меньше. Кроме того, водород можно считать экологически чистым топливом, т.к. продукт его переработки – чистая вода. Даже при смешанном питании автомобильных двигателей водородом и бензином выбросы оксидов азота и углерода, а также несгоревших углеводородов снижаются в несколько раз.

Однако наряду с достоинствами у водорода много и недостатков. Во-первых, для получения энергии необходим водород в свободном состоянии. Водорода на Земле много, но в виде простого вещества он практически отсутствует. Это связано с его физическими и химическими свойствами. Водород – самый легкий из всех газов, поэтому сила его притяжения к Земле – наименьшая, а скорость движения – наибольшая, и за время существования Земли весь водород улетучился в космическое пространство. Кроме того, в состав воздуха входят только те газы, которые не реагируют с кислородом, а водород легко взаимодействует с ним при поджигании.

Таким образом, водород надо получать, а это требует больших затрат энергии. В настоящее время основной способ получения водорода (85 % от мирового производства) базируется на паровой конверсии метана – основной части природного газа (рис. 3):



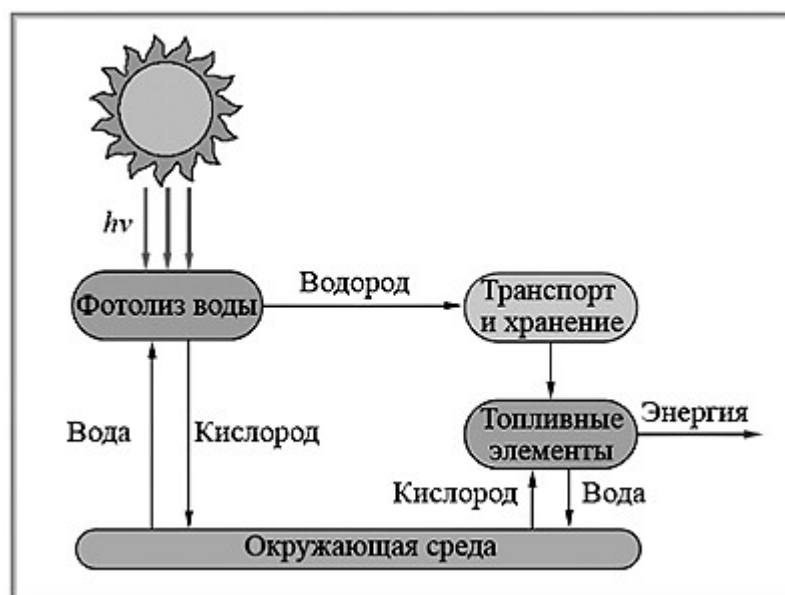
Главный недостаток этого способа – образование побочного продукта – углекислого газа.

Другие методы выделения  $\text{H}_2$  – это паровая конверсия угля, электролиз воды и водных растворов, пиролиз биомассы (см. рис. 3). При нагревании биомассы (отходы древесины) без доступа кислорода до температуры 500–800 °С выделяются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ .



**Рис. 3. Источники мирового производства водорода**

Самой распространенной технологией получения водорода в будущем станет электролиз воды, хотя в настоящее время из-за высокой стоимости электроэнергии доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 5%. Другие перспективные методы получения водорода – биохимическое расщепление воды с использованием специально выведенных водорослей и микроорганизмов и фотокаталитическое разложение воды (фотолиз) с использованием солнечной энергии. Последний метод выглядит наиболее многообещающим и может в будущем послужить основой солнечно-водородной энергетики (рис. 4), хотя в настоящий момент эффективность использования человечеством солнечной энергии является очень низкой.



**Рис. 4. Идеальная схема солнечно-водородной энергетики**

Другой недостаток водорода – его взрывоопасность. Смеси водорода с воздухом взрываются в широких пределах концентраций. Однако высокая скорость диффузии  $H_2$  препятствует созданию его высоких концентраций, поэтому в реальных условиях водород не так взрывоопасен, как природный газ. Наконец, водород трудно перевести в жидкое состояние, поскольку температура его кипения очень низка, а при высоких давлениях он «просачивается» через стенки баллона или газопровода. Поэтому использовать применительно к водороду существующую инфраструктуру транспортировки природного газа можно только после соответствующей доработки, стоимость которой оценивается в триллионы долларов.

Таким образом, для создания водородных технологий необходимо разработать эффективные, экономически выгодные и безопасные способы: а) производства водорода; б) его транспортировки и хранения; в) окисления водорода для получения энергии.

Непосредственная реакция между водородом и кислородом используется для получения энергии только в космонавтике, где жидкий водород служит топливом для ракетных двигателей, а жидкий кислород –

окислителем. Для автомобильных двигателей внутреннего сгорания такой метод себя не оправдывает, т.к. при горении водорода развивается слишком высокая температура, при которой компоненты воздуха интенсивно реагируют между собой с образованием токсичных оксидов азота.