

Наноматериалы в топливных элементах

При гораздо более умеренных температурах происходит окисление водорода в топливных элементах – так называют устройства, в которых энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую энергию. В топливном элементе реакции окисления и восстановления происходят на разных электродах – катоде и аноде – и разделены в пространстве. Между электродами находится электролит – как правило, раствор щелочи или кислоты. КПД топливных элементов – наибольший среди различных устройств, производящих электроэнергию (рис. 1); для лучших образцов он может достигать 90 %.

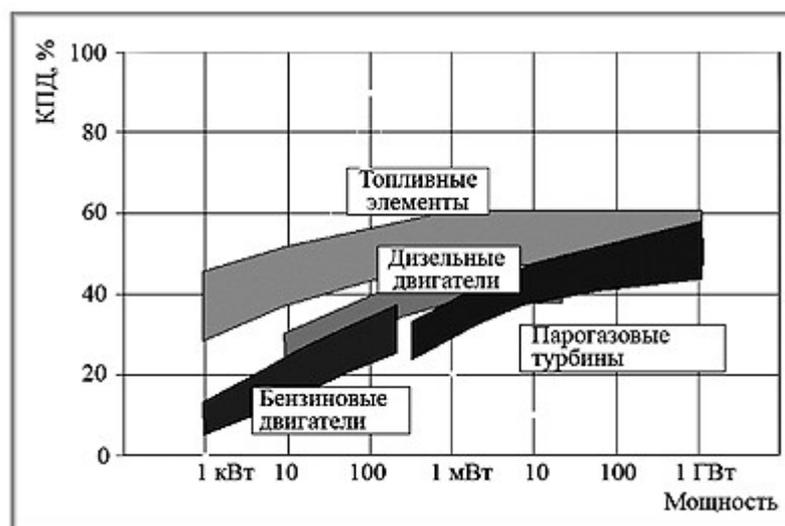


Рис. 1. Зависимость КПД производства электроэнергии от мощности для энергоустановок различных типов

Разработано много типов водородных топливных элементов, которые отличаются друг от друга типом электролита, рабочей температурой, мощностью и коэффициентом полезного действия. Основные типы топливных элементов и их свойства перечислены в таблице.

Основные типы топливных элементов (ТЭ) и их характеристики

Щелочной ТЭ	Электролит – концентрированный раствор КОН (85 % в высокотемпературных ячейках и 35–50 % при более низких температурах (< 120 °С)). Этот ТЭ использовался в космических аппаратах «Буран» и «Шаттл». Требует чистого кислорода, поэтому электроэнергия – дорогая, в земных условиях используется редко. Типичный КПД – 60 %
ТЭ с протонопроводящей мембраной	Электролит – твердая полимерная мембрана, проводящая ионы H ⁺ . Высокая плотность тока, небольшие массы, объем и стоимость. Низкая рабочая температура (ниже 100 °С). Эти ТЭ идеальны для транспортных приложений и небольших стационарных источников тока. Доля – 5 % от общей мощности ТЭ
Фосфорнокислый ТЭ	Электролит – 100 % фосфорная кислота, содержащаяся в матрице из карбида кремния. Эти ТЭ первыми нашли коммерческое применение: резервные источники энергии в больницах, аэропортах. КПД: от 40 до 85 %. Доля – 75 %
Карбонатный ТЭ	Электролит – смесь карбонатов натрия и калия, содержащаяся в керамической матрице LiAlO ₂ . Рабочая температура – от 600 до 700 °С, катализатор – никель. КПД – от 60 до 80 %. На сегодняшний день в США и Японии существует множество демонстрационных мини-установок, использующих эти ТЭ, мощностью до 1,8 МВт. Доля – 16 %
Твердооксидный ТЭ	Электролит – керамический материал, проводящий ионы O ²⁻ , обычно это – ZrO ₂ , легированный Y ₂ O ₃ . Рабочая температура – от 650 до 1000 °С. КПД – 60 %. Пригодны для использования в крупномасштабных источниках тока. Доля – 4 %

Конструкцию этих устройств рассмотрим на примере одного из современных типов – топливного элемента с протонопроводящей мембраной (рис. 2). В нем используются пористые электроды с нанесенным

катализатором (мелкодисперсные платиновые металлы), а в роли электролита выступает твердая полимерная мембрана, которая в водном растворе пропускает протоны, но не проводит электрического тока. На аноде катализатор ускоряет превращение молекулярного водорода в ионы водорода (H^+) и электроны. Ионы H^+ проникают через мембрану к катоду, где при участии катализатора реагируют с кислородом воздуха и превращаются в воду. Свободные электроны поступают во внешнюю цепь. Суммарная химическая реакция:



В сравнении с другими источниками тока, эти топливные элементы дают большую мощность на единицу массы, они компактны, легки и работают при низкой температуре, около $80\text{ }^\circ\text{C}$. Благодаря этим качествам они считаются наиболее перспективными источниками энергии, способными заменить автомобильные двигатели внутреннего сгорания.

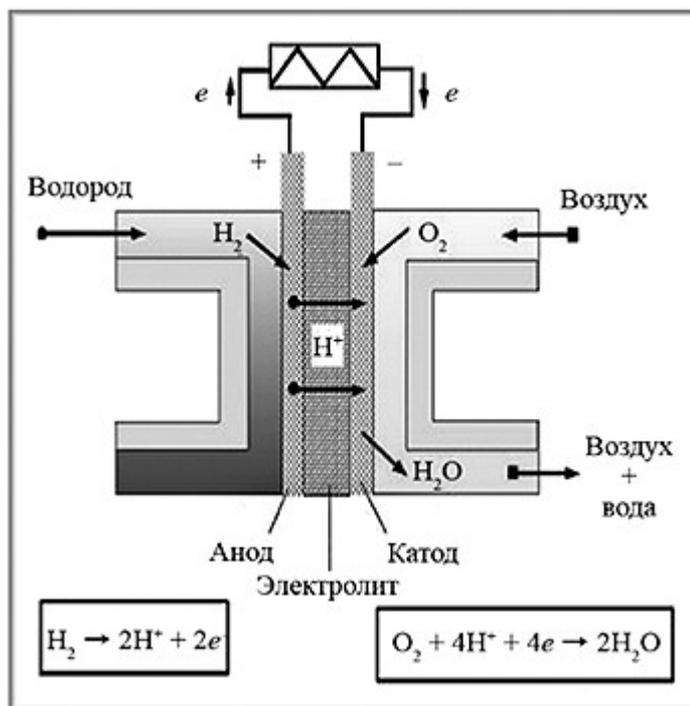


Рис. 2. Устройство твердополимерного топливного элемента

Щелочные топливные элементы применяют в автономных энергосистемах в космонавтике и в военно-морском флоте. Их основной недостаток – необходимость использования в качестве окислителя не воздуха, а чистого кислорода ввиду того, что присутствие CO_2 в реагирующих газах недопустимо.

В твердооксидных топливных элементах роль проводника электричества выполняют ионы кислорода O^{2-} . Электролитом служит тонкий слой керамического материала, проводящего ионы O^{2-} . Керамика представляет собой *наноструктурированный композит* на основе металлического никеля и оксида циркония, легированного оксидом иттрия ($\text{Ni} - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$). В композите $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ служит для транспорта ионов O^{2-} , а металлический Ni необходим для отвода электронов и, в некоторой степени, для атомизации молекулярного водорода. Он также должен находиться в высокодисперсной форме для увеличения реакционной поверхности. Композит представляет собой пористый материал, который содержит упаковку ажурных горизонтальных трубок из диоксида циркония с внутренним диаметром и толщиной стенок 3–5 нм, свободно пропускающих газообразный водород и начиненных нанокластерами металлического никеля.

При работе элемента на катоде молекулы кислорода присоединяют электроны, восстанавливаясь в ионы, которые проходят через композит и участвуют в окислении молекулярного водорода до воды:



Выделяющиеся электроны поступают во внешнюю цепь, что и создает электрический ток.

Твердооксидные элементы работают при температуре от 600 до 1000 °С – это самая высокая температура среди всех химических источников

тока. Их КПД также один из самых высоких – около 60 %. Кроме того, для твердооксидных элементов не требуются дорогостоящие катализаторы, а требования к чистоте реагирующих газов весьма скромны. Все это делает твердооксидные топливные элементы основным кандидатом на роль источников тока во многих отраслях промышленности.

Каким же образом нанохимия способствует развитию водородной энергетики? Одно из приложений мы только что рассмотрели – это синтез наноструктурированных материалов для ионопроводящих мембран. Другое, родственное, – связано с нанесением катализаторов на поверхность электродов. В щелочных и кислотных топливных элементах в качестве катализатора окисления и восстановления используется дорогостоящая платина. Для создания экономически выгодных источников количество платины в них необходимо уменьшить по сравнению с существующим минимум в 4 раза (при сохранении общей каталитической активности). Для этого можно просто уменьшить размеры частиц катализатора до нанометровых, что позволит увеличить удельную поверхность катализатора. Другой, более красивый, способ состоит в том, чтобы готовить частицы катализатора не только заданного размера, но и требуемой формы, которая обеспечит наибольшее число реакционных центров на единицу поверхности. Все эти задачи решаются методами нанохимии и могут быть доведены до уровня технологий. И, наконец, для экономии катализатора можно использовать добавки более дешевых металлов, например никеля.

Наноструктурированные материалы используют и для производства электродов. Так, углеродные нанотрубки могут выполнять роль электродов в миниатюрных источниках тока. Создавая трубки специальной формы, можно резко увеличить не только проницаемость электродов для газов, но и активность нанесенного на трубки катализатора. Управление структурой и свойствами системы «электрод–катализатор» на нанометровом уровне – это основа будущих технологий водородной энергетики.

Наноматериалы для хранения водорода

Еще одна важная проблема, в решение которой нанохимия может внести существенный вклад, – это компактное и безопасное аккумулирование и хранение водорода для использования в топливных элементах. Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большое количество водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок. В «Водородной программе» Министерства энергетики США (1992) был установлен следующий критерий: для создания эффективного топливного элемента необходимо добиться аккумулирующей способности углерода $63 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ носителя (6,5 % мас. H_2). С тех пор началась гонка за процентами водорода.

Все способы хранения водорода можно разбить на три больших класса: физические, физико-химические (адсорбционные) и химические. У каждого из них есть свои достоинства, недостатки и область применимости. Самые традиционные – физические методы. Газообразный водород хранят в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких кубометров под давлением 35 атм, жидкий водород – в специальных криогенных резервуарах при низкой температуре. Основные преимущества баллонного хранения – простота и отсутствие энергозатрат для получения газа; недостатки – низкая объемная плотность и возможность утечек.

Среди материалов, способных адсорбировать водород, особое внимание привлекают углеродные материалы. Уже давно известно, что активированный уголь низкой плотности способен поглощать до 7–8% (мас.) водорода при давлении 4 МПа и температуре 65–75 К. В последнее десятилетие внимание ученых приковано к углеродным наноматериалам – нанотрубкам и фуллеренам, с которыми связаны атомы переходных металлов.

Эти материалы относительно дешевле и легче возобновляемы, чем другие, кроме того, они имеют небольшую плотность. Главное преимущество углеродных нанотрубок – возможность хранить водород при низком давлении. Они способны адсорбировать значительное количество водорода – особенно перспективны в этом отношении двустенные трубки. Повысить адсорбционную емкость углеродных материалов можно в результате добавления металлов – катализаторов диссоциации водорода, среди которых одним из лучших является палладий.

Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, т.е. адсорбция водорода H_2 на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей С–Н. Полное насыщение водородом всех атомов углерода позволит достичь массовой доли связанного водорода 7,7 %. Правда, хемосорбция не очень удобна для хранения водорода, поскольку извлечь связанный водород трудно: связи С–Н полностью разрываются лишь при 600 °С. Гораздо более приемлемым механизмом для связывания является обратимая физическая адсорбция молекулярного водорода за счет вандерваальсова взаимодействия. Кроме того, даже несвязанный физически или химически водород может заполнять полости внутри нанотрубки или между стенками многостенных трубок. Расчеты показывают, что при диаметре трубки 3 нм массовая доля водорода внутри трубки может достигать 15 %. Однако пока работа с углеродными наноматериалами не вышла за пределы лабораторий, и промышленного применения в хранении водорода они не нашли.

Среди материалов, химически связывающих водород, самыми многообещающими считаются легкие и активные металлы, такие, как магний или кальций. Магний образует с водородом ионный гидрид, который содержит 7,6 % (мас.) водорода. Правда, реакция между обычным металлическим магнием и газообразным водородом протекает слишком

медленно. Для ее ускорения магний применяют в виде микро- и наночастиц или используют сплавы, например Mg_2Ni или Mg_2Cu .

Более перспективный подход основан на создании композитных материалов, объединяющих достоинства своих компонентов и лишенных их недостатков. Так, новый композитный материал на основе фуллеренсодержащей сажи и гидрида магния, который способен обратимо поглощать 65 г водорода на 1 л сорбента. Скорость и температуру реакций поглощения и выделения водорода композитными материалами можно регулировать с помощью каталитических добавок и формирования наноструктурированных материалов. Поэтому гидриды легких металлов остаются одними из самых перспективных объектов для создания технологий хранения водорода.

Исследования различных аспектов водородной энергетики интенсивно ведутся во многих научных лабораториях, и пока трудно предсказать, какие из них выйдут на уровень технологий. В одном можно быть твердо уверенными – без нанохимии эти технологии не обойдутся. В то же время не следует ждать от нанохимии кардинальных прорывов и решений в области энергетики, это – всего лишь один из разделов химии, грамотное применение которого способно заметно улучшить количественные характеристики традиционных материалов и создать новые материалы, обладающие необходимыми свойствами.