

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

ВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 года подготовки 209 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
(магистерская программа «Материаловедение фармацевтического и
медицинского назначения»)

факультета nano- и биомедицинских технологий

Уразгалиева Амангельды Кинжагалиевича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

Е. Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение. Актуальность темы. В современном мире в настоящее время стоят две большие проблемы, которые тесно связаны друг с другом: использование энергии и рост населения. Потребление энергии на душу населения постоянно растет. В 2004 году общий первичный мировой энергопотребление составил приблизительно 11,7 кВт на душу населения, и эта цифра, по оценкам, растет экспоненциально. Ситуация усложняется тем, что быстро растет количество потребителей энергии. Несмотря на продолжающееся стимулирование возобновляемых источников энергии, ископаемые источники энергии явно доминируют в нынешнем секторе энергетики. Из всех ископаемых видов топлива, потребляемых во всем мире, на долю транспорта приходится большая доля.

Несмотря на то, что альтернативные виды топлива для транспортировки были доступны еще до изобретения нефтяного топлива, ископаемые виды топлива явно преобладают в современном транспортном секторе. Принимая во внимание эти факты, введение постоянного альтернативного топлива для перевозки является необходимостью, а не вариантом. Водород является одним из потенциальных видов топлива будущего. Интерес к водороду растет в последнее время из-за существенных преимуществ, которые он имеет. Водород может использоваться в различных сферах деятельности и может служить основой для экологически чистой энергетической инфраструктуры. Будучи интегрированным с маломасштабными возобновляемыми источниками энергии, водород обеспечивает эффективную независимость от централизованного производства электроэнергии и сжигания ископаемого топлива. Возрастающий интерес к экологическим проблемам и поиск альтернативы для ископаемых видов топлива запустили многочисленные программы водородной энергетики по всему миру. В транспортном секторе почти каждый крупный автопроизводитель представил свое видение водородного транспортного средства будущего [1].

Человек уже создал термоядерную (водородную) бомбу. Но в ней чудовищная по масштабам Земли энергия высвобождается в доли секунды,

принося разрушения и смерть. На Солнце реакция идет миллиарды лет медленно и стабильно, принося жизнь и тепло. Ученые бьются над проблемой обуздания термоядерной реакции, и не за горами то время, когда управляемая термоядерная энергия вкупе с экологически безопасным топливом навсегда избавит нас от опасений о конечности энергетических ресурсов нашей планеты и гибели окружающей среды [2].

Целью работы является сбор и анализ информации о водородных топливных элементах, способах аккумулирования водородной энергии и оценки перспектив развития водородной энергетики.

Личный вклад. Магистрантом был проведен сбор и анализ информации о проблеме. Полученные результаты были интерпретированы совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Магистерская работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 55 страниц, включая 6 рисунков, 5 таблиц, список литературы из 51 наименования.

Основное содержание работы

Во **введении** кратко описана актуальность темы исследования, перечислены использованные программы и методы, а так же определены основные цели и задачи.

В **первой главе** представлен анализ литературы, в котором рассмотрены состояние нынешней топливной системы, проблема высокого энергопотребления, обусловленного быстрым ростом населения. Рассмотрено влияние вредных веществ на окружающую среду, выделяющихся при использовании двигателей на ископаемых видах топлива, а также альтернативные виды топлива.

Из литературных данных следует, что нынешняя ситуация топливной системы далека от этого идеального состояния. Дело в том, что население мира будет продолжать расти в ближайшем будущем. А основные запасы ископаемых топлив в скором будущем будут исчерпаны. Поэтому водород

является наиболее приоритетным альтернативным видом топлива, т.к. не при его использовании не выделяется вредных веществ и он является наиболее распространенным элементом в природе.

Во второй главе приведены основные свойства водорода и методы его получения. Показано, что водород является гибким и довольно прост в хранении, что делает его подходящим для многих применений. Его можно либо сжечь в качестве заменителя газообразных ископаемых видов топлива, либо превратить непосредственно в электричество топливным элементом в электрохимическом процессе, который превышает эффективность обычного производства электроэнергии. Водород имеет самую высокую плотность энергии на единицу веса, чем любое другое химическое топливо. Энергетическое содержание H_2 составляет около 120 МДж / кг (таблица 2), что в три раза выше, чем у бензина (43 МДж / кг). Для сравнения, уголь имеет энергетическое содержание (27,9 МДж / кг), что означает, что водород содержит более чем в четыре раза больше энергии на единицу веса, чем уголь. Результаты моделирования влияния металлических кластеров на проведение реакции конденсации и сшивки молекул ароматических углеводородов [3].

В работе также освещены следующие плюсы водорода, как топлива:

- высокая плотность энергии по массе
- незначительные выбросы, если они получены с использованием источников
- он может быть продан за пределами рынка электроэнергии в качестве промышленного газа
- он имеет энергию зажигания менее 10% относительно углеводородного топлива, что является преимуществом каталитического сжигания, но также требует некоторой безопасности
- его можно смешивать с природным газом до 15 – 20 % смесь без необходимости изменения горелок

Предлагается получать водород, либо электролизом. Процесс, в котором электричество используется для разделения воды на ее составные элементы, водород и кислород. Разделение воды осуществляется путем пропускания

электрического тока через воду. Таким образом, электролиз воды является точной противоположностью водородного топливного элемента. Технология электролиза может быть реализована в любом масштабе всякий раз, когда есть электричество, и ее можно легко использовать.

Прямо или косвенно, большая часть водорода в настоящее время производится промышленно путем конверсии ископаемых видов топлива. Наиболее важным или, по крайней мере, наиболее распространенным способом получения водорода является паровой риформинг природного газа.

Прочие производственные методы включают электролиз и газификацию твердого топлива, такого как уголь, биомасса или мазут. Электролиз считается идеальной технологией производства, но основным недостатком этого метода является его стоимость. В 2003 году стоимость электролиза была в 3-4 раза выше, чем парового риформинга. Согласно данным Министерства энергетики США, ежегодные темпы глобального производства водорода составляют около 500 миллиардов м³ / год, из которых 48 % приходится на природный газ, и только 4% получают путем электролиза [4]. Только в Соединенных Штатах природный газ является источником 95 % произведенного водорода. С 1990-х годов спрос на водород вырос с 10 до 20 % в год, причем самым большим источником роста спроса является нефтеперерабатывающая промышленность.

В **третий главе** рассматриваются методы хранения водорода. Предлагается хранить с использованием различных технологий. Эти технологии включают сжатый газ H₂, криогенные контейнеры, гидриды металлов, химические гидриды, углеродные нанотрубки, стеклянные микросферы, поглощение угля, хранение цеолита и фуллерены. Каждый метод имеет свои преимущества и слабые места, такие как низкая температура, необходимая для хранения жидкости и риски безопасности, возникающие при хранении газа высокого давления. Твердое хранилище водорода, такое как гидриды металлов, хранилище на основе углерода и стеклянные микросферы, являются более безопасными и имеют важный потенциал, учитывая альтернативные варианты хранения на борту.

Проблема хранения H_2 рассматривается как ключ к достижению успеха на энергетическом рынке. Плотность энергии является критическим вопросом, учитывая диапазон движения и другие критерии эффективности транспортного средства H_2 . Плотность энергии современных топливных систем составляет около 6 кВт*ч, что означает, что потребность в улучшенной экономии топлива и удобной системой хранения составит 2,7 кВт*ч/л. Учитывая плотность энергии по весу, это требование должно составлять 3,0 кВт*ч/кг, и это должно быть выполнено с разумной стоимостью. В настоящее время нет технологии хранения водорода, которая соответствует этому требованию. Необходимы новые материалы для хранения, и в настоящее время основное внимание уделяется материалам на основе гидрида и углерода. Наиболее главная проблема состоит в том, что полная система резервуаров должна обладать 6 % гравиметрической плотности водорода, а время перезарядки системы должно быть менее 5 минут. Кроме того, H_2 должен быть доступен при избыточном давлении в несколько баров и без необходимости нагревать контейнер до 50 °C или выше [5].

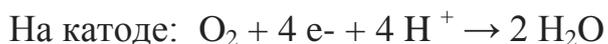
Утверждается, что соединения гидридов металлов считаются перспективными в решении проблемы хранения H_2 на борту. В хранилище гидридов водород химически связан с одним или несколькими металлами и может выделяться посредством нагревания или катализируемой реакции [25]. Для образования гидрида металла водород расщепляется на атомы на поверхности металла и затем поступает в металлическую решетку в атомной форме. После этого атом водорода диффундирует через металл, перемещающийся от промежуточного участка к другому, и, наконец, образует гидридную фазу с более или менее упорядоченной подрешеткой водорода. Гидриды металлов, такие как гидрид никеля лантана ($LaNi_5H_6$), были впервые изучены в 1970-х годах.

Оптимальный материал для хранения водорода должен иметь длинный список благоприятных свойств, которые включают [6]:

- высокую водородную емкость на единицу массы и единицу объема

- низкую температуру диссоциации
- умеренное давление диссоциации
- низкую теплоту образования для минимизации энергии, необходимой для выделения водорода
- низкую теплоотдачу
- обратимость
- ограниченные потери энергии во время заряда и разряда
- быструю кинетику
- высокую стабильность
- цикличность
- низкую стоимость и высокую безопасность.

В **четвертой** главе рассматривается понятие водородных топливных элементов, а также их типы на основе материала мембран. Топливный элемент - это электрохимическое устройство, которое преобразует химическую энергию непосредственно в электричество путем объединения водорода и кислорода в контролируемой системе. Основная структура топливного элемента состоит из слоя электролита, контактирующего с пористым анодом и катодом с обеих сторон. Простая реакция внутри топливного элемента с кислотным электролитом является обратной реакцией на электролиз воды:



В этом случае газообразное топливо, водород, непрерывно подается на анод. Воздух или чистый кислород, который действует как окислитель, непрерывно подается на катод. Электрохимические реакции, протекающие на электродах, приводят к электрическому току. Компоненты и характеристики топливных элементов очень похожи на обычную батарею, но в топливном элементе отсутствует цикл разряда и перезарядки. Батарея перестанет вырабатывать электрическую энергию, когда химические реактивы будут потребляться, и ее необходимо перезарядить внешним источником энергии.

Рассмотрены плюсы и минусы топливных элементов. Топливные элементы обладают многими преимуществами и недостатками по сравнению с другими источниками энергии. Перечисляют четыре причины, которые способствуют глобальным интересам технологии топливных элементов: эффективность, простота, низкие выбросы и молчание. В целом они более эффективны, чем двигатели внутреннего сгорания, а небольшие системы могут быть столь же эффективными, как и большие. Это важный момент в строительстве небольших и транспортных систем топливных элементов.

Простота топливных элементов, тот факт, что в ячейке мало движущихся частей, может привести к длительному сроку службы и надежности. Генерация электричества с низкими выбросами является одним из преимуществ топливных элементов, единственным побочным продуктом низкотемпературного горения является вода. В случае систем топливных элементов нельзя забывать о возможных выбросах от производства топлива. Четвертое преимущество, упомянутое была бесшумная работа. Поскольку электричество производится прямо из топлива без какой-либо механической энергии преобразования, элементы молчат по сравнению с двигателями внутреннего сгорания. Это важный факт в автомобильной и местной энергетике. Даже если бы было упомянуто, что простота они является ключом к долгой жизни, есть и другие мнения о ожиданиях жизни топливных элементов, найденных в литературе. Основными проблемами развития топливных элементов являются их долговечность и стоимость. Имеются многообещающие оценки относительно непрерывного увеличения продолжительности жизни.

Также рассмотрена эффективность топливных элементов. Эффективность системы ТЭ не является простой задачей для определения. Случай проще в определении максимальной эффективности, так ветрогенератор или тепловой двигатель. Максимальная эффективность, получаемая от ветрогенератора, может быть оценена с использованием коэффициента Betz (0.58), а максимальный КПД теплового двигателя может быть рассчитан с

использованием предела Карно. Определение максимально возможной эффективности для ТЭ не так ясно [7].

Предел эффективности уменьшается при повышении температуры. Это может привести к выводу, что более низкие рабочие температуры лучше для топливных элементов, а другие потери, возникающие в операции ТЭ, также должны приниматься во внимание. Например, потери напряжения почти всегда меньше при более высоких температурах. Кроме того, отработанное тепло более полезно, когда ТЭ работает при более высокой температуре. И хотя в предыдущей главе было упомянуто, что ТЭ имеют более высокий предел эффективности, чем тепловые двигатели, это не всегда происходит при более высоких температурах.

Представлена информация о топливных элементах с протонообменной мембраной. В литературе этот тип топливных элементов также называют полимерными электролитными топливными элементами или твердотельными полимерными топливными элементами. Носителем заряда в них является ион H^+ , который проходит через электролит во время электрохимического процесса (рисунок 1). Система с полимерной мембраной работает при умеренно низких температурах (около $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), а обычная мощность системы составляет от 1 Вт до

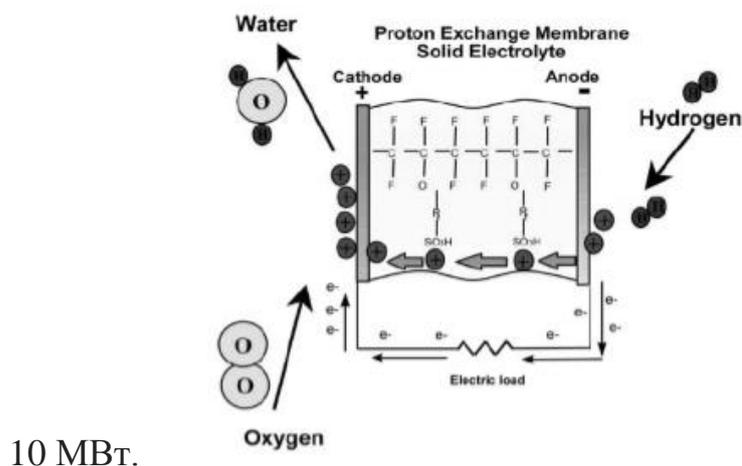


Рисунок 1 – Схематическое изображение топливного элемента с протообменной мембраной

В главе пять рассмотрены полимерные протонпроводящие топливные элементы. Прогресс в создании ионообменных мембранных материалов и их применение в различных областях науки, техники невозможен без разработки новых фундаментальных подходов, основанных на использовании ранее известных и неизвестных материалов в химических процессах. Несмотря на высокую интенсивность исследовательских, опытно-конструкторских работ в области ионообменных мембран их массовое производство и потребление в России по-прежнему сдерживается из-за отсутствия полимерных материалов, удовлетворяющих основным требованиям:

- высокие транспортные свойства;
- достаточная механическая, химическая и электрохимическая стойкость мембраны в сильноокислых и щелочных растворах;
- приемлемая цена.

На сегодняшний день наилучшие транспортные свойства достигнуты у перфторированных сульфокислотных мембран типа «Nafion», исходно разработанных для проведения электрохимических процессов (электролиз растворов NaCl). В настоящее время они и их российский аналог – мембраны МФ-4СК производства ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург), широко используются для конструирования топливных элементов. Однако высокая стоимость данного типа мембран существенно ограничивает их применение в топливных элементах и практически сводит на нет возможность их использования в электромембранных процессах разделения и очистки, где требуются блоки из большого числа мембран [8].

Описывается состав ячейки твёрдополимерного топливного элемента из полимерной мембраны, на одну сторону которой нанесён катодный, а на другую анодный катализаторы. Каждый электрод представляет собой угольную пластину с нанесённым катализатором – платиной или сплавом на его основе. На каждый из электродов отдельно подводятся окислитель (кислород или воздух) и восстановитель (обычно водород). На электродах протекают следующие электрохимические реакции:

на аноде: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;

на катоде: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$;

суммарно: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

В результате протекания этих процессов на аноде генерируется отрицательный, а на катоде –положительный заряд с разностью потенциалов порядка 1 В на единичный мембранно-электродный блок.

В главе шесть рассказывается о топливных элементах с керамической мембраной. Использование керамической мембраны является естественным выбором для пористого субстрата, из-за относительно легкого процесса ее изготовления и легкой управляемости размеров пор, от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон и плотности пор более 10^{11} см^{-2} . Непрерывность пор сохраняется благодаря внутренней природе образования пор. Кроме того, сотовая структура гарантирует высокую механическую устойчивость. Перед этим исследованием реализации микро-ТЭ на пористых материалах в значительной степени не увенчались успехом, особенно с точки зрения низкого накопления, полученные из-за трудности осаждения газопроницаемого электролита над пористых структурах. Происхождение этого низкого накопления было определено образованием порога, вызванное селективным зародышеобразованием и ростом электролитов при импульсном лазерном осаждении; эта проблема была устранена путем блокировки отверстий, используя конформное осаждение тонких пленок с использованием осаждения атомного слоя. В результате высокие показатели осаждения и высокая производительность микро-ТЭ были успешно достигнуты [9,10].

Заключение. Энергетика является одной из основных отраслей народного хозяйства, по уровню ее развития и потенциальным возможностям можно судить об экономической мощи страны.

Нынешнюю энергетическую ситуацию в мире можно назвать относительно благополучной благодаря наличию больших запасов ископаемого топлива, стабильности цен, неуклонному прогрессу в области сохранения и рационального использования энергии, совершенствованию энергетических

технологий, более эффективному использованию рыночных регуляторов. Анализ современного состояния и использования энергетических ресурсов свидетельствует о том, что высокого уровня потребления энергии достигли лишь промышленно развитые страны.

После мирового энергетического кризиса были приняты меры по сохранению и рациональному использованию энергии, что способствовало значительному снижению энергоемкости производства. В результате общая энергоемкость единицы ВВП в промышленно развитых странах с 1973 г до начала 90-х годов снизилась на 22%.

Рост инвестиций не в производство электроэнергии, а в энергосберегающие технологии способствовал сокращению потребления энергии в промышленно развитых странах, что в свою очередь привело к уменьшению негативного воздействия на окружающую среду.

Все эти предпосылки стали фундаментом для развития водородной энергетики. На основе анализа, собранной информации можно сделать следующие выводы:

1. Водородные топливные элементы являются хорошей альтернативой применяемым ныне ископаемым энергоресурсам, т.к. при использовании водорода не выделяется вредных веществ.

2. Водород более распространен в окружающей среде и не требуются колоссальные затраты для его добычи.

3. Водородные топливные элементы обладают более высоким КПД, что является стимулирующим показателем для развития водородной энергетики и замещения устаревших энергоресурсов.

4. Наиболее подходящими следует признать твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые:

- работают при более высокой температуре, что уменьшает необходимость в дорогих драгоценных металлах (таких, как платина)

- могут работать на различных видах углеводородного топлива, в основном на природном газе имеют большее время запуска и потому лучше подходят для длительного действия
- демонстрируют высокую эффективность выработки электроэнергии (до 70%)
- из-за высоких рабочих температур установки могут быть скомбинированы с системами обратной теплоотдачи, доводя общую эффективность системы до 85%
- имеют практически нулевой уровень выбросов, работают бесшумно и предъявляют низкие требования к эксплуатации в сравнении с существующими технологиями выработки электроэнергии

Список использованных источников

1 Agbossou, K. Electrolytic hydrogen based renewable energy system with oxygen recovery and re-utilization/ K. Agbossou, K. Kolhe, M. Hamelin, J. Bernier // *Renewable Energy* 29 (8), 2006. P. 1305-1318.

2 Agbossou, K. Integrated stand-alone renewable energy system based on energy storage in the form of hydrogen / K. Kolhe, M. Hamelin, J. Bernier // *IEEE Canadian Review* (44). 2007. P. 17-20.

3 Agbossou, K. Performance of a stand-alone renewable energy system based on energy storage as hydrogen / K. Agbossou, M. Kolhe, J. Hamelin // T. K. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 19 (3), Retrieved November 17, 2006. P. 633-640.

4 Anttila, T. Metallihydridien käyttö ilmahydridiakustossa. Teknillinen korkeakoulu. Energiatekniikan laitos. Lämpötekniikan erikoistyö/ T. Anttila, & H. Levonen . Helsinki: Otava. 1993. P. 269-293.

5 Barbir, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources/ F. Barbir // *Solar Energy* 78 (5), Retrieved February 26, 2007. P. 661-669.

6 Bekkeheien, M. Energy demand patterns towards 2050. In OECD. Energy: the next fifty years / M. Bekkeheien // Origins, evolution and the hydrogen biosphere. Florence, KY: Routledge. 2007. P. 234-258.

7 Cammack, R. Producing hydrogen as a fuel / R. Cammack. Florence, KY: Routledge. Retrieved February 28, 2007.P. 123-134.

8 Miller, J.F. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems/ J.F Miller. Camb. (Mass.), 2004. P. 5-28.

9 Christodoulou, C. Hydrogen storage technologies / C. Christodoulou// An introduction to fuel cells and hydrogen technology. Vancouver: Heliocentris. Retrieved November 2. 2006. P. 269-293.

10 Cleveland. C. J. Chronology of energy-related developments/ C.J.Cleveland. Amsterdam: Elsevier. 2004 P. 641-707.