

Лекция 8

3. Материалы, используемые в нетрадиционной и возобновляемой энергетике

Материалы водородной энергетики

Водородная энергетика как одно из направлений использования альтернативных источников энергии сформировалась в середине 70-х годов 20-го века. По мере того, как расширялась область исследований, связанных с получением, хранением, транспортом и использованием водорода, становились все более очевидными экологические преимущества водородных технологий в различных областях экономики.

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.

Успехи в развитии ряда водородных технологий (таких как топливные элементы, транспортные системы на водороде и многие другие) продемонстрировали, что использование водорода приводит к качественно новым показателям в работе энергетических систем и агрегатов. Несмотря на то, что водород является вторичным энергоносителем (и стоит дороже, чем природные виды топлив), его применение в ряде случаев может стать экономически целесообразным. Это обусловлено возможностью прямого преобразования химической энергии в электрическую на основе электрохимических способов, например, с помощью топливных элементов (ТЭ). Высокотемпературные ТЭ имеют ряд решающих преимуществ перед традиционными методами переработки природных топливных ресурсов, используемыми в обычной тепловой энергетике. Современные ТЭ имеют широкий спектр мощностей (от сотен ватт до десятков мегаватт), что позволяет оптимально удовлетворить требования самых разных потребителей энергии. Этот вид устройств обладает высокой надежностью и полностью соответствует возможностям автономного и мобильного энергопотребления.

Использование ТЭ на водороде имеет ряд преимуществ. Во-первых, запасы водорода на Земле практически неисчерпаемы. К примеру, суммарная масса водорода (только в

Мировом океане она порядка $1,2 \cdot 10^{13}$ тонн) составляет около 1 % от общей массы Земли. Во-вторых, водород - это самое экологически чистое энергетическое топливо, поскольку при работе ТЭ он превращается в воду без образования каких-либо вредных химических соединений. Это не создает экологических проблем и полностью возвращает водород в круговорот природы. При использовании водорода как топлива исключается также возможность усиления парникового эффекта. В-третьих, водород как энергоноситель обладает высокой весовой теплотворной способностью (~ 120246 кДж/кг), что в 2,8 раза выше, чем у бензина. При этом энергия воспламенения водорода в 15 раз меньше, а максимальная скорость распространения фронта пламени в 8 раз выше по сравнению с углеводородными топливами.

Важным преимуществом водорода является также то, что его использование в качестве энергоносителя приемлемо практически для всех видов тепловых двигателей (поршневых с воспламенением от искры и сжатия, во всех типах турбоустановок, двигателях Стирлинга, двигателях прямой реакции) без существенного изменения их конструкции.

Транспортировка, накопление и хранение водорода достаточно хорошо освоены, что позволяет создавать при необходимости энергетические резервы для их использования в нужное время. Кроме того, существует возможность долговременного хранения водорода, а также его транспортировки по существующей транспортной сети (трубопроводы).

К отрицательным качествам следует отнести низкие значения плотности и объемной теплотворной способности водорода, более широкие пределы взрывоопасности (вследствие наличия кислорода в атмосфере) и более высокая температура воспламенения по сравнению с углеводородами.

Что касается топливных элементов, то основным препятствием на пути их широкомасштабного использования является высокая стоимость по сравнению с другими устройствами, вырабатывающими электричество или приводящими в движение транспортные средства. В последнем случае это связано, в первую очередь, со сложностями аккумуляирования большого количества водорода в транспортном средстве. В настоящее время интенсивно ведутся работы по разработке веществ, способных к аккумуляированию (накоплению) водорода, на основе которых могут быть созданы накопители низкого давления.

Материалы для хранения водорода

Проблема хранения водорода состоит в его взрывоопасности (при соединении с кислородом, вследствие формирования гремучего газа) и проницаемости практически через любые материалы (из-за малого размера атомов). Тем не менее, самыми простыми способами хранения водорода являются его хранение в жидком виде (в Дьюаровских сосудах) либо закачка в стальные баллоны достаточно большой толщины и прочности. Однако безопасность и эффективность этих способов хранения не слишком высоки. К примеру, если баллон выдерживает давление в 300 атм, то в нем можно хранить не более 13 % водорода от массы баллона. Соответственно, при увеличении давления и, как следствие, веса баллона массовое содержание хранимого водорода быстро снижается: при 5 кПа она составляет лишь 11 %, а при 7 кПа – 9 %. Для хранения газообразного водорода при давлении до 10 кПа используют сварные сосуды с многослойными стенками. Внутренняя стенка в таких сосудах обычно делается из аустенитной нержавеющей стали с низкой проницаемостью водорода в условиях высокого давления. Внешние слои обычно состоят из других типов высокопрочных сталей. Для целей хранения водорода часто применяют бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей, которые выдерживают давления до (4 – 7) кПа.

Кроме хранения водорода в баллонах либо сосудах Дьюара в жидком виде, существуют накопители низкого давления на основе водород-аккумулирующих веществ.

Рассмотрим основные виды материалов, которые можно использовать в накопителях водорода. В Табл. 8.1 приведены основные характеристики ряда материалов, которые могут быть использованы для хранения водорода.

Металлогидриды. В конце 19 века был обнаружен эффект поглощения значительного количества водорода палладием с образованием химического соединения типа $PdH_{0,6}$ (см. Табл. 8.1). Поэтому возникла идея использования металлогидридов в качестве аккумуляторов водорода: под давлением захватывается водород, а при нагреве он отдается в водородный двигатель. Однако, в силу высокой стоимости палладия, $PdH_{0,6}$ не может рассматриваться в качестве среды для хранения водорода. Кроме того, он охрупчивается (из-за проблемы, так называемого, водородного охрупчивания), превращаясь в порошок уже через 20-30 циклов использования. Тем не менее, палладий и его соединения представляют интерес в других областях водородной энергетики. К примеру, они могут использоваться в качестве катализаторов многих химических реакций, для изготовления мембран для очистки водорода, которая обеспечивает содержание примесей, позволяющее устойчивую работу топливных

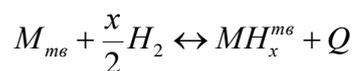
элементов.

В настоящее время описано огромное число материалов (в том числе, 48 металлов), поглощающих водород. Однако многие из них аккумулируют (сорбируют) водород лишь в высокодисперсном (порошкообразном) состоянии. Среди металлов наибольшей гравиметрической емкостью (до 2200 мА·ч/г) обладает магний, в котором массовая плотность водорода достигает 7,6 масс.%. Однако высокая температура десорбции водорода не всегда позволяют его использование в устройствах.

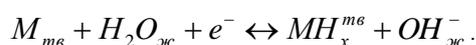
Таблица 8.1. Результаты измерения сорбционных способностей различных материалов

Образец	Масса, г	Количество поглощенного (десорбированного) H ₂ , л г ⁻¹	Количество поглощенного (десорбированного) H ₂ , мас. %
Pd	0,223	0,24 (0,15)	2,07 (0,66)
LaNi ₅	1,058	0,05 (0,03)	0,44 (0,13)
MnNi _{4,5} Al _{0,5}	0,742	0,38 (0,28)	3,33 (1,27)
Активированный уголь	0,898	0,18	1,63
Графит	0,243	0,53	4,52
Нановолокна трубчатой структуры	0,121	1,42	11,3
Нановолокна структуры "рыбная кость"	0,319	13,4	62± 4,2
Нановолокна пластинчатой структуры	0,103	12,98	53,7±4

Обратимая реакция образования металлгидрида может быть осуществлена либо прямым взаимодействием гидридообразующего металла (или интерметаллида) с газообразным водородом



либо с помощью электрохимического процесса



В большинстве приложений металлгидридов, включая хранение и транспортировку

водорода, реализуется газофазный (первый) процесс. Второй процесс используется в электрохимических источниках тока с металлгидридными электродами. Этот процесс включает несколько стадий: доставка молекул водорода к поверхности металла, физическую адсорбцию, диссоциацию (атомизация) адсорбированных молекул H_2 и переход атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α -фаза), а затем гидрида металла (β -фаза). Концентрация атомов водорода в α -фазе невелика, они статистически распределены по порам кристаллической решетки металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с 5 %-ным увеличением объема. Напротив, гидрид металла характеризуется существенно более высоким содержанием атомов водорода и их упорядоченным расположением в кристаллической решетке.

Нашедшие практическое применение материалы являются многокомпонентными многофазными и (или) композиционными системами. Рекордным по числу компонентов является сплав, содержащий девять элементов (V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sn).

Аккумулирующие свойства металлов в значительной степени определяются методом получения гидридов. Одним из определяющих факторов являются дисперсность и состояние поверхности металлов. Обнаружено также, что началу гидрирования металла предшествует индукционный период, обусловленный необходимостью разрушения оксидной пленки (путем реакции восстановления) на поверхности металла, и период диссоциативной хемосорбции молекулярного водорода. Далее, собственно процесс гидрирования заключается в формировании на поверхности металла зародышей гидридной фазы, их росте и образовании сплошного поверхностного слоя. Скорость реакции гидрирования на этой стадии резко снижается, так как плотный слой гидрида на поверхности металлических частиц характеризуется низкой проницаемостью водорода. В результате крупнозернистые порошки металла с размером частиц более сотни микрон не могут быть полностью прогидрированы. Это означает, что для достижения высокой аккумулирующей способности (емкости по водороду) необходимо формирование развитой поверхности металла путем его диспергирования.

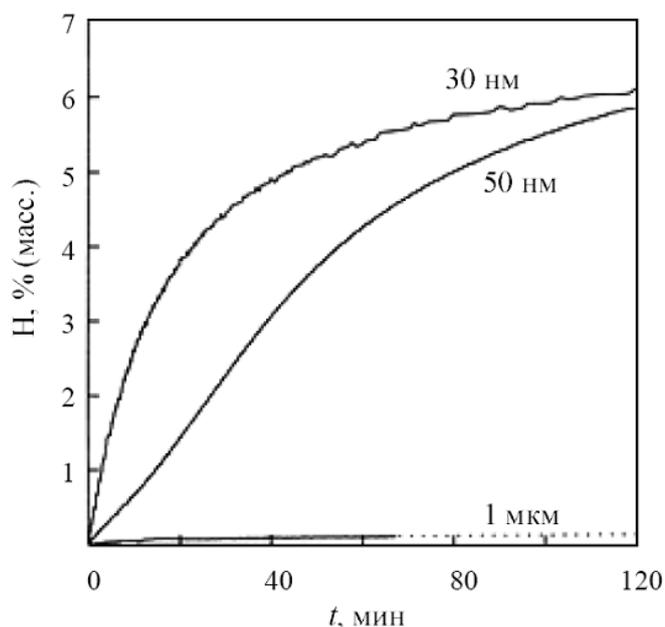


Рис. 8.1. Зависимость накопления водорода гидридом магния MgH_2 от размера поглощающих частиц

Например, для гидрида магния MgH_2 было показано, что даже небольших (порядка 15 мин.) времен помола в атмосфере водорода, когда происходит лишь частичное разрушение поверхностной оксидной пленки магния, достаточно, чтобы сократить индукционный период при последующем гидрировании. Увеличение длительности механообработки до нескольких часов снижает размер зерен (в диапазоне от 1 мкм до 30-50 нм), что приводит к многократному росту скорости гидрирования.

Полученные методами порошковой металлургии композиты Mg-Li, Mg-Al, Mg-Ni, Mg-Ti с содержанием магния 13 - 75 вес.% поглощают водород при температуре ниже 600 К и атмосферном давлении вплоть до образования стехиометрических гидридов MgH_2 и TiH_2 .

Металлогидридный способ хранения водорода обеспечивает максимальную компактность и превосходит по этому показателю криогенные емкости (металлические сосуды Дьюара). Однако по массе системы на основе низкотемпературных металлогидридов существенно больше традиционных, что делает проблематичным использование их на автотранспорте, потенциально являющемся основным потребителем систем хранения водорода.

Второе важное преимущество металлогидридного метода хранения водорода – высокая безопасность. Действительно, при комнатной температуре давление газообразного водорода над большинством металлогидридов редко превышает

несколько атмосфер.

При хранении водорода в виде гидридов объём аккумулирующей системы уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с объёмом хранения в баллонах, что упрощает транспортировку водорода. Кроме того, исчезают расходы на конверсию и сжижение водорода. Использование гидридов имеет значительные преимущества и в отношении техники безопасности.

Таблица 8.2. Свойства наиболее эффективных металлгидридов

Металлгидриды	Температура (°C) при $P_{H_2} = 1$ атм	Доля хранимого водорода,
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 аккумулировать относительно большое количество водорода (см. табл. 8.2), однако его извлечение часто затруднено за счет малой скорости дегидрирования. Кроме того, для достижения максимального выхода водорода часто требуются высокие температуры. Заметим, что из гидридов металлов обычно выделяется в среднем около 0,05 % вес. водорода относительно массы всего гидрида.

Эксперименты обнаружили достаточно большое количество металлгидридных систем с разнообразными свойствами. Например, гидрид ванадия хорошо диссоциирует при температуре порядка 270 К. Гидрид магния относительно недорог, но имеет высокую теплоту образования и сравнительно высокую температуру диссоциации (до 560 – 570 К). Железо-титановый сплав также сравнительно недорог и его гидрид диссоциирует при температурах 320 – 370 К с низкой теплотой образования. Распространен такой материал для хранения водорода в топливных элементах как аланат натрия NaAlH₄, легированный титаном. Использование титана позволяет контролировать извлечение и переабсорбирование водорода: титан вступает в реакцию с NaAlH₄, образуя алюминат титана, что позволяет реакции идти более быстро.

Однако известные в настоящий момент гидриды весьма тяжелы и позволяют

создавать накопители лишь с относительно низкой емкостью хранения по сравнению с баллонами высокого давления.

Материалы для топливных элементов

Как отмечено во введении к данному разделу, одним из наиболее перспективных устройств для получения электроэнергии с использованием водорода в качестве топлива является электрохимический генератор, состоящий из одного или нескольких ТЭ, поскольку в них осуществляется прямое преобразование потенциальной химической энергии топлива в электрическую.

ТЭ имеют ряд следующих преимуществ. КПД современных двигателей внутреннего сгорания не превышает 15 %, тогда как у ТЭ этот коэффициент в 1,5-2 раза выше. КПД ТЭ может оставаться на довольно высоком уровне, даже когда они используются не на полную номинальную мощность, что является серьезным преимуществом по сравнению с двигателями на бензине.

Модульный принцип построения батарей ТЭ означает, что мощность электростанции можно повышать, увеличивая число батарей. Поскольку КПД блока ТЭ определяется производительностью отдельных элементов, небольшие электростанции такого типа работают столь же эффективно, как и большие. Кроме того, сбросовое тепло от стационарных систем на ТЭ может быть использовано на обогрев воды и помещений, еще более увеличивая эффективность работы станции.

ТЭ обладают повышенной надежностью, они долговечны (поскольку у них нет подвижных частей), обладают бесшумностью, экологической чистотой, широким диапазоном мощностей и используемого топлива, а также возможностью когенерации тепла. Основным недостатком, который тормозит их более широкое применение, является более высокая (в 2-3 раза) стоимость по сравнению с традиционными энергетическими установками.

Прежде чем описать те материалы, на основе которых создаются современные ТЭ, изложим кратко принципы их работы и конструктивные особенности.

Принцип действия водородного ТЭ. Любой ТЭ состоит из ионного проводника (электролита) и двух электродов (электронных проводников), находящихся в контакте с электролитом. К электродам (аноду и катоду) непрерывно подводятся топливо и окислитель, а также непрерывно отводятся от них образующие продукты (инертные компоненты и остатки окислителя, а также продукты окисления).

Электролит в ТЭ выполняет три главные функции: проводит ионы, действует как электрический изолятор и физически разделяет реагенты анода и катода. Ионы должны проходить через мембрану, чтобы поддерживать зарядовое равновесие между анодом и катодом. Заряженные частицы и направление их движения меняется в зависимости от типа ТЭ. Поскольку основная концепция топливного элемента заключается в разделении реагентов, то электрохимические реакции на катоде и аноде происходят независимо одна от другой. Любой ток электронов или реагентов через электролит будет снижать эффективность элемента, поэтому эти параметры оказывают очень большое влияние на работу топливного элемента.

Электроды предназначены для того, чтобы на их поверхности происходили электрохимические реакции. При этом, топливо окисляется на аноде, а кислород восстанавливается на катоде. Для низкотемпературных топливных элементов (см. ниже) требуется увеличение скорости реакций. Для этого наиболее широко используют катализаторы из благородных металлов - чистой платины, а иногда платины в комбинации с другими металлами. При высоких температурах нет необходимости в ускорении реакций, и поэтому могут быть использованы более дешевые материалы.

Простейший ТЭ использует газообразный водород и кислород высокой чистоты. В этом случае в него входят анод, где происходит разложение водорода и его ионизация, и катод, куда идет поток протонов в электролите. Как видно из рис. 4.4.8, носителями электрического заряда в таком ТЭ являются ионы водорода H^+ и электроны: на катоде из каждой молекулы водорода образуются два протона и два электрона, которые затем двигаются к катоду и аноду, соответственно. На катоде происходит реакция соединения водорода с кислородом с образованием воды



что и создает экологическое преимущество таких ТЭ.

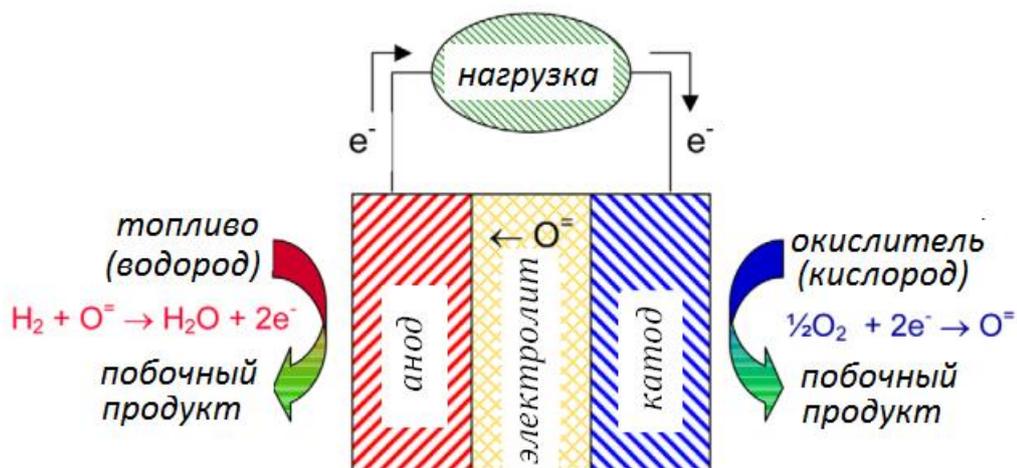


Рис 8.2. Схема водородного топливного элемента, состоящего из электролита, анода и катода.

В зависимости от рабочей температуры ТЭ принято делить на низко-, средне- и высокотемпературные. В зависимости от вида используемого электролита ТЭ подразделяются на щелочные (ЩТЭ), фосфорнокислотные (ФКТЭ), расплав-карбонатные (РКТЭ), твердо-полимерные (ТПТЭ) и твердо-оксидные (ТОТЭ). Поэтому каждый тип ТЭ требует вполне определенных материалов (конструкционных, электродных и др.).

Сказанное выше указывает на то, что тип материалов, используемых в ТЭ определяется, в первую очередь, типом катода и анода, характером первичного топлива (водород, метан, синтез-газ, пары метанола, керосина и т.д.), видом электролита и, соответственно, протекающих химических реакций. Кроме того, поскольку ТЭ является лишь составной частью электрохимического генератора, выбор материалов зависит также от инфраструктуры, обеспечивающей его работу (типа систем кондиционирования, подготовки топлива, утилизации отходов и др. элементов генератора)

В водородных ТЭ используются электроды из палладия и металлов платиновой группы, которые повышают удельные характеристики и увеличивают ресурс работы топливных элементов. Поверхность анода обычно покрывают платиной – высокоэффективным катализатором, но в некоторых типах элементов используется никель.

Водородная хрупкость

Одной из проблем, которые нужно учитывать при работе ТЭ, является наличие в них

большого количества ионов водорода (протонов H^+), который насыщает конструкционные и электродные материалы в процессе их функционирования. Накопление водорода приводит к особой разновидности коррозионного растрескивания материалов, получившее название *водородной хрупкости*. Сказанное означает, что при производстве материалов содержание водорода необходимо строго контролировать.

Дополнительное растрескивание металлов и сплавов могут вызывать и другие типы ионов, присутствующие в материалах ТЭ (в первую очередь, в электролитах).

Насыщение металлов и сплавов водородом происходит за счет высокой диффузионной подвижности протонов, находящихся в парах воды, кислотах и других водородосодержащих соединениях, которые либо входят в состав электролитов, либо используются на стадии изготовления ТЭ. Образование протонов может происходить в результате химических реакций (например, при травлении материала в кислотах), вследствие катодной поляризации на контакте алюминий-сталь и т.п. Выделяемый водород может накапливаться не только в точечных дефектах (вакансиях и междоузлиях), но и в областях растяжения кристалла в окрестности крупномасштабных дефектов структуры (дислокаций, границ зерен, межфазные границ), а также в нано- и микро-трещинах.

Присутствие в кислотах соединений серы и мышьяка облегчает формирование протонов H^+ , и тем самым, стимулирует наводораживание кристаллической решетки, дополнительно усиливая процесс растрескивания металлов и сплавов. Например, высокопрочные и коррозионностойкие углеродистые или мартенситные стали в разбавленной серной кислоте могут растрескаться за несколько минут. Этот процесс дополнительно ускоряется при наличии катодной поляризации.

Сказанное выше означает, что увеличенное содержание водорода в материале одновременно является индикатором повышенной концентрации дефектов кристаллической решетки в нем.

Механизм возникновения водородной хрупкости до сих пор не нашел достаточно убедительного объяснения. В кристаллических металлах, обладающих большим сродством к водороду (титан, ниобий, кремний), водородную хрупкость можно приписать формированию хрупких гидридов, выделяемых по границам зерен и фаз. В результате присутствие водорода в кристаллической решетке ведет к потере пластичности (переходу в хрупкое состояние) за счет торможения движения дислокаций на гидридах, что изменяет механические свойства конструкционных материалов. Однако реально, во многих случаях лишь приложение достаточно больших внешних или внутренних растягивающих напряжений может привести к их растрескиванию.

Водородную хрупкость некоторых металлов и сплавов можно также объяснить внутренним давлением молекул водорода скопившегося в местах с сильно дефектной кристаллической структурой и, как следствие, к формированию в этих металах нано- и микропор при приложении внешних нагрузок.

Заметим, что в насыщенном водородом металлическом поликристаллическом материале формирование и развитие трещин обычно протекает как межкристаллитный процесс (см. рис. 8.3).

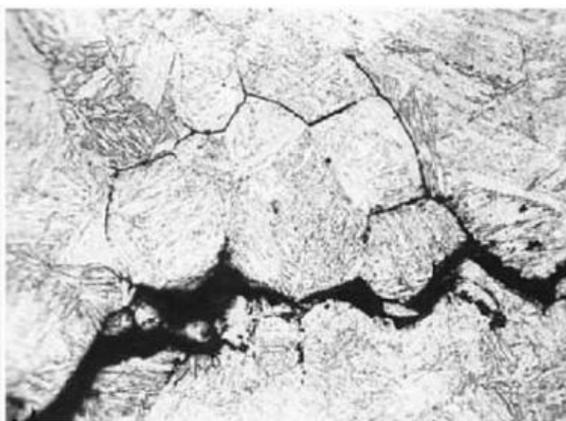


Рис. 8.3. Межкристаллитное растрескивание насыщенной водородом стали

Наиболее склонны к водородной хрупкости термообработанные углеродистые либо хромистые (с содержанием хрома до 12-13 вес.%) стали, в которых происходит формирование мартенситной структуры. Аустенитные стали, в которых диффузия водорода затруднена (вследствие более плотноупакованной ГЦК структуры), лучше сопротивляются водородной коррозии в большинстве сред.

На практике встречается много примеров разрушения конструкций или их элементов, вызванного водородной хрупкостью. К примеру, высокопрочные углеродистые стали при контакте с содержащим сероводород природным газом могут разрушиться в течение нескольких недель. Использование крепежных деталей (винты, гайки, шурупы) из хромистой мартенситной стали (с содержанием до 12 вес.% Cr) при креплении частей ТЭ, содержащих алюминий или алюминиевые сплавы, приводит к их растрескиванию уже через несколько часов пребывания во влажном воздухе. Стальные пружины иногда растрескиваются после нанесения гальванических покрытий или травления серной кислотой в процессе очистки и снятия окалины.

Заметим, что насыщение водородом ряда сплавов (например, титановых), может, наоборот, вызывать увеличение их пластичности, хотя предел прочности при этом обычно снижается.

Существует ряд технологических приемов, с помощью которых уменьшается внедрение водорода в металл. Например, при травлении металлов в кислотах их водородная хрупкость может быть снижена за счет использования специальных ингибиторов. Применяют также удаление водорода из кристаллической решетки металлических материалов (особенно сталей) после травления или электрохимического процесса путем отжига при относительно невысоких температурах (100-150 °С). Накопление водорода при проведении газовой сварки (например, ацетиленовой) может быть снижено путем ее проведения при пониженной влажности воздуха. При гальваническом осаждении металлов также необходимо точно соблюдать технологические параметры электрохимического процесса, чтобы избежать накопления водорода. В ряде случаев технология предусматривает использование более дорогостоящих металлических материалов, которые менее склонны к водородному охрупчиванию.