

Залей метанол в телефон

Доктор технических наук
А.М. Крайцберг

«Это не было обычным явлением свечения моря. Чудовище, всплыв в поверхностные водные слои, отдыхало в нескольких туазах под уровнем океана, и от него исходил этот яркий, необъяснимой силы свет, о котором упоминали в своих донесениях многие капитаны...»

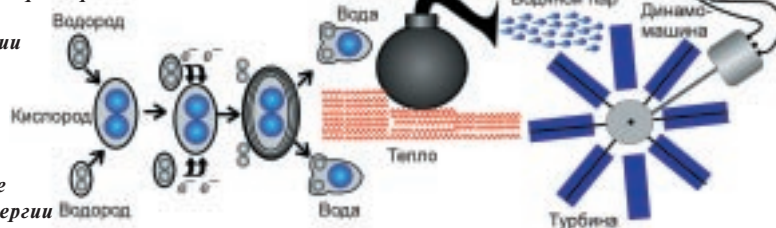
— Да это просто скопление фосфоресцирующих организмов! — воскликнул один из офицеров.

— Вы ошибаетесь, сударь, — возразил я решительно. — Никогда фоллады или салпы не выделяют столь светящееся вещество. Это свет электрического происхождения...»

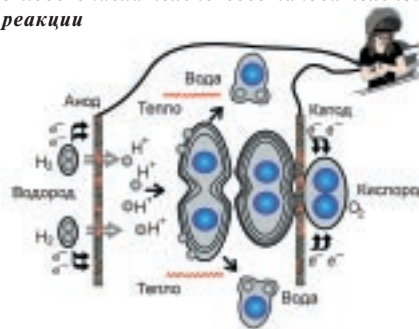
Кто из читателей в детстве не погружался в глубины океана на «Наутилусе»? Электричество для своего корабля капитан Немо получал путем прямого преобразования химической энергии в электричество в натрий-амальгамной батарее. Сейчас большую часть электричества вырабатывают, преобразуя химическую энергию с помощью окислительно-восстановительных реакций. Окислителем служит кислород воздуха, а восстановителем (топливом) — уголь, природный газ, нефть и т. д. Разница энергий исходных веществ и продуктов переходит в тепло, затем в механическое движение, а оно — в электричество. Для осуществления этой цепи превращений необходимы сложные, громоздкие и дорогие механизмы — котлы, турбины, генераторы, и в ходе этих превращений больше половины высвобождаемой энергии теряется.

Рассмотрение окислительно-восстановительной реакции (первого звена в цепи превращений) наводит на мысль: нельзя ли соблазнить электрон перейти с молекулы окислителя на молекулу топлива по проводу и так непосредственно превратить энергию реакции в электричество? Впервые это пришло в голову английскому судье и ученому-любителю сэру Уильяму Грове 165 лет назад. Его аппарат представлял собой электрохимическую ячейку, на аноде которой окислялся водород, на катоде восстанавливался кислород, и по проводу, соединявшему анод с катодом, шел ток.

1
Получение электроэнергии на тепловой электростанции



2
Прямое преобразование химической энергии в энергию электрического поля в ходе окислительно-восстановительной реакции



Сэр Грове назвал свой аппарат «газовой батареей», а имя «топливный элемент» этот аппарат получил пятьдесят лет спустя, с легкой руки Людвига Монда (тоже химика-любителя, по основной же профессии — бизнесмена, одного из основателей огромной «Imperial Chemical Industries»).

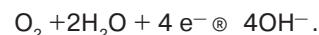
При работе топливный элемент почти не нагревается — высвобождаемая в ходе реакции энергия переходит непосредственно в электричество. Поскольку в топливном элементе нет промежуточного преобразования химической энергии в тепло, его КПД не ограничен правилом Карно и, в зависимости от конкретной реакции, может быть и 100%, и даже больше! Разумеется, «производства энергии из ничего» не происходит, но в некоторых случаях за счет изменения в ходе реакции не только энергетических, но и энтропийных параметров реагентов в энергию электрического поля переходит и часть тепловой энергии окружающей среды. Сегодня аппарат Грове — это тонкая (1–3 мм) прямоугольная коробочка, которая содержит два электрода и концентрированную щелочь — электролит.

Анод и катод — это боковые стенки, и к ним подаются соответственно

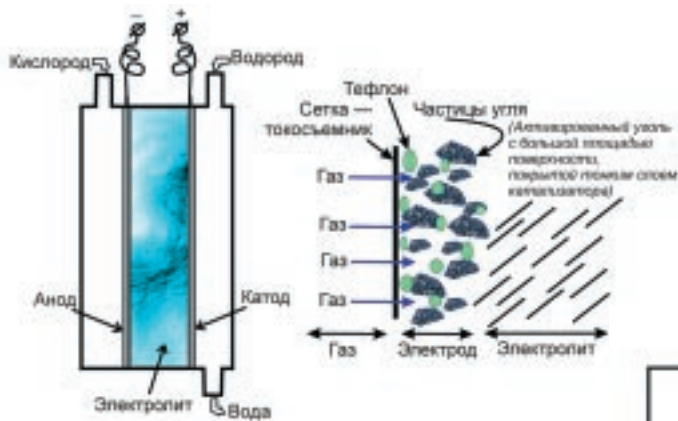
кислород и водород. Электроды обеспечивают контакт газа и электролита, их устройство показано справа. Перенос заряда происходит на границе трех фаз — электрода, газа и электролита: электрон переходит с водорода на частицу угля, а молекула водорода распадается на протоны, реагирующие с молекулами гидроксила:



Далее электроны движутся с одной частицы угля на другую, на токосборник, с него — во внешнюю цепь и дальше — на катод и молекулу кислорода, превращая ее в ион, который отбирает у двух молекул воды по протону, образуя радикалы гидроксила:



Преимущества: отсутствие движущихся частей, высокий КПД (термодинамический — 83%, реального элемента — около 70%), отсутствие ограничения на размеры (в подводной лодке и в телефоне можно применять одинаковые по эффективности топливные элементы). Тем не менее пока мы еще ездим на машинах с двигателями внутреннего сгорания, электричество получаем на обычных электростанциях, а для переносных компьютеров и мобильных телефонов пользуемся аккумуляторами, энергии в которых хватает на несколько часов или суток. Почему же после более чем полутора столетий работы ученых и технологов топливные элементы еще не покорили мир?



Вот основная проблема: реакции окисления (сгорания) топлива идут при комнатной температуре очень медленно — чтобы прореагировала заметная часть молекул смеси, нужны сотни лет. Для топливного элемента это оборачивается очень низкой удельной мощностью, и он должен иметь гигантские размеры.

Необходимо ускорить катодную и анодную реакции, для чего можно либо использовать катализатор, либо поднять температуру ячейки. В случае кислород-водородного элемента со щелочным электролитом подбор хорошего катализатора оказался возможен; лучший катализатор для обоих электродов — платина, тонким слоем которой покрывают электроды. Эти топливные элементы оказались столь удачными, что их использовали в 60-х годах прошлого века для снабжения энергией экспедиций на Луну (разработчиком топливных элементов для лунной экспедиции был сэр Фрэнсис Т. Бэкон, прямой потомок знаменитого философа и государственного деятеля Фрэнсиса Бэкона).

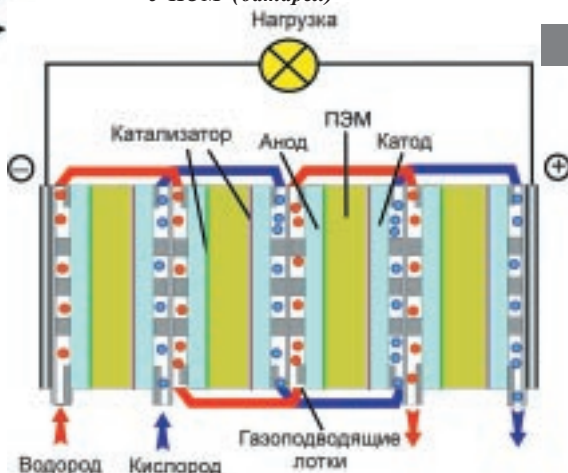
Сейчас в качестве «электролита» используется пленка — полимерная электролитная мембрана (ПЭМ). Она состоит из огромных молекул поливалентной кислоты, в которых сбоку к углеродной скелетной цепи прикреплены группы кислотного остатка $[-SO_3]$, а протоны свободно движутся по полимеру. Наиболее распространенный ПЭМ — пленка поли[тетрафторэтилен]-перфторсульфоновая поликислоты, известная под торговым именем «Nafion». Современный топливный элемент состоит из тонкой (от 50 мкм до 250 мкм) пленки «Nafion», покрытой с двух сторон катализатором (анодным и катодным); к слоям катализатора прижаты пластины — токосъемники, сделанные из какого-нибудь (здесь возможны самые разные варианты) газопроницаемого пористого материала, хорошо проводящего электричество. К пластинам, в свою очередь, прижаты лотки с каналами, по которым к катоду и аноду

3

Кислород-водородный топливный элемент со щелочным электролитом и газодиффузионный электрод для него

4

Схема водород-кислородного топливного элемента с ПЭМ (батарея)



подводят кислород и водород. Обычно в режиме отдачи максимальной мощности напряжение на элементе составляет 0,5–0,6 В.

После преодоления технического барьера перед разработчиками встал экономический: кислород-водородный элемент оказался очень дорог и в производстве, и в эксплуатации (для экспедиции на Луну этим можно было пренебречь). Дороговизну топливного элемента обуславливают применение платины и полимерного электролита, тоже недешевого, и сложность технологии производства. Сейчас стоимость такого элемента около 2000 долл./кВт — в семь раз дороже дизеля. Конечно, она непрерывно уменьшается, и в ближайшие лет десять ожидается снижение стоимости кислород-водородного топливного элемента до уровня 350 долл./кВт, хотя и это многовато. Но хуже другое: стоимость эксплуатации зависит от дороговизны водорода, тем более что топливный элемент согласен потреблять только очень чистый водород — примеси, особенно угарный газ, отравляют платиновый катализатор.

Естественно предложить два пути к снижению эксплуатационных расходов: замену водорода на более привычное топливо (метиловый спирт, дизельное топливо и т. д.) или снижение требований к чистоте газа. Для решения последней (кажущейся более легкой) задачи разработчики применили в качестве электролита 100%-ную фосфорную кислоту и подняли температуру элемента до 150–200°C, что привело к относительному успеху — ста-

ло можно применять технический водород, содержащий 1–2% угарного газа. В настоящее время работают несколько опытных ячеек такой конструкции, мощностью от 5 кВт до 200 кВт. Фосфорнокислый топливный элемент дешевле щелочного, но не столь эффективен (кпд 40–50%) и все еще слишком дорог (около 500 долл./кВт). Работа при высоких температурах делает его непригодным для питания переносной электроники, а необходимость разогрева перед запуском ограничивает применение на транспорте (это относится и ко всем названным ниже элементам с нагревом).

Сменив фосфорную кислоту на расплав карбонатов щелочных металлов, можно повысить температуру в топливном элементе до 650°C. На аноде такого элемента происходит восстановление карбонат-иона с образованием паров воды и углекислого газа. Соответственно CO_2 направляется в катодный отсек, а электроны по внешней цепи — на катод. Здесь кислород принимает электроны и реагирует с углекислым газом, образуя карбонат-ионы. Преимущества элемента: кпд выше 60%, отсутствие платины (катализатором с анодной стороны может служить никель, а с катодной — оксид никеля), топливом может быть и водород, и природный газ, и даже дизельное топливо. Сейчас испытываются образцы такого топливного элемента мощностью до 2000 кВт. Основные проблемы — малый срок службы, оборачивающийся высокими эксплуатационными расходами, и высокая стоимость.

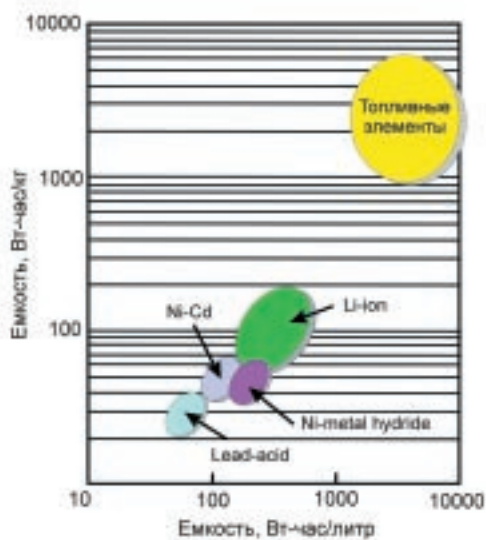


ТЕХНОЛОГИИ

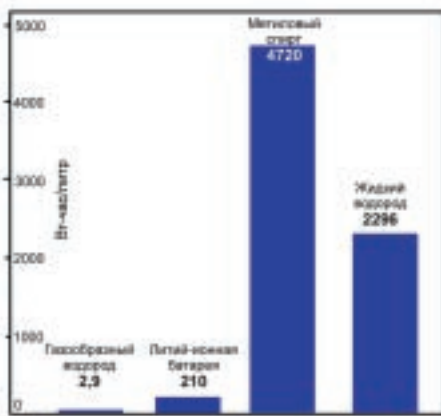
5

Батарея мощностью 500 Вт из таких элементов





При еще более высоких температурах (800–1000°C) работает топливный элемент с твердым оксидным электролитом. Здесь нет катализатора, элемент состоит из тонкого слоя смеси оксидов иттрия и циркония — твердого оксидного электролита с высокой подвижностью вакансий ионов кислорода; по обе стороны электролита находятся сетки — токосъемники. На стороне анода топливо реагирует с ионами O^{2-} решет-



6 Относительная плотность энергии различных химических источников питания

ки, отдавая электроны во внешнюю цепь и образуя продукты реакции; создавшиеся кислородные вакансии движутся к катоду по слою электролита, а электроны — к катоду по внешней цепи, создавая электрический ток. На катоде кислород присоединяет электроны, и образовавшиеся ионы O^{2-} заполняют подошедшие к катоду кислородные вакансии. Такой топливный элемент обладает кпд более 50%, не содержит платины, а топливом для

7 Плотности энергии газообразного водорода, жидкого водорода, литий-ионной батареи и метанола



8 Топливный элемент мощностью 50 Вт с ПЭМ для питания портативных электронных приборов

него может служить не только водород и природный газ, но даже дизельное топливо. Проблема в наличии высокотемпературной зоны, которая требует применения дорогостоящих конструкционных материалов и вспомогательных агрегатов; срок службы этих топливных элементов пока недостаточно велик. Подобно топливным элементам с расплавленными карбонатами, топливные элементы с твердым оксидным электролитом будут

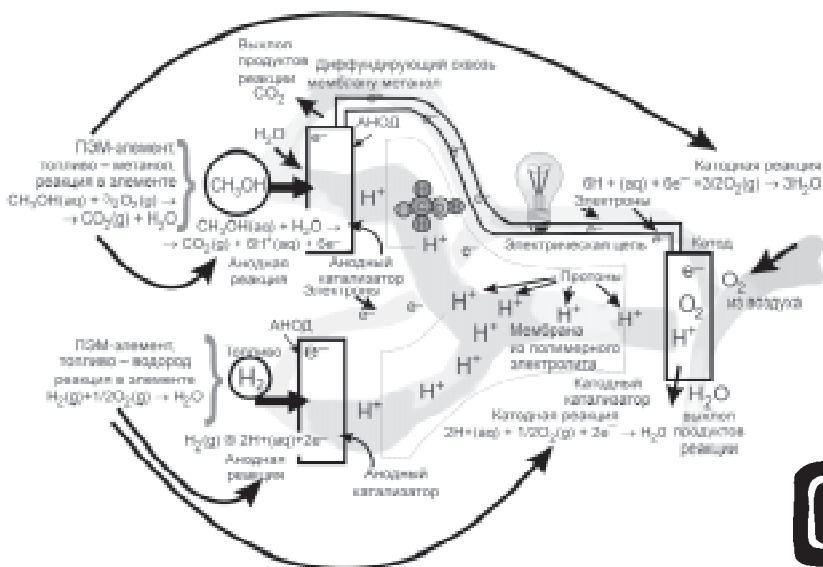


Комплектация исследовательских лабораторий и лабораторий контроля качества

Тест-наборы и реактивы для анализа воды
Расходные материалы для хроматографии и других физико-химических методов анализа
Аналитические приборы
Лабораторная посуда и вспомогательные приборы (рН-метры, весы, термостаты, печи, мешалки и др.)
Реактивы для биохимических и микробиологических исследований, питательные среды
Пищевые добавки и эфирные масла

Тел.: (095) 728-4192, 777-8495, факс: (095) 742-8341
E-mail: mail@chimmed.ru http://www.chimmed.ru
115230, Москва, Каширское ш., д. 9, корп. 3

Сравнение принципа действия метанольного и водородного топливных элементов с полимерным электролитом: верхний «рукав» схемы представляет метанольный ПЭМ-элемент, нижний «рукав» — водородный ПЭМ-элемент



ТЕХНОЛОГИИ

наиболее удобны для применения в больших стационарных установках.

Итак, несмотря на заметный прогресс в области топливных элементов со времени экспедиции на Луну, их энергия остается все еще слишком дорогой для широкого применения — если дело касается энергоснабжения жилья, предприятий и средств транспорта. Вот простой пример: стоимость наиболее готового к коммерческому применению фосфорнокислого топливного элемента, с учетом времени амортизации, прибавляет к стоимости 1 киловатт-часа энергии около 10 рублей. Стоимость водорода при КПД элемента около 50% дает стоимость энергии не ниже 30 рублей за киловатт-час, и это без учета всевозможных накладных расходов. А розничная цена «обычного» электричества в Америке меньше 20 центов, то есть примерно пять рублей за киловатт-час. Чтобы водородный топливный элемент стал конкурентом тепловых и атомных электростанций, его энергия должна подешеветь не менее чем раз в восемь, причем должен подешеветь как сам элемент, на что еще можно надеяться, так и водород — для чего нет видимых оснований.

Дело меняется, если речь идет о источниках питания для переносной электроники. Лет 25 назад рынок переносной электроники ограничивался радиоприемниками и калькуляторами, но теперь появились мобильные телефоны, спутниковые определители координат, портативные компьютеры и многое другое. Эти приборы, как и в 80-х, питаются от батарей, и тут цена киловатт-часа отходит на второй план (1 киловатт-час первичной батареи стоит 300–600 долл., аккумулятора — 1,3–1,5 долл.), а на первый выходит удельная плотность энергии источника. Сейчас лидер — литий-ионные батареи, но они уже достигли высокой степени совершенства, и будущее сулит увеличение их емкости не более чем на четверть.

Из рис. 6 видно, что применение топливных элементов для переносной электроники сулит революцию — уве-

личение срока непрерывной автономной работы электронных устройств в 10–20 раз. Причем из всех типов топливных элементов подходящим кандидатом оказывается только элемент с ПЭМ: остальные требуют для работы высоких температур и вспомогательных устройств (например, насосов). Трудно представить себе, что удастся разместить в портативном компьютере источник питания с нагревом до 200°C фосфорной кислоты и насос для подкачивания воздуха. Да и кто захочет это купить?

Отчего же вся переносная электроника еще работает на батарейках и аккумуляторах, а не на топливных элементах с ПЭМ? Причина проста: — в них используется газообразный водород, у которого велика энергоемкость на единицу веса, но очень низка — на единицу объема, поскольку он газ. Как видно из рис. 7, чтобы добиться такой же объемной плотности энергии, как у литиевой батареи, надо сжать водород до 72 атм, а с учетом объема самого элемента и баллона — до 100 атм.

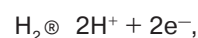
Неудивительно, что источники питания для портативной электроники, потребляющие водород, оказались не очень привлекательны для покупателей (пример такого источника приведен на рис. 8).

Методом «сгущения» могло бы стать сжижение водорода, однако необходимая для этого температура делает метод неприменимым для портативных приборов. Альтернатива «сгущению» водорода — применение иного топлива. Оно должно иметь высокую плотность энергии, быть дешевым и безопасным (экологичным, не слишком ядовитым, не взрывоопасным, не воспламеняющимся при контакте с воздухом или водой и т. д.). Посколь-

ку топливный элемент — электрохимическая система, желательно, чтобы топливо еще и хорошо растворялось в воде. Лучше всего этим требованиям удовлетворяет метанол — он дешев, смешивается с водой в любых пропорциях, легко разлагается в очистных сооружениях и обладает в два раза большей объемной плотностью энергии, чем даже жидкий водород.

Казалось бы, замена водорода на метанол решает проблему источников питания для переносной электроники — в стакане метанола энергии достаточно для непрерывной работы переносного компьютера в течение нескольких суток. Тем не менее метанольных топливных элементов на рынке пока нет, хотя более двух десятков компаний участвуют в гонке по их созданию, в том числе «Хитачи», «Тошиба», «Дюраселл», «Самсунг»... Приз весьма солиден — рынок объемом больше шести миллиардов долларов. За последние пять лет уже несколько раз та или иная компания объявляла о скором выпуске коммерческого образца, но мобильные телефоны или переносные компьютеры с метанольным топливным элементом так и не поступили в продажу. Какие трудности появляются при замене топлива в ПЭМ-элементе? Для понимания проблемы рассмотрим сравнительную схему работы водородного и метанольного ПЭМ-элемента (рис. 9).

Видно, что катодная часть обоих элементов одинакова и общая конструкция также сходна. Различие заключается в том, что в анодный отсек одного элемента подается газообразный водород и происходит реакция



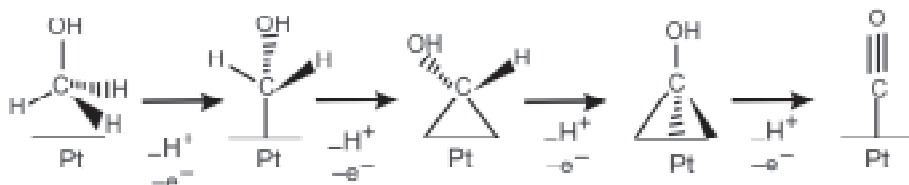


ТЕХНОЛОГИИ

а в анодный отсек другого — жидкий метанол, и идет реакция



Но если для первой реакции подобрать катализатор (платина), позволяющий ее ускорить и получить элемент с плотностью мощности около 0,5–0,7 Вт/см², то найти катализатор для второй реакции сложнее — пока у хороших образцов метанольного ПЭМ-элемента плотность мощности 0,02–0,03 Вт/см². Такие низкие величины плотности мощности приводят к тому, что для обеспечения типичного энергопотребления портативного прибора (10–30 Вт) электрод топливного



10 Механизм поэтапного электронного переноса в ходе электроокисления метанола на платине

элемента должен быть чрезмерно большим. Получается, к примеру, что топливный элемент, питающий портативный компьютер, сейчас должен иметь электроды с площадью около 500 см², и топливный элемент окажется больше самого компьютера. О стоимости и говорить нечего — один только кусок пленки полимерного электролита размером 600 см² будет стоить более 100 долл., а покрытый катализатором — уже около 1000 долл.

Проблема катализатора проистекает из многостадийности механизма электронного переноса при окислении даже столь простой органической молекулы, как метанол.

Из рис. 10 видно, что молекула метанола сначала адсорбируется на электроде, затем, в ходе окисления, теряет один за другим протоны и превращается в прочно адсорбированную карбонильную группу, которая не же-

лает ни десорбироваться, ни окисляться дальше. В результате буквально через две минуты после начала окисления платиновый электрод отравлен прочно адсорбированными карбонильными группами и больше не может катализировать окисление метанола.

Попытки найти катализатор, на активных центрах которого окисляется как метанол, так и угарный газ, вроде бы привели к решению проблемы — появился катализатор из Pt/Ru-сплава. Рутений неплохо окисляет карбонильные группы, но он — плохой катализатор для окисления метанола, платина же окисляет метанол, но отравляется угарным газом. Pt/Ru-сплав — твердый раствор, поверхность которого состоит из атомов платины и рутения. Образующиеся на атомах платины карбонильные группы мигрируют на соседний рутениевый атом, где и окисляются.

Но при изготовлении катализатора на микроуровне не происходит идеального перемешивания атомов платины и рутения, атомы каждого элемента тяготеют к атомам своего вида, собираются в кластеры, и механизм

миграции работает только на границах этих кластеров. Надо или изобрести новый катализатор для окисления метанола, нечувствительный к угарному газу, либо улучшить смешение атомов платины и рутения в Pt/Ru-катализаторе (недавно исполнилось 30 лет со дня его изобретения). Сравнение числа запатентованных методов приготовления Pt/Ru-катализатора и патентов, посвященных другим катализаторам для метанольного ПЭМ-топливного элемента, свидетельствует, что идея усовершенствования Pt/Ru-катализатора более популярна. Основные идеи в этой области — создание как можно меньших по размеру кластеров Pt/Ru-сплава на подложках из углеродных материалов с огромной площадью поверхности; уже получены обнадеживающие результаты при использовании углеродных нанотрубок. Но углеродные наноматериалы пока дороже платины и рутения.

Итак, разработка каталитически активного электрода — ключ к построению коммерческого портативного метанольного ПЭМ-топливного элемента. Задача сложная, но в ее решение вовлечены большие интеллек-

туальные силы и финансовые ресурсы. Вероятно, в течение ближайших двух-трех лет можно ожидать появления в продаже первых метанольных ПЭМ-топливных элементов. Такой источник питания размером с обычную батарею для переносного компьютера или мобильного телефона будет дороже современной литий-ионной батареи не более чем на 30–50%. При этом энергии в нем хватит для работы компьютера в течение 10–12 часов, или нескольких суток телефонных переговоров. Далее надо будет поменять израсходованный баллончик с топливом на новый, размером с обычную батарейку для карманного фонарика и стоимостью в 30–60 рублей.

Попробуем оценить, как возымеет появление нового товара на развитие цивилизации. Прежде всего такой источник питания стимулирует дальнейшее проникновение электроники в повседневную жизнь. Возможность работать с компьютером везде, не заботясь о наличии поблизости электрической розетки, вызовет увеличение продаж переносных компьютеров и уменьшение продаж настольных. Получат широкое распространение «электронные книги» — специализированные мини-компьютеры, предназначенные для чтения текста. Это приведет к переходу значительной части издательств на выпуск книг на CD- и DVD-носителях; расширится рынок переносных телевизоров и DVD-проигрывателей с плоским экраном и т. д.

Промышленность начнет выпускать новые продукты электроники, появление которых сейчас на рынке сдерживается ограничениями по мощности питания. Это относится к мобильным телефонам с цветным дисплеем, мобильным видеотелефонам, переносным компьютерам с беспроводным доступом в интернет и т. д. Появление новых источников питания будет особенно значимым для стран третьего мира. Сегодня существенная часть их населения не имеет электроснабжения, из-за чего миллиарды людей лишены возможности пользоваться телефоном, телевидением, компьютерами. Например, правительство Индии прилагает сейчас огромные усилия по компьютеризации школ страны, но дело подвигается медленно из-за того, что сотни миллионов людей живут без электроснабжения. Автономные источники питания приблизят их к реалиям современной информационной эпохи.

