

УДК 541.128-022.532

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Н.А. Яштулов^{*,@}, д.х.н., профессор,
М.В. Лебедева^{}**, к.х.н., ассистент

**Кафедра энергетических технологий, систем и установок*

***Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина*

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия*

@Автор для переписки, e-mail: YashtulovNA@mail.ru

Проблема создания энергосберегающих технологий является одной из главных задач современного техногенного общества. Успехи в развитии водородных технологий продемонстрировали, что использование водорода и водородсодержащих топлив приводит к качественно новым показателям в работе энергетических систем. В статье представлен аналитический обзор, посвященный водородной энергетике возобновляемых источников тока. Рассмотрены основные экспериментальные разработки, выполненные в Московском технологическом университете, по формированию новых эффективных материалов и устройств для альтернативной энергетики. Указаны типы электрических накопителей энергии на водороде, их преимущества и перспективы развития. Охарактеризованы основные виды аккумуляторных батарей, их устройство и классификация. Описаны проблемы интеграции возобновляемых источников энергии в электрическую сеть, технические и экономические аспекты. Приведены наиболее важные нанотехнологические проекты по преобразованию, накоплению энергии и энергосбережению. Подчеркнуто, что исследователями по всему миру активно ведутся работы по конструированию химических источников энергии, представляющих собой электрохимические устройства для преобразования свободной энергии химической реакции в электрическую энергию. Одним из таких источников энергии являются топливные элементы. Основное внимание в обзоре уделено рассмотрению принципов работы химических источников тока, в частности, водородно-воздушных топливных элементов с твердым полимерным электролитом. В качестве топлива можно использовать водород, метанол, этанол, муравьиную кислоту, биотопливо, в качестве окислителя – кислород воздуха. Топливный элемент способен вырабатывать электрическую энергию непрерывно по мере поступления топлива и окислителя. Рассмотрена ключевая часть топливного элемента – мембранно-электродный блок, его устройство и конструкция. Указаны перспективы развития водородной энергетики возобновляемых источников тока.

Ключевые слова: водородная энергетика, источники тока, топливные элементы.

HYDROGEN ENERGY RENEWABLE CURRENT SOURCES

**N.A. Yashtulov[@],
M.V. Lebedeva**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia*

[@]Corresponding author e-mail: YashtulovNA@mail.ru

The analytical overview of hydrogen energy renewable power sources is presented. The main experimental developments performed at Moscow University for the development of new efficient materials and devices for alternative energy are described. To date, the problem of energy-saving technologies creating is one of the main tasks of modern industrial society. Progress in the development of hydrogen technologies has demonstrated that the hydrogen and hydrogen-containing fuels application leads to qualitatively new energy systems performance. In this regard, the article identifies the main types of electric energy storage by hydrogen, their advantages and development perspectives. The main types of batteries, their structure and classification are considered. The problems of integration of renewable energy into the electrical grid, technical and economic aspects are described. The main nanotechnological transformation projects, energy storage and energy saving are presented. Researchers worldwide actively working on design of chemical sources of energy, which is a electrochemical device to convert the free energy of a chemical reaction into electrical energy. One of these sources of energy are fuel cells. The main attention is given to the consideration of the operation principles of chemical power sources, particularly hydrogen-air fuel cells with solid polymer electrolyte. As fuel one can use hydrogen, methanol, ethanol, formic acid, bio-fuel, as an oxidizing agent – oxygen in the air. The fuel cell can produce electrical energy continuously as the fuel and oxidant are flowing. The key part of a fuel cell – a membrane-electrode unit – its structure and design is considered. The prospects of hydrogen energy development of renewable power sources are indicated.

Keywords: hydrogen energy, power sources, fuel cells.

Введение

Энергоустановки нового типа на базе использования энергии ветра, воды, солнца и других возобновляемых источников энергии (ВИЭ), которые интенсивно развиваются в последние десятилетия, вносят все больший вклад в генерацию электроэнергии водородсодержащих топлив, биомассы [1–14]. Россия является четвертой страной по производству электроэнергии в мире после США, Китая и Японии. Имеется существенный потенциал ветроэнергии, биомассы, геотермики и солнечной энергии. Можно ожидать, что сектор ВИЭ в России будет активно развиваться в предстоящие годы.

В настоящее время в Московском технологическом университете (МИРЭА) проводятся систематические исследования по созданию космических солнечных лазерных электростанций и тонкопленочных сегнетоэлектрических структур для энергосберегающих технологий [3, 10, 11]. На кафедре энергетических технологий, систем и установок и кафедре физической химии Института тонких химических технологий

разрабатываются нанокompозитные материалы для мембранно-электродных блоков водородно-воздушных автономных источников энергии (АИЭ) [9, 15–18].

Важные проблемы возникают в применении идеологии «умной» энергосистемы Smart Grid к передающей электрической сети, а также к генерации энергии. Для России технология Smart Grid наиболее важна с точки зрения развития уровня распределения электроэнергии, обеспечивающего снижение потерь, повышение наблюдаемости и автоматизации распределительной электрической сети. Еще одной задачей является эффективная интеграция распределенной генерации в электроэнергетические системы. Весьма важным направлением представляется повышение активности потребителей в управлении собственным электропотреблением.

Технология современной и надежной энергосистемы требует развития и интеграции в единый комплекс инновационного оборудования и технологий различного назначения: управляемых устройств компенсации – для повышения пропускной способности линий, высоковольтных устройств – для быстрого регулирования напряжения, энергоемких накопителей энергии и т.п. При создании подобной энергосистемы будут использованы современные средства и технологии управления, новые диагностические системы, высокоскоростные коммуникационные системы, а также созданы возможности интеграции в электроэнергетические системы ВИЭ: солнечных батарей, малых гидроэлектростанций, мини- и микрогенерации, преобразователей и накопителей энергии на основе водорода, в том числе, химических источников тока и других локальных источников электроэнергии [1, 4, 5, 19–21].

Последовательно рассмотрим технологии и оборудование различного назначения.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ

1.1 Целесообразность использования накопителей энергии

Необходимость уменьшения зависимости от ископаемых ресурсов, наряду с осознанием необходимости охраны окружающей среды, способствует необходимости инвестировать огромные средства в возобновляемые источники энергии. Европейский Союз поставил перед собой цель обеспечить к 2020 году 20% электропотребления возобновляемыми источниками энергии и снизить уровень парниковых газов на 20% по сравнению с 1990 годом [20].

Часть ВИЭ, например, ветер и фотогальванические элементы, генерируют энергию независимо от потребления. Такая характеристика ограничивает их внедрение в промышленные сети¹. Обычно в регионах, в которых установка гидроэлектростанций не возможна, в качестве альтернативы запас мощности обеспечивается атомными и теплоэлектростанциями. Последние не могут функционировать ниже их номинальной мощности. Если требуемый запас мощности обеспечивается n теплоэлектростанциями, которые могут работать с техническим минимумом $P_{(min,i)}$, то, чтобы удовлетворить требуемый запас, n теплоэлектростанций должны генерировать минимальную мощность, которая может быть определена из уравнения (1):

¹ Величина внедрения ВИЭ определяется как соотношение между установленной мощностью и мощностью в момент пиковой нагрузки системы.

$$P_{\min, Tot} = P_{\min, 1} + P_{\min, 2} + \dots + P_{\min, n} \quad (1)$$

Следовательно, внедрение ВИЭ ограничено величиной, определяемой из уравнения (2):

$$Load(t) - P_{RES}(t) \geq P_{\min, Tot} \quad (2)$$

где: $Load(t)$ – мощность, потребляемая в момент времени t ;

$P_{RES}(t)$ – мощность, генерируемая ВИЭ в момент времени t ;

$P_{\min, Tot}$ – минимально генерируемая мощность теплоэлектростанций.

Доля ВИЭ в структуре генерирующих мощностей автономных энергосистем, как правило, колеблется в диапазоне от 13.3 до 30%. Если уровень внедрения меньше, то возрастает риск не удовлетворить требования по балансу мощности.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что либерализация рынка энергоносителей, дающая возможность доступа к сети всем производителям и потребителям, привела к еще большей неопределенности планирования объемов генерирующих мощностей. К настоящему времени с развитием большого количества распределенных производителей энергии эта неопределенность возрастает [19–21].

Стоит отметить, что ресурсы ВИЭ во много раз превосходят сегодняшний и прогнозируемый на обозримый период времени уровень энергопотребления [4]. Использование ВИЭ, как правило, не оказывает серьезного негативного воздействия на окружающую среду, в большинстве своем они являются экологически чистыми и повсеместно доступными источниками энергии. В отличие от ископаемых топлив (в том числе, ядерных), ресурсы ВИЭ более или менее равномерно распределены по территории земного шара, не находятся в монопольном владении ограниченного числа стран и, следовательно, рассматриваются как источники энергии, использование которых способствует повышению энергетической безопасности, снижению зависимости от импорта энергетических ресурсов и, соответственно, укреплению политической стабильности в мире.

Для облегчения интеграции ВИЭ в энергосистему необходимо применять новые или усовершенствованные технические решения. Усовершенствование сети требует применения различных дополнительных программ и систем электрических накопителей энергии (ЭНЭ). Наиболее развитыми нанотехнологическими проектами в сфере энергетики являются: хранение, преобразование, улучшения в производстве (уменьшение потребления материалов, а также длительности процессов), энергосбережение (например, за счет разработки новых методов термоизоляции), использование возобновляемых источников энергии. Среди различных подходов, используемых для решения перечисленных проблем, важно упомянуть новые материалы, используемые в аккумуляторах, топливных элементах и солнечных батареях, в качестве катализаторов, а также прочные легкие конструкционные элементы (табл. 1) [1–32].

Главными преимуществами энергосистем, включающих ЭНЭ, являются более высокая надежность и эффективность их работы. Системы электрических накопителей энергии могут заряжаться во время низкого уровня нагрузки и обеспечивать необходимую мощность во время перерыва в работе источника энергии [1, 4, 5, 19–21]. Они способны также повысить надежность электроснабжения и отодвинуть срок инвестирования в энергосистему, что особенно важно для распределенных энергетических систем, кото-

Таблица 1. Применение нанотехнологий в сфере энергетики

Область рынка	Сегмент области рынка	Нанопродукты
Преобразование энергии	Солнечная термальная энергия	Нанопористые аэрогели в качестве покрытия коллекторов солнечной энергии.
	Солнечные батареи	Солнечные батареи на основе органических красителей. Фотовольтаические элементы на основе квантовых точек. Гибкие солнечные батареи на основе нанокмпозиционных материалов.
	Топливные элементы	Катализаторы, состоящие из металлических частиц размером 1–5 нм в углеродной матрице.
	Термоэлектричество	Термоэлектрические материалы, организованные в суперрешетки.
Накопление энергии	Перезаряжаемые батареи	Нанокристаллические материалы и нанотрубки, существенно увеличивающие плотность энергии, время жизни и скорость зарядки-перезарядки.
	Хранение водорода	Повторяемая адсорбция-десорбция водорода наноструктурированными материалами на основе графита.
	Суперконденсаторы	Пористые углеродные электроды в качестве «пластин» конденсатора. Сверхмалые нанопоры обеспечивают высокую удельную поверхность порядка 1000 м ² /г.
Энерго-сбережение	Термоизоляция	Нанопористые аэрогели. Электрохромные покрытия, состоящие из тонкого слоя оксида индия и олова в качестве электродов.
	Более эффективное освещение	Нанопосфор, испускающий яркий «дневной» свет после воздействия ультрафиолетового излучения.
	Двигатели внутреннего сгорания	Увеличение КПД двигателя с помощью нанопористых катализаторов или наночастиц.

рые располагаются ближе к потребителям. Распределительные сети разных классов напряжения нагружаются во время пиковых нагрузок. По этим причинам представляется возможным оптимально использовать сети, обеспечивая возврат вложенных средств.

ЭНЭ имеют следующие преимущества:

- поддержание баланса мощностей;
- сдвиг срока инвестирования новых линий электропередачи;
- снижение потерь при передаче энергии.

Системы электрических накопителей энергии могут компенсировать небаланс при производстве энергии с использованием ВИЭ, благодаря чему энергосистема становится более стабильной. Кроме того, применение ЭНЭ позволяет отложить или избежать строительства новой линии электропередачи. Если проектирование и строительство линий электропередачи слишком дорого или вообще неосуществимо, то применение ЭНЭ является единственным подходящим техническим решением. Необходимо подчеркнуть, что потери в линиях могут быть снижены за счет зарядки комплекса электрических накопителей энергии в период низкого потребления и разрядки во время пиковой нагрузки энергосистемы, соответственно.

Кроме содействия интеграции ВИЭ в энергосистему, ЭНЭ могут найти применение и в ряде других случаев. Например, для регулирования нагрузки, ограничения максимума нагрузки, торговли большими объемами энергии, создания резерва, корректировки кратковременного снижения и компенсации колебаний напряжения. Сегодня в ряде упомянутых выше областей ЭНЭ пока не конкурентоспособны по сравнению с традиционными устройствами, однако ЭНЭ привлекают все больший интерес для применения в мощных энергосистемах.

1.2 Системы электрических накопителей энергии

Электрические накопители энергии, как правило, не хранят энергию в электрической форме. Процесс сводится к преобразованию различных видов энергии по следующей схеме: кинетическая – механическая – химическая или гравитационная формы и уже впоследствии на выходе получается электрическая энергия. Этот процесс вызывает потери, которые варьируются в диапазоне от 7 до 50%.

В существующих системах энергоснабжения для накопителей энергии используется следующий спектр аккумуляторов [1, 4, 5, 19–21]:

- никель-кадмиевые, никель-металлогидридные;
- серебряно-цинковые;
- никель-водородные;
- литий-ионные.

Параметры различных типов аккумуляторов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение параметров различных типов аккумуляторов

Характеристики	Pb–PbO ₂	Cd–NiOOH	MH–NiOOH	Li–ион	H ₂ –NiOOH
Напряжение, В	1.8–2.0	1.0–1.25	1.1–28	3.5–3.7	1
Удельная энергия, Вт·ч/кг	25–40	30–50	40–70	90–150	50–60
Рабочая температура, °С	-10–40	-40–45	-20–45	-20–60	-10–50
Возможность отбора водорода, кислорода	нет	нет	нет	нет	нет
Диапазон накапливаемой энергии в накопителе, кВт·ч	1000	100	100	40	5
КПД, %	70–80	60–70	60–70	70	75

Основная стоимость в структуре российского импорта аккумуляторов в денежном выражении приходится на свинцовые аккумуляторы (84% импорта). При этом в количественном выражении (единицах товара) на рынке лидируют гибридно-никелевые аккумуляторы. На их долю по итогам 2014 г. приходится 42% импорта (рис. 1).



Рис. 1. Структура российского импорта аккумуляторов [13].

При выборе ЭНЭ, помимо стоимости, учитываются также размер и вес накопителя. Например, воздушно-металлические батареи имеют самую высокую массовую плотность энергии и самый большой объем плотности энергии.

1.3 Классификация электрических накопителей энергии

Системы электрических накопителей энергии обычно классифицируются по двум критериям: номинальная мощность и время разряда. Исходя из этих критериев, различают три основные прикладные характеристики:

- **Качество электроэнергии.** Аккумулированная энергия должна инжектироваться за очень короткий промежуток времени. Быстрая циклическая работа является одним из самых необходимых условий. Скорость разрядки может варьироваться в пределах от нескольких секунд до нескольких минут, пока номинальная мощность нарастает от нескольких кВт до нескольких МВт.
- **Резервирование.** В основном используется для переключения от одного силового генератора на другой для обеспечения непрерывности процесса снабжения энергией. В таких случаях обычно скорость разрядки колеблется в пределах минут.
- **Управление энергопотреблением.** Преимущественно используется для баланса энергии (мощности), для накопления энергии во время низкой стоимости или для выравнивания нагрузки. Здесь время разрядки может колебаться в пределах часов и даже дней.

2. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Чтобы обеспечить потребителей энергией, необходимо иметь как минимум один энергоноситель, систему преобразования энергии и систему передачи энергии на расстояние. Данная система должна преобразовывать входную первоначальную энергию с высоким коэффициентом эффективности в энергию, пригодную для использования конечными потребителями. Учитывая тот факт, что ископаемые топливные ресурсы, такие, как уголь, нефть, газ и уран, ограничены, требуется более эффективное их использование. Возрастает потребность в замене классических систем новыми возобновляемыми системами с высокой эффективностью преобразования.

Топливный элемент (ТЭ) является системой эффективного преобразования энергии, при котором химическая энергия энергоносителя, главным образом, водорода, напрямую преобразовывается в электрическую энергию [1, 2, 5, 8, 12–14, 22–32]. Сравнивая единственный этап преобразования в топливном элементе с тремя этапами преобразования на электростанции, становится очевидным, что значительно более эффективное использование химической энергии достигается именно в топливном элементе (93%). В то же самое время эффективность использования химической энергии на электростанции после преобразования ее в тепловую–механическую–электрическую составляет порядка 58%. Каждый этап связан с потерями преобразования и снижением эффективности.

Принцип работы топливного элемента установлен в 1838 г. английским ученым У. Гроувом. Два платиновых провода погружали в серную кислоту, и газообразный водород образовывался вокруг первого провода, а кислород, соответственно, вокруг второго. Была выявлена разница потенциалов между двумя электродами (платиновые провода).

Впервые идея использования топливных элементов в большой энергетике сформулирована немецким ученым В. Освальдом в 1894 г. Изобретение Вернером Сименсом электрогенератора затмило технологию с топливными элементами, и она отошла на задний план.

Только в 60-х годах XX века топливные элементы снова стали привлекать внимание, благодаря развитию аэрокосмической индустрии, в которой в качестве дополни-

тельного блока питания они стали использоваться из-за своего малого веса и высокой эффективности обеспечения энергией. Вследствие нефтяного кризиса 1973 г., наряду с принятием закона об охране окружающей среды, были проведены мероприятия по развитию технологии топливных элементов.

Системы топливных элементов имеют широкий спектр применения: это и мобильные телефоны, и ноутбуки, транспортные средства и т.п. За счет быстрого обеспечения энергией (в пределах нескольких секунд) системы топливных элементов служат и в качестве аварийного снабжения энергией, например, в больницах. Электрическая мощность топливных элементов может колебаться от нескольких милливатт до нескольких сотен киловатт [1, 2, 5, 8, 12–14, 22–32].

Системы топливных элементов до настоящего времени в экономическом плане неконкурентноспособны по сравнению с существующими системами, хотя уже существуют области, где они успешно применяются: например, в домах-фургонах. До настоящего времени срок их службы в стационарном режиме достигает не более 40 тыс. часов. В Гамбурге (Германия) они успешно прошли тест и применяются повседневно в автобусах и других транспортных средствах. Только путем увеличения срока службы и дальнейшего снижения стоимости топливных элементов эта технология начнет пользоваться спросом на рынке. По данным Европейской комиссии, в 2010 г. главными инвесторами в развитие водородной энергетики были: США (\$500 млн.), Япония (\$300 млн.) и страны ЕС (\$230 млн.). К странам-лидерам также относятся Южная Корея (\$100 млн.) и Китай (\$60 млн.). В Китае водородные топливные элементы и использование водорода рассматриваются на правительственном уровне как центральное направление долгосрочного развития науки и технологий. Основные области развития – производство портативной электроники, стационарных и мобильных устройств, получение водорода с использованием солнечной энергии, энергии биомассы, природного газа и угля.

Однако для успешного внедрения топливных элементов, кроме функциональности и доступной цены, необходима развитая водородная инфраструктура. Сырьем для большинства типов топливных элементов является водород, который должен быть доступным. Его можно получать с помощью электролиза воды, но для этого необходима энергия и, если это энергия полезных ископаемых, то преимущество топливных элементов сводится к нулю. Именно потому предпринимаются попытки получения водорода с помощью возобновляемых источников энергии. Получение возобновляемого водорода для производства электрической энергии показано на рис. 2.

Существуют различные типы топливных элементов, но наиболее часто ТЭ классифицируют по диапазону рабочей температуры и типу электролита (рис. 3) [1, 2, 5, 8, 12–14, 22–32]. От природы электролита зависит рабочая температура элемента и, в свою очередь, выбор катализатора и вспомогательных материалов. В настоящее время различают следующие типы ТЭ в зависимости от используемого электролита:

- 1) топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭТПЭ), в которых электролитом служат протонпроводящие полимерные мембраны типа Нафион;
- 2) топливные элементы с щелочным электролитом (ТЭЩЭ) – в качестве электролита используют концентрированный раствор КОН, иммобилизованный в асбестовой матрице;

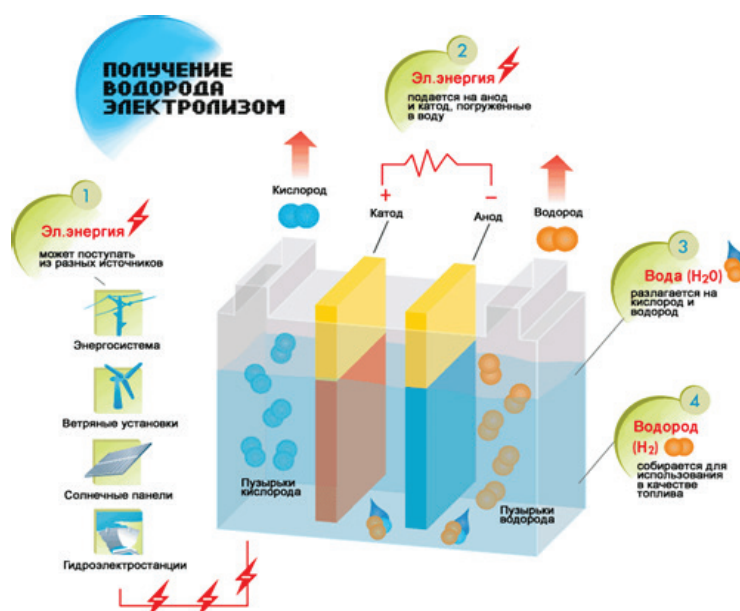


Рис. 2. Получение возобновляемого водорода для производства электрической энергии [19].

3) твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), в которых в качестве электролита выступает керамическая мембрана из ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3 ;

4) топливные элементы с расплавленным карбонатом (ТЭРК), в которых электролит представляет собой расплав смеси карбонатов щелочных металлов в керамической матрице из $LiAlO_2$;

5) фосфорнокислотные топливные элементы (ФКТЭ) – электролитом служит концентрированный раствор фосфорной кислоты (85–100% об.), размещенный в контейнерах из карбида кремния.

В ТЭТЭ электрохимические реакции, например, реакция окисления водорода, реакции окисления спиртов (метанола, этанола), реакция окисления муравьиной кислоты, реакция восстановления кислорода осуществляются при использовании катализаторов на основе платиновых металлов и температурах ниже $200^\circ C$. Низкотемпературные ТЭТЭ являются наиболее перспективными конкурентоспособными источниками тока для автомобильной промышленности и мобильных автономных устройств. Особый интерес исследователей вызывает разработка новых катализаторов для ТЭ с прямым окислением спиртов.

Межсоединение	Графит углеродн. композиты или металлич.	Графит	Металлич.	Сг или Ni сплавы хромиты лантана
Топливо	чистый H_2	H_2, CH_3OH	чистый H_2	H_2, CO, CH_4
Анод	Pt, Ni	Pt	Pt	Ni сплав
Электролит	Щелочной OH^-	Полимерный H^+	Фосфорная кислота H^+	Расплав. карбонат CO_3^{2-}
Катод	Ni	Pt	Pt	Твердый оксид O^{2-}
Температура	$< 70^\circ C$	$< 80^\circ C$	$\sim 200^\circ C$	$\sim 650^\circ C$
				500–1000 $^\circ C$

Рис. 3. Материалы конструкций, типы топлив и рабочие температуры для различных типов топливных элементов.

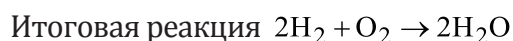
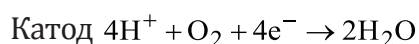
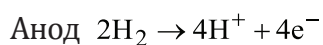
Между топливными элементами, которые функционируют при низкой и высокой температурах, имеются принципиальные различия [26, 27]. Элементы на основе расплавленного карбоната (ТЭРК) работают при средних температурах в диапазоне от 600 до 700°C и имеют жидкий электролит. Так называемый «горячий модуль» компании MTU в университете Магдебурга уже достиг отметки в 30 000 эксплуатационных часов. Твердооксидные элементы (ТОТЭ), функционирующие при высокой температуре (от 800 до 1000°C), характеризуются высоким коэффициентом стойкости к примесям в газах и являются высокоэффективными.

Топливный элемент с твердым полимерным электролитом представляет собой генератор, который непрерывно снабжает анод водородом, а катод – кислородом [12–14, 22–32]. В ходе этого процесса создается разность потенциалов между двумя электродами. Прямое смешение кислорода и водорода приводит к образованию взрывоопасной смеси. Разделение этих двух газов в топливных элементах происходит с помощью электролита, которым служит протонообменная мембрана, отвечающая за контроль над реакцией [22–30].

Для производства электрической энергии необходимо в качестве катализаторов использовать два электрода и газы, чтобы начала протекать реакция. Материал катализатора (преимущественно платина) рассеивается на электродах. На поверхности анода молекулы водорода расщепляются на свои атомные компоненты: четыре положительно заряженных протона водорода и четыре отрицательно заряженных электрона.

К настоящему времени в качестве твердой полимерной мембраны, в основном, используется коммерческая перфторированная мембрана, разработанная фирмой DuPont – Нафион (Nafion®). Ее функциональная сульфогруппа (SO_3H) является полярной (гидрофильной) и может осуществлять перенос протонов. Гидратированные ионы водорода перемещаются к катоду по канальной структуре полимерной мембраны, а электроны движутся через внешний электрический проводник от анода к катоду. Таким образом, осуществляется преобразование химической формы энергии в электрическую работу. Процесс преобразования энергии проиллюстрирован на рис. 4.

Реакции на аноде и катоде описываются следующими уравнениями:



Основными компонентами ячейки батареи топливных элементов на основе ТПЭ являются мембранно-электродный блок (МЭБ) и биполярная пластина [12–14, 22–32], имеющая специальные каналы для обеспечения токосъема и подвода/отвода реагентов к поверхности МЭБ. Мембранно-электродный блок представляет собой сложную многослойную конструкцию, в состав которой входит ТПЭ-мембрана и электродные каталитические композиции, прижатые к ней коллекторами тока с газодиффузионным подслоем. Последнее время все чаще в ТЭ функции биполярной пластины выполняют непосредственно анод и катод [22–31].

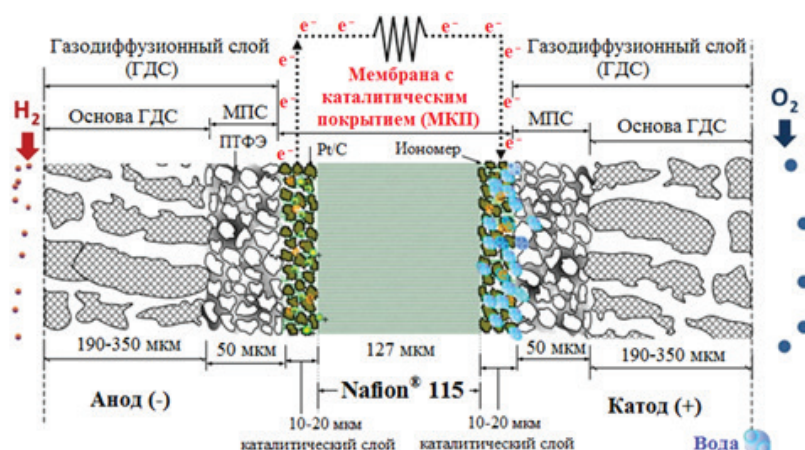


Рис. 4. Схема мембранно-электродного блока.

На рис. 5 изображена общая схема топливного элемента. Помимо анода, катода и электролита, можно увидеть транспортные каналы для газов. Биполярная пластина состоит из графита (стационарные топливные элементы) или металла (динамические топливные элементы) и соединена с электродами [12–14, 22–32]. На обеих сторонах проточных каналов водорода и кислорода имеется рифленая поверхность. С увеличением числа элементов происходит тепловой выброс, поэтому между элементами ставятся охлаждающие пластины. Монополярная взаимосвязь также может использоваться, но ее применяют редко.

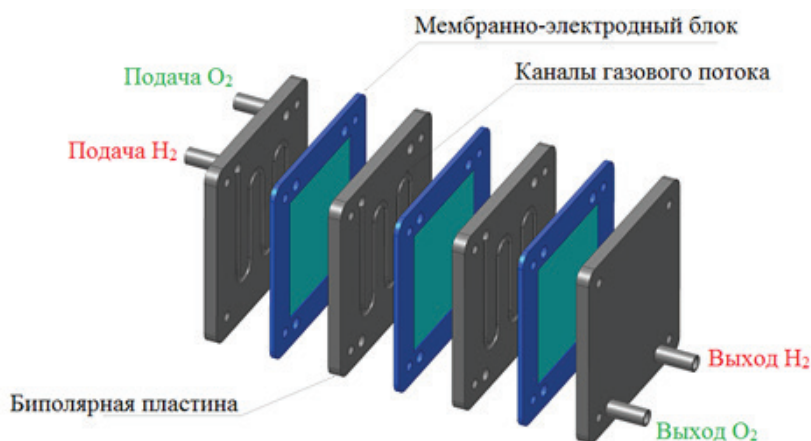


Рис. 5. Схема топливного элемента.

Другие составляющие элементы источника энергии показаны на рис. 6. Мембрана и два электрода в совокупности представляют собой мембранно-электродный блок (МЭБ) [12–14, 22–32]. На обеих поверхностях МЭБ расположен газодиффузионный слой (ГДС). Его функцией является распространение газов по поверхности электрода, особенно среди барьеров газовых каналов биполярных пластин (спектр обтекания), а также обеспечение электрического контакта между электродом и биполярной пластиной. Последняя состоит из газовых каналов. Биполярная пластина производит транспортировку газов к каждому топливному элементу и удаляет образованную воду.

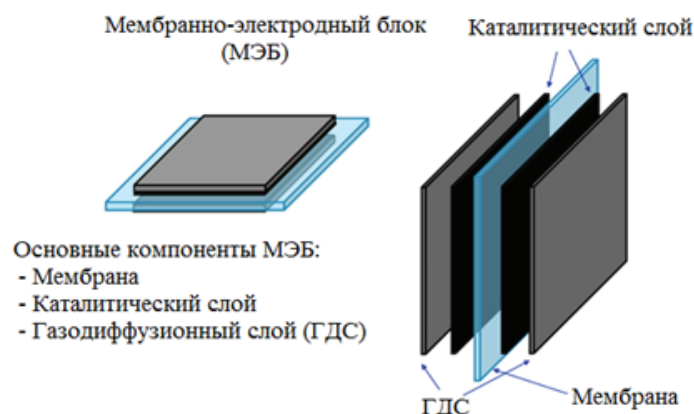


Рис. 6. Конструкция мембранно-электродного блока топливного элемента.

На кафедрах энергетических технологий, систем и установок и физической химии Института тонких химических технологий Московского технологического университета проводятся систематические исследования контролируемого формирования каталитически активных нанокompозитных материалов для мембранно-электродных блоков автономных источников энергии (АИЭ) и выяснения механизмов токообразующих реакций с учетом наноструктурных факторов материалов. Предложена уникальная технология изготовления и стабилизации каталитически активных слоев АИЭ на основе полимерных, пористых и углеродсодержащих мембран (рис. 7).

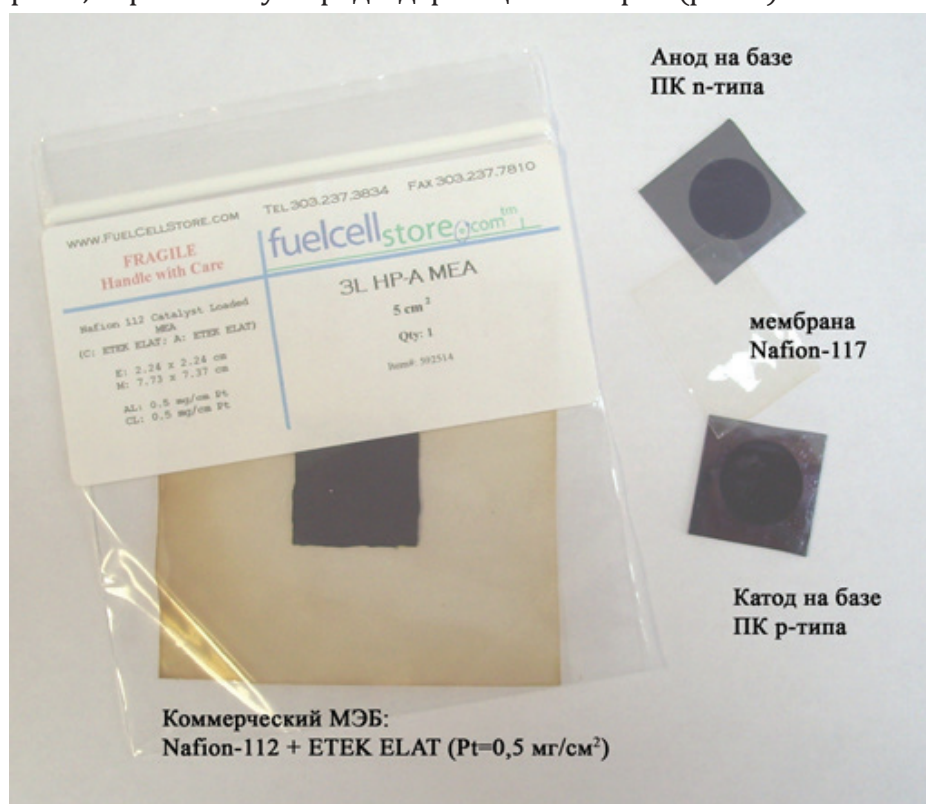


Рис. 7. Функциональные элементы макета водородно-воздушного ТЭ: электроды на основе пористого кремния и мембраны Nafion-117. Для сравнения представлен фрагмент коммерческого МЭБ на базе мембраны Nafion-112 и газодиффузионного слоя на основе сажи ETEK ELAT при загрузке платины 0.5 мг/см².

Формирование наночастиц металлов в порах функциональной матрицы-носителя приводит к дополнительному окислению топлива (водорода, муравьиной кислоты, метанола) и увеличению срока службы мембранно-электродных блоков. Преимущество авторских оригинальных технологий состоит не только в том, что они позволяют быстро осуществлять конверсию различных видов топлива с генерацией электрической энергии, но и в отсутствии токсических выделений. На макете топливного элемента и электрохимического испытательного стенда Fuel Cell Test System 850C (США) (рис. 8) систематически проводятся тестовые ресурсные испытания полученных нанокомпозитных электродов для АИЭ.

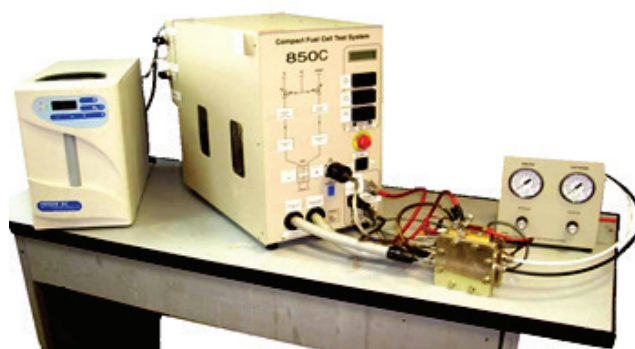


Рис. 8. Система тестирования топливных элементов FCTS 850C (США).

Результаты продолжительных ресурсных испытаний водородно-воздушных источников энергии на основе разрабатываемых нанокомпозитных электродов на пористом кремнии (ПК) показали высокую активность и стабильность композитных катодов и анодов. Получены вольт-амперные и ватт-амперные характеристики водородно-воздушных ТЭ на базе пористого кремния, модифицированного наночастицами платины и палладия (рис. 9).

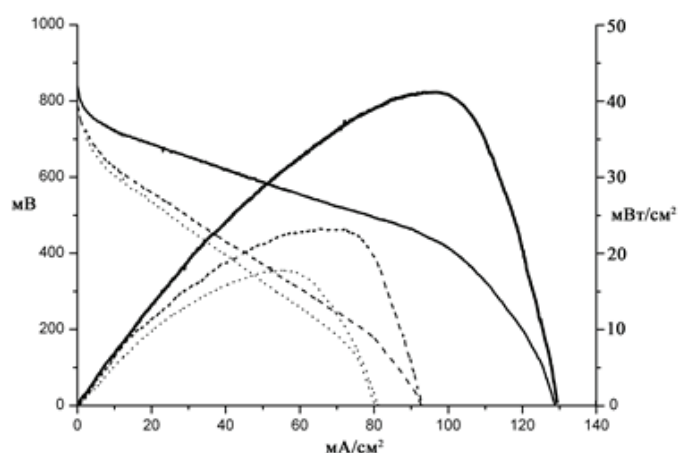


Рис. 9. Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики водородно-воздушных ТЭ: сплошная линия – коммерческий МЭБ на основе ЕТЕК ELAT; пунктирная линия – анод на основе ПК (*n*-тип проводимости, пористость 78%) с наночастицами Pt, катод на основе ПК (*p*-тип проводимости, пористость 76%) с наночастицами Pt; точечная линия – анод на основе ПК (*n*-тип проводимости, пористость 78%) с наночастицами Pd, катод на основе ПК (*p*-тип проводимости, пористость 76%) с наночастицами Pt; условия: температура – 298 К, относительная влажность 50%.

Скорость развертки при съемке вольт-амперных характеристик составляла 5, 10 мВ/с, давление топлива и окислителя 1 бар, температура ячейки 25°C, относительная влажность газов 50%. Наилучшие энергетические характеристики были получены при использовании электродов на базе ПК *n*-типа на аноде с платиной и ПК *p*-типа – на катоде: максимальная мощность была равна (23 ± 3) мВт/см². Испытания макета с ПК *n*-типа с палладием в качестве анода также показали хорошие результаты: (17 ± 3) мВт/см².

Электроды, изготовленные по разработанной методике *in situ* формирования, показали высокую стабильность: при ресурсе работы более 1000 часов снижение плотности тока составило не более 15%. Результаты длительных ресурсных испытаний водородно-воздушных ТЭ подтвердили эффективность разработанного метода формирования нанокompозитных электродов и показали высокую активность и стабильность композитных катодов и анодов.

Имеющийся у коллектива научный задел подтвержден участием в грантах Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), Федеральных целевых программ (ФЦП), Государственных заданий при поддержке Минобрнауки РФ, а также публикациями в ведущих отечественных и зарубежных журналах [9, 15–18].

Заключение

Возобновляемая энергия – это энергия, производимая на основе природных источников, которые могут восполняться: энергия ветра, солнечная энергия, энергия воды, геотермальная энергия, биомасса, отходы производства. Изменение климата, наряду с истощаемостью природных ископаемых, приводит к увеличению использования возобновляемых источников энергии с чистой энергией.

Многие страны по всему миру применяют свои научные знания и опыт для изучения и развития возобновляемых источников энергии. Благодаря Киотскому протоколу, к которому в 2016 г. присоединились США и Китай, и растущему осознанию необходимости поддержания экологии окружающей среды ожидается рост производства возобновляемых источников энергии в ближайшем будущем.

Изготовленная с применением нанотехнологий продукция, например, топливные элементы и аккумуляторы, играет существенную роль в экономике страны. В связи с этим использование передовых методов и подходов при формировании новых материалов для развития водородной энергетики является важной и актуальной задачей современного техногенного общества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания РФ (проект № 13.3140.2017/ПЧ).

Литература:

1. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu. M. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. John Wiley & Sons, 2015. 400 p.
2. Stolten D., Emonts B. Fuel cell science and engineering: materials, processes, systems and technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. 1268 p.
3. Сигов А.С., Матюхин В.Ф., Мельников В.М. Космические солнечные лазерные электростанции для энергоснабжения северных регионов России // Энергетическая политика. 2016. № 4. С. 65–73.

4. Да Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие. Пер. с англ. под редакцией С.П. Малышенко, О.С. Попеля. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект»; М.: Издательский дом МЭИ; 2010. 704 с.
5. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable hydrogen technologies: Production, purification, storage, applications and safety. Elsevier, 2013. 472 p.
6. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М: Энергоиздат, 1981. 360 с.
7. Leung D. Y.C., Xuan J. Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells. CRC Press, 2015. 338 p.
8. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Издательство МЭИ, 2003. 740 с.
9. Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A. Micropower composite nanomaterials based on porous silicon for renewable energy sources // Int. J. Electrical, Computer, Energetic, Electronic and Communication Engineering. 2016. V. 10. № 12. P. 1346–1349.
10. Подгорный Ю.В., Лавров П.П., Воротилов К.А., Сигов А.С. Влияние изменения спонтанной поляризации на вольт-амперные характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 3. С. 465–468.
11. Подгорный Ю.В., Вишневский А.С., Воротилов К.А., Сигов А.С. Моделирование вольт-амперных характеристик тонкопленочных сегнетоэлектрических структур с отрицательной дифференциальной проводимостью // Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы. 2013. № 2 (231). С. 59–69.
12. Stolten D., Emonts B. Fuel cell science and engineering: Materials, processes, systems and technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. V. 1-2. 1268 p.
13. Жемлиханов Т. Аккумуляторные батареи. Российские внешнеторговые потоки // Электротехнический рынок. 2015. № 2 (62). С. 28–30.
14. Каменев Ю.Б., Чезлов И.Г. Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы. М.: С-Пб: СПбГУКиТ, 2009. 90 с.
15. Яштулов Н.А., Патрикеев Л.Н., Зенченко В.О., Лебедева М.В., Зайцев Н.К., Флид В.Р. Нанокатализаторы палладий-платина-пористый кремний для топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 9-10. С. 45–50.
16. Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. Наноконпозиты на основе палладия – высокоэффективные катализаторы для химических источников тока // Известия РАН. Сер. химическая. 2015. Т. 64. № 1. С. 24–28.
17. Яштулов Н.А. Электронодефицитные наночастицы платины и палладия на пористом кремнии // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 87–90.
18. Яштулов Н.А., Патрикеев Л.Н., Зенченко В.О., Смирнов С.Е., Лебедева М.В., Флид В.Р. Формирование и каталитические свойства материалов на основе пористого кремния с наночастицами платины // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11-12. С. 91-96.
19. Tiwari G.N., Mishra R.K. Advanced renewable energy sources. RSC Publishing, Cambridge, 2012. 562 p.
20. Pedraza J.M. Electrical energy generation in Europe: The current situation and perspectives in the use of renewable energy sources and nuclear power for regional electricity generation. Cham; Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer, 2015. 640 p.

21. Misak S., Prokop L. Green energy and technology. Operation characteristics of renewable energy sources (1 ed.). Springer Int. Publ. Switzerland. 2017. 235 p.
22. Cheng X., Shi Z., Glass N., Zhang L., Zhang J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation // J. Power Sources. 2007. V. 165. № 2. P. 739–756.
23. Ghenciu A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems // Current opinion in solid state and materials science. 2002. V. 6. № 5. P. 389–399.
24. Hartnig C., Roth C. Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology. Vol. 2: *In-situ* characterization techniques for low temperature fuel cells. Woodhead Publ. Ltd., 2012. 516 p.
25. Zhang J. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2008. – 1137 p.
26. Vielstich W., Lamm A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications. Wiley, 2003. 3826 p.
27. Basu S. Recent trends in fuel science and technology. New York: Anamaya Publ.; New Delhi, India, 2007. 375 p.
28. Vielstich W., Yokokawa H., Gasteiger H.A. Handbook of fuels: Fundamentals, technology and applications. Vol. 6. John Wiley & Sons: New York, 2009. 728 p.
29. Ghenciu A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems // Current opinion in solid state and materials science. 2002. V. 6. № 5. P. 389–399.
30. Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. Electrocatalysis for polymer electrolyte fuel cells: Recent achievements and future challenges // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 864–890.
31. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells (review) // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553–578.
32. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. Топливные элементы прямого окисления спиртов // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 87. № 7. С. 86–108.