

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Факультет химический

Кафедра неорганической химии

## **МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

---

**Курс лекций**

Екатеринбург  
2008

## Содержание

Введение.....	5
<b>1. КОНЦЕПЦИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.....</b>	<b>6</b>
1.1. Историческая справка.....	6
1.2. Основные причины, которые привели к необходимости поиска новых экологически чистых энергоносителей.....	7
<i>1.2.1. Энергетическая безопасность.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2.2. Экология.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2.3. Социальный аспект.....</i>	<i>9</i>
1.3. Коммерциализация водородной экономики.....	10
1.4. Национальные водородные программы.....	17
<b>2. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА.....</b>	<b>22</b>
2.1. Основные физико-химические свойства водорода.....	22
2.2. Производство водорода и структура его потребления.....	23
2.3. Методы получения водорода.....	26
<i>2.3.1. Электролиз воды.....</i>	<i>26</i>
<i>2.3.2. Паровая конверсия метана.....</i>	<i>26</i>
<i>2.3.3. Парциальное окисление метана.....</i>	<i>28</i>
<i>2.3.4. Газификация угля.....</i>	<i>28</i>
<i>2.3.5. Альтернативные методы получения водорода.....</i>	<i>29</i>
<i>2.3.6. Получение водорода в твердотельных электрохимических устройствах.....</i>	<i>30</i>
<b>3. ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА.</b>	
<b>ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>37</b>
3.1. Адсорбционные методы хранения водорода.....	37
<i>3.1.1. Углеродные нановолокна.....</i>	<i>39</i>
<i>3.1.2. Углеродные нанотрубки.....</i>	<i>39</i>
<i>3.1.3. Кристаллические микропористые металлоорганические каркасы.....</i>	<i>41</i>
3.2. Химические методы хранения водорода.....	43

3.2.1. Материалы для хранения водорода.....	43
3.2.2. Металлогидриды как среда хранения водорода.....	45
<b>4. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....</b>	<b>52</b>
4.1. Перспективы и проблемы развития топливных элементов.....	52
4.2. Основные принципы работы топливных элементов.....	55
4.3. Типы топливных элементов.....	59
4.4. Мембранно-электродные блоки топливных элементов.....	62
<b>5. ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ.....</b>	<b>65</b>
5.1. Общие сведения о протонных проводниках.....	65
5.1.2. Классификации протонных проводников.....	65
5.1.2. Механизмы протонного транспорт.....	68
5.2. Высокотемпературные протонные проводники.....	69
5.2.1. История открытия высокотемпературной протонной проводимости.....	69
5.2.2. Механизм миграции протонов в высокотемпературных протонных проводниках.....	72
5.2.3. Транспортные характеристики высокотемпературных протонных проводников с примесным разупорядочением структурным разупорядочением кислородной подрешетки.....	75
5.2.4. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки.....	81
5.2.4.1. Внедрение воды в структурно разупорядоченные ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов.....	83
5.2.4.2. Электрические свойства.....	91
5.2.4.3. Состояние кислородно-водородных группировок в гидратированных кислород-дефицитных сложных оксидах.....	96
5.3. Низкотемпературные протонные электролиты.....	103
5.3.1. Суперпротонные электролиты.....	103
5.3.1.1. Композитный эффект (общие положения).....	104
5.3.1.2. Протонные композитные электролиты $(1-x)\text{CsHSO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$ .....	107

5.3.1.3. Влияние природы высокодисперсного оксида на проводимость композитов.....	110
5.3.1.4. Мезопористые композиты.....	113
<b>5.3.2. Твердые полимерные электролиты.....</b>	<b>115</b>
5.3.2.1. Мембраны на основе сульфированных полимеров.....	118
5.3.2.2. Композитные материалы на основе полимерных электролитов.....	122
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>130</b>

## **Введение**

Общеизвестно, что начало XXI века для индустриально развитых стран ознаменовалось ростом научно-технического прогресса, что в первую очередь связано с глобальной энергетической революцией – переходом от ископаемого топлива к водородной энергетике. Переход в «водородную эру» потребует решения фундаментальных проблем материаловедения, электрохимии, теплофизики, катализа и т.д.

Россия с ее огромными природными ресурсами и интеллектуальным потенциалом способна совершить прорыв в водородную энергетику и тем самым вернуть себе статус великой экономической державы. Работа должна развиваться при интеграции трех элементов «образование-исследования-инновации».

Нынешним студентам предстоит жить в условиях ускоренных научно-технических перемен, и им придется овладевать высокими, прорывными технологиями XXI века, которые, так или иначе, концентрируются вокруг водородной энергетике. Молодежь, которой нужна уверенность в завтрашнем дне своей страны, неизбежно должна активно содействовать реализации общенациональной идеи – возрождения России. Гибкость мышления, отсутствие консерватизма во взглядах у молодых исследователей позволяет надеяться на их весомый вклад в решении многих задач, связанных с использованием водорода как альтернативного топлива.

Информация, которая представлена в учебно-методическом комплексе «Материалы для водородной энергетике», позволит сформировать у студентов основные представления о такой крупной научно-технической и социально-экономической программе, как переход к использованию новых экологически чистых источников энергии. Кроме того, основная детализация курса направлена на проблемы материаловедческого характера, а именно, использование различных материалов для получения, хранения водорода, его потребления в топливных элементах для получения энергии, основной акцент сделан на использование материалов в наноразмерном состоянии.

# 1. КОНЦЕПЦИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

## 1.1. Историческая справка

Крупномасштабная концепция экологически чистой водородной энергетики зародилась в середине 70-х годов как естественная реакция человечества на надвигающуюся экологическую катастрофу, на ограниченность мировых запасов углеводородных топлив (прежде всего, нефти и газа) и на мировой энергетический кризис тех лет. В связи с развитием этой концепции в 1974 г. была создана Международная ассоциация по водородной энергетике (МАВЭ) со штаб-квартирой в Институте чистой энергетики (Корэл Гэйблс, США). МАВЭ стала издавать международный журнал "The International Journal of Hydrogen Energy" и проводить один раз в два года Всемирные конференции по водородной энергетике.

СССР вошел в МАВЭ. Координацию работ в стране стала осуществлять Комиссия АН СССР по водородной энергетике и Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова (ИАЭ). Лидером и руководителем водородного движения в СССР стал академик Валерий Алексеевич Легасов (вплоть до его безвременной кончины в 1988 г.). В СССР с 1978 г. "Атомиздатом" стал издаваться периодический сборник "Атомно-водородная энергетика и технология" и стали проводиться на базе ИАЭ Всесоюзные семинары по атомно-водородной энергетике.

Весьма быстро, менее чем за 10 лет, идея водородной энергетики захватила умы человечества, и стало интенсивно формироваться всемирное водородное движение.

В 80-х годах концепция водородной энергетики (ВЭ) была полностью разработана и детализирована, разработана ее структура. Она включает:

1. Производство водорода из воды с использованием не возобновляемых источников энергии (уголь, атомная энергия, термоядерная энергия) и возобновляемых источников энергии (солнце, ветер, энергия морских приливов, биомасса и т.д.);

2. Транспортировка и хранение водорода;
3. Использование водорода в промышленности, на транспорте (наземном, воздушном, водном и подводном), в быту;
4. Проблемы надежности материалов и безопасности водородных энергетических систем.

Даже частичное вхождение в жизнь водородной энергетики повлечет за собой серьезные структурные изменения в экономике в целом. В связи с этим стало все более широко использоваться понятие «водородная экономика».

## **1.2. Основные причины, которые привели к необходимости поиска новых экологически чистых энергоносителей**

### ***1.2.1. Энергетическая безопасность***

В настоящее время наблюдается постоянное увеличение спроса на традиционное углеводородное сырье. По прогнозам экспертов, ожидаемый рост потребностей в первичных энергоносителях в мире в период с 2000-го по 2030 год возрастет на 60% – 70%.

Ограниченность запасов нефти и газа (по разным оценкам, они будут исчерпаны в ближайшие 50 – 100 лет), неуклонный рост цен на них, заставляют передовые страны вести активные поиски альтернативных энергоносителей, в частности, на основе водорода.

### ***1.2.2. Экология***

Сжигание углеводородных топлив ведет в масштабах Земли к сильному увеличению содержания диоксида углерода  $\text{CO}_2$  в атмосфере. По данным Немецкого физического общества содержание  $\text{CO}_2$  увеличилось за 100 лет, начиная с 1850 по 1950 г., на ~15% и затем повышалось ежегодно до 1988 г. на ~0.3–0,5%. В 1988 г. содержание  $\text{CO}_2$  достигло 350 ppmv, а в начале этого века оно уже должно превысить 390 ppmv.

Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  (а также  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и некоторых других газов) в атмосфере ведет к парниковому эффекту. Это связано с тем, что именно содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере в основном определяет долю теплового излучения Земли, уходящего в космос. С увеличением содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере эта доля уменьшается и происходит сдвиг динамического равновесия в сторону общего потепления на Земле.

За последние десятилетия парниковый эффект и его возможные последствия изучаются во всем мире многими специализированными научными учреждениями и анализируются крупными специалистами. Прогнозы не утешительны. Уже общее среднее потепление на 1-2 К, ожидаемое в ближайшие десятилетия, вызовет совершенно катастрофические планетарные последствия: таяние ледников Арктики и Антарктики, резкое изменение климата на Земле в целом с особо опасными последствиями для отдельных регионов – затопления, нарушения условий для сельскохозяйственной деятельности и т.д. Все это широко освещается в специальной и массовой печати, проникает в сознание не только ученых, но и широких кругов общественности. Проблема вышла на уровень международных организаций (ООН и ее структуры). Стали проводиться международные конференции и переговоры. Для "зеленых" и их партий парниковый эффект и возможная экологическая катастрофа стали важными атрибутами их движений. Определились и страны - ведущие "вкладчики" в надвигающуюся катастрофу. По процентному вкладу в общемировой объем вредных выбросов они разделились следующим образом: США – 24%, Китай – 14%, Россия – 6%, Англия – 2%.

Новая энергетика особенно необходима крупным городам. В России более 75% населения проживает в крупных городах, где и сосредоточены основные производственные мощности, где экологическая обстановка не соответствует нормативам, определяющим уровень безопасности для здоровья и жизни людей, поскольку значительно превышены предельно допустимые концентрации вредных веществ. Серьезную лепту здесь вносит



«грязная» энергетика и резко увеличившийся в количестве автотранспорт. В крупных городах автотранспорт дает до 90% от общего объема выбросов. Прогноз показывает, что к 2030 г. на планете количество автомобилей достигнет 1.6 млрд.

Принятые европейские директивы по ограничению эмиссии диоксида углерода для транспорта в 2008 г. устанавливает предел в 140 г/км, а к 2015г. – 90 г/км. Последние модели АвтоВаза имеют эмиссию CO<sub>2</sub> на уровне 180 г/км. Россия присоединилась к Женевскому соглашению и обязана выполнять Европейские нормы на выброс вредных веществ.

В Екатеринбурге превышение предельно допустимых концентраций вредных веществ летом достигает по NO<sub>2</sub> – до 4 раз, по СО и СО<sub>2</sub> – до 2 раз, по углеводородам – до 30 раз. Статистика говорит о том, что каждый третий житель крупных городов страдает заболеваниями дыхательных путей, особенно уязвимы в этом отношении дети.

Значительная доля загрязнений приходится также на предприятия черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности, а также машиностроения. Для решения этой проблемы требуются иные подходы. Однако перевод автотранспорта и энергетических установок на экологически безопасный вид топлива кардинально изменит экологическую обстановку, и в первую очередь, в крупных городах.

### ***1.2.3. Социальный аспект***

Объективное и неизбежное падение объемов добычи нефти и газа вследствие сокращения их запасов, приведет и к постепенному сворачиванию деятельности предприятий нефтяной и газовой промышленности. Результатом будет высвобождение значительных людских ресурсов, что чревато ростом безработицы и ростом социальной напряженности. Параллельное развитие водородного комплекса могло бы в значительной мере сгладить остроту проблемы, привлекая высвобождающихся специалистов для своих нужд.

Единственно реальной возможностью постепенного перевода экономики страны с «рельсов нефтяной узкоколейки» на скоростную магистраль будущего является создание индустрии, связанной с получением, хранением, транспортировкой водородных энергоносителей и производством различных видов топливных элементов.

Преимуществом водорода перед прочими энергоносителями являются неограниченные возможности его получения, практическая неисчерпаемость запасов и экологическая безопасность при его использовании.

### **1.3. Коммерциализация водородной экономики**

Переход к реальной водородной энергетической системе в наиболее развитых странах мира начался в начале двадцать первого века. Эти итоги впечатляют. По многим направлениям уже началась коммерциализация водородной техники, водородных технологий и водородных энергетических систем.

Так, Япония выделила четыре миллиарда долларов на приобретение всех водородных энергетических технологий до 2020 года. В Европе на научные исследования и разработки в области водородной энергетики планируется потратить пять миллиардов долларов.

Правительство США выделило 1,7 миллиарда долларов на коммерциализацию транспортных средств на водородных топливных элементах, а также 1,2 миллиарда долларов на производство водорода из угля без эмиссии CO<sub>2</sub>. Не остаются в стороне и Австралия с Канадой.

В рамках европейского проекта CUTE компания Daimler-Chrysler приступила к производству водородных автобусов, а корпорация British Petroleum создает установки для их заправки.

Фирма Siemens-Westinghouse занимается сбытом энергетических установок на водородных топливных элементах для использования на электростанциях. Автоконцерны Honda и Toyota начали сдавать в долгосрочную аренду автомобили на водородных топливных элементах,

причем последняя уже приступила к серийному выпуску автомобилей с гибридными двигателями (использующими комбинацию бензина и водорода). Компания General Motors планирует испытать фургон на водородном топливе. Аналогичными проектами заняты и такие автогиганты, как Ford Motors и BMW. Уже организовано серийное производство водородных гибридных электрических аккумуляторов. Компания Airbus работает над созданием воздушных транспортных средств на водородном топливе. Компания Hydro Electrolysers проводит успешные работы по организации поставок электролизеров для заправочных станций по различным проектам в Европе.

Стоит констатировать серьезное отставание Российской Федерации в данной области. Совершенно очевидна тотальная зависимость национальной экономики от цен и объемов экспорта сырья. Кажущийся экономический рост обусловлен в значительной мере благоприятными ценами на нефть на зарубежных рынках, и, как следствие, возросшей экспортной выручкой нефтяных компаний. Отсутствие нового, технологичного сектора промышленности не позволит Российской Федерации находиться в одном ряду с развитыми странами мира. Технологический разрыв между Россией и Западом, зависимость нашей страны от передовых государств будут сохраняться и увеличиваться.

Недавние энергетические катастрофы в США, Европе и Великобритании, в результате которых без электричества остались миллионы людей, указали на перспективность схемы энергообеспечения страны, при которой электричество вырабатывается энергоустановками на основе топливных элементов непосредственно в местах его потребления, а образовавшиеся избытки уходят в общую сеть. В данном случае кратно снижается зависимость от единой энергетической системы, значительно повышается эффективность вырабатываемых мощностей.

Остановимся, как на наиболее ярком примере, на коммерциализации водородного автомобиля.

Знаменитая японская автомобильная фирма "Тойота" объявила о создании первого водородного автомобиля в 2003 г. (рис. 1.1). Это гибридный автомобиль, в котором водород подается в топливный элемент, от которого питается электрический мотор мощностью 80 кВт. Скорость автомобиля до 150 км/ч, а дальность пробега при наличии трех водородных баков составит 250 км.



**Рис. 1.1.** Гибридный автомобиль фирмы "Тойота".



**Рис. 1.2.** Водородный автомобиль компании "Хонда".

Другая известная японская автомобильная компания "Хонда" также в 2003 г. начала поставку на рынок нового автомобиля на водороде (рис. 1.2) с использованием топливного элемента и электрической тяги. Бак для водорода высокого давления (до 350 атм.) интегрирован в автомобильное "дно". При этом предусмотрены особые меры безопасности. При максимальной скорости 140 км/ч и хорошем разгоне эта модель имеет пробег от 180 до 300 км. По планам Японского правительства в стране будет эксплуатироваться до 50 тыс. водородных автомобилей в 2010 г.

Американская фирма "General Motors" впервые в мире представила грузовик типа "пикап", в котором водород для топливного элемента производится непосредственно в автомобиле реформингом бензина. 70-киловаттный двигатель пикапа дополнительно поддерживается топливным элементом мощностью 30 – 35 кВт. Серийный водородный автомобиль будет подготовлен к 2010 г.

Автомобильные фирмы Германии активно участвуют в гонке за "водородный автомобиль". Компания BMW представила водородную версию своего автомобиля "Mini" (рис. 1.3). В модернизированный четырехцилиндровый двигатель внутреннего сгорания непосредственно впрыскивается глубоко охлажденный водород. Резервуар для жидкого водорода имеет не цилиндрическую форму, а адаптированную к конструкции автомобиля. Поэтому автомобиль сохраняет обычный интерьер и вместимость. Во время тура за мир чистой энергии (2001 г.): Дубай, Брюссель, Милан, Торонто и Лос-Анджелес - компания BMW демонстрировала 15 водородных автомобилей.

Сервисная компания "Hermes Versand" (Гамбург) приступила к испытаниям мерседеса-фуры, где используется топливный элемент, работающий на сжатом газообразном водороде. Использован электрический мотор мощностью 55 кВт. Фура при максимальной скорости 120 км/ч имеет дальность пробега до 120 км. Полезный объем автомобиля сохранен.



**Рис. 1.3.** Водородный автомобиль фирмы "BMW".

В Германии в небольшом городе Барт на берегу Балтийского моря планируется выпустить на маршрут водородный автобус. Интересно, что использование водорода окажется экономически выгодным по следующей причине. Имеющееся в городе производство по переработке сточных вод требует большого количества кислорода, который получают электролизом воды. В этой технологии водород является побочным "выбросным" продуктом. Его-то и планируется использовать как топливо для автобусов. Следует подчеркнуть, что это хороший пример того, как комплексное использование водорода и кислорода – продуктов электролиза воды – может быть рационально использовано в смежных технологиях.

Совершенно очевидно, что эксплуатация водородных автомобилей в массовом масштабе потребует создания водородной заправочной инфраструктуры. Поэтому это направление развития водородной экономики также находится под пристальным вниманием компаний, намеренных осуществить широкую коммерциализацию водородных автомобилей.

В Германии интенсивно накапливается технический и коммерческий опыт проектирования, строительства и эксплуатации водородных станций для обслуживания водородного автомобильного транспорта. В 1997 г. была основана новая компания по энергетическим технологиям, которая ведет теперь проекты водородных заправок. Сооружаются четыре заправочных станции: в аэропорту Мюнхена, в Гамбурге, Оберсдорфе и в индустриальной зоне Брунталнорд вблизи Мюнхена.

В октябре 2002 г. в Берлине открыта первая водородная заправочная станция для обслуживания наземного транспорта как жидким водородом, так и сжатым газообразным водородом.

Обеспечение жидким водородом взяла на себя фирма "Lind", для хранения на станции используется охлаждаемая цистерна объемом 18 м<sup>3</sup> и соответствующий трубопровод. Газообразный водород производится в мембранном электролизере высокого давления американской компании "Hogen" и хранится в баллонах при давлении 250 бар. На данном этапе

производительность электролизера 1 м<sup>3</sup>/ч, однако к 2004 г. она будет увеличена в 100 раз.

Эта автозаправочная станция является частью проекта, поддерживаемого ЕС, в результате которого все автобусы будут переведены на водород в течение нескольких месяцев сначала в Берлине, а затем в Копенгагене и Лиссабоне. Автобусы для этих линий производит фирма "MAN". Проект был рассмотрен Берлинским Сенатом, который оказывает ему помощь и поддержку.

Вторая водородная заправочная станция введена в строй в Берлине летом 2003 г. Она является частью проекта "Партнерство чистой энергетики", по которому БТК и производители автомобилей и топлив будут испытывать новую технологию. Эта станция, кроме того, будет использовать природный газ и бензин. БТК предполагает также закупить двухэтажные автобусы на топливных элементах.

Следует также отметить перспективы Гамбурга. Согласно программе Европа-Квебек, осуществляемой Германией и Канадой, в 2005 г. весь городской автобусный парк Гамбурга переведен на водород. Относительно дешевый водород будет производиться на гидроэлектростанциях Канады (особенно эффективно за счет "провальной" гидроэлектроэнергии, вырабатываемой в ночное время, в межсезонье и т.д.). Затем он будет сжижаться и на специальных танкерах доставляться в Европу.

Водородная экономика интенсивно внедряется не только в экономическую, но и в политическую жизнь Германии. Показательно, что Германская партия зеленых, широко представленная в федеральном и в земельных парламентах, организовала в Берлине Водородный Конгресс-2001 под лозунгом "От нефти к солнечному водороду — мировая энергетическая политика будущего". На конгрессе политики, промышленники и экологические организации широко обсуждали проблемы стоимости индустриальной стратегии солнечно-водородной экономики, политические и экономические успехи в этой области. При поддержке правительства

создаются новые компании, призванные обеспечить лидерство Германии в области топливных элементов и водородной экономики. Лидеры на уровне министров отслеживают развитие водородной экономики. Правительство представляет фонды для ведущих проектов, что вызывает приток частных инвестиций. Аналогична ситуация и в других развитых странах мира, что составит предмет наших будущих публикаций.

Норвежская компания "Статкрафт", Шведская компания "Сидкрафт" и Швейцарско-Шведская промышленная группа "ABB" объединяют свои усилия в строительстве экологически чистого завода по производству водорода. Завод будет расположен в Норвегии и будет использовать энергию ветра.

Компания Boeing провела в начале 2008 г. летные испытания первого пилотируемого самолета на водородном топливе. В конце 2007 г. компания сообщала об успешном испытании 4<sup>-х</sup> цилиндрового двигателя внутреннего сгорания, работающего на водороде. Его планировалось установить на разрабатываемом в Boeing беспилотном самолете-разведчике, который должен будет летать на высоте 20 км с нагрузкой до 910 кг.

В эмирате Абу-Даби планируется строительство самой большой в мире водородной электростанции, на которую будет потрачено 15 миллиардов долларов.

Итак, развивающаяся в настоящее время в мире коммерциализация водородной техники, водородных технологий и водородных энергетических систем, основанная на успехах конкретных технических решений, обеспечит в ближайшие годы реальное вхождение водородной экономики в жизнь индустриально развитых стран. Немаловажно, что между компаниями — индустриальными гигантами Германии, США, Японии уже сейчас наметилась скрытая (а иногда и открытая) борьба за будущие рынки сбыта водородной техники.



#### **1.4. Национальные водородные программы**

В конце 1990-х годов в мире стартовал ряд крупных международных и национальных программ по коммерциализации научно-технических разработок по водородным технологиям, топливным элементам, возобновляемым источникам энергии и ряду других направлений, конечной целью которых является реализация концепции водородных энерготехнологических систем. Помимо государственных и неправительственных общественных организаций, работы в области водородных технологий инвестируются рядом коммерческих структур, главным образом, крупными автомобильными компаниями.

**США.** Наиболее крупным комплексным планом развития работ в области водородных энерготехнологий на североамериканском континенте является программа Департамента энергетики США (DOE) «Водород, топливные элементы и технологии инфраструктуры», принятая в 1999 г. и скорректированная в феврале 2004 г. Основной мотивацией является снижение зависимости США от импорта сырой нефти, две трети которой потребляется автотранспортом. Поэтому основной упор делается на широкомасштабное использование водорода на транспорте. Показательно, что финансирование и координация проектов осуществляются DOE совместно с крупнейшими автомобильными компаниями США: DaimlerChrysler Corp., Ford Motor Co. и General Motors Corp.

Фактический бюджет водородных разработок в США составил 92 млн долл. за 2003 г., 147.2 млн долл. за 2004 и 172.8 млн долл. в 2005 г.

Развитие водородной экономики США предусматривает четыре этапа. На первом должны быть разработаны критические технологии, которые обеспечат практическую реализацию поставленных стратегических целей.

Второй этап (2010–2025 гг.) связан с началом коммерциализации водородных энергетических и транспортных систем. Третий этап реализации водородной программы предусматривает создание к 2035 году инфраструктуры водородной экономики и расширение рынка водородных

технологий. Начало третьего этапа будет согласовано с принятием решения о коммерциализации водородных технологий, в первую очередь применительно к транспортным средствам на топливных элементах. Соответствующие инвестиции планируется, в основном, привлекать из бизнеса при опеке правительства. К 2040 г. (четвертый этап) будут полностью сформированы рынок и инфраструктура.

**Япония.** Работы в области водородных технологий курируются Министерством экономики, торговли и промышленности. Работа направлена на создание инфраструктуры и широкое внедрение как стационарных энергоустановок на топливных элементах, так и автотранспорта на водородном топливе и топливных элементах. Число единиц автомобильной техники на топливных элементах планируется на уровне 50 тысяч (2010г.), 5 млн. (2020г.), 15 млн. (2030г.). На 2004 г. в Японии функционировало 30 стационарных водородных энергоустановок на топливных элементах, 10 водородных заправочных станций, 50 единиц автотранспорта на водородном топливе. На эти работы правительство потратило в 2004 г. 303 млн. долл.

**Европейское сообщество.** Программа перехода стран ЕС к водородной экономике рассчитана на 50 лет (2000-2050гг.), финансирование НИОКР осуществляется из фонда ЕС на конкурсной основе. В 2003 г. было выделено 1 млн. евро на водородные проекты и 1 млн. евро на проекты по топливным элементам. Дальнейшие инвестиции предусматривают порядка 2.8 млрд. евро на период 2005-2015 гг. Количество работающих на водороде автомобилей 2020 г. должно составить 2 млн.

**Страны Северной Европы.** Активно участвуют в водородных программах ЕС и имеют целый ряд собственных национальных и межгосударственных водородных программ. В Норвегии эти разработки финансируются Советом по исследованиям в энергетике (Nordisk energiforsking), имеющим статус правительственного учреждения. Планируемый бюджет в рамках водородной программы составляет 17-29 млн. долл.США на период до 2010г. и 7-14 млн. долл.США – на 2010-2014 гг.

Государственное финансирование составляет 50%, остальное вносят промышленные и бизнес-структуры. Работы направлены, в основном, на производство водорода, его хранение и распределение, а также на создание автономных энергосистем, использующие возобновляемые источники энергии.

**Китай.** Страна имеет все предпосылки для постепенного перехода к водородной экономике. Китай является вторым в мире (после США) производителем водорода, в Китае освоены на промышленном уровне новые наукоемкие технологии, в частности металлгидридная. Общие инвестиции государства в работы по водороду и топливным элементам в настоящее время оцениваются 290-460 млн. долл. США.

Перечень национальных водородных программ далеко неполный, в реализации концепции водородной энергетики активно участвуют Канада, Австралия, Новая Зеландия, Бразилия, Индия и др.

**Российская Федерация.** Экономика и основа бюджета России строятся на экспорте нефти и газа. Необходимо быть готовым к снижению такой зависимости во избежание депрессивной модели развития страны.

В 2003 г. РАН и ГМК «Норильский никель» подписали соглашение о сотрудничестве, в соответствии с которым инвестиции ГМК «Норильский никель» в исследования по водородной энергетике составят 40 млн. долл. США в год. Принята Комплексная программа поисковых, научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по водородной энергетике и топливным элементам, а также по прикладным исследованиям, связанным с расширением промышленного использования палладия, других металлов платиновой группы, цветных металлов. К сожалению, в настоящее время данная программа сворачивается.

Из других российских водородных программ следует упомянуть программу 2002 г. по созданию коммерческих энергоустановок на топливных элементах (РАН, МНТЦ, Минатомпром, Газпром). Общий подъем поддержки водородной тематики МНТЦ составляет 35 млн. долл. США.

России необходимо иметь свою Национальную программу по развитию водородной энергетики. Сегодня уже очевидно, что в одиночку государственный сектор экономики не в состоянии осуществить необходимый научно-технический прорыв в данной отрасли. Решение этой задачи требует объединения усилий государственного и частного сектора экономики, вовлечение бизнеса в стратегические отрасли народного хозяйства на стадии их становления. Этому призвана способствовать «Национальная ассоциация водородной энергетики» (НАВЭ). Основными задачами НАВЭ являются стимулирование и координация усилий государства, бизнеса и науки в направлении развития водородной экономики, в том числе посредством совершенствования законодательной базы, направленной на стимулирование инвестиций в научно-технический прогресс.

По инициативе ректора МИРЭА (Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики) профессора А.С. Сигова к участию в решении проблем водородной энергетики, связанных с металлами платиновой группы, привлечены ученые вузов России и других стран СНГ. Студенты МИРЭА создали Водородный клуб, в котором активно ведут как просветительскую деятельность, выпуская материалы методического и информационного характера по водородной энергетике, так и непосредственно участвуя в научных разработках.

Научный, проектно-конструкторский и технологический потенциал в области водородной энергетики в Российской Федерации в настоящее время достаточно высок. Однако, необходимо государственное и/или какое-либо иное финансирование исследовательских и практических работ в области водородной энергетики, иначе Российская Федерация на долгие годы экономически отстанет от развитых стран.

### **Литература**

1. Гольцов В.Л., Везироглу Т.Н., Гольцова Л.Ф. На пути к водородной экономике: планетарные и региональные аспекты. Уч. Пособие «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ». М., МИРЭА, 2004, стр.48-65.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2006, т.1, №6. стр.5-18.
3. <http://lenta.ru/news/2008>.

## **2. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА**

К настоящему моменту существует однозначное мнение, что благодаря неограниченным ресурсам, высокой энергонасыщенности, технологической гибкости и экологической чистоте процессов преобразования энергии с участием водорода, его следует рассматривать как наиболее перспективный энергоноситель будущего.

### **2.1. Основные физико-химические свойства водорода**

Водород обладает уникальным набором свойств, определяющих его широкое использование в различных областях промышленности, и, с другой стороны, порождающих ряд технических проблем при организации процессов с участием водорода.

Водород является наиболее распространенным элементом во Вселенной (93 ат.%) и одним из самых распространенных на Земле – 15.52 ат.%, среднее содержание водорода в земной коре 1.4 г/кг. Основными источниками водорода на Земле являются вода и органические соединения, включая нефть, природный газ и биомассу.

Способность водорода вступать при повышенных температурах в каталитические реакции гидрирования широко используется в химической (синтез аммиака и метанола), нефтехимической (гидрокрекинг) и пищевой (гидрирование растительных жиров) промышленности, а также в ряде других отраслей. Восстановительные свойства водорода используются в химической технологии, в порошковой металлургии, металлообработке, машиностроении, микроэлектронике.

Среди известных газов водород имеет самую низкую вязкость и самую высокую теплопроводность. Так, при комнатной температуре и атмосферном давлении теплопроводность водорода – 0.182 Вт/(м·К), это в 1.24 раза выше теплопроводности гелия, в 5.9 метана, в 7.2 азота и кислорода, в 10.7 аргона. В тех же условиях коэффициент динамической вязкости газообразного водорода составляет  $8.92 \cdot 10^{-6}$  Па·с, что в 2.11 раза ниже, чем у гелия в тех же

условиях. Благодаря данному обстоятельству водород эффективно применяется для уменьшения трения и охлаждения в движущихся частях установок (например, в турбогенераторах в тепловой и атомной энергетике). В то же время низкая вязкость водорода повышает вероятность его утечек через уплотнения, что ужесточает требования к качеству водородной газовой аппаратуры.

Водород относят к горючим газам с повышенной пожаро- и взрывоопасностью. Он имеет широкие концентрационные пределы горения и детонации, высокую скорость распространения пламени (в 8 раз выше, чем у метана), а также низкую (в 14.5 раза ниже, чем у метана) энергию воспламенения. Вместе с тем, низкая плотность и высокая скорость диффузии водорода способствуют быстрому снижению его концентрации на открытой местности и в вентилируемых помещениях. К тому же водород имеет достаточно высокую нижнюю границу детонации (в 2.06 раза выше, чем у метана), что существенно снижает его взрывоопасность в реальных условиях.

## **2.2. Производство водорода и структура его потребления**

К настоящему времени технологии крупномасштабного производства и переработки водорода хорошо освоены. Ежегодное мировое производство водорода к концу 1990-х гг. составляло 40 – 45 млн. т, что соответствует 20–25% ежегодной мировой добычи природного газа. Большую часть водорода получают паровой конверсией, либо частичным окислением углеводородного сырья, главным образом природного газа (рис. 2.1) [1].

Следует отметить, что только 62% водорода производят как целевой продукт, остальные 38% являются побочным продуктом других производств (нефтепереработка, коксохимия и т.п.). К последним также относится почти весь электролитический водород, получаемый в настоящее время в производстве хлора и каустической соды.



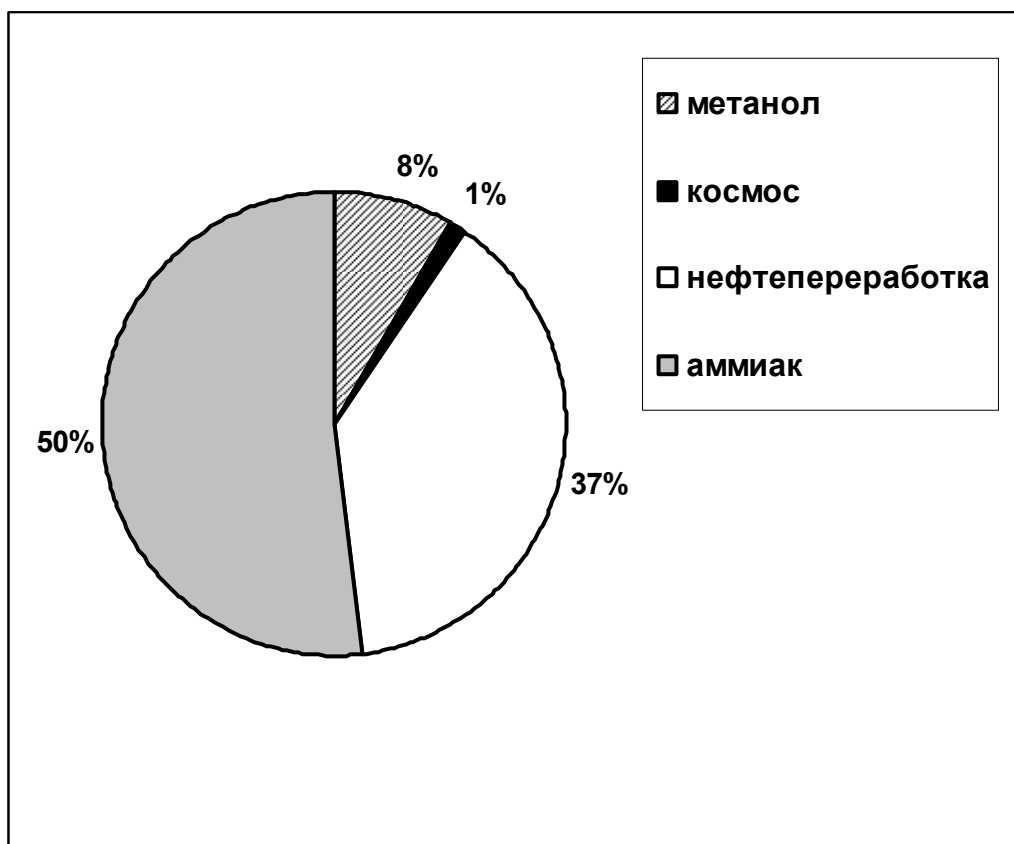
**Рис. 2.1.** Структура мирового производства водорода [1].

Структура потребления водорода показана на рис. 2.2.[1]. Как видно, основными потребителями водорода (95%) являются химическая промышленность и нефтепереработка. Водород является ключевым реагентом в производстве минеральных удобрений (получение аммиака), в многочисленных процессах органического синтеза. Особое место водород занимает в нефтепереработке (гидрокрекинг, гидроочистка), его применение увеличивает глубину переработки сырой нефти и повышает качество конечных продуктов углеводородных топлив.

Более половины потребляемого в мире водорода на сегодняшний день используется в качестве химического сырья. Остальная часть используется в технологических процессах, протекающих с участием водорода (гидрирование, раскисление и т.п.). Раскисляющее действие водорода широко применяют в порошковой металлургии, металлообработке, производстве стекла, синтетических рубинов и т.п. (в сумме примерно 2% от



общего потребления водорода). Применение водорода в микроэлектронике, главным образом, связано с получением кремния восстановлением  $\text{SiCl}_4$ .



**Рис. 2.2.** Структура мирового потребления водорода [1].

Основным потребителем водорода как топлива является космонавтика. Комбинация «жидкий водород (топливо) – жидкий кислород (окислитель)» обеспечивает максимальное выделение энергии на единицу веса, что является определяющим критерием для аэрокосмических приложений.

Следует отметить, что из значительного объема производимого водорода только 5% в настоящее время является коммерческим продуктом. Как правило, крупные потребители водорода сами производят его для собственных нужд, что вызвано экономическими факторами (высокие цены на товарный водород), а также техническими трудностями хранения и транспортировки больших количеств водорода.

## **2.3. Методы получения водорода**

Существующие способы производства водорода базируются на использовании в качестве исходного сырья воды (электролиз, фотолиз и радиоллиз), угля и природного газа (паровая и парокислородная конверсии), сероводорода (химическое и плазмохимическое разложение) и некоторых других веществ. Основное направление совершенствования всех процессов производства водорода состоит в увеличении их эффективности, уменьшении капитальных затрат и эксплуатационных расходов, увеличении надежности и технологической гибкости.

### ***2.3.1. Электролиз воды***

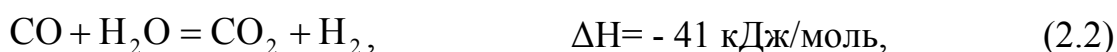
Электролиз воды является наиболее перспективной технологией получения водорода в будущем, хотя в настоящее время из-за высокой стоимости электроэнергии доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 4-5% (рис. 2.1). Наиболее привлекательными особенностями электролиза воды являются экологическая чистота (при условии, что производство первичной энергии не сопряжено с загрязнением окружающей среды), возможность создания установок с широким диапазоном производительности (от нескольких литров до сотен м<sup>3</sup> водорода в час), простота эксплуатации и удобство в работе, высокая чистота производимого водорода и наличие ценного и экологически чистого побочного продукта - газообразного кислорода. Основной вклад в стоимость электролитического водорода (70-90%) вносят затраты на электроэнергию. В то же время, при наличии дешевой электроэнергии (например, в «провальные» периоды ее потребления) электролитическое получение водорода может стать рентабельным.

### ***2.3.2. Паровая конверсия метана***

Получение водорода из природных органических топлив в настоящее время наиболее широко освоено. Основной технологией является **паровая конверсия метана**. Как видно из данных рис. 2.1, по указанной технологии

получают около 85% производимого в мире водорода, что обусловлено достаточно высокой (более 80%) эффективностью процесса, приемлемой стоимостью и отлаженной инфраструктурой транспортировки исходного сырья.

В процессе паровой конверсии метана возможно протекание следующих реакций одновременно:



Чтобы избежать появления углерода, процесс конверсии необходимо проводить при избытке окислителя, в частности водяного пара.

Стоимость водорода для данной технологии оказывается самой низкой по сравнению с другими методами и существенно снижается по мере увеличения производительности: от 11.2 долл. США за 1 ГДж (1.3 долл. США/кг  $\text{H}_2$ ) для сравнительно малых промышленных установок мощностью 270 тыс.  $\text{м}^3$  водорода/сутки до 5.5 долл. США за 1 ГДж (0.66 долл. США/кг  $\text{H}_2$ ) для крупных (7 – 25 млн.  $\text{м}^3$  водорода/сутки) [1].

Основным недостатком получения водорода из природного газа является зависимость от поставок сырья, запасы которого распределены всего между несколькими регионами мира (Ближний Восток – 40.8%, Россия – 26.7%, Иран – 15.2%, Катар – 14.7%). Серьезную проблему составляют и выбросы в атмосферу больших количеств  $\text{CO}_2$ , утилизация которого требует значительных капитальных затрат и эксплуатационных расходов, что существенно повышает стоимость конечного продукта. Кроме этого, метод паровой конверсии метана плохо адаптируется на установки малой производительности для децентрализованного производства водорода (например, заправочных станций, автономных энергосистем и т.п.). Еще одним недостатком метода является наличие в водороде примесей оксидов

углерода, что предъявляет дополнительные требования к его очистке, особенно при использовании в ТЭ.

### **2.3.3. Парциальное окисление метана**

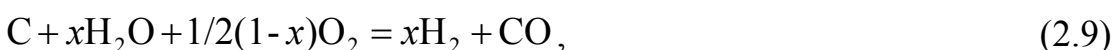
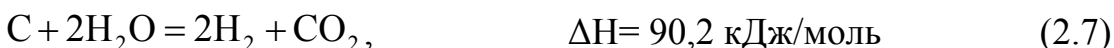
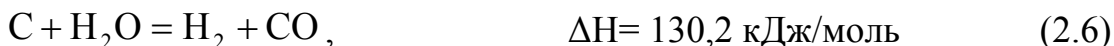
Процесс парциального окисления метана протекает с образованием синтез-газа по следующей реакции:



Высокие температуры (1600 – 1800 К) и контроль подачи кислорода предотвращают полную реакцию окисления метана и образование угля. Процесс не требует использования катализатора, но они применяются для увеличения выхода водорода и понижения рабочих температур. Используются катализаторы, содержащие родий, платину, никель. Установка для проведения процесса парциального окисления требует применения теплообменника, т.к. процесс является экзотермическим. Кроме того, необходимо использовать чистый кислород, т.к. при использовании воздуха затрачивается энергия на нагревание азота. Также могут образовываться оксиды азота, что делает необходимым проводить дополнительный процесс очистки.

### **2.3.4. Газификация угля**

Получение водорода газификацией угля заключается в обработке угля воздушно-паровой или кислородно-паровой смесью при температуре выше 1173 К. Для получения водорода и монооксида углерода (синтез-газ) используются реакции паровой, парокислородной конверсии и неполного окисления, которые описываются следующими уравнениями:



Продукты газификации содержат  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$  легкие углеводороды, смола и шлаки. Необходимо проводить дополнительно очистку получаемого водорода.

Конверсия метана обычно рассматривается как переходная технология от сложившейся инфраструктуры энергорынка к водородной экономике будущего. В перспективе технологии производства водорода из органических топлив (природного газа, угля, нефтепродуктов, биомассы и т.п.), видимо, будут вытесняться другими.

Следует отметить, что с точки зрения экологии стратегия производства водорода из природного топлива мало чем отличается от их непосредственного сжигания. Если в последнем случае вредные выбросы в атмосферу появляются на стадии использования топлива, то в первом мы имеем практически те же выбросы, но на стадии получения водорода. Поэтому основными компонентами новых технологий производства водорода из углеводородов являются процессы улавливания сопутствующих газов, в первую очередь  $CO_2$ .

Тем не менее, если сегодня вклад  $CO_2$  в увеличение концентрации парниковых газов в атмосфере еще относительно невелик и вызывает только беспокойство, то переход на водородное топливо, которое будет получаться, например, риформингом метана, приведет к увеличению выбросов этого газа в десятки раз. При этом стоимость каждой калории, извлеченной из водорода, будет в 3-4 раза выше, чем выделенной при сгорании бензина, а при получении водорода методом электролиза уже в 6-9 раз выше.

### ***2.3.5. Альтернативные методы получения водорода***

Среди различных путей решения этой сложнейшей задачи другие методы кажутся обнадеживающими. В настоящее время они находятся на стадии технологических разработок. К ним, в частности, можно отнести следующие.

Разложение воды на основе термохимических циклов с использованием тепловой энергии ( $T=800^{\circ}\text{C}$ ) от ядерных реакторов или гелиоустановок.

Биохимическое разложение воды с использованием специально выведенных типов водорослей и микроорганизмов [2].

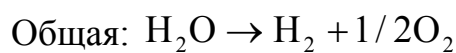
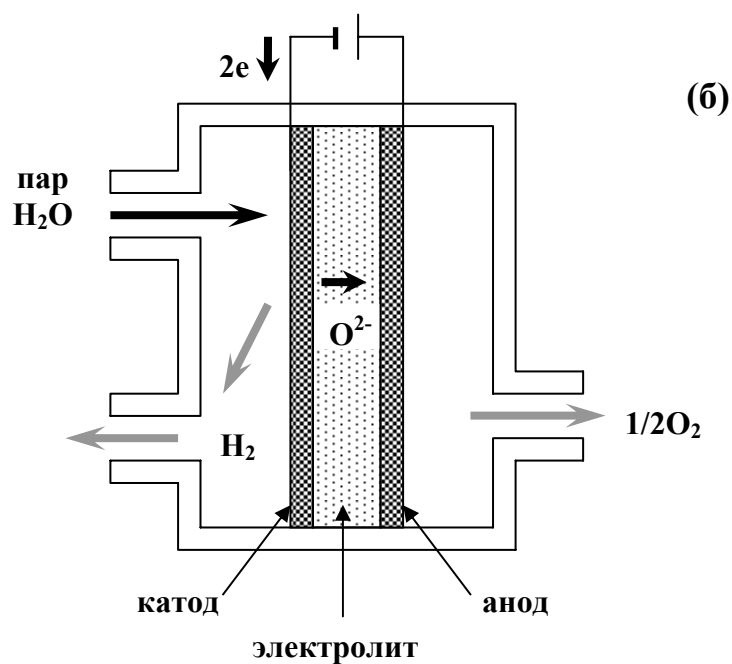
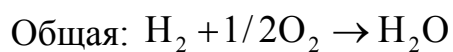
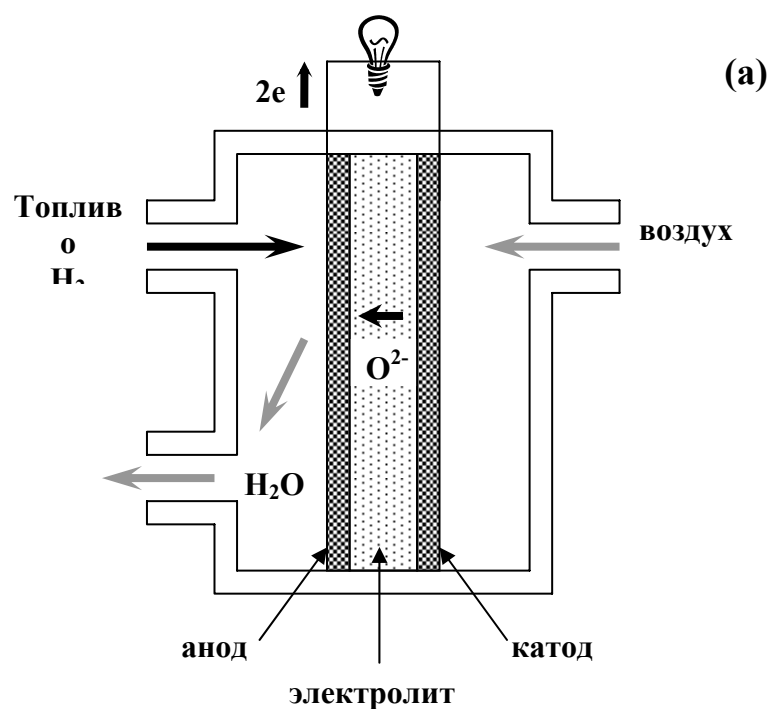
Фотокаталитическое разложение воды на основе полупроводниковых материалов (оксиды, сульфиды и селениды, нитриды и оксинитриды) [1]. Производство электроэнергии на полупроводниковых фотоэлементах от первичного источника энергии – Солнца может использоваться для электролиза воды или запасаться в аккумуляторах из высокотемпературных сверхпроводников. Разрабатываются новые материалы, разлагающие воду при действии солнечного света. Сообщается о нанотрубках из диоксида титана  $\text{TiO}_2$  для получения водорода фотокаталитическим разложением воды (фотолиз воды на гетероструктурах ядро|оболочка  $\text{CdS}|\text{TiO}_2$ , [3]).

Производство энергоаккумулирующих веществ (сплавы кремния и алюминия) с последующей генерацией из них водорода при разложении водой на месте потребления [1].

### ***2.3.6. Получение водорода в твердотельных электрохимических устройствах***

Особо следует выделить способ получения водорода в твердотельных электрохимических устройствах. Как известно, их можно разделить на три типа: топливные элементы с подводом водорода и кислорода (воздуха) соответственно к аноду и катоду, где происходит превращение химической энергии топлива в электроэнергию (более подробно см. главу 4.); электролизеры (превращение электроэнергии в химическую энергию продуктов); электрохимические конвертеры (превращение химической энергии реагентов в химическую энергию продуктов) [4,5].

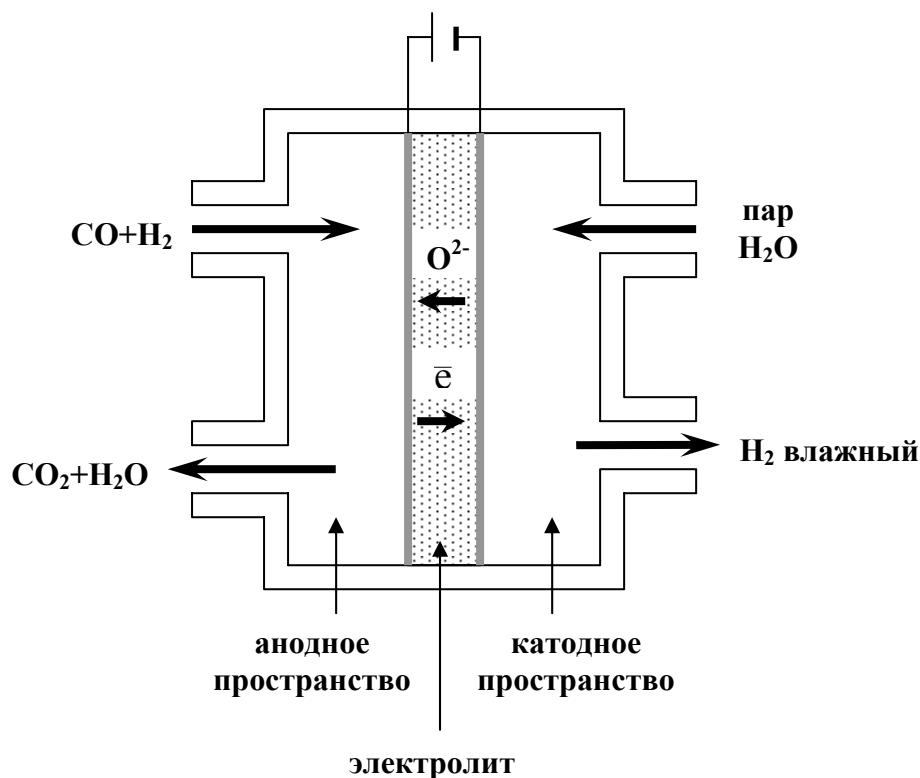
Для устройств, работающих на водяном паре, с электролитом из твердого оксидного проводника процесс схематично показан на рис. 2.3, 2.4.



**Рис. 2.3.** Схематическое изображение электрохимических устройств: а) топливный элемент, б) электролизер, с соответствующими электродными реакциями.

Получение водорода в электролизере представлено соответствующими реакциями на электродах.

Твердооксидный электрохимический конвертер (ТОЭК) позволяет получать чистый водород из любых газообразных или газифицирующих топлив. В общем случае, процесс, при котором на аноде происходит окисление восстановителя, на катоде – восстановление воды с выделением водорода, а часть энергии, необходимой для восстановления водорода из воды, поступает за счет химической энергии восстановителя, называется электрохимической конверсией. ТОЭК представляет собой твердооксидный проводник (мембрану) с анодным и катодным каналами с противоположных сторон. Мембрана – это оксидная керамика, обладающая при высоких температурах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) проводимостью по ионам кислорода и электронам. Принцип работы ТОЭК представлен на рис. 2.4.



**Рис .4.3.** Процессы в твердооксидном электрохимическом конвертере (ТОЭК).

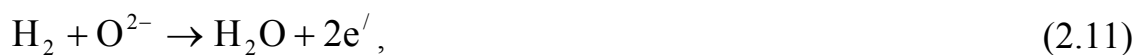


Исходными реагентами, подаваемыми в ТОЭК, являются водяной пар, поступающий в катодное пространство, и смесь, содержащая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , поступающая в анодное пространство. В настоящее время достоверно установлено, что только такие простые виды топлива, такие как водород и монооксид углерода, могут окисляться электрохимически напрямую. Поэтому топливная смесь должна или содержать их изначально, или в анодном пространстве должны быть созданы условия для их появления из более сложных видов топлива (так называемая «внутренняя конверсия»).

На катодной стороне мембраны происходит восстановление  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{H}_2$  и иона кислорода по реакции:



Ион кислорода проходит через мембрану и взаимодействует с восстановленными компонентами на аноде. Реакция взаимодействия иона кислорода с водородом и монооксидом углерода на анодной стороне мембраны имеют вид:

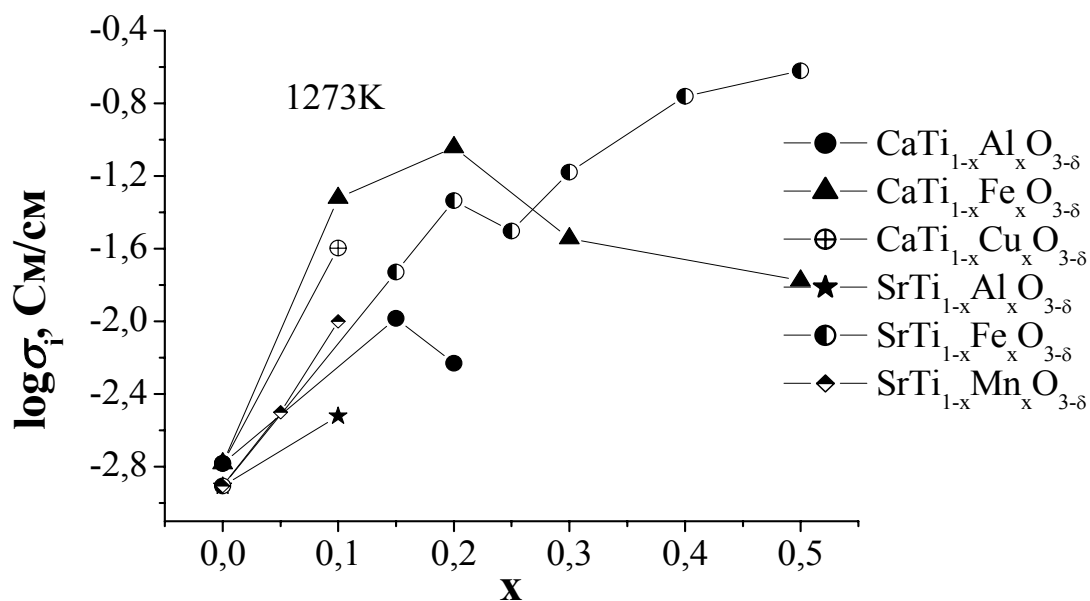


Ионный ток в мембране компенсируется током электронов, поэтому необходимо, чтобы электронная проводимость мембраны была сравнима с ионной или больше ее. Для самопроизвольного протекания процесса электрохимической конверсии (без подвода электроэнергии извне), необходимо, чтобы активность кислорода на аноде была меньше, чем на катоде, что обеспечивается подачей реагентов в ТОЭК противотоком. В целом в ТОЭК указанные процессы (как и поддержание теплового режима) происходят за счет химической энергии исходного топлива. Движущей силой электрохимического процесса является различие активностей кислорода на противоположных сторонах мембраны. Согласно уравнению Нернста:

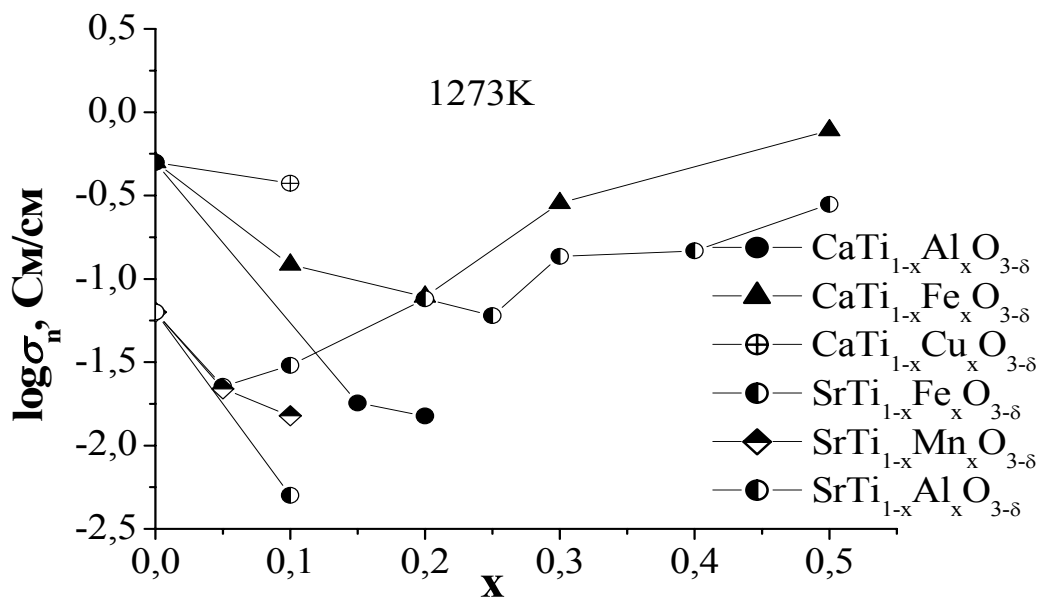
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (2.13)$$

где  $E$  – электродвижущая сила,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $p_{O_2}, p'_{O_2}$  – парциальное давление кислорода по разные стороны мембраны. Более подробно о работе конвертера сообщается в [6,7].

В качестве перспективных материалов, пригодных для использования в качестве мембран и устойчивых в широкой области парциальных давлений кислорода и температур успешно зарекомендовали себя перовскитоподобные материалы  $ABO_{3-\delta}$  ( $A = La, Sr, Ba, Ca$ ;  $B = Ti, Co, Fe, Cr, Mn, Ga$ ), допированные акцепторными примесями. Материал, пригодный для работы в высокотемпературном твердооксидном электрохимическом конвертере, является смешанным ионно-электронным проводником, т.е. должен иметь высокий уровень ионной проводимости и сравнимый (или больший) уровень электронной проводимости. Акцепторное допирование катионной подрешетки обеспечивает появление вакансий кислорода и, следовательно, обеспечивает высокие значения кислородно-ионной проводимости, а наличие в структуре элемента, способного к легкой смене степени окисления – высокую электронную проводимость. Исследования, проведенные в [7], позволили предложить в качестве перспективных материалов некоторые составы твердых растворов, например  $CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  и  $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ . Сравнение электропроводности некоторых систем приведено на рис. 4.4 и 4.5 [7].



**Рис. 4.4.** Зависимость ионной проводимости от количества допанта при  $p\text{O}_2=10^{-7}$  атм, 1273 К.



**Рис. 4.5.** Зависимость электронной проводимости от количества допанта при  $p\text{O}_2=10^{-17}$  атм, 1273 К.

## Литература

4. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2006, т.1, №6. стр.5-18.
5. Цыганков А.А. Получение водорода биологическим путем. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2006, т.1, №6. стр.26-33.
6. [www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)
7. Norby T., Larring Y. Mixed hydrogen ion-electron conductors for hydrogen permeable membranes // Solid State Ionics. 2000. V.136-137. P.139-148.
8. Iwahara H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics // Solid State Ionics 1995. 77. P.289-298.
9. Demin A. K., Dunyushkina L. A. Transfer phenomena in an electrochemical reactor based on mixed oxide conductor / // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 135, N 4. – P. 749-755.
10. Мурашкина А.А. Электрохимический конвертер для получения водорода на основе смешанных ионно-электронных оксидных проводников. Дисс. на соискание ученой степени кандидата хим. наук . Екатеринбург, УрО РАН, Институт высокотемпературной электрохимии. 2008.

### **3. ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА. ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Хотя водород энергоемкий и экологически чистый энергоноситель, его использование представляет значительные неудобства, связанные с чрезвычайно низкой плотностью ( $0.09 \text{ кг/м}^3$ ). Например, для обеспечения 100-километрового пробега автомобиля на топливных элементах необходимо на борту иметь  $\sim 11 \text{ м}^3$  водорода. Поэтому, чтобы увеличить плотность водорода, его необходимо:

- 1) сжать до сотен атмосфер,
- 2) охладить ниже температуры кипения (20К), либо
- 3) перевести в связанное состояние.

Первые два подхода реализуются в физических методах хранения, когда молекулы водорода не взаимодействуют со средой хранения, третий – в химических или физико-химических методах (адсорбция, абсорбция, химическое взаимодействие), когда водород находится в «связанном» состоянии.

Основное требование к материалам, способных аккумулировать водород, и пригодных для практического использования следующее: в случае мобильных систем хранения содержание водорода по массе должно быть не менее 6.5% (масс.).

#### **3.1. Адсорбционные методы хранения водорода**

Все материалы, способные аккумулировать водород, можно разделить по энергии связи. Наименьшая прочность связи характерна для физической адсорбции водорода. Газообразный водород взаимодействует с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил. Это взаимодействие относится к слабым ( $1\text{-}10 \text{ кДж/моль}$ ) и выше критической температуры распространяется на глубину не более одного монослоя. Из этого очевидно, что материалы для хранения водорода должны обладать высокой удельной поверхностью, поэтому *высокодисперсные материалы*, в том числе *и наноразмерные* интенсивно исследуются.

Известными материалами-адсорбентами водорода являются *цеолиты*. Для них характерны низкие значения водородоемкости – до 0.3% (масс.) при комнатной температуре, что ставит под сомнение конкурентноспособность цеолитов в системах хранения водорода. Несколько лучшими показателями обладает другой традиционный материал хранения водорода – это *активированный уголь* низкой плотности, который способен поглощать до ~6% (масс.) водорода при давлении 4 МПа и температуре 65-78 К. Существенным недостатком является низкая температура сорбции (криогенные условия). Однако, углеродные материалы, как адсорбенты водорода, продолжают привлекать внимание исследователей. В конце 90-х годов появились работы, в которых отмечалось, что высокая емкость по H<sub>2</sub> может быть реализована на *углеродных нанотрубоках* и *нановолокнах*.

В идеале адсорбент должен иметь высокую емкость по водороду при комнатной температуре, а также способность быстро поглощать и выделять водород. Для этого величина энергии взаимодействия адсорбент-H<sub>2</sub> должна составлять около 5 кДж/моль. Общая проблема при физической сорбции водорода заключается в том, что энергия связи водорода с поверхностью слишком низка для того, чтобы обеспечить удовлетворительную сорбцию при температурах выше температуры жидкого азота. Основное направление поиска эффективных сорбентов водорода должно быть связано с разработкой систем с более сильным взаимодействием поверхность – H<sub>2</sub>.

Новые материалы с большой удельной поверхностью – *кристаллические микропористые металлоорганические каркасы*. Они обладают несколькими лучшими показателями, например, Zn<sub>4</sub>O[O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (название MOF-5) с высокой удельной поверхностью (до 3000 м<sup>2</sup>/г), при давлении водорода 2 МПа адсорбирует до 1% (масс.) водорода при комнатной температуре и до 4.5% (масс.) водорода при 70К.

Ниже дан обзор по сорбции водорода на новых материалах с большой удельной поверхностью [1,2,3].

### ***3.1.1. Углеродные нановолокна***

Исследователями предпринимались неоднократные попытки разработки новых углеродных материалов для хранения водорода при более высоких температурах и атмосферном давлении. В качестве таких материалов были предложены углеродные нановолокна (УНВ), представляющие собой слоистые наноматериалы графита. Однако, изначально их сорбционная емкость по водороду при комнатной температуре достигала лишь 0.7% (масс.), при этом требовалось высокое давление порядка 10 МПа.

Для повышения емкости по водороду используют различные способы предварительной обработки и модификации УНВ. Так, их активация водяным паром приводит к существенному росту их удельной поверхности (от 116 до 1758 м<sup>2</sup>/г). Сорбционная емкость по водороду может быть увеличена при этом до 3.5% (масс.), что соответствует покрытию 60% поверхности водородом (77.3 К, 0.65 МПа).

### ***3.1.2. Углеродные нанотрубки***

В настоящее время к наиболее перспективным углеродным материалам для хранения водорода относятся углеродные нанотрубки (УНТ), системы с высокой плотностью микропор, представляющие собой свернутые листы графена. Внешние стенки УНТ характеризуются более слабой системой  $\pi$ -электронов, и, вследствие этого, более низким потенциалом поверхности для физической сорбции водорода, чем у плоского графена. Напротив, внутренние стенки обладают более высоким потенциалом: для адсорбционных центров на внутренней поверхности УНТ отмечается достаточно высокая энергия физической сорбции (до 30 кДж/моль). Это связано с тем, что потенциальные поля противоположных стенок перекрываются в силу очень малого размера микропор (соизмеримых с молекулярным), а это увеличивает силу притяжения адсорбированных молекул по сравнению с плоской поверхностью.

В настоящее время для адсорбции водорода используют одностеночные и многостеночные УНТ. Существенным недостатком их является применение криогенных условий при физической сорбции. В одностеночных нанотрубках емкость по водороду при атмосферном давлении достигает ~5% (масс.) при 77К и <1% (масс.) при комнатной температуре и высоком давлении, а при использовании многостеночных нанотрубок – 2.27% (масс.) при 77К и 0.3% (масс.) при комнатной температуре. Для образца УНТ с удельной поверхностью 2560 м<sup>2</sup>/г экспериментально была достигнута емкость по водороду при 77К – 4.5% (масс.). Следует отметить, что максимально возможная поверхность УНТ составляет 2630 м<sup>2</sup>/г, что соответствует двухстороннему покрытию поверхности листа графена.

На основе анализа обширного экспериментального материала при давлениях до 11МПа в работе [4] был сделан вывод, что возможность адсорбции водорода при комнатной температуре, превышающей 1%, сомнительна. С тех пор этот вывод, пока, не опровергнут. Таким образом, решить задачу обратимой физической сорбции водорода при комнатной температуре с помощью УНТ пока не удалось.

Сравнение характеристик некоторых углеродных материалов приведено в таблице 3.1.

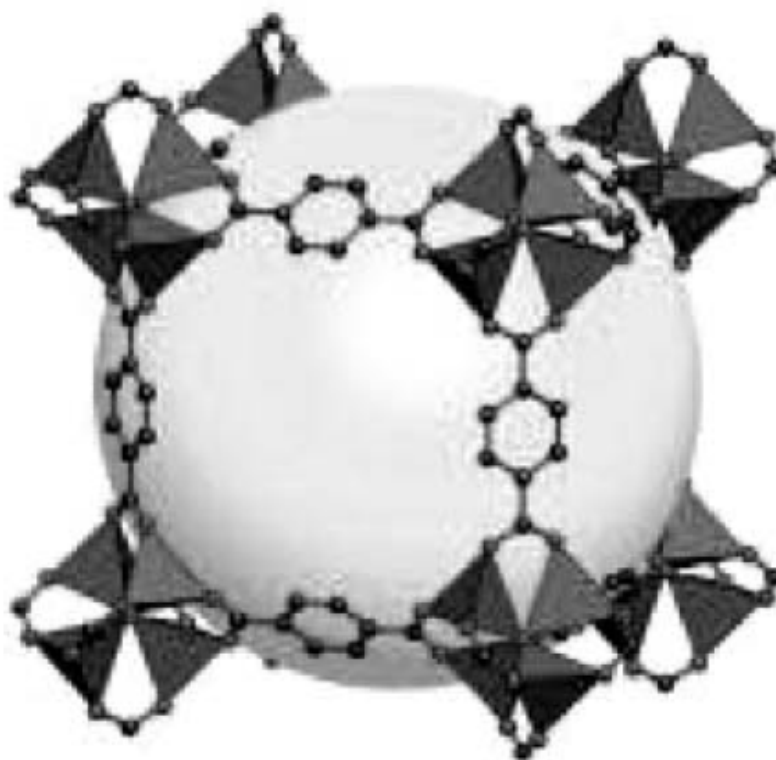
**Табл.3.1.** Адсорбция водорода углеродными наноматериалами [3].

Материал	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Поглощение Н <sub>2</sub> , % (масс.)	Условия адсорбции
УНВ	-	0.7	20°C, 10МПа
УНВ+жидкие кристаллы	1758	3.5	77.3К, 0.8МПа
Одностеночные нанотрубки	2560	4.5	77К, 0.1МПа
	2560	0.5	25°C, 0.1МПа
Многостеночные нанотрубки	-	2.27	77К, 10.3МПа
	-	0.3	25°C, 10.6МПа



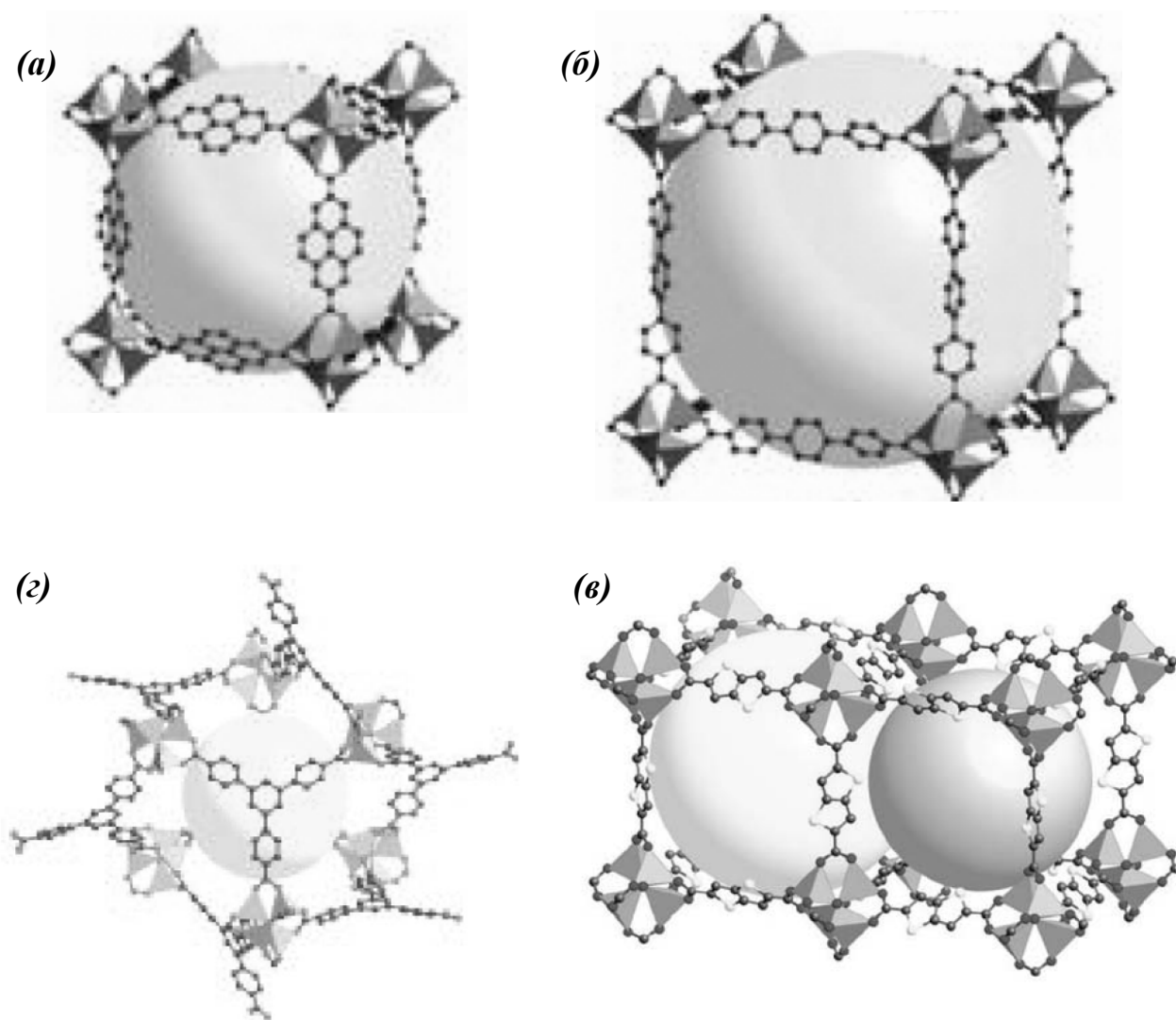
### 3.1.3. Кристаллические микропористые металлоорганические каркасы

К классу кристаллических микропористых металлоорганических каркасов (*metal-organic framework*, аббревиатура MOFs) относятся гибридные структуры – это координационные полимеры, состоящие из ионов металлов, связанных органическими мостиковыми лигандами. Такие системы характеризуются низкой плотностью, высокой пористостью и степенью кристалличности и большой удельной поверхностью (500-4500 м<sup>2</sup>/г). Структура таких соединений представляет жесткие органические фрагменты, соединяющие неорганические кластеры, расположенные в узлах решетки. На рис. 3.1 показана структура MOF-5, где тетраэдры [ZnO<sub>4</sub>] соединены фенилендикарбоксилатными звеньями в кубический каркас с малыми порами размером 8Å и большой сферической порой диаметром 12Å, вписанной в куб. Тетраэдры [ZnO<sub>4</sub>] образуют октаэдрический кластер [Zn<sub>4</sub>O(O<sub>4</sub>C-) <sub>3</sub>].



**Рис. 3.1.** Структура MOF-5. Модель, отражающая кубический каркас MOF и характер малых и больших пор. [3]

За последнее время было синтезировано около 11000 MOFs с разнообразными органическими фрагментами, на рис. 3.2. показаны некоторые структуры.



**Рис. 3.2.** Кристаллические структуры серии IRMOFs: IRMOF-14 (а); IRMOF-16 (б); IRMOF-14 (в); и структура MOF-117 (г) [3].

В качестве ионов металлов наиболее часто используются  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ . Существенное отличие пористых MOFs от традиционных пористых кристаллических материалов, таких как молекулярные сита, заключается в том, что поры в MOFs не содержат стенок. Свободный внутренний объем определяется наличием связанных открытых каналов и полостей (менее 2 нм). Такие полости становятся доступными для молекул сорбируемого вещества после удаления молекул растворителя. Для сорбции водорода

размер пор должен быть оптимальным (3-5Å), максимально соответствующий размеру молекулы H<sub>2</sub> (2.8Å). Меньший размер пор приводит к взаимодействию молекул водорода с множеством ароматических ядер органического фрагмента. Величина адсорбционной емкости по водороду для MOFs в среднем занимает промежуточное положение между наноуглеродными материалами и цеолитами, 1-2% (масс.).

Наиболее полные сведения об этих материалах содержатся в [3,5].

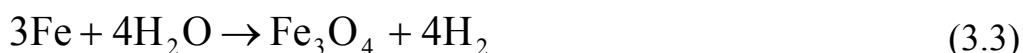
### **3.2. Химические методы хранения водорода**

#### ***3.2.1. Материалы для хранения водорода***

Все материалы для хранения химически связанного водорода можно разделить на две группы. К первой относятся вещества, содержащие в своем составе водород и способные в определенных условиях (повышение температуры, действие катализатора) выделять его. Примерами являются каталитические реакции разложения аммиака при 800-900°C и реакции гидрирования-дегидрирования ненасыщенных углеводородов:



Ко второй группе относятся энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие химически связанный водород в своем составе, но способные генерировать его в процессе окисления водой. Например, губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при 550-600°C:



Другие вещества (алюминий, кремний) выделяют водород из воды в более мягких условиях. Наиболее перспективны сплавы Al-Ga, варьируя его состав и условия, можно добиться достаточно быстрого и легко управляемого выделения водорода в мягких условиях. Данный метод перспективен для автономных генераторов водорода.

Возможно также разложение водой соединений содержащих химически связанный водород. Выделение водорода при взаимодействии с водой бинарных и комплексных гидридов металлов, как правило, протекает при 100-300°C.

Основное преимущество хранения и транспортировки водорода в химически связанном состоянии, например, в виде аммиака, метанола, этанола – высокая плотность объемного содержания водорода (~100 кг/м<sup>3</sup>). Массовое содержание также достаточно высоко: например, для получения 1 кг водорода затрачивается 5.65 кг аммиака (17.7% (масс.)). Экономичность такого хранения и транспортировки заключается не только в использовании аммиачного трубопровода вместо водородного, что в два раза дешевле, но и в меньших энергозатратах. Использование метанола в качестве сырья для получения водорода и восстановительных газов позволяет сократить расходы на транспортировку и хранение водорода. Затраты на получение водорода из метанола на 20% ниже, чем из природного газа. Генерирование водорода из метанола при повышенных температурах (~400°C) в присутствии катализатора аналогично применению материалов первой группы.

Основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии – трудность многократного использования среды для хранения водорода. Исключением являются ненасыщенные системы, для которых можно реализовать обратимые процессы каталитического гидрирования/дегидрирования.

Особый интерес вызывают аморфные, пленочные и нанокристаллические материалы. В последние годы стали использовать углеродные наноструктуры как гидридообразующие материалы. Среди углеродных материалов были испытаны фуллерены.

Например, каталитическое гидрирование/дегидрирования двойных связей в фуллеренах позволяет *обратимо* связывать до 6.3% (масс.) водорода. Так, для фуллерена C<sub>60</sub> процесс может быть представлен следующей реакцией:



Катализаторами гидрирования/дегидрирования фуллеренов являются гидриды интерметаллидов. Однако процессы гидрирования/дегидрирования могут быть реализованы только при повышенных температурах  $\sim 400^\circ\text{C}$  и давлении водорода 10 МПа, что сопряжено с высокими энергозатратами. В случае фуллеренов представляет проблему и побочный процесс полимеризации двойных связей, снижающий обратимую водородоемкость системы при циклической работе.

### ***3.2.2. Металлогидриды как среда хранения водорода***

Начало химии гидридов переходных металлов было положено работой Грэма, открывшего в 1866 г. поглощение палладием значительного количества водорода с образованием  $\text{PdH}_{0.6}$ . С тех пор система Pd-H неизменно оставалась объектом изучения специалистов по металлургии, физики и химии твердого тела.

Идея использования металлов (гидридов) в качестве среды хранения водорода проста: под давлением захватывается водород, а при нагреве  $\text{H}_2$  отдается в водородный двигатель. Однако, как среда для хранения водорода Pd не может рассматриваться в силу высокой стоимости. Кроме того, через 20-30 циклов он рассыпается (проблема водородного охрупчивания). Тем не менее Pd и соединения на его основе представляют интерес в других областях водородной энергетики, например, как катализаторы многих химических реакций, используются в качестве мембранного материала для тонкой очистки водорода до содержания примесей, обеспечивающих устойчивую работу топливных элементов. Немаловажно, что Россия контролирует 50% мирового производства палладия, использование которого необходимо для реализации целого ряда водородных технологий.

В настоящее время описано огромное число материалов, сорбирующих водород. Известно, что в принципе сорбируют водород 48 металлов (многие только в высокодисперсном состоянии). Очень высокой гравиметрической

емкостью обладает магний – 2200 мА·ч/г при массовой плотности водорода 7.6% (масс.). Однако высокая температура десорбции водорода не позволяют его использование в устройствах.

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



В большинстве приложений металлгидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый (газофазный) процесс. Второй используется в электрохимических источниках тока с металлгидридными электродами. Процесс (3.5) включает следующие стадии: транспорт молекул водорода к поверхности металла, физическую адсорбцию, диссоциацию адсорбированных молекул  $H_2$  и переход атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения ( $\alpha$ -фаза) и далее – гидрида ( $\beta$ -фаза).

Концентрация атомов водорода в  $\alpha$ -фазе невелика, они статистически распределены по пустотам металлической матрицы, сохраняющих исходную структуру с небольшим (до 5%) увеличением объема. Напротив, гидрид характеризуется высоким содержанием атомов водорода и их упорядоченным расположением.

Нашедшие практическое применение материалы являются многокомпонентными мультифазными и/либо композитными системами. Поиск материалов носит в основном эмпирический характер. Рекордным по числу компонентов является сплав, содержащий девять элементов: V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sn.

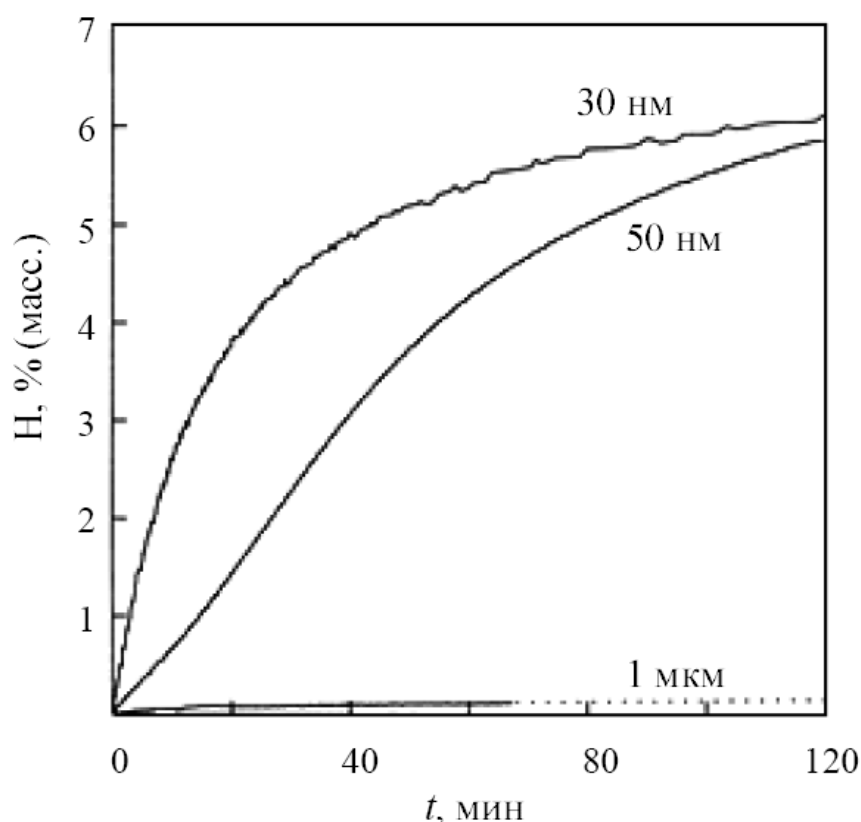
Замечено, что химические свойства гидридов в значительной степени определяются методом их получения. Очевидно, определяющими факторами

являются дисперсность и состояние поверхности. Выяснено, что началу гидрирования металла предшествует индукционный период, обусловленный необходимостью разрушения оксидной пленки на поверхности металла и диссоциативной хемосорбции молекулярного водорода. Далее, собственно процесс гидрирования заключается в формировании зародышей гидридной фазы, их росту и образованию сплошного поверхностного слоя. Скорость реакции при этом резко снижается, так как плотный слой гидроксида на поверхности металлических частиц имеет низкую водородопроницаемость. Именно этим обусловлен известный факт о том, что компактные образцы металла, размер которых больше сотни микрон, не могут быть полностью прогидрированы. Таким образом, для достижения высокой емкости по водороду необходимо измельчение металла и формирование развитой поверхности. С этой целью успешно применяются методы механохимии, т.е. размол в контролируемой атмосфере.

Например, для гидроксида магния  $MgH_2$  было показано, что при малых временах помола (15 мин.) магния в водородной атмосфере возможно лишь частичное разрушение поверхностной оксидной пленки, которого достаточно для сокращения индукционного периода при последующем гидрировании. Увеличение продолжительности обработки до нескольких часов и, соответственно, размера зерен от 1 мкм до 30-50 нм приводит к многократному увеличению скорости [6] (рис. 3.3).

Для улучшения водородосорбционной кинетики механических сплавов магния предложен метод «протравливания». Подход состоит в помоле нанокристаллических метастабильных сплавов с участием компонента, который затем может быть вытравлен жидкофазным или газофазным методами. После протравливания такой композит приобретает *нано-* или *мезо-* пористую структуру с очень высокой удельной поверхностью. Для серии Mg-Li, Mg-Al, Mg-Ni материалов было экспериментально установлено увеличение скорости выделения водорода в 2-3 раза по сравнению с исходными сплавами. Получены интересные данные для псевдосплавов из

несмешивающихся друг с другом компонентов, например Mg-Ti. Полученные методами порошковой металлургии такие композиты с содержанием магния 13-75% поглощают водород при температуре ниже 600K и атмосферном давлении вплоть до образования стехиометрических гидридов  $\text{MgH}_2$  и  $\text{TiH}_2$ . В качестве альтернативы порошковой металлургии в последние годы рассматривается механохимия, позволяющая создавать *нанокомпозиты* с повышенной активностью в реакциях с водородом.

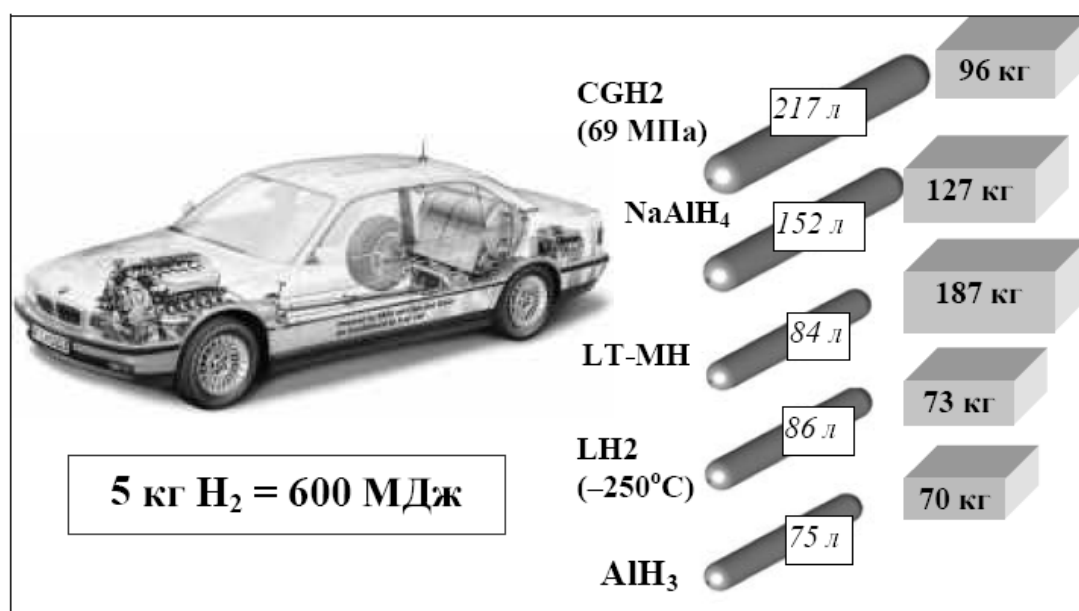


**Рис. 3.3.** Влияние размера зерна магния на адсорбцию водорода при 573K.

Металлогидридный способ хранения водорода обеспечивает максимальную компактность и превосходит по этому показателю криогенные баки. Однако по массе системы на основе низкотемпературных металлогидридов существенно больше традиционных, что делает проблематичным использование этих металлогидридов на автотранспорте, потенциально являющемся основным потребителем систем хранения водорода.



На рис. 3.4. представлена оценка различных методов хранения водорода как автомобильного топлива, включая улучшенные композитные баллоны высокого давления  $\text{CGH}_2$ , криогенные баки для хранения жидкого водорода  $\text{LH}_2$ , а также некоторые системы хранения связанного водорода ( $\text{AlH}_3$ ,  $\text{NaAlH}_4$ , LT-MH). Массы и объемы систем соответствуют хранению 5 кг водорода, примерные размеры контейнеров для хранения водорода сопоставлены с размерами водородного автомобиля BMW 750hL, работающем на топливном элементе.

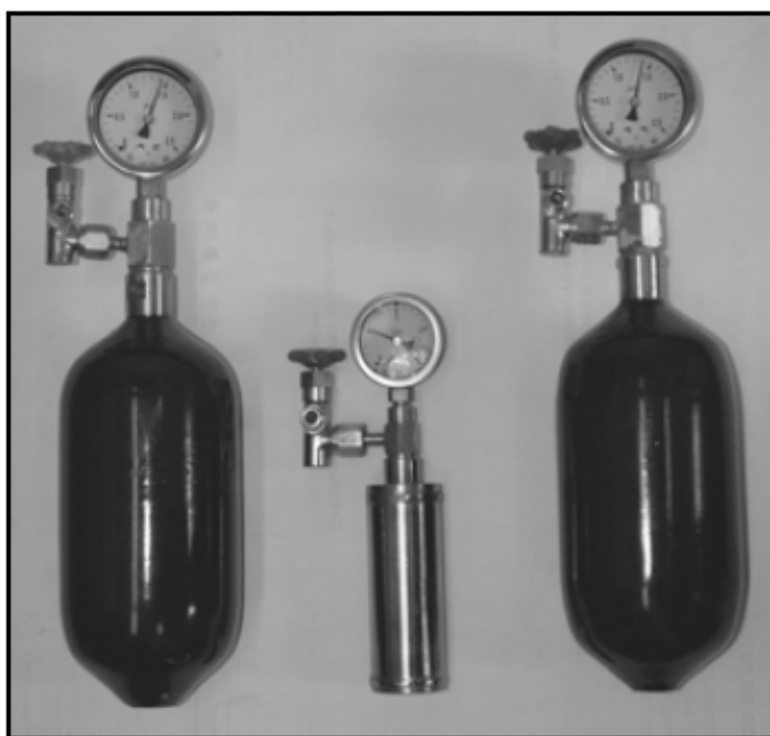


**Рис. 3.4.** Объемные показатели различных методов хранения водорода как автомобильного топлива [1].

Другое важное преимущество металлгидридного метода хранения водорода – высокая безопасность. Действительно, при комнатной температуре давление газообразного водорода над большинством металлгидридов редко превышает несколько атмосфер.

Коммерческие аккумуляторы водорода на основе низкотемпературных металлгидридов главным образом предназначены для лабораторного использования (рис. 3.5). Металлогидридный контейнер представляет собой трубчатый корпус, внутри которого расположен теплообменник для интенсификации теплопереноса в порошке металлгидрида, размещенном в

межтрубном пространстве. Необходимость теплообменника связана с довольно низкой теплопроводностью металлогидридных материалов (до 1-2 Вт·м/К) и теплоперенос лимитирует динамику абсорбции/десорбции водорода. Для увеличения скорости процесса гидрирования/дегидрирования (характерное время менее 10-15 мин.) полость для засыпки порошка металлогидрида должна иметь размер не более 5-6мм. Обычно торцевой фланец контейнера имеет штуцеры для приема и выдачи газообразного водорода и загрузки порошка металлогидрида.



**Рис. 3.5.** Разработанные в ИПХФ РАН металлогидридные аккумуляторы водорода.

Из известных к настоящему времени крупных металлогидридных систем хранения водорода самая большая построена германской компанией GmbH (отделение HERA Hydrogen Storage Systems) для подводной лодки U-212. Система предназначалась для хранения 15000 м<sup>3</sup> водорода (100 т гидридообразующего материала) и обеспечивала питание двигательной установки на топливных элементах на 30 дней подводного плавания.

## Литература

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода. Рос.хим. ж. об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, т.L,№6, С.34-48.
2. Петрий О.А., Левин Э.Е. Водородаккумулялирующие материалы в электрохимических системах. Рос.хим. ж. об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, т.L,№6, С.115-119.
3. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода. Рос.хим. ж. об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, т.L,№6, С.56-72.
4. Tibbets G.G., Meisner G.P., Olk C.H. Carbon, 2001, v.39.p.2291-2301.
5. Манаков А.Ю., Скиба С.С. Использование клатратных соединений для хранения водорода. Рос.хим. ж. об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, т.L,№6, С.73-82.
6. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулялирования водорода. Рос.хим. ж. об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, т.L,№6, С.49-55.

## 4. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### 4.1. Перспективы и проблемы развития топливных элементов

Работы по водородной энергетике во многих странах относятся к приоритетным направлениям социально-экономического развития и находят все большую поддержку со стороны как государства, так и частного бизнеса.

Судя по современным темпам и масштабам развития водородной энергетике, мировая цивилизация в ближайшее время должна перейти к водородной экономике. Задача состоит в том, чтобы *создать топливные элементы и использовать водород для получения электрической энергии.*

Ведется активный поиск путей перевода большинства энергоемких отраслей промышленности, включая транспорт, на водородное топливо и электрохимические генераторы на основе использования топливных элементов (ТЭ).

Около 1000 фирм, компаний, концернов, университетских лабораторий, государственных и научно-технических объединений Запада уже много лет усиленно работают в различных направлениях водородной энергетике.

В работы по ТЭ и энергетическим установкам на их базе ежегодно инвестируется свыше 500 млн. долл. США.

Наиболее динамично развиваются эти работы в США, Канаде и Японии, где наряду с большим объемом НИОКР, ведутся активные работы по коммерциализации водородной энергетике. Создано большое количество энергетических установок на топливных элементах мощностью от единиц ватт до мегаватт, уже сейчас конкурентоспособных с аналогичными установками, основанными на традиционных технологиях сгорания углеводородного топлива. Некоторые характеристики сведены в табл.4.1. и 4.2. [1].

С прогрессом в области разработки энергоустановок на основе ТЭ связывается надежда на решение проблемы обеспечения человечества

возобновляемыми экологически чистыми энергоресурсами, а также возможность изменения и совершенствования системы энергоснабжения (электро- и теплоснабжения) различных объектов – от сотовых телефонов, компьютеров и автомобилей до жилых домов, крупных промышленных предприятий и в целом городов.

**Табл. 4.1.** Суммарная мощность эксплуатируемых стационарных систем на ТЭ (кВт)

Тип	США	Япония	Европа	Общее количество	%
PEMFC	450	250	670	1370	5
PAFC	13200	10000	1000	24200	75
MCFC	1250	1060	2860	5170	16
SOFC	500	15	850	1365	4
Общее количество	15400	11325	5380	32105	100
%	48	35	17	100	

**Табл. 4.2.** Мировой рынок топливных элементов

(млн. долларов США)

	1995	2000	2005	ежегодный рост 2000/1995	ежегодный рост 2005/2000
Мировой рынок ТЭ	1205	2440	8500	15.2	28.4
США	355	720	2500	15.2	28.3
Канада и Мексика	45	150	575	27.2	30.8
Западная Европа	310	600	2300	14.1	30.8
Япония	360	675	1950	13.4	23.6
Остальная Азия и Тихий океан	75	195	750	21.1	30.9
Остальной мир	60	100	425	10.8	33.6

Россия имеет уникальные достижения в области разработки ТЭ (табл.4.3). Однако, пока что свои возможности мы не используем в достаточной мере, обрекая себя не только на отставание в перспективной области энергетики, но в будущем ставим себя в зависимость от мировой экономической и политической конъюнктуры.

**Табл. 4.3.** Основные российские научно-исследовательские организации, участвующие в работах по водородной энергетике и топливным элементам

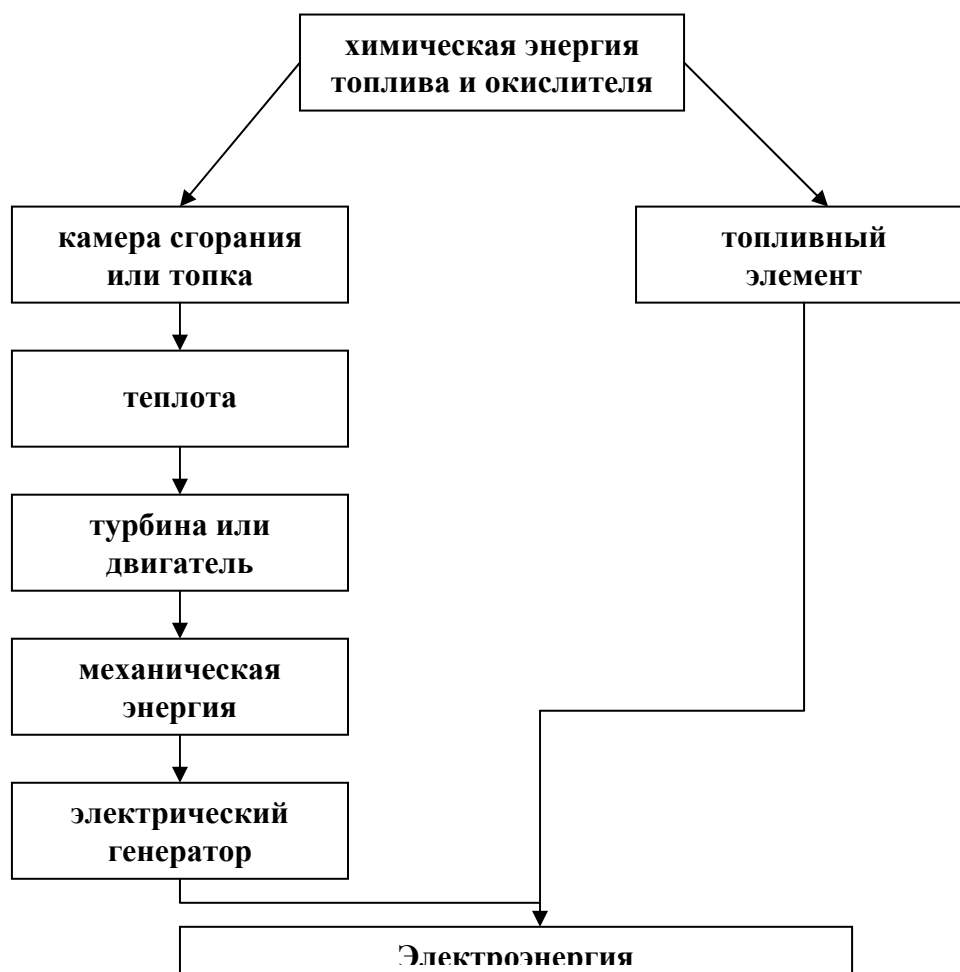
1.	Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН	Твердо-оксидные ТЭ, катализаторы, топливные процессы – устройства риформинга углеводородных топлив	г. Новосибирск
2.	Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН	Высокотемпературные твердо-оксидные топливные элементы и устройства на их основе	г. Екатеринбург
3.	Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН	Производство и очистка водорода	г. Москва
4.	Институт металлофизики и функциональных материалов имени Г.В. Курдюмова РАН	Технология хранения водорода на базе металлгидридных систем и наноструктур (фуллеренов)	г. Москва
5.	Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН	Технология получения многослойных пористых кремниевых мембран для ТЭ и кремниевых каталитических подложек для риформинга углеводородного топлива и получения водорода	г. Черноголовка, Московской обл.
6.	Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН	Исследование и разработка опытно-промышленных образцов высокотемпературных ТЭ на основе конденсатных полимеров	г. Москва
7.	Институт машиноведения Уральского отделения РАН	Интегрированные системы получения, аккумулирования, хранения и снабжения водородом	г. Екатеринбург
8.	ФГУП Уральский электрохимический комбинат	Электрохимические генераторы на базе щелочных и протон-обменных ТЭ	г. Новоуральск, Свердловской обл.

9.	Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ экспериментальной физики (ФГУП РФЯЦ – ВНИИЭФ)	Энергетические установки на основе ТЭ с протон-обменными мембранами	г. Саров, Нижегородской обл.
10.	Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ технической физики имени Е.И. Забабахина (РФЯЦ – ВНИИТФ)	Энергетические установки на основе твердо-оксидных ТЭ	г. Снежинск, Челябинской обл
11.	Российский научный центр «Курчатовский институт»	Производство, аккумулирование, хранение и снабжение водородом. Твердо-полимерные ТЭ	г. Москва
12.	Государственный научный центр РФ Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского	Твердо-оксидные ТЭ и энергетические устройства на их основе	г. Обнинск
13.	ОАО «Ракетно-космическая корпорация «Энергия» им.С.П. Королева»	Энергетические устройства на базе ТЭ для автотранспорта и бытовых нужд	г. Королев, Московской обл.
14.	ОАО «Специальное конструкторское бюро котлостроения»	Энергетические устройства на базе ТЭ	г. Санкт-Петербург

#### 4.2. Основные принципы работы топливных элементов

ТЭ – это гальваническая ячейка, вырабатывающая электроэнергию за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне. Другими словами, ТЭ – это электрохимический источник тока, в котором осуществляется прямое превращение энергии топлива и окислителя, непрерывно подводимых к электродам, непосредственно в электрическую энергию, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Очень важно, что нет превращения химической энергии топлива в тепловую и механическую, как в традиционной энергетике. А так как преобразование тепла в работу у этих

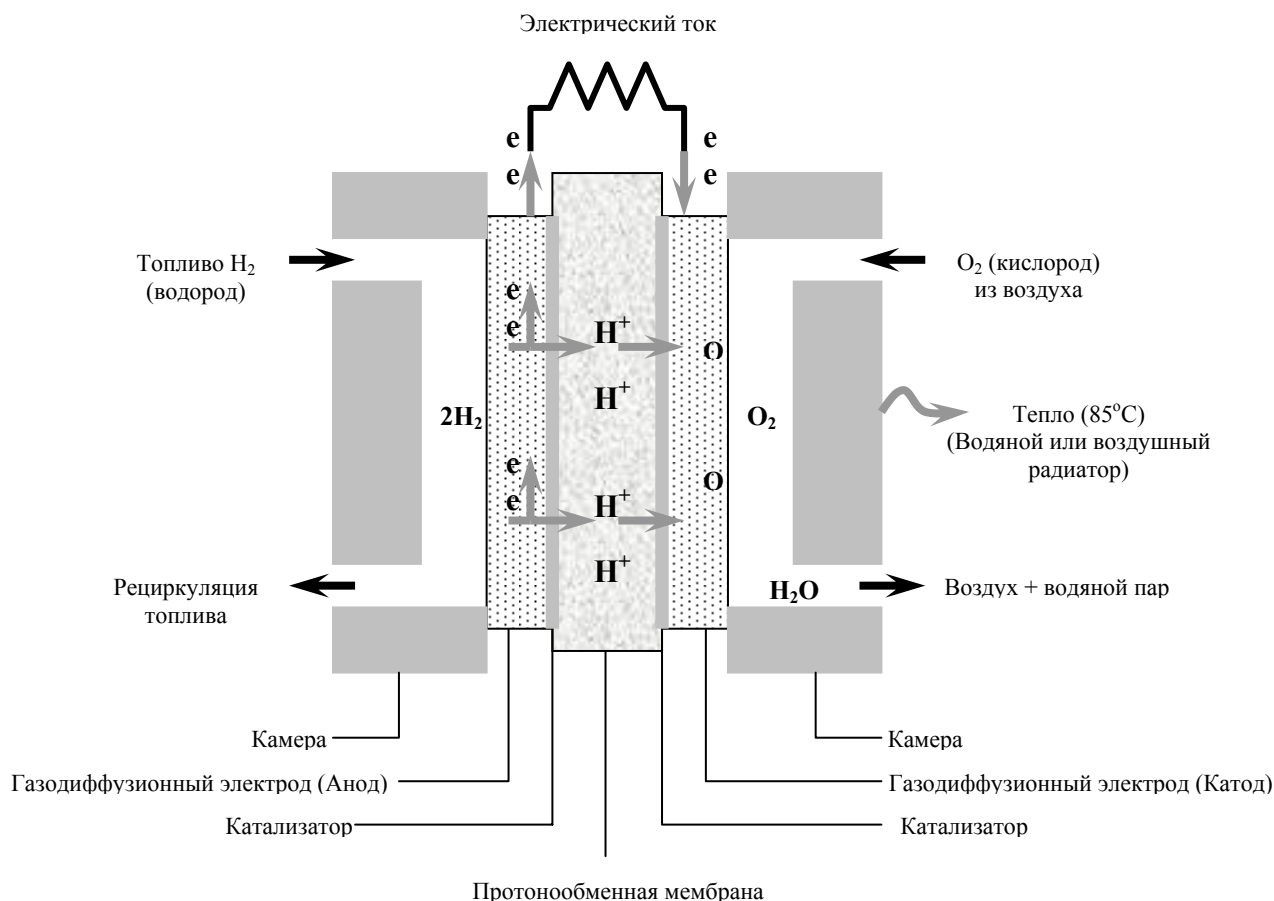
установок отсутствует, их энергетический КПД значительно выше, чем у традиционных энергоустановок и может составлять до 90% (рис. 4.1) [1-3].



**Рис. 4.1.** Ступени преобразования химической энергии традиционным и электрохимическим способом

Химические реакции в ТЭ идут на специальных пористых электродах (аноде и катоде), активированных палладием (или другими металлами платиновой группы), где химическая энергия, запасенная в водороде и кислороде, эффективно преобразуется в электрическую энергию. Водород окисляется на аноде, а кислород (или воздух) восстанавливается на катоде (рис. 4.2).



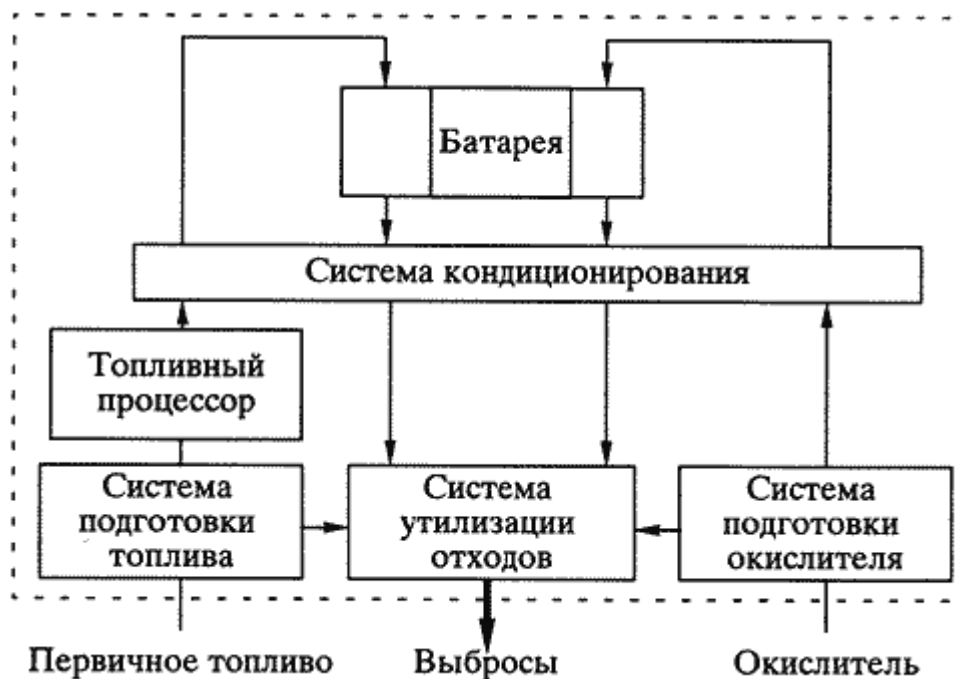


**Рис. 4.2.** Принцип действия топливного элемента.

Катализатор на аноде ускоряет окисление водородных молекул в водородные ионы ( $H^+$ ) и электроны. Водородные ионы (протоны) через мембрану мигрируют к катоду, где катализатор катода вызывает образование воды из комбинации протонов, электронов и кислорода. Поток электронов через внешний контур производит электрический ток, который используется различными потребителями. Фактически в этом и состоит главный экологический выигрыш: в атмосферу выбрасывается водяной пар вместо огромного количества углекислого газа, образующегося при работе традиционных тепловых электростанций.

Напряжение, возникающее на отдельном ТЭ, не превышает 1.1 вольт. Для получения необходимой величины напряжения ТЭ соединяются последовательно в батареи, а для получения необходимой мощности батареи ТЭ соединяются параллельно. Такие батареи ТЭ вместе с элементами газораспределения и терморегулирования монтируются в единый

конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором (ЭХГ) (рис. 4.3).



**Рис. 4.3.** Схема электрохимического генератора

Первая электрическая энергия была получена с помощью ТЭ еще в 1839 году на заре электрохимии, поскольку эксперимент Грува можно рассматривать как реализацию прообраза современных водород-кислородных ТЭ [4]. Однако бум вокруг водородной энергетики возник тогда, когда началось освоение космоса. В 60-е годы XX века были созданы топливные элементы мощностью до 1 кВт для программ «Джемини» и «Аполлон», в 70-80-е гг. – 10-киловаттные топливные элементы для «Шаттла». У нас такие установки разрабатывались для программы «Буран» в НПО «Энергия» (щелочные ТЭ создавались в Новоуральске на электрохимическом комбинате). В те же годы построены электростанции мощностью порядка 100 кВт на фосфорнокислотных ТЭ. В Японии и США имеются опытные 10-мегаваттные электростанции.

С 1990-х гг. идет разработка топливных элементов мощностью от 1 кВт до 1 МВт для стационарной автономной энергетики. В автотранспорте также находят применение ТЭ, а в качестве их нагрузки – электрические двигатели.

Разрабатываются портативные источники электроэнергии мощностью менее 100 Вт для компьютеров, сотовых телефонов, фотоаппаратов. В качестве топлива в них используется, как правило, метанол, из которого получают водород. Подзарядка элементов производится всего один раз в месяц.

На настоящий момент в мире активно разрабатываются твердополимерные топливные элементы на водороде. Считается, что они будут применяться в основном на автотранспорте. Пока их стоимость довольно высока: 1 кВт установленной мощности в лучших образцах обходится в 3-5 тыс. долл. Нужно снизить стоимость до 100 долл., чтобы сделать твердополимерные топливные элементы конкурентоспособными. Что касается автономной энергетики, то для нее предназначаются в первую очередь твердооксидные ТЭ. Вырабатываемый ими 1 кВт установленной мощности стоит 3 тыс. долл., приемлемая для водородной энергетики стоимость – 1 тыс. долл.

#### **4.3. Типы топливных элементов**

Существуют различные типы ТЭ. Их обычно классифицируют по используемому топливу, рабочему давлению и температуре, а также по характеру применения.

Наибольшее распространение получила классификация топливных элементов по типу электролита как среды для внутреннего переноса ионов (протонов). Электролит между электродами определяет операционную температуру и от этой температуры зависит тип катализатора.

Выбор топлива и окислителя, подаваемых в ТЭ, определяется, в первую очередь, их электрохимической активностью (то есть скоростью реакции на электродах), стоимостью, возможностью легкого подвода топлива и окислителя в ТЭ и отвода продуктов реакции из ТЭ.

Водород считается основным источником топлива для ТЭ, однако процесс преобразования топлива позволяет извлекать водород и из других его видов, включая метанол, природный газ, нефть и др.

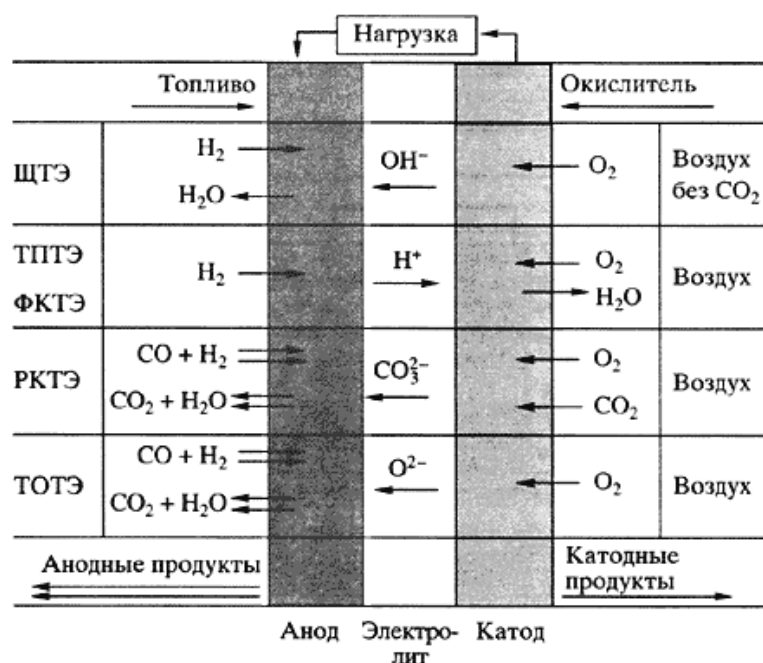
В отличие от аккумулятора и батареек, ТЭ не истощается и не требует перезарядки; он работает, пока подается топливо.

Описание различных типов топливных элементов и принципы их работы представлены в таблице 4.4. и на рис. 4.4.

**Табл. 4.4.** Описание различных типов ТЭ

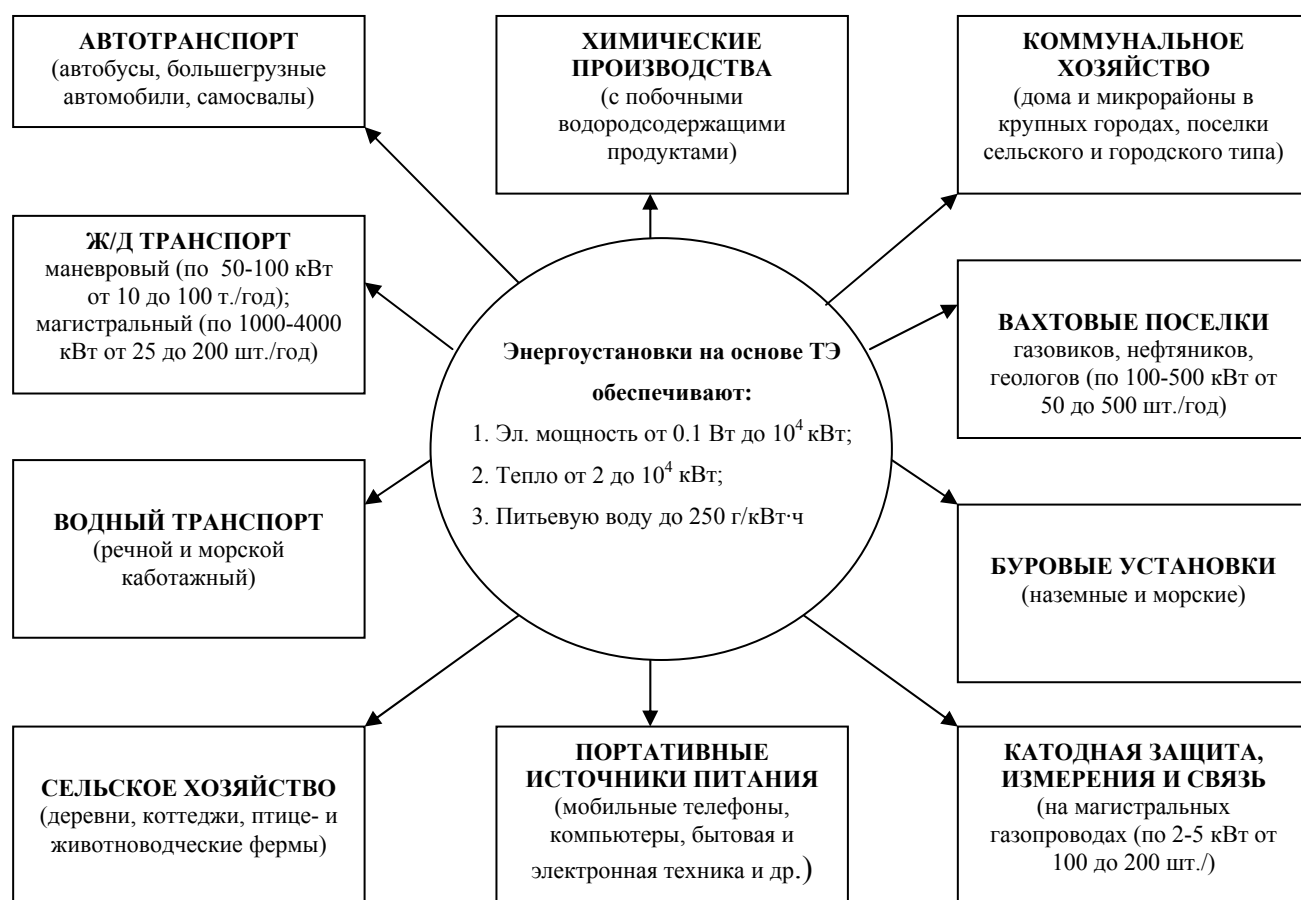
<p>Щелочной ТЭ</p> <p><b>ЩТЭ</b></p> <p>(AFC)</p>	<p>Электролит состоит из жидкого КОН, который циркулирует в пространстве между электродами.</p> <p>ЩТЭ использовались с середины 1960-х годов в космических программах, обеспечивая питанием электрические системы космических кораблей "Буран", "Шаттл" и др. Коммерческое применение ЩТЭ ограничено, т.к. они должны работать с чистыми водородом и кислородом (либо с кислородом воздуха, из которого удален углекислый газ). КПД до 70%</p>
<p>ТЭ на протоно-обменной мембране</p> <p><b>ПТЭ</b></p> <p>(PEMFC)</p>	<p>В качестве электролита используется твердая полимерная мембрана (пленка), которая проводит водородные ионы (протоны) с анода на катод. Они обеспечивают высокую плотность тока, что позволяет уменьшать их вес, стоимость, объем и улучшать качество работы.</p> <p>Неподвижный твердый электролит упрощает герметизацию в процессе производства, уменьшает коррозию, и обеспечивает более долгий срок службы ТЭ. Эти ТЭ работают при низких температурах (ниже 100°C), что ускоряет запуск и реакцию на изменения потребности в электричестве. Они идеально подходят для транспорта и стационарных установок небольшого размера.</p>
<p>ТЭ на расплаве карбоната</p> <p><b>РКТЭ</b></p> <p>(MCFC)</p>	<p>Использует расплавленную смесь лития/калия (или лития/натрия) для проведения ионов карбоната от катода к аноду. Рабочая температура – приблизительно 650°C, что позволяет использовать топливо напрямую, без какой-либо дополнительной его подготовки, и никель в качестве катализатора.</p> <p>Их конструкция более сложна, чем конструкция ТЭ на фосфорной кислоте, из-за их более высокой рабочей температуры и использования расплава электролита. Им требуется существенное количество времени для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в потребности в электричестве, и поэтому лучше всего они подходят для условий, где необходима постоянная подача больших количеств электроэнергии.</p> <p>Наибольшее количество подобных установок построено в США и Японии. В США имеется демонстрационная опытная электростанция мощностью 1.8 МВт.</p>

<p>ТЭ на фосфорной кислоте</p> <p><b>ФКТЭ</b></p> <p>(PAFC)</p>	<p>Электролитом является бумажная матрица, насыщаемая фосфорной кислотой, также проводящей протоны. Это наиболее разработанные коммерчески развитые ТЭ. Рабочая температура 150-220°C. Они применяются в стационарных электрогенераторных устройствах в зданиях, гостиницах, больницах, аэропортах и электростанциях.</p> <p>ТЭ на фосфорной кислоте вырабатывают электричество с КПД более 40% или около 85%, если пар, который производит этот ТЭ, используется для совместного производства тепла и электричества (в сравнении с 30% КПД наиболее эффективного двигателя внутреннего сгорания).</p>
<p>ТЭ на твердых оксидах</p> <p><b>ТОТЭ</b></p> <p>(SOFC)</p>	<p>В качестве электролита используется твердый керамический материал (стабилизированная иттрием окись циркония), которая проводит атомы кислорода от катода к аноду при высокой температуре – 600- 1000°C. Это позволяет им использовать относительно загрязненные виды топлива, например, получаемые при газификации угля. Энергетический КПД – около 60%.</p> <p>Их относительно простая конструкция (обусловленная использованием твердого электролита и самых разных видов топлива) в сочетании с существенным количеством времени, необходимым для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в потребности в электричестве, делает их подходящими для больших и очень больших стационарных электрогенераторных установок и электростанций.</p>



**Рис. 4.4.** Электрохимические реакции в различных типах ТЭ

Основные области применения ТЭ показаны на рис.4.5.



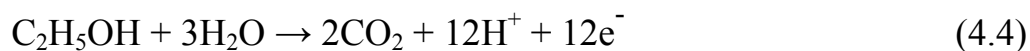
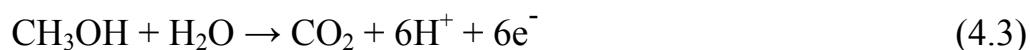
**Рис. 4.5.** Области применения топливных элементов.

#### 4.4. Мембранно-электродные блоки топливных элементов

Основными токообразующими реакциями в низкотемпературных топливных элементах являются катодное восстановление кислорода:



и анодное окисление водорода и простых спиртов:



Основной частью любого ТЭ является мембранно-электродный блок МЭБ. В полимерных ТЭ он обычно представляет собой протонообменную мембрану, на одну сторону которой нанесен катодный, а на другую – анодный катализаторы. Токошем с катодной и анодной сторон, подвод исходных реагентов и отвод продуктов реакции производится через пористые газодиффузионные слои, изготовленные, как правило, из углеродных материалов. Катализаторы могут быть нанесены как на протонообменную мембрану, так и на газодиффузионные слои, или на то и другое одновременно [5]. Для увеличения удельной поверхности катализатора и снижения расхода металла используется высокодисперсный носитель (обычно сажа, углеродные *нано*-материалы), также разрабатываются специальные методы получения *нано*-порошков металлов.

В настоящее время платину и системы на ее основе следует считать наиболее подходящим катализатором для этих реакций, особенно в ТЭ с твердым полимерным протонпроводящим электролитом. Но, приемлемая стоимость катализатора, определяемая его количеством, достигается только при использовании чистого водорода. При применении реального водородного газа, полученного путем конверсии углеводородов, стоимость катализатора резко возрастает, что обусловлено отравлением платины примесями оксидов углерода CO и CO<sub>2</sub>. В отличие от платины, на палладии CO<sub>2</sub> не адсорбируется.

Распространенность в земной коре палладия в два раза выше, чем платины и золота. Стоимость платины наиболее значительна среди других драгоценных металлов. В связи с этим ведутся активные исследования по снижению расхода Pt или ее полной замены.

Показано, что для реакции катодного восстановления кислорода перспективны катализаторы на основе сплавов палладия. С использованием органических прекурсоров на саже синтезированы *наноразмерные* системы Pd-Co и Pd-Fe с электрокаталитической активностью, сопоставимой с Pt-катализатором и приемлемой коррозионной стойкостью [5].

Таким образом, в простейшем варианте топливный элемент состоит из ионного проводника (электролита) и двух электродов. Сердцем же ТЭ по праву считается электролит, использование его в твердом состоянии значительно упрощает конструкцию и позволяет достигнуть оптимальных технических характеристик. В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция перехода от классических топливных элементов с жидким электролитом к полностью твердотельным. Поэтому ниже более подробно остановимся на рассмотрении вопросов, связанных с основными свойствами протонных твердых электролитов.

### **Литература**

1. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. Учебное пособие для студентов кафедры «Информатизация журналистики». Составители В.В. Шинкаренко, А.А. Евдокимов, В.О. Квитковский. М., МИРЭА, 2004.
2. Платиновые металлы и водородная энергетика в странах СНГ. Москва. МИРЭА. 2004. с.105-121.
3. Энергия будущего. Бестселлер для избранных, или учебное пособия по водородной энергетике для подшефных школ МИРЭА. Москва, АСМИ. 2005.
4. Grove W.R. // Philos. Mag. 1893. V.14. P.127.
5. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину. // Рос. хим. ж. об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, т.L,№6, С.109-114.



## 5. ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

### 5.1. Общие сведения о протонных проводниках

Протонными проводниками называют электролиты, в которых положительно заряженные частицы, содержащие водород (протоны  $H^+$  или частицы  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ) являются носителями тока и разряжаются на катоде при электролизе. Из этого классического определения оказываются исключенными другие  $H^+$ -содержащие частицы, например  $OH^-$ , также способные к миграции и поэтому представляющие интерес. Поэтому в самом общем случае под протонным транспортом обычно понимают, как транспорт самих протонов  $H^+$ , так и других протонсодержащих частиц ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $HS^-$  и др.) [1].

#### 5.1.1. Классификации протонных проводников

Существуют различные классификации протонных проводников, в зависимости от того, какой признак положен за основу (жидкие/расплавы-твердые, органические-неорганические и др.). Поскольку основное внимание настоящего обзора уделено твердофазным объектам, как наиболее функционально востребованным, то остановимся на их классификациях.

##### 1. Классификация *по формам и состоянию кислородно-водородных группировок.*

Многие твердые протонные проводники имеют жидкоподобные области или слои воды, т.е. содержат воду. Это могут быть полимеры, которые должны быть подвергнуты гидратации для образования жидкоподобной системы  $H_2O-H_3O^+$ , что и обеспечивает в итоге протонный транспорт. Протоны в такие системы могут быть введены посредством ионного обмена с катионами щелочных металлов.

Другие  $H_2O$ -содержащие системы имеют кристаллографически фиксированные протоны или, другими словами, на атоме кислорода локализуются два или три протона. Это органические и неорганические гидраты, твердые кислоты и гидроксиды, оско-гидроксиды, кислые и

основные соли. Для реализации протонного транспорта такие фазы должны иметь дефекты (вакансии протонов или междоузлия) как результат термической активации, нестехиометрии или допирования. Последнее редко реализуется, а наиболее типичная ситуация – это распределение определенного количества протонов по большому числу доступных позиций, что реализуется, например, в хорошо описанном протонном проводнике  $\text{CsHSO}_4$ .

Третий класс материалов, в которых протоны не являются частью структуры и не входят в состав химической формулы, их появление обеспечивается равновесием с  $\text{H}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ -содержащей атмосферой. Примеры таких фаз представлены ниже для класса высокотемпературных протонных проводников.

2. Для твердых протонных проводников наиболее широко известна классификация *по рабочим температурам*. Для протонных проводников, как электролитов, должны реализоваться некоторые требования: близкие к единице числа переноса протонов и высокие удельные проводимости  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  См/см, что достигается в пределах некоторой ограниченной области температур. Поэтому различают *низко-* и *высокотемпературные протонные проводники*.

Класс *низкотемпературных* протонных проводников представлен полимерными электролитами (в том числе полиэлектролитами), твердыми кислотами, гидроксидами, кислыми и основными солями и их гидратами. Такие фазы характеризуются кристаллографически фиксированными протонами (либо  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  частицами), которые являются равноправной частью химической формулы.

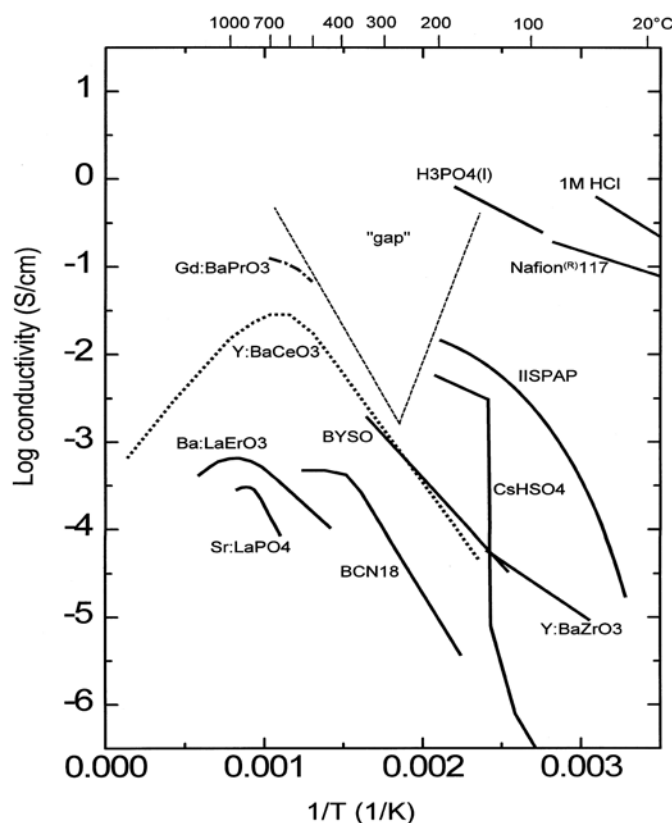
Обычно они способны к потере воды при температуре выше  $200^\circ\text{C}$  (некоторые значительно выше) и, соответственно, теряют протон-проводящие свойства.

К классу *высокотемпературных* протонных проводников относятся простые и сложные оксиды (иногда фосфаты). Такие фазы в атмосферах,

содержащих водород или пары воды, способны растворять их в кристаллической решетке. То есть, концентрации протонов задаются параметрами среды ( $T$ ,  $p\text{H}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ ), и выше  $1000^\circ\text{C}$  они в виде молекул воды покидают структуру. Определенные способы задания вакансионного разупорядочения кислородной подрешетки позволяют увеличить концентрацию протонов в структуре. Образующиеся водородные дефекты определяют возникновение протонной проводимости. Таким образом, протоны в таких соединениях не являются частью структуры или стехиометрии, а присутствуют как примесные дефекты.

Хотя данная классификация относится к градации по температурам, но эти классы веществ принципиально отличаются как по механизму возникновения протонной проводимости, так и по механизму переноса.

На рис. 5.1 приведена сравнительная характеристика протонной проводимости различных классов протонных проводников [1].



**Рис. 5.1.** Температурные зависимости проводимости различных классов протонных проводников [1].

### 5.1.2. Механизмы протонного транспорта

В настоящее время для твердых тел установлены три основные механизмы переноса протонов.

#### 1) Экипажный механизм (или механизм повозки).

Этот механизм был предложен на основании того факта, что максимальной протонной проводимостью при низких температурах обладают соединения, содержащие наряду с протонами молекулы воды или аммиака. При этом становится возможным образование ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , которые по предположению авторов [2] могут перемещаться как единое целое, обеспечивая перенос протона.

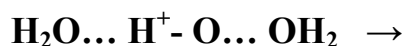
В твердых телах такой механизм может реализоваться для «открытых» структур (содержащих каналы, слои, полости), через которые возможно прохождение больших ионов и молекул.

Что касается высокотемпературных протонных проводников, то данный механизм может реализоваться, например, при перемещении группы  $\text{OH}^-$  как целого. Признаком реализации этого механизма транспорта будет близость энергий активации переноса и миграции атомов кислорода. Для сложных оксидов это примерно 0.8-1.0 эВ.

Следует сказать, что до сих пор нет убедительных доказательств  $\text{OH}^-$ -транспорта в твердых кристаллических телах. (Например, водный раствор и расплав  $\text{NaOH}$  являются  $\text{OH}^-$  проводником, а в твердом  $\text{NaOH}$  реализуется миграция индивидуальных протонов - *free-proton* механизм).

#### 2) Эстафетный механизм

Перенос протона рассматривается как чередование прыжков вдоль линии водородной связи и поворотов  $\text{H}^+$ -содержащих группировок:



Перенос протона по этому механизму реализуется, как правило, для класса низкотемпературных протонных проводников (гидраты кислот, кислые соли и др.). Энергии активации составляют 30-35 кДж/моль.

### **3) Механизм Гроттгуса**

Модель термоактивированных прыжков по сетке электроотрицательных ионов, чаще кислорода, была предложена два века назад и получила название по имени автора, механизм Гроттгуса [3]. На настоящий момент для протонных проводников под механизмом Гроттгуса понимается быстрый процесс переноса протона, как результат чередования его перескоков между эквивалентными протонсодержащими группировками и их поворотом. Данный механизм реализуется для гидратов кислых солей и оснований, он достаточно хорошо описан и изучен.

Механизм переноса протона в высокотемпературных протонных проводниках, которые представлены, как правило, сложными оксидами, подобен по своей сути описанному выше, т.е., подразумеваются перескоки протона между относительно стационарными атомами кислорода. Поэтому данный термин (механизм Гроттгуса или *free-proton* механизм) закрепился и для класса высокотемпературных протонных проводников, хотя в деталях механизм транспорта иной (подробнее см. 5.2.2). Энергии активации обычно составляют 0.5 эВ.

## **5.2. Высокотемпературные протонные проводники**

### **5.2.1. История открытия высокотемпературной протонной проводимости**

Обнаружение высокотемпературной протонной проводимости неразрывно связано с исследованиями кислородно-ионных проводников. В таких фазах при замещении части позиций катионов на элемент меньшей степени окисления (метод *акцепторного допирования*) возникают вакансии кислорода, которые компенсируют заряд акцепторного дефекта (примесного

по своей природе). Такое разупорядочение кислородной подрешетки создает предпосылки облегченного кислородно-ионного транспорта. Например, для широко известных кислородно-ионных проводников на основе  $\text{ZrO}_2$  со структурой флюорита могут быть написаны следующие квазихимические уравнения:

1) процесс собственного (антифренкелевского) разупорядочения:



2) процесс введения акцепторной примеси (это могут быть оксиды щелочноземельных и редкоземельных элементов):



Интенсивные исследования кислородно-ионного транспорта в таких системах на воздухе показали частую невоспроизводимость результатов, особенно в низких температурах. Многие авторы связали этот факт с использованием атмосферы с неконтролируемой влажностью, которая менялась в зависимости от температуры воздуха и сезона.

Уже в 1964 г. Форратом [4] было впервые предположено существование высокотемпературной протонной проводимости в сложных оксидах со структурой перовскита общей формулы  $\text{ABO}_3$ . В акцепторно-допированном  $\text{LaAlO}_3$  при замещении части позиций La на Ca, Sr, Ba в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$  появляется кислородно-ионная и в том числе водородная, проводимость. Но эти исследования не получили заслуженного внимания.

Позже Стоц и Вагнер впервые показали, что именно вакансии кислорода ответственны за появление протонной проводимости [5]. Ими были предложены квазихимические уравнения, описывающие процесс появления протонных дефектов в структуре оксида. При контакте оксида с водяным паром возникают дефекты типа межузельного протона:



что приводит к появлению протонной проводимости, как *объемного* свойства электролита. Вагнер [6] определил растворимость воды в электролите  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) при температурах 900-1000°C ( $10^{-4}$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  на моль твердого раствора  $\text{ZrO}_2+4.4\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Он экспериментально подтвердил, что растворение водяного пара происходит по уравнению (5.3), а концентрация межузельных протонов пропорциональна парциальному давлению паров воды как  $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$ . Были определены коэффициенты диффузии протонов  $D_{\text{H}^+}=10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, их подвижность  $\mu_{\text{H}^+}=1.4\cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/В·с, число переноса  $t_{\text{H}^+}=2.6\cdot 10^{-4}$ .

Многочисленные дальнейшие исследования фаз на основе  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  также подтверждали наличие высокотемпературной протонной проводимости. Но поскольку растворимость водяного пара в таких структурах очень мала, то возникающая небольшая доля протонной проводимости только «мешала» исследованию кислородно-ионного транспорта и скорее воспринималась учеными как негативный фактор.

Переломным моментом в изучении высокотемпературного протонного транспорта стали исследования Ивахары с сотрудниками. Ими было показано, что для класса перовскитов  $\text{ABO}_3$  акцепторное допирование приводит к растворению уже более значительных количеств паров воды из газовой атмосферы и возникновению высокотемпературной протонной проводимости, как *доминирующей* характеристики электролита. Первые исследования были проведены для  $\text{LaYO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$ , допированных как по А-, так и В-подрешеткам [7]. Но наилучшие результаты были достигнуты для  $\text{SrCeO}_3$ , допированного Y, Sc, In, РЗЭ. Получены самые высокие для того времени величины протонной проводимости при 600-1000°C [8-10]. Электролиты были испытаны в ячейках, составляющих основу ряда высокотемпературных электрохимических устройств, и показали хорошие характеристики. Позднее были получены более высокие характеристики для допированного церата бария. Эти работы инициировали большое число публикаций по исследованию допированных цератов, цирконатов, торатов и

др. сложных оксидов с упором на выяснение механизма высокотемпературного протонного транспорта. Наиболее полная информация по таким системам приведена в обзоре [11].

### ***5.2.2. Механизм миграции протонов в высокотемпературных протонных проводниках***

Протон – уникальная частица в твердом теле. С одной стороны – это элементарная частица, что роднит ее с электронами и дырками, но в силу своей специфики протон испытывает мощное притяжение к электронным оболочкам атомов и не проявляет многих свойств, которые свойственны элементарным частицам. С другой стороны, протон, как и другие ионы (катионы), может выступать в качестве носителя заряда, но отличается от обычных ионов чрезвычайно малым радиусом, массой, низким координационным числом и отсутствием электронной оболочки. Эта специфика протона предполагает и ряд особенностей его транспорта:

1) протон всегда ковалентно связан с одним из электроотрицательных атомов (в пределах разумного интервала температур), поэтому могут реализоваться активационные механизмы транспорта;

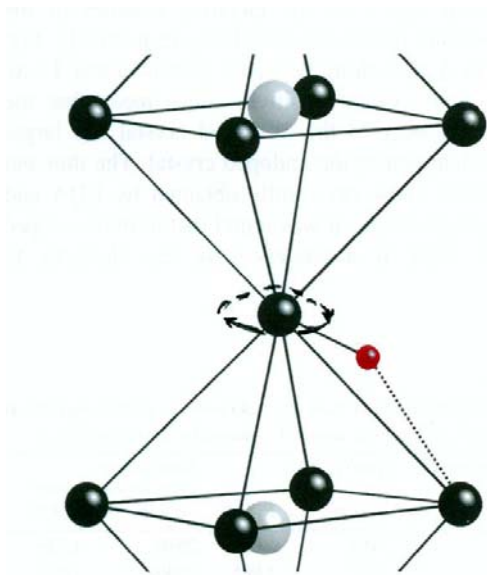
2) протон может быть эффективно «рассредоточен» между двумя электроотрицательными атомами  $O-H...O \leftrightarrow O...H-O$  и перенос может протекать по туннельному механизму.

Механизм переноса протона в высокотемпературных протонных проводниках в общих чертах соответствует механизму Гроттгуса. Ниже подробнее рассмотрим этот вопрос.

В сложных оксидах протон как атом, лишенный электронной оболочки, не может существовать в свободном виде. Он захватывается электроотрицательным атомом, т.е. кислородом. Причем, протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода, уменьшает его размеры с образованием группы  $OH^-$  ( $rO^{2-}=1.40 \text{ \AA}$ ,  $rOH^-=1.37 \text{ \AA}$ ). Однако, связь протон-кислород более слабая, чем в ионе гидроксила  $OH^-$  [12], а так как кислород



связан с решеткой более прочно, чем водород, поэтому последний мигрирует через кристалл в виде индивидуального протона, а не иона  $\text{OH}^-$ . Таким образом, миграция протона происходит посредством перескокового, термически активированного процесса с разрывом связи О-Н. Рассматриваются [13] две стадии перескокового механизма (рис. 5.2):



**Рис. 5.2.** Механизм миграции протона в структуре перовскита.

а) быстрое вращение и переориентация протона в гидроксиде;

б) затем следует непосредственно активационный перескок протона от одного атома кислорода к другому.

Стадия переориентации происходит легче и быстрее, чем стадия перескока, и имеет очень малую величину энергии активации, допускающей даже безбарьерный перенос с образованием протонного облака около иона кислорода. Стадия (б)

является лимитирующей. Как правило, величина энергии активации процесса переноса посредством механизма Гроттгуса для сложных оксидов составляет  $\sim 0.5$  эВ.

Миграция протона определяется в значительной степени величиной энергии связи между протоном и ионом кислорода. Так как перескок протона происходит на фоне колебаний системы атомов кислорода, то, естественно, что локальная динамика кислородной подрешетки влияет на транспорт протона [14, 15]. При преодолении потенциального барьера при движении протона внутри кристаллической решетки скорость переноса протона между двумя положениями равновесия зависит от легкости возбуждения колебаний

кислорода О-В-О. Вибрация соседних кислородов, а именно флуктуации длин связи кислород-кислород, оказывают существенное влияние в результате уменьшения энергетического барьера для протонного переноса. Скорость реориентации возрастает с увеличением длины связи О-О.

В [16] методом квантовой молекулярной динамики определены длины связей О-О, О-Се, О-Ва и О-Н в ВаСеО<sub>3</sub> в их динамике, а также временные характеристики их флуктуаций. Показано, что протон продолжительное время локализуется на кислородном ионе и вращается вокруг него перпендикулярно осям Се-О-Се. Взаимодействие между ближайшими кислородами проявляется слабо. Обнаружено появление слабых водородных связей, как часть процесса переноса протона. Образованию этих связей способствует наклонение осей Се-О-Се, уменьшающее расстояние между ближайшими кислородами и ОН<sup>-</sup> группами. Показано, что влияние внедренного протона в ВаСеО<sub>3</sub> на динамику решетки является относительно слабым.

Присутствующие в решетке оксида кислородные вакансии (вблизи допирующего иона) также оказывают влияние на процесс переноса протона. В ряде работ предполагалось присутствие в перовскитных оксидах кластеров дефектов, состоящих из протонов и допанта типа  $(\text{OH})_o^{\bullet} - \text{M}'_B$ , которые тормозят прыжки протонов [11]. Авторы [17,18] методом квазиупругого термического рассеяния нейтронов исследовали трансляционные характеристики протонного переноса в SrCeO<sub>3</sub>, допированном Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Процесс переноса протона на микроскопическом уровне в решетке перовскита происходит по схеме: в течение некоторого времени протон перепрыгивает между кислородами, затем (примерно через 20 прыжков) он попадает в ловушку, несущую эффективный отрицательный заряд. Ловушкой является ион допанта  $\text{M}'_B$  в В-подрешетке. В ловушке протон находится некоторое время и освобождается в результате тепловых флуктуаций. При низких температурах протоны должны преимущественно занимать место

вблизи ловушек. С ростом температуры происходит переход от связанного к свободному состоянию, т.е. число протонов в ловушках становится меньше.

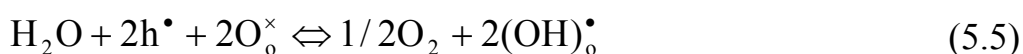
### ***5.2.3. Транспортные характеристики высокотемпературных протонных проводников с примесным разупорядочением***

В силу специфики иона водорода  $H^+$  (протона), в кристаллической структуре оксида он локализуется на ионе кислорода с образованием группы  $OH^-$ . Поэтому процесс взаимодействия паров воды с оксидом и образование протонных дефектов в отличие от уравнения (5.3) стали записывать иначе. Во влажной атмосфере и соответствующей температуре происходит диссоциативное растворение паров воды согласно квазихимическому уравнению:



где  $V_o^{\bullet\bullet}$  – вакансии кислорода,  $O_o^{\times}$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $(OH)_o^{\bullet}$  – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом. Данный процесс является экзотермическим, поэтому с увеличением температуры концентрация протонных дефектов в оксиде уменьшается (равновесие (5.4) сдвигается влево). Наличие  $OH^-$  групп подтверждено появлением соответствующих полос на ИК-спектрах.

Кроме того, установлено, что растворение воды влияет на электронно-дырочное равновесие в твердой фазе. В работах [19, 20] при снятии оптических абсорбционных спектров показано, что в допированных акцепторными примесями цирконате и титанате стронция введение или удаление протона вызывает сдвиг электронных уровней. Число электронов на акцепторном уровне уменьшается, когда протон внедряется в кристалл. Данный факт объясняется исчезновением дырочных носителей, как результат внедрения воды с одновременным выходом кислорода в газовую фазу:



С точки зрения транспортных свойств наиболее подробно описаны допированные цераты бария и стронция. Недопированный  $\text{BaCeO}_3$  при комнатной температуре имеет орторомбическую решетку (пр.гр.  $\text{Pbnm}$ ) с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре 4.1 эВ. Церат стронция  $\text{SrCeO}_3$  изоструктурен церату бария, но более искажен. Оба с повышением температуры претерпевают фазовые переходы от низкой к более высокой симметрии. Термодинамически  $\text{BaCeO}_3$  более устойчив, чем  $\text{SrCeO}_3$  [11].

Керамика  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$  коричневато-зеленого цвета, имеет плотность 5.7-7.9 г/см<sup>3</sup>, ТКЛР  $(12-13) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> при 600-900°C. Допирование приводит к образованию твердого раствора (где параметр решетки закономерно меняется с радиусом замещающего катиона) и увеличению электропроводности. Для составов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$  (М-РЗЭ) электропроводность возрастает на 1-2 порядка с максимумом при  $x \approx 0.1$ . Характер проводимости (в безводородной среде) меняется от кислородно-ионного до электронного  $p$ -типа. Во влажной атмосфере общая проводимость растет с концентрацией допанта до  $x=0.1$ . Протонная проводимость не зависит от  $p\text{O}_2$  и растет пропорционально  $p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$  (закон Сиверта). Протонная проводимость подтверждена методом ЭДС при использовании концентрационных по парам воды электрохимических ячеек. С увеличением температуры протонная проводимости проходит через максимум, числа переноса протонов уменьшаются. Подвижность протонов и ее энергия активации не зависят от  $x$  и в зависимости от температуры находятся в пределах  $10^{-8}$ - $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/Вс и 0.45-0.65 эВ, соответственно. Коэффициент диффузии водорода при повышении температуры от 500 до 1000°C возрастает от  $10^{-10}$  до  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. При 650°C коэффициент диффузии водорода выше на два порядка коэффициента диффузии кислорода [11].

Суммируя многочисленные исследования фаз семейства  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , можно выявить основные факторы, влияющие на транспортные свойства:

1) Электропроводность увеличивается при увеличении ионного радиуса  $A^{+2}$  и  $B^{+4}$ , энергии активации меняются в обратном порядке.

Ва-содержащие электролиты, по сравнению со Sr-содержащими, имеют более высокие значения кислородной проводимости, что связывают с влиянием размерного фактора на подвижность ионов кислорода. Формирующаяся протонная проводимость для бариевых фаз также существенно выше. Если сравнивать величину проводимости для соединений, содержащих различные В-катионы, то наиболее высокопроводящими являются цераты, именно они подробно и всесторонне изучены.

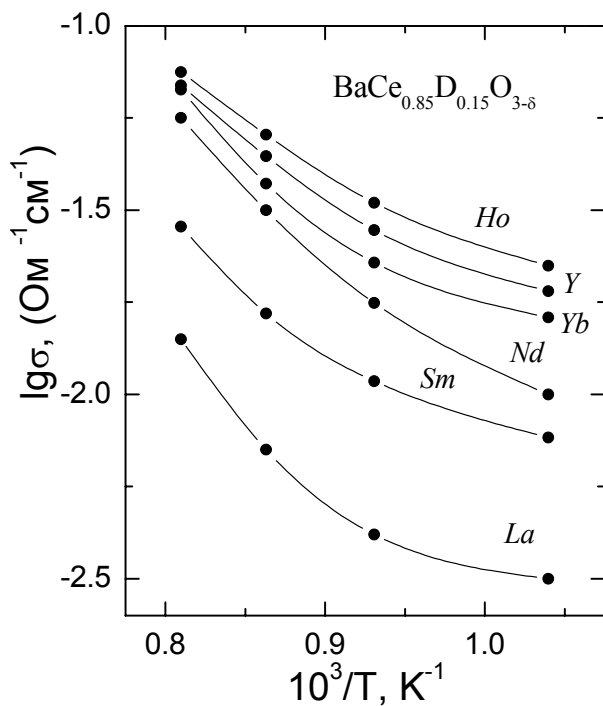
2) Увеличение ионного радиуса трехвалентного допанта вызывает падение протонной и рост кислородной проводимости, аналогично, замещение иона А на меньший по размеру ион вызывает уменьшение кислородной проводимости.

В таблице 5.1 приведены некоторые характеристики для  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ .

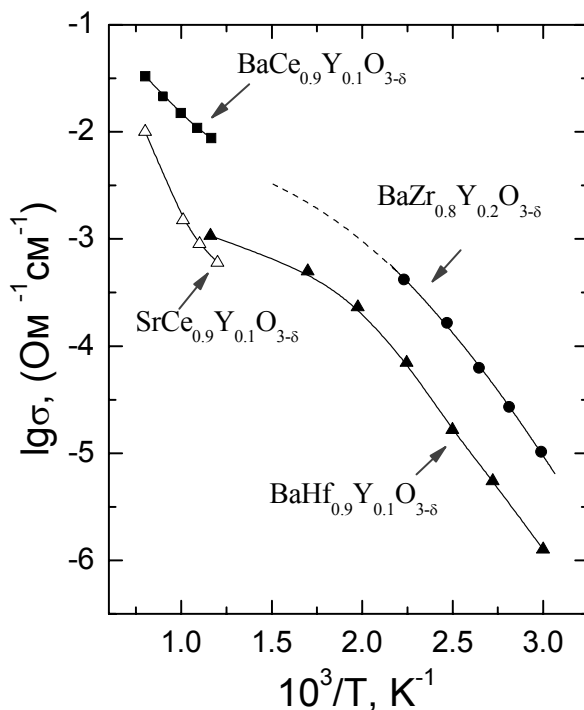
**Таблица 5.1.** Растворимость водяных паров ( $H_2O$ ), концентрация (Н) и подвижность ( $\mu_H$ ) протонов в  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  при  $p_{H_2O}=7.2 \cdot 10^{-3}$  атм. и  $p_{O_2}=1.6 \cdot 10^{-4}$  атм [23].

Т °С	концентрация $H_2O$ мол.%	концентрация Н мол.%	подвижность протонов $\mu_H$ ( $см^2/В \cdot с$ )
600	1.19	2.35	$5.4 \cdot 10^{-6}$
700	1.13	2.26	$1.2 \cdot 10^{-5}$
800	1.08	2.15	$1.9 \cdot 10^{-5}$
900	0.65	1.30	$3.4 \cdot 10^{-5}$

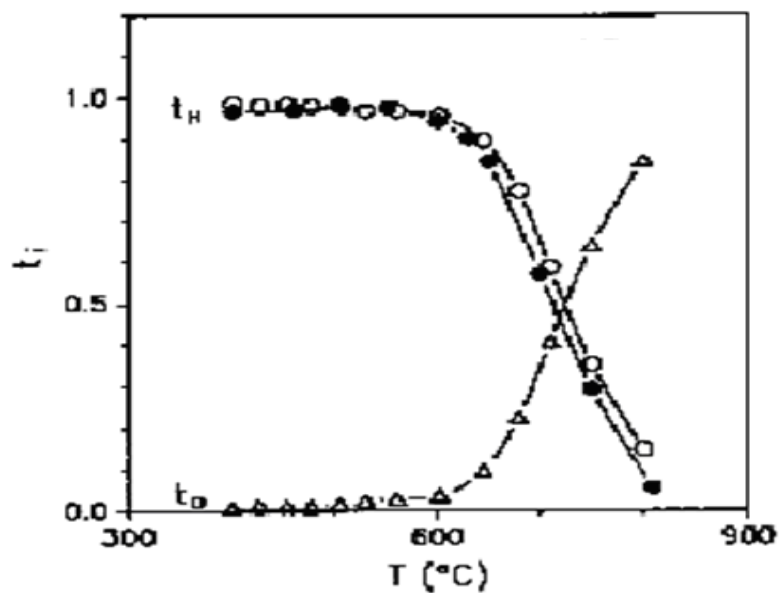
На рис. 5.3, 5.4 в сравнении приведены данные по общей электропроводности для ряда сложных оксидов, относящихся к описываемому классу соединений. Типичные зависимости изменения ионных чисел переноса от температуры приведены на рис. 5.5.



**Рис. 5.3.** Температурные зависимости ионной проводимости  $\text{BaCe}_{0.85}\text{D}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  в восстановительной атмосфере [21].



**Рис. 5.4.** Температурная зависимость общей проводимости  $\text{AB}_{1-x}\text{D}_x\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере влажного воздуха [11].

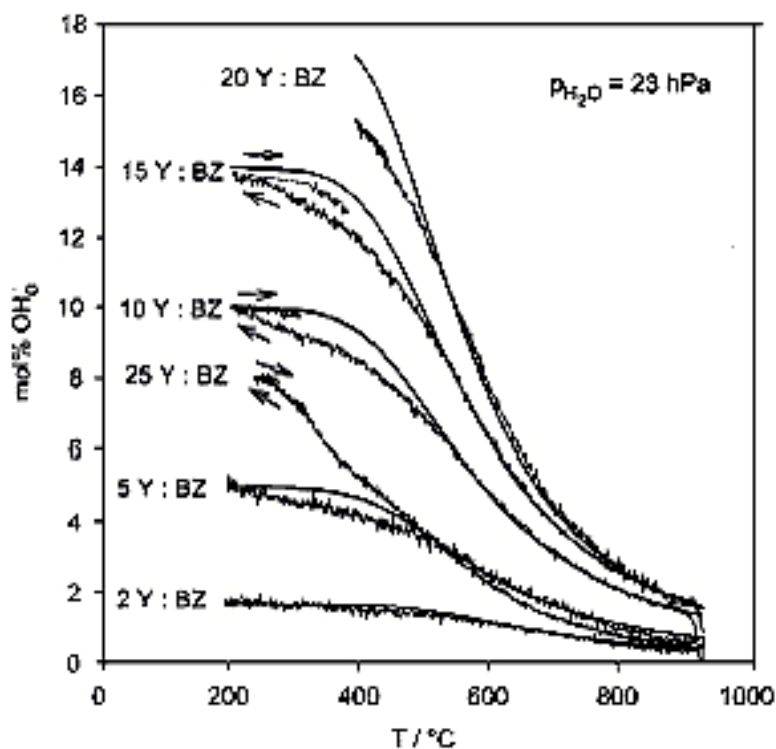


**Рис. 5.5.** Температурные зависимости кислородно-ионных и протонных чисел переноса для  $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$  [22].

Позже появились работы, посвященные исследованию цирконатов щелочноземельных металлов [24-28]. Установлено, что при определенных условиях синтеза и предварительной обработки могут быть получены допированные образцы цирконатов бария с достаточно высокой ионной (в том числе, протонной) проводимостью, которая сопоставима с проводимостью соответствующих цератов. Кроме того, цирконаты, по сравнению с цератами, гораздо более устойчивы по отношению к  $\text{CO}_2$  и вплоть до низких температур ( $150^\circ\text{C}$ ) стабильны в условиях высоких значений  $p\text{H}_2\text{O}$ , что обуславливает их некоторые преимущества в практическом применении.

Что касается концентраций протонов в сложных оксидах, то очевидно, что уровень кислородного дефицита определяет концентрацию формирующихся в структуре оксида протонных носителей согласно уравнению (5.4). Действительно, исследования показали, что количество воды, растворяющееся в оксидах типа  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , пропорционально концентрации вакансий кислорода (т.е., концентрации допирующей добавки) и не превышает в среднем 5-15 мол. %. На рис. 5.6 приводятся термогравиметрические зависимости, полученные для цирконата бария  $\text{BaZrO}_3$ , содержащего различные концентрации акцепторного допанта - иттрия (данные представлены в пересчете на количество образовавшихся дефектов типа  $(\text{OH})_\circ^\bullet$ ) [27].

В ряде работ показано, что растворимость водорода не достигает предельной концентрации, соответствующей величине  $x$ , а составляет лишь половину или треть. Сделан вывод о различных позициях внедренного водорода, обладающих различными энергиями захвата. Предполагается также, что это связано с образованием комплексов различного типа с участием кислородных вакансий и/или допирующих катионов.



**Рис. 5.6.** Термогравиметрические кривые для состава  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , содержащего различные количества допанта [27].

Описанные выше сложнооксидные фазы получают, как правило, твердофазным (керамическим) методом. Поэтому обычные размеры зерен керамики составляют единицы-десятки мкм. С точки зрения эксплуатационных характеристик перед исследователями этого круга объектов не ставится задача получения их в наноразмерном состоянии. В литературе нет упоминания о создании композитных проводников на основе высокотемпературных протонных проводников (более подробно см.). Отчасти это связано с трудностью сопряжения поверхностных атомных сеток для двух высокотемпературных жестких матриц. Имеются отдельные противоречивые работы по высокотемпературным кислородно-ионным композитным электролитами, например [29].

Однако, с целью оптимизации технологических свойств керамики (спекаемость, пористость), разрабатываются также новые методы получения материалов, в частности, растворные (методы «мягкой» химии). Это дает



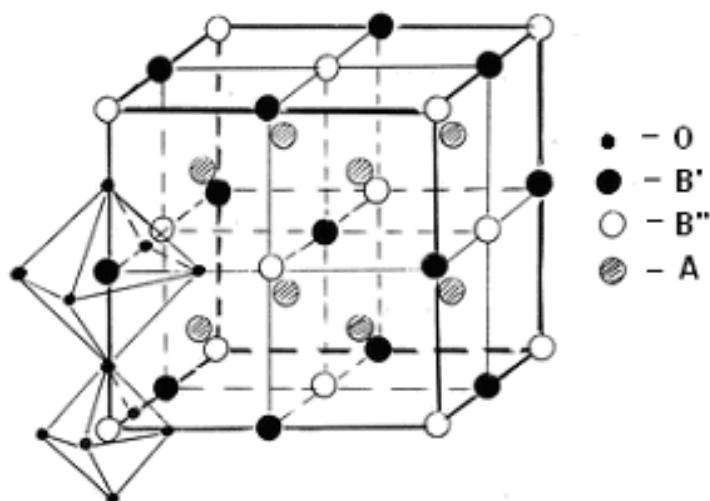
возможность получения его мелко(нано-)дисперсным, что обеспечивает низкую пористость керамики при дальнейшем спекании и позволяет достичь высокой химической однородности материала. Кроме того, при сборке макетов электрохимических устройств, требования к качеству керамики достаточно жесткие, так как предполагается использование  $H_2$ -содержащей атмосферы и необходимо надёжное разделение газовых пространств.

Имеются работы, в которых именно специфика морфологии поверхности (наноразмерное состояние) обеспечивает появление протонной проводимости. Например, пленки, состоящие из наноразмерных нитей  $H_2SrTa_2O_7$  (500нм x40нм x3 nm) , имели протонную проводимость при 25 °C  $1.5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$  [30].

#### ***5.2.4. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки***

Получение кислород-дефицитных фаз путем введения примеси меньшей валентности привело к обнаружению высокотемпературной протонной проводимости в сложных оксидах семейства  $Me^{+2}CeO_3$  , как это было показано в разделе 5.1. Однако образование точечных дефектов – это далеко не единственный способ задания кислородного дефицита. В конце 90-х гг. было показано, что в двойных перовскитах со ***структурным разупорядочением подрешетки кислорода*** также возможна реализация высокотемпературного протонного переноса.

Структура двойного перовскита характеризуется чередующимися неравновеликими октаэдрами, в которых размещены катионы с разной степенью окисления, при этом В-подрешетка разбивается на несколько подрешеток, а ребра ячейки удваиваются по сравнению с перовскитом (рис. 5.7).



**Рис. 5.7.** Структура двойного перовскита, упорядоченного по типу 1:1.

Например, структура эльпасолита принадлежит к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  и содержит четыре формульные единицы  $A_2(BB')O_6$ , если атомы А и В' одинаковы, то приходим к структуре криолита  $A_2(AB)O_6$ . При определенных комбинациях зарядов элементов в А-, В- и В'-подрешетках возникают условия, когда позиции атомов кислорода заполняются частично, т.е. происходит образование вакансий кислорода с одновременным смещением атомов металла и понижением его координационного числа. При этом происходит преобразование октаэдров в тетраэдры или тетрагональные пирамиды, поэтому образование таких фаз становится возможным, если атомы, стоящие в В-подрешетке, способны иметь различную координацию по кислороду.

Примером являются составы  $Sr_6M_2O_{11} \equiv Sr_4^{(куб)}(Sr_2M_2)^{(окт)}O_{11}[V_o^S]_1$  (где М-Nb,Ta),  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \equiv Ba_4^{(куб)}(Ca_2Nb_2)^{(окт)}O_{11}[V_o^S]_1$ , а также твердые растворы на их основе ( $V_o^S$ -структурная вакансия кислорода) В структуре этих соединений 1/12 часть кислородных позиций остается не занятой.

Присутствие координационно-ненасыщенных полиэдров обеспечивает возможность диссоциативного внедрения воды из газовой фазы, при этом

происходит заполнение кислородных вакансий кислородом от молекулы воды, и полиэдр восстанавливает координационное число до 6. При полном заполнении вакансий кислорода достигается теоретически возможный предел гидратации равный 50 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Возможность внедрения воды в такие структуры и реализация протонного переноса показана в работах [31-46].

#### *5.2.4.1. Внедрение воды в структурно разупорядоченные ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов*

Присутствие в исследуемом веществе кислородно-водородных группировок (в общем виде -  $\text{OH}_n$ ) может быть обнаружено с использованием обычного метода термогравиметрии (ТГ). При нагревании эти группировки  $\text{OH}_n$  разрушаются и выделяются из анализируемого вещества в виде молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому по убыли массы вещества при его нагревании можно оценить количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида. Следует сказать, что если регистрируется выделение молекул воды при нагревании (либо поглощение молекул воды из газовой фазы при охлаждении), то это не означает присутствия молекулярной воды в структуре оксида. О природе кислородно-водородных группировок речь будет идти ниже в соответствующем разделе. В этом случае запись валового состава как  $\text{ABO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  является формальной, но удобной для сравнения.

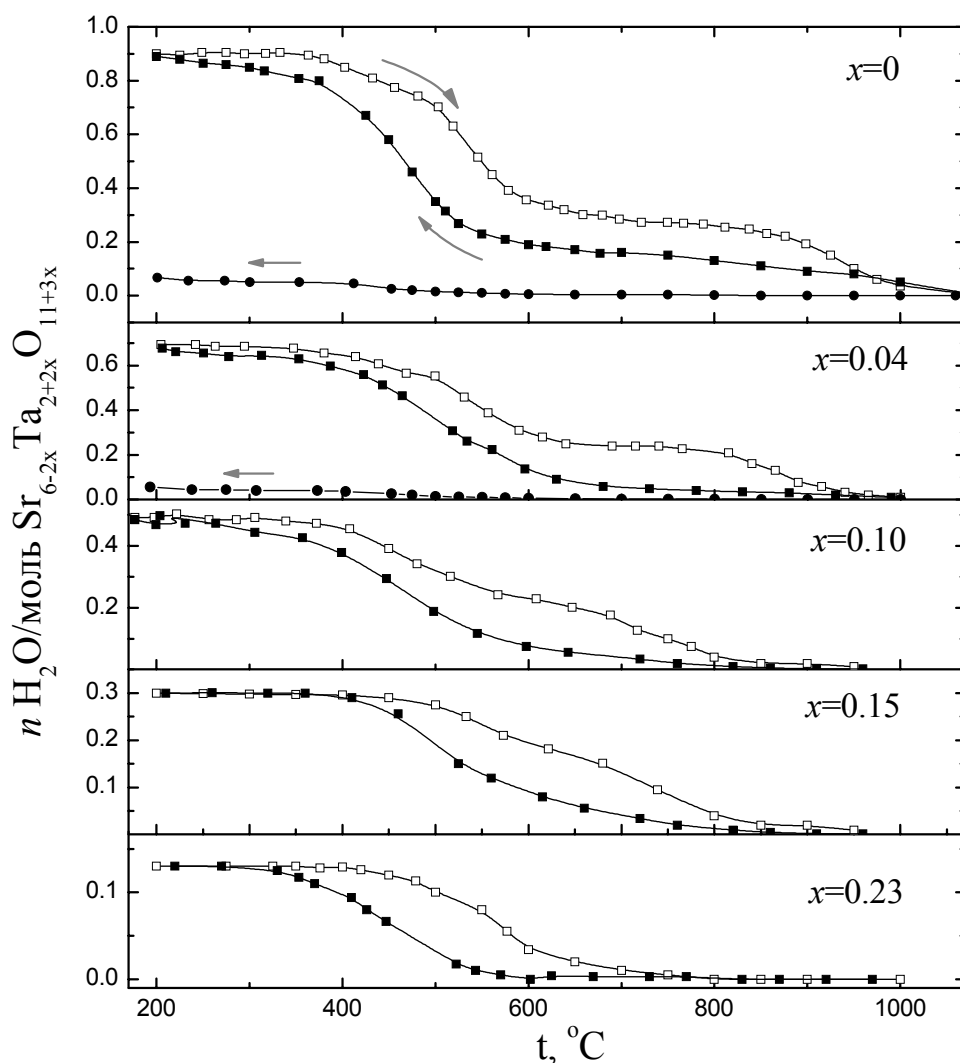
Наиболее подробно изучены фазы  $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , а также твердые растворы на их основе  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  (I);  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  (II),  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  (III).

Для систем (I), (II) в пределах области гомогенности происходит изменение концентрации вакансий кислорода, а для (III) уровень кислородного дефицита не меняется и остается максимально высоким для данных зарядовых комбинаций катионов.

По данным термогравиметрии установлено, что при нагревании-охлаждении в атмосфере влажного кислорода или аргона ( $p\text{H}_2\text{O}=0.02$  атм) образцы составов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ),  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) и

$(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ) претерпевают обратимые изменения массы. Наблюдаемые эффекты были отнесены к удалению (при нагреве), либо внедрению (при охлаждении) воды в структуру оксидов, что подтверждено методами термодесорбции и масс-спектрометрии.

На рис. 5.8 представлены данные ТГ-исследований на примере твердого раствора  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  [32,33].



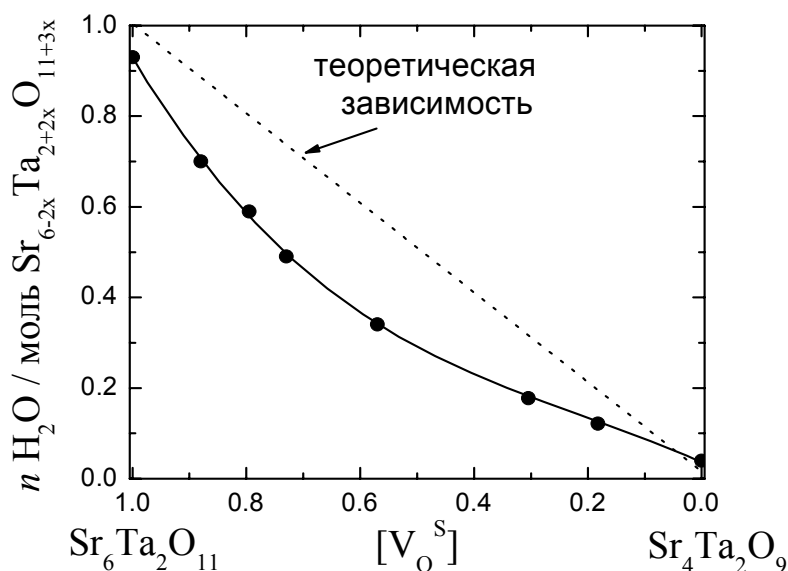
**Рис. 5.8.** Данные термогравиметрических измерений для  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ , полученные в режиме нагрева-охлаждения во влажной атмосфере ( $p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$  атм) и охлаждения в сухой атмосфере ( $p\text{H}_2\text{O}=3 \cdot 10^{-5}$  атм) после первой стадии нагрева (для составов с  $x=0$ ; 0.04 – кружки) [33].

Удаление воды происходит в две стадии, которые более выражены для составов с высокой концентрацией вакансий кислорода ( $x < 0.10$ ). В общем случае стадийность может быть обусловлена как присутствием различных по природе ( $\text{OH}_n$ )-группировок, так и наличием энергетически неэквивалентных группировок одинакового состава, если имеется возможность их различного кристаллографического расположения в структуре соединений. Как будет показано ниже, для представленных выше составов основной формой нахождения протонов в объеме сложных оксидов, являются  $\text{OH}^-$ -группы с различным кристаллографическим расположением.

Таким образом, внедрение воды в структуру сложного оксида можно рассматривать как процесс диссоциативного растворения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , обусловленный присутствием ненасыщенных координационных полиэдров (т.е., наличием вакансий кислорода):



Исходя из уравнения (5.6), можно ожидать, что максимальное количество воды должно быть прямо пропорционально числу вакантных кислородных позиций.



**Рис. 5.9.** Зависимость количества внедрившейся воды от концентрации вакансий кислорода в  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $200^\circ\text{C}$ ,  $p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$  атм), т.е. в интервале составов  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ -  $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  [33].

На рис.5.9 представлена зависимость количества внедрившейся воды от количества вакансий кислорода в структуре твердых растворов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  [33]. Как видно, с увеличением числа кислородных вакансий количество внедренной воды монотонно возрастает. Аналогичная тенденция наблюдается и для твердого раствора  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  [31].

Естественно, что наибольший интерес представляют фазы, которые характеризуются высокой структурной разупорядоченностью по кислородной подрешетке и, соответственно, высокими концентрациями протонов. Для таких составов выполнены ТГ исследования при вариации парциального давления паров воды  $p\text{H}_2\text{O}$ .

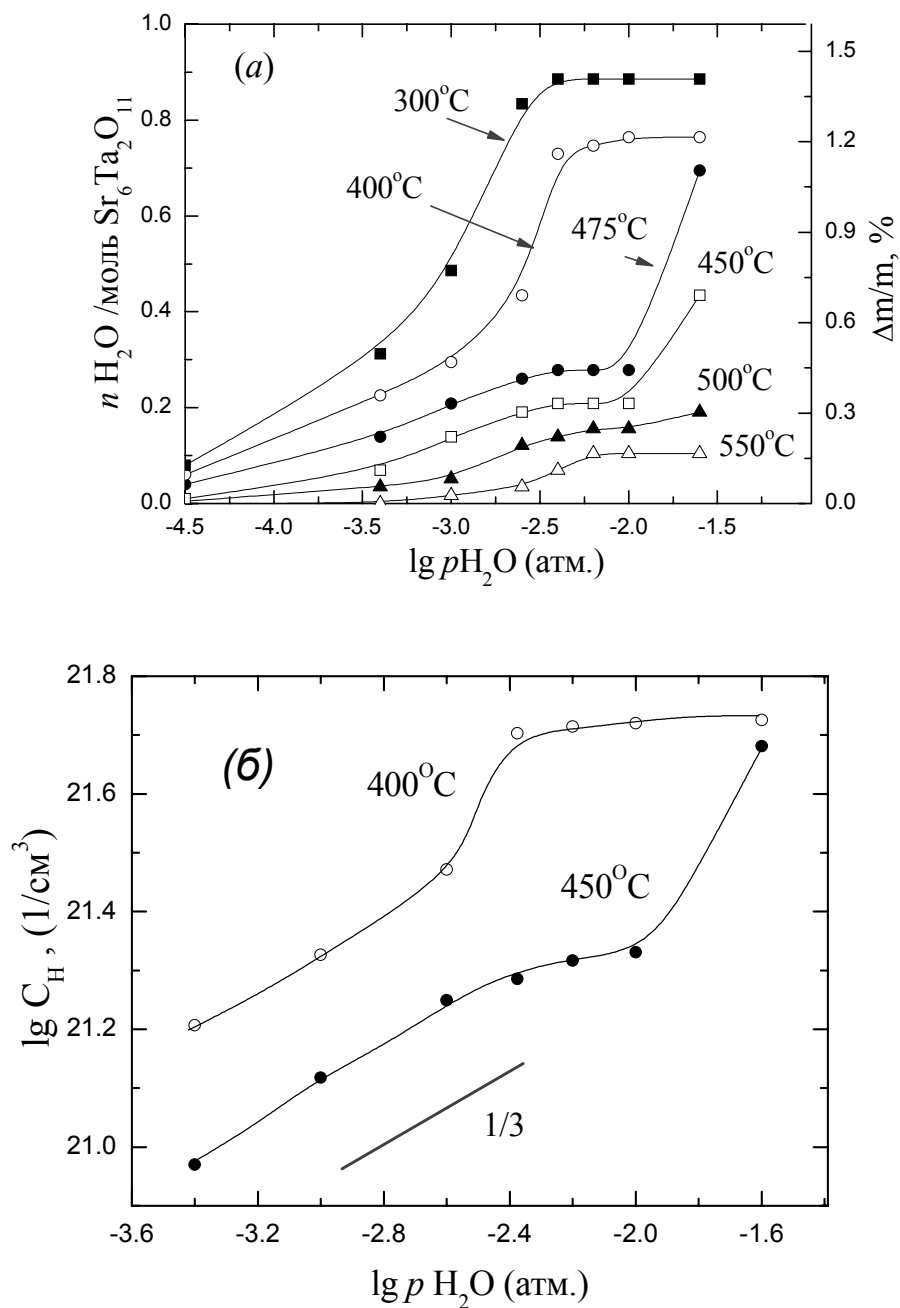
В соответствии с уравнением (5.6) можно ожидать монотонную зависимость массы образца (количества внедренной  $\text{H}_2\text{O}$ ) от парциального давления паров воды  $p\text{H}_2\text{O}$ . В рамках квазихимического формализма процесс внедрения воды может быть представлен уравнением вида:



где  $\text{V}_\text{o}^\times$  – структурная вакансия кислорода,  $\text{O}_\text{o}^\times$  – кислород в регулярной позиции,  $\text{O}_{\text{V}_\text{o}}''$  – кислород на месте структурной вакансии кислорода,  $(\text{OH})_\text{o}^\bullet$  – гидроксо-группа в подрешетке кислорода. Следует сказать, что в рамках квазихимического подхода структурные вакансии кислорода можно формально рассматривать и как ионизированный дефект  $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ , поскольку существует обмен решеточного кислорода и структурной вакансии кислорода, в соответствии с уравнением  $\text{V}_\text{o}^\times + \text{O}_\text{o}^\times \Leftrightarrow \text{O}_{\text{V}_\text{o}}'' + \text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ . То есть, хотя способ описания может отличаться в деталях, но суть выводимых закономерностей не изменится.

Применяя закон действия масс к уравнению (5.7) и для условия связи между концентрациями  $[(\text{OH})_\text{o}^\bullet] = 2[\text{O}_{\text{V}_\text{o}}'']$ , получаем, что концентрация протонов будет пропорциональна  $\sim p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$ . Поэтому функциональная зависимость  $\lg C_H = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$  должна иметь линейный ход с наклоном 1/3, где

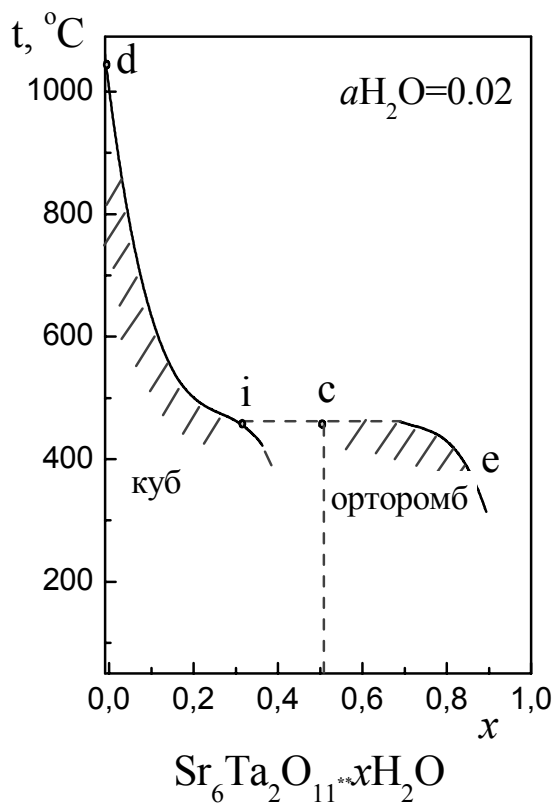
$C_H$  – объемная концентрация протонов. Наиболее подробное описание зависимостей концентраций дефектов, как функции  $p_{H_2O}$  представлено в работе [44]. На рис. 5.10 показаны зависимости количества поглощенной воды и, соответственно, концентрации протонов при вариации парциального давления паров воды для  $Sr_6Ta_2O_{11}$  [42].



**Рис. 5.10.** Зависимость относительного изменения массы и количества воды (а), концентрации протонов (б) в образце  $Sr_6Ta_2O_{11}$  от парциального давления паров воды [42].

Как видно, наблюдается хорошее соответствие с предполагаемым ходом зависимости, однако, в высоких  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , т.е. при условии внедрения больших концентраций протонов, зависимости  $\Delta m/m = f(p_{\text{H}_2\text{O}})$  имеют более сложный характер: наблюдается скачкообразное увеличение массы образцов, что позволяет предполагать наличие фазового перехода при взаимодействии с водой. Плато на кривых ТГ соответствует практически полному заполнению вакансий кислорода кислородом молекул воды.

На основе результатов рентгеновского анализа и данных термогравиметрии, были проанализированы фазовые равновесия в системе "сложный оксид – вода" при варьировании температуры и фиксированном значении парциального давления паров воды  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм. На рис. 5.11 приведен фрагмент квазибинарной фазовой диаграммы " $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$ " [39].



**Рис. 5.11.** Квазибинарная фазовая диаграмма " $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11} - x\text{H}_2\text{O}$ " [39].



Представленная диаграмма позволяет наглядно продемонстрировать наиболее вероятный характер взаимодействия исследуемого вещества с водой:

1) При температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  в системе существует безводный сложный оксид  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ , характеризующийся кубической структурой двойного перовскита и параметрами  $a=b=c=8.323(7) \text{ \AA}$  (точка **d** на фазовой диаграмме).

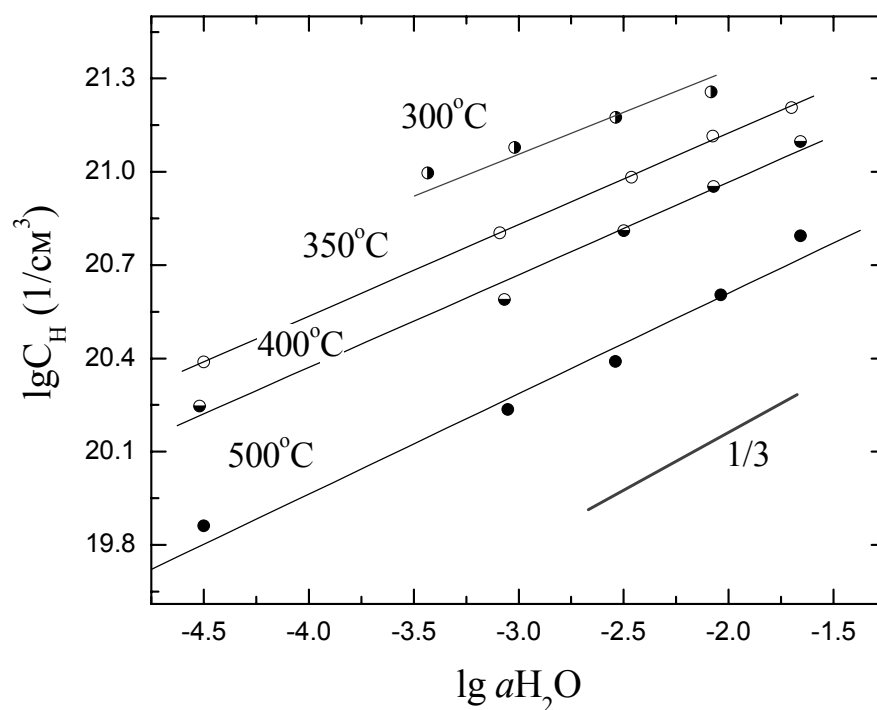
2) В температурном интервале  $1000\text{-}500^{\circ}\text{C}$  происходит внедрение воды в матрицу сложного оксида с образованием твердого раствора. Данный процесс происходит без изменения исходной матричной структуры оксида. Количество внедренной воды зависит от температуры и достигает  $\sim 0.3\text{-}0.4$  моль на формульную единицу. Кривая **di** на фазовой диаграмме соответствует равновесию образующегося твердого раствора с парами воды в газовой фазе.

3) Дальнейшее внедрение воды (при температурах  $<500^{\circ}\text{C}$ ) приводит к изменению кристаллической структуры и формированию нового химического соединения в виде гидроксофазы  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11-n}(\text{OH})_{2n}$  ( $n \leq 1$ ) с орторомбической симметрией (пр. гр. *Fmmm*). Гидратированный образец с составом близким к предельному  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  имел следующие параметры решетки:  $a=8.223(6) \text{ \AA}$ ,  $b=8.317(2) \text{ \AA}$ ,  $c=8.365(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ .

На диаграмме линия **ic** – перитектоидная линия распада соединения, где в равновесии находятся три фазы (две твердых и водяной пар). Точка **c** – перитектическая точка, в которой происходит трансформация одной твердой фазы в другую.

Для твердых растворов  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  термогравиметрические исследования, проведенные в атмосферах влажного аргона и кислорода, показали, что количество воды, внедряющееся в структуру оксида, примерно одинаково и составляет  $0.85 - 0.95$  моль, что близко к теоретическому пределу гидратации [43]. С помощью рентгеновских исследований установлено, что в ряду твердых растворов  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  только образец  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $y=0.33$ ) после обработки в парах  $\text{H}_2\text{O}$  изменял исходную

кубическую симметрию структуры. Соединение  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  в процессе внедрения воды претерпевает структурные изменения с образованием гидроксофазы примерного состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , обладающей более низкой моноклинной симметрией с пространственной группой  $\text{C2/m}$  [37,43]. ТГ-исследования, выполненные при вариации  $p\text{H}_2\text{O}$ , подтвердили линейных ход зависимостей  $\lg C_{\text{H}} = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$  с наклоном  $1/3$  в  $T$ - $p\text{H}_2\text{O}$  областях, не осложненных фазообразованием (рис. 5.12). В ряду твердых растворов  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  особенность состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  объясняется равным 1:1 количественным соотношением катионов в В-подрешетке. При таком чередовании в шахматном порядке больших и малых октаэдров энергия решетки ниже, чем для фаз, не обладающих дальним порядком в распределении катионов. Очевидно какие-либо смещения катионов в 1:1 упорядоченных фазах, например, при внедрении воды, приводят к макроскопически заметным искажениям решетки, что и фиксируется рентгенографически.



**Рис. 5.12.** Зависимость концентрации протонов в образце  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  от парциального давления паров воды [43].

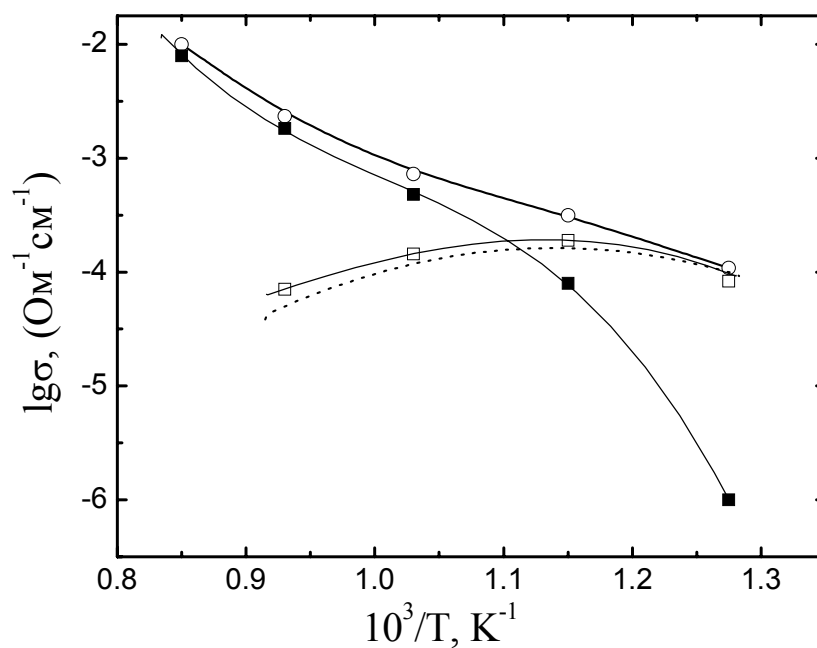
ТГ-исследования, выполнение для изоструктурных фаз  $\text{Sr}_4\text{Mg}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ;  $\text{Sr}_4\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ;  $\text{Sr}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  также подтвердили близкие к единице значения водопоглощения [35,42].

Таким образом, возможность внедрения воды в сложные оксиды типа  $\text{A}_4\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{11}$  обусловлена особенностями структуры (некомплектностью кислородной подрешетки), а не природой катионов, входящих в состав соединения. Характер же взаимодействия сложного оксида с парами воды обуславливается не только количеством внедренной воды в структуру оксида, но и степенью упорядочения катионов в В-подрешетке.

#### 5.2.4.2. Электрические свойства

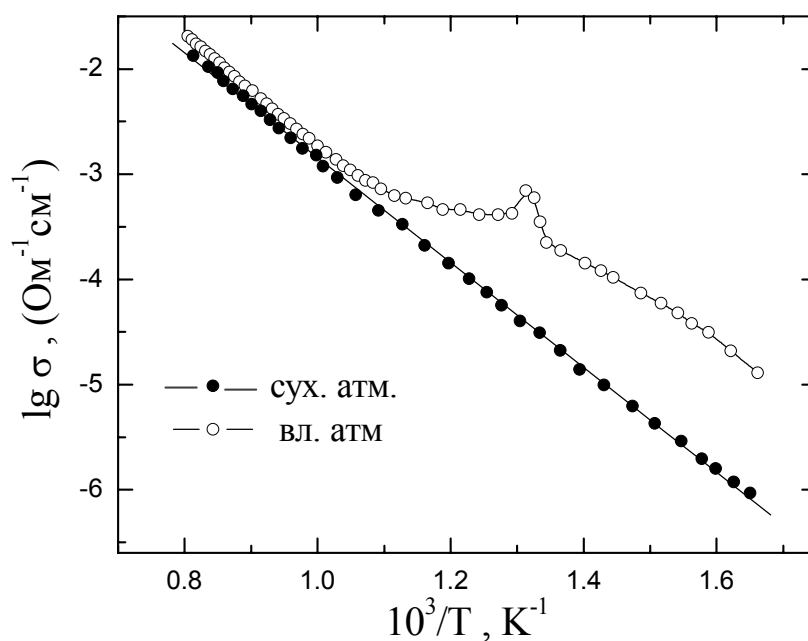
Исследования зависимостей общей электропроводности  $\sigma_{\text{общ}}$  от температуры в сухой и влажной атмосферах показали наиболее типичную ситуацию, характерную для изучаемых фаз: при температурах ниже  $700^\circ\text{C}$  возрастание  $\sigma_{\text{общ}}$ , как результат появления в структуре протонных носителей тока, и одновременно снижение энергии активации переноса от  $\sim 1.0$  эВ до  $\sim 0.5$  эВ; протонные числа переноса с понижением температуры увеличивались. На рис. 5.13 на примере состава из области гомогенности  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$  ( $x=0.04$ ) показаны типичные температурные зависимости парциальных вкладов проводимостей [34]. Как видно, при температуре ниже  $500^\circ\text{C}$  доминирует протонный перенос, с увеличением температуры выше  $700^\circ\text{C}$  протонная проводимость уменьшается в результате уменьшения концентрации протонов, фаза становится кислородно-ионным проводником.

На температурных зависимостях электропроводности фаз, характеризующихся фазовым переходом как результат внедрения воды, наблюдается локальный максимум (рис. 5.14) [34].



**Рис. 5.13.** Температурная зависимость электропроводности  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$  ( $x=0.04$ ) во влажной атмосфере  $p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$  атм.

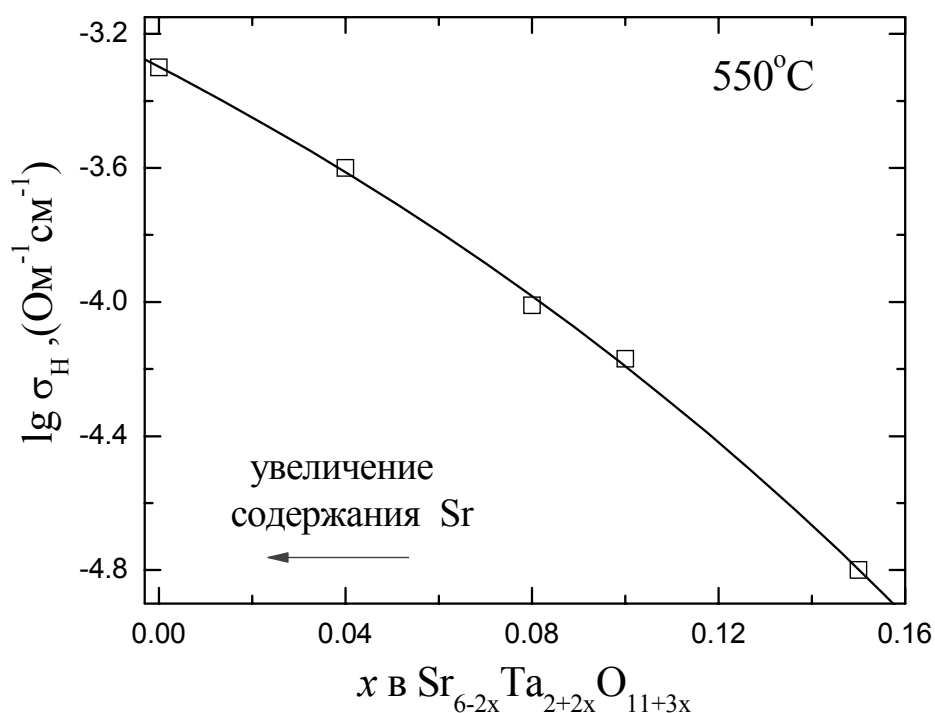
Общая электропроводность ( $\circ$ ) дифференцирована на протонную ( $\square$ ) и кислородно-ионную ( $\blacksquare$ ) (из данных метода ЭДС). Пунктир - расчетное значение протонной проводимости  $\sigma_{\text{H}}=(\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}}-(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}$  [34].



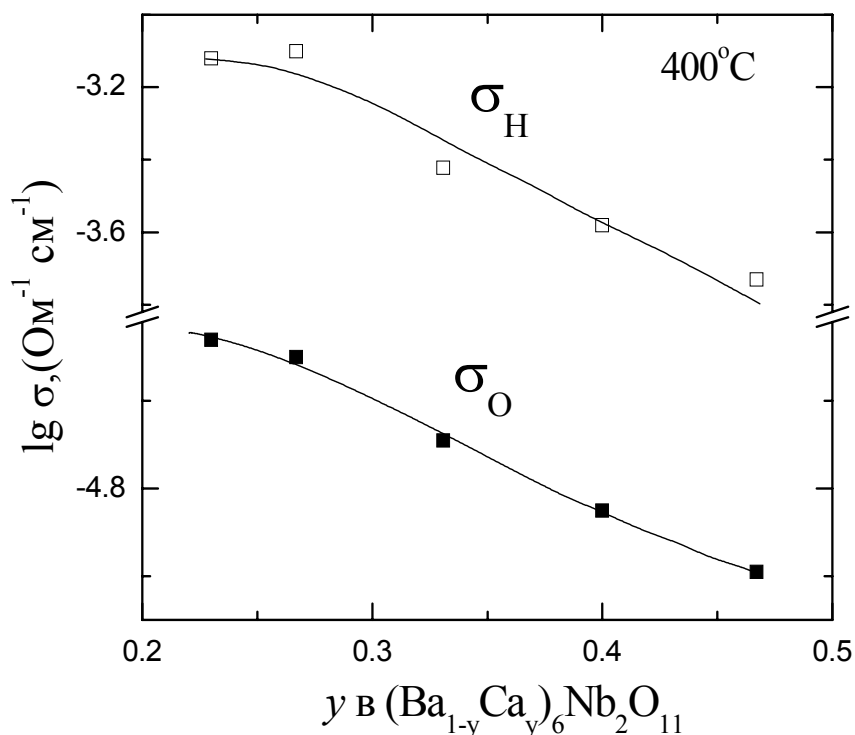
**Рис. 5.14.** Температурные зависимости общей электропроводности состава  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$  ( $x=0.04$ ), полученные в атмосферах различной влажности. Влажная атмосфера  $p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$  атм, сухая атмосфера  $p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$  атм. [34].

Для твердого раствора  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  величина протонной проводимости была проанализирована как функция состава. На рис. 5.15 представлена зависимость протонной проводимости от концентрации вакансий кислорода. Видно, что с уменьшением параметра  $x$ , т.е. с увеличением некомплектности кислородной подрешетки, величина протонной проводимости монотонно возрастает, что объясняется закономерным увеличением концентрации протонных носителей [34,42].

Для составов из области гомогенности  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  с равной концентрацией вакансий кислорода и, соответственно, протонных дефектов было продемонстрировано влияние кислородной подрешетки на величину протонной проводимости. С уменьшением параметра  $y$  (с увеличением содержания  $\text{BaO}$ ) значение кислородно-ионной проводимости возрастает (рис. 5.16), симбатно возрастает и величина протонной проводимости  $\sigma_{\text{H}}$ .



**Рис. 5.15.** Зависимость величины протонной проводимости от состава твердого раствора  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  [42].



**Рис. 5.16.** Зависимость кислородно-ионной  $\sigma_O$  и протонной проводимости  $\sigma_H$  от состава твердого раствора  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  [43].

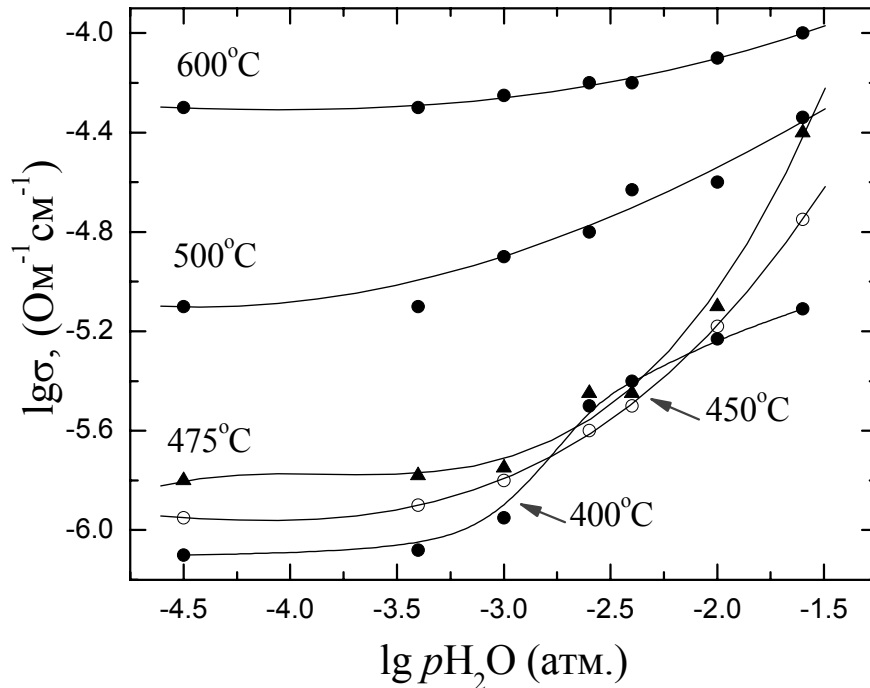
Данный эффект объясняется увеличением подвижности носителей тока. Так как с ростом содержания  $\text{BaO}$  происходит увеличение параметра элементарной ячейки, то рост межатомных расстояний приводит к уменьшению энергетических затрат на миграцию ионов кислорода, что повышает их подвижность. С ростом подвижности кислорода увеличивается и подвижность протонов. Таким образом, динамика кислородной подрешетки влияет на формирование и величину протонной проводимости.

Исследование проводимости при вариации  $p\text{H}_2\text{O}$  позволило выявить основные тенденции в поведении общего хода  $\sigma_{\text{общ}}$ . С увеличением  $p\text{H}_2\text{O}$  наблюдается смена доминирующего типа проводимости от кислородно-ионного к протонному, что сопровождается ростом проводимости в

соответствии с законом  $\left(\frac{d \lg \sigma}{d \lg p\text{H}_2\text{O}}\right)_T = 1/3$ . Нарушение монотонного

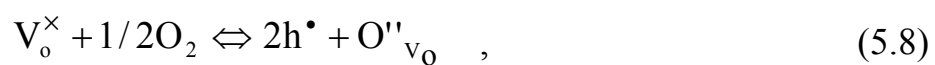
характера зависимостей обусловлено, как и в исследованиях по ТГ, структурно-химической трансформацией с образованием гидроксо-фазы. На

рис. 5.17. представлены типичные зависимости  $\lg \sigma_{\text{общ}} = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$  для  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  [5]. Аналогичные графики получены для  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  [44].



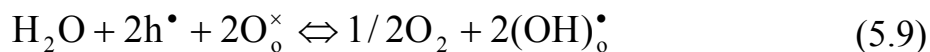
**Рис. 5.17.** Изотермические зависимости  $\lg \sigma_{\text{общ}} = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$  для  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  [34].

Исследование проводимости при вариации  $p\text{O}_2$  в атмосферах различной влажности позволили выявить основные закономерности в поведении парциальных вкладов электронной и ионной ( $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) составляющих проводимостей. В области доминирования кислородно-ионного транспорта в сухой атмосфере (т.е.,  $\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}}$ ), эффект влияния влажности наиболее значим и обусловлен процессом появления протонных носителей, при этом общая проводимость увеличивается ( $\sigma_{\text{ион}} = \sigma_{\text{O}} + \sigma_{\text{H}}$ ). Если в области высокой активности кислорода присутствует некоторый вклад электронной проводимости  $p$ -типа (сухая атмосфера), что, например, описывается следующим с уравнением:

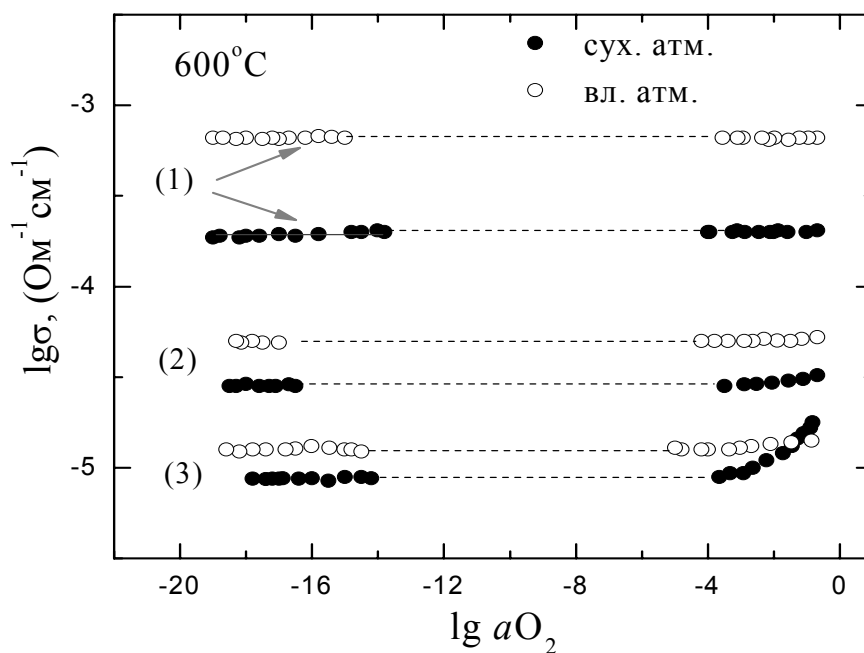


то во влажной атмосфере концентрация дырок уменьшается в результате смещения равновесия (5.8) влево. Суммарный процесс равновесий (5.7) и

(5.8) может быть представлен уравнением:



Поэтому, в зависимости от соотношения концентраций дырок и протонов общая проводимость при смене влажности в высоких  $p\text{O}_2$  может не меняться или даже уменьшаться. Эволюция изотерм проводимости показана на примере твердых растворов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  (рис. 5.18).



**Рис. 5.18.** Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода в атмосферах различной влажности твердых растворов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  составов: (а)  $x=0$ ; (б)  $x=0.15$ ; (в)  $x=0.23$ . Влажная атмосфера  $p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$  атм, сухая атмосфера  $p\text{H}_2\text{O}=3 \cdot 10^{-5}$  атм. [45,46].

#### 5.2.4.3. Состояние кислородно-водородных группировок в гидратированных кислород-дефицитных сложных оксидах

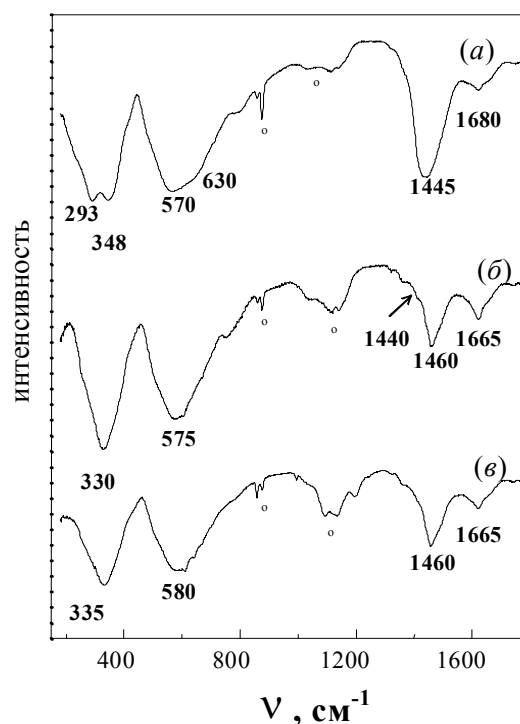
Методы ИК спектроскопии и протонного магнитного резонанса ЯМР  $^1\text{H}$  позволяют идентифицировать кислородно-водородные группировки. В общем случае в твердых неорганических материалах они могут присутствовать в виде:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



ИК спектры гидратированных ниобатов и танталатов ЩЗМ однозначно подтверждают присутствие  $\text{OH}_n$ -группировок. Для всех изученных фаз в спектрах регистрировалась широкая размытая полоса в области  $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , поглощение в данной области следует отнести к валентным колебаниям кислородно-водородных группировок. Однако, в области валентных колебаний невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к колебаниям различных типов кислородно-водородных группировок. В связи с этим, интерес представляют исследования деформационных колебаний.

Известно [47], что частота деформационных колебаний изолированной молекулы воды  $1595\text{ см}^{-1}$ . При ассоциации, в том числе и за счет водородных связей, полоса, соответствующая этому колебанию, смещается в коротковолновую область и проявляется при  $1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ . Ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  поглощает выше (в области  $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ ), а гидроксил  $\text{OH}^-$  – ниже  $1500\text{ см}^{-1}$ . Количество компонент в спектре в области деформационных колебаний связей  $\text{O-H}$ , как правило, соответствует количеству различных типов кислородно-водородных группировок [47].

На рис. 5.19 представлены ИК спектры гидратированных ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов. Для всех них можно выделить значительную по интенсивности полосу  $\sim 1450\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебанию группы  $\text{Э-OH}$ . Причем данная полоса представляет собой суперпозицию нескольких вкладов, что четко проявлялось при частичной дегидратации образцов. Таким образом, можно сказать, что основная часть атомов водорода находится в форме энергетически неэквивалентных гидроксильных групп. Количественные соотношения их различно для ниобатов и танталатов, что проявляется в различной форме линий.



**Рис. 5.19.** ИК спектры гидратированных ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов; (а)  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , (б)  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$ , (в)  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ . Символами (о) отмечены сигналы, обусловленные использованием от CsI [38].

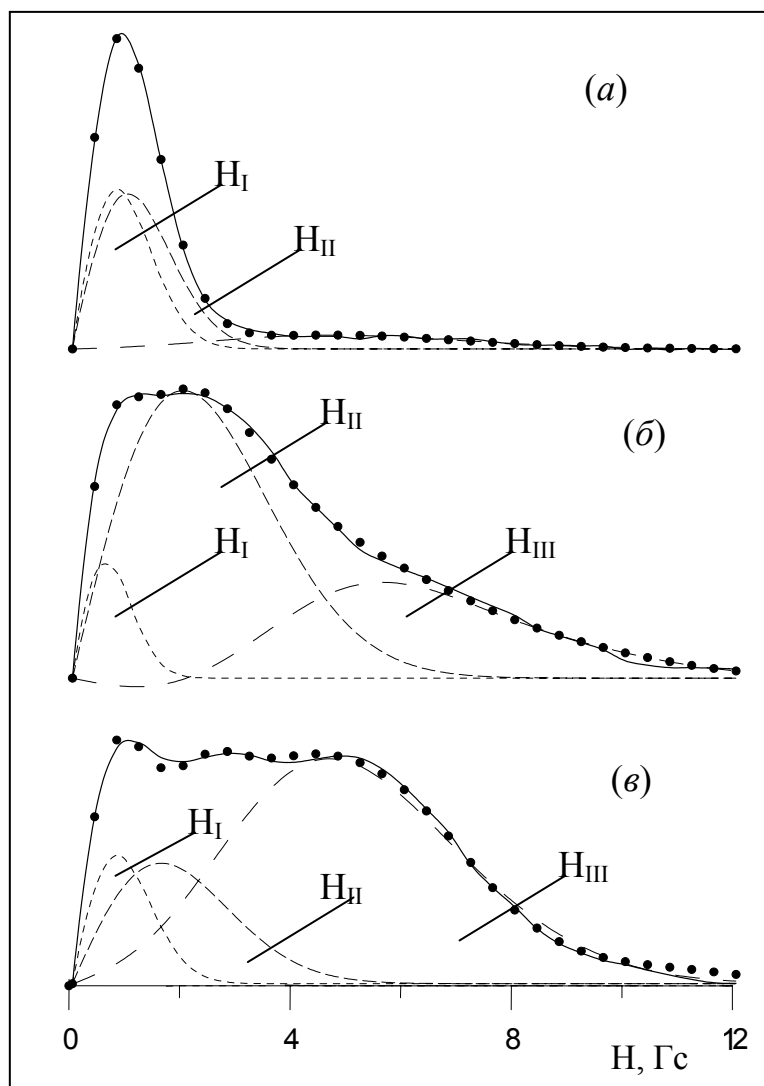
Методом ЯМР  $^1\text{H}$  также подтверждено наличие протонов в структуре гидратированных образцов. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , как правило, имели сложный вид (рис. 5.20), что обусловлено суперпозицией нескольких компонент. В общем случае выделены три компоненты с величинами ширины линии  $\Delta H_1 \approx 0.4 \div 0.8$  Гс,  $\Delta H_2 \approx 1.5 \div 2.0$  Гс,  $\Delta H_3 \approx 4.5 \div 5.5$  Гс.

(1) Узкий сигнал ( $H_I$ ) характеризует присутствие протонов, принадлежащих изолированным  $\text{OH}^-$ -группам. Расстояние между протонами соответствует  $R_{\text{H-H}} = 3.0\text{--}3.5$  Å.

(2) Сигнал ( $H_{II}$ ) определяет наличие в структуре близко расположенных  $\text{OH}^-$ -групп, например, связанных с одним и тем же атомом металла в В-позиции  $[\text{VO}_4(\text{OH})_2]$ .  $R_{\text{H-H}}$  не превышает 2.2–2.4 Å.

(3) Широкая компонента ( $H_{III}$ ) моделируется как двухспиновая система, но не может быть отнесена к молекуле воды, так как характеризуется

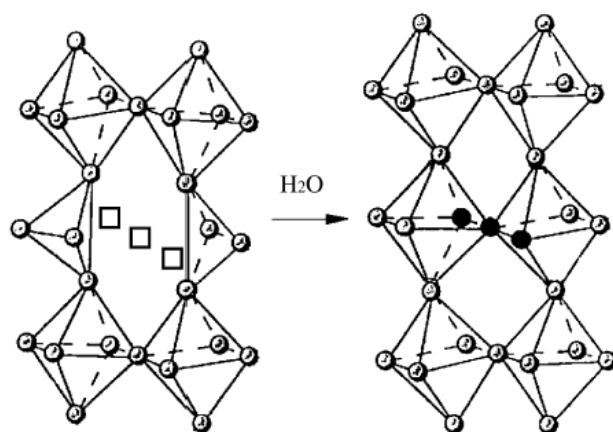
межпротонным расстоянием  $\sim 2$  Å, что значительно превышает обычное межпротонное расстояние в молекуле воды для твердых неорганических веществ 1.52-1.65 Å. Данный сигнал может быть обусловлен появлением близко расположенных ОН-групп в структурном элементе координационно-ненасыщенных полиэдров с  $k=4$   $[\text{BO}_4]-[\text{BO}_4]$ , как схематично показано на рис. 5.21.



**Рис. 5.20.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , полученные при температуре  $-150^\circ\text{C}$  на гидратированных образцах состава:

(а)  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (б)  $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (в)  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Точки – экспериментальные данные, линия – модельный спектр [38].



**Рис. 5.21.** Схематичное изображение близко расположенных ОН-групп (●) и вакансий кислорода (□) [38].

Таким образом, основной формой нахождения протонов в изученных фазах являются кристаллографически неэквивалентные ОН-группы. В ниобатах основная их часть присутствует в виде близкорасположенных групп, в танталатах больше доля изолированных ОН-групп.

Вероятно, это отличие связано с различными координационными предпочтениями Ta и Nb. Поскольку все изученные фазы характеризуются кислородным дефицитом, то структура содержит полиэдры с пониженным (меньше 6) координационным числом. Для  $\text{Nb}^{+5}$  тетраэдрическая координация более характерна, чем для  $\text{Ta}^{+5}$ . При полной гидратации, т.е. заполнении всех вакансий кислорода молекулами воды, исходный тетраэдр будет восстанавливаться до октаэдра в соответствии с образованием структурного элемента  $[\text{NbO}_4(\text{OH})_2]$ , где появляются две ОН-группы при одном атоме металла, а образование октаэдра из пирамидальной координации возможно сопровождается появлением  $[\text{TaO}_5(\text{OH})]$ , что обуславливает появление изолированных групп ОН<sup>-</sup>. Существование различных видов ОН<sup>-</sup>-групп, обуславливают стадийность удаления воды в экспериментах по ТГ. Исследование спектров ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  при частичном обезвоживании образцов позволяет заключить, что наиболее термоустойчивыми являются одиночные гидроксилы.

Таким образом, установлено, что в ряду твердых растворов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  и  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  с уменьшением  $x$  (с увеличением концентрации вакансий кислорода) протонная проводимость возрастает, что обусловлено увеличением, как концентрации образующихся в структуре протонных дефектов, так и их подвижности. Для составов с  $x < 0.15$  при температурах ниже  $550^\circ\text{C}$  протонный перенос становится доминирующим.

Для твердых растворов  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ), характеризующихся одинаковой концентрацией вакансий кислорода, с увеличением содержания бария (соответственно, с увеличением параметра решетки) значение кислородно-ионной проводимости (при  $p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$ ) монотонно возрастает, что обусловлено снижением энергии миграции атомов кислорода и повышением их подвижности. В этом же ряду наблюдается увеличение значения протонной проводимости (при  $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ ). При равных концентрациях протонов основным фактором, влияющим на подвижность протонных носителей и определяющим уровень протонной проводимости, является динамика кислородной подрешетки. В области твердых растворов  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  найдены составы, характеризующиеся высокой протонной проводимостью ( $\sigma_{\text{H}} \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $400^\circ\text{C}$ ).

Методами ИКС и ЯМР  $^1\text{H}$  доказано, что основной формой нахождения протонов в структуре сложных оксидов являются энергетически неэквивалентные  $\text{OH}^-$ -группы: изолированные, близкорасположенные и парные, количественные соотношения которых определяются координационным предпочтением элементов В-подрешетки.

Представленные выше данные по физико-химическим свойствам класса высокотемпературных протонных проводников со структурным разупорядочением кислородной подрешетки позволяют выделить ряд важных особенностей. В отличие от класса высокотемпературных протонных проводников с примесным разупорядочением, они характеризуются высокими концентрациями протонов (до 50 мол.% в пересчете на  $\text{H}_2\text{O}$ ). Это

обстоятельство, безусловно, роднит их с низкотемпературными протонными проводниками, в которых вода ( $H^+$ -содержащие частицы) рассматриваются как равноправная составляющая химической формулы. Но в отличие от низкотемпературных протонных проводников концентрация протонов в этих оксидах не является постоянной, а задается парциальным давлением паров воды и температурой. Т.е., по способам появления протонов и механизмам транспорта, их следует отнести к высокотемпературным протонным проводникам. Именно такие особенности обуславливают сочетание в высокотемпературных протонных проводниках со структурным разупорядочением кислородной подрешетки преимуществ обоих классов протонных проводников – высокие концентрации протонов и высокая обратимость процессов, это позволяет рассматривать этот класс протонных проводников как одни из наиболее перспективных матриц для протонного транспорта.

Кроме того, следует отметить следующее обстоятельство. Хотя *размерный композитный эффект* (значительное повышение проводимости в композитах типа «ионный проводник|инертный оксид») известен только для низкотемпературных протонных проводников (см. раздел 5.3.), но, исходя из общих закономерностей транспортных процессов, и, учитывая, что грань между низко- и высокотемпературными протонными проводниками достаточно условна, можно сделать предположение о реализации композитного эффекта в гидратированных высокотемпературных протонных проводниках со структурным разупорядочением. Такие работы ведутся в Уральском госуниверситете на кафедре неорганической химии, где изучается влияние добавок инертных *нано*-оксидов ( $\gamma$ -, $\delta$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) на транспортные свойства.

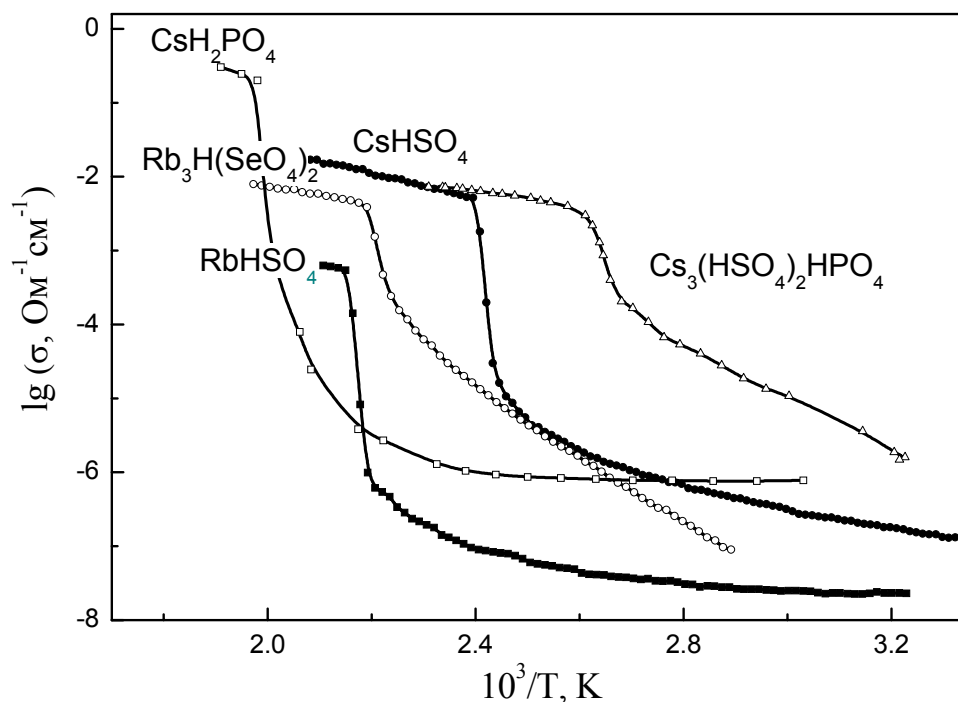
### 5.3. Низкотемпературные протонные электролиты

#### 5.3.1. Суперпротонные электролиты

Кислые соли щелочных металлов общей формулы  $M_xH_y(АO_4)_z$ — (ди)гидро- фосфаты, -сульфаты, -селенаты щелочных металлов являются одними из перспективных и наиболее изучаемых объектов, обладающими значительными величинами протонной проводимости при температурах от комнатной до 200°С. Протонная проводимость таких фаз определяется структурными протонами и практически не зависит от влажности.

Как правило, в таких фазах проводимость при низких температурах не очень высока, но при некоторой температуре происходит фазовый переход, в результате которого проводимость увеличивается скачком, и фаза переходит в, так называемое, суперионное состояние. Термины «суперпротонная проводимость» и «суперпротоники» были предложены Барановым и др. [48] для семейства материалов (гидросульфаты, гидрофосфаты, гидроарсенаты и др.) с фазовыми переходами из ферро- или антиферроэлектрической фазы в параэлектрическую с высокой протонной проводимостью. Этот класс материалов характеризуется наличием крупных протонсодержащих анионов в кристаллической решетке с возможным размещением протона в водородной связи между ними.

Среди гидросульфатов щелочных металлов гидросульфат цезия  $CsHSO_4$  демонстрирует одну из самых высоких величин протонной проводимости (рис. 5.22) [49,50]. Как видно, проводимость  $CsHSO_4$  ниже температуры суперионного фазового перехода снижается на 4 порядка ( $T_{фп}=414K$ ). В гидросульфате рубидия  $RbHSO_4$  также имеется суперионная фаза, но проводимость этой соли примерно на порядок ниже, чем у гидросульфата цезия, как в высоко- так и в низкотемпературной фазе (рис. 5.22). Соль калия  $KHSO_4$  в отличие от гидросульфатов цезия и рубидия не имеет суперионной фазы.



**Рис. 5.22.** Температурная зависимость электропроводимости ряда фаз  $M_xH_y(AO_4)_z$  [49].

Монокристаллы  $KHSO_4$ ,  $CsHSO_4$ ,  $RbHSO_4$  могут быть легко получены методом изотермического испарения водных растворов, содержащих эквимольные количества соответствующего сульфата и серной кислоты при комнатной температуре.

Сразу после обнаружения в таких фазах высокопроводящей разупорядоченной фазы стали предприниматься попытки стабилизации ее при более низких температурах. Этого удалось достичь методами гетерофазного допирования высокодисперсными инертными оксидами, о чем более подробно будет идти речь ниже.

#### 5.3.1.1. Композитный эффект (общие положения)

В 1973 г. появилась работа С. Лианга [51], в которой впервые сообщалось об эффекте значительного увеличения ионной проводимости соли  $LiI$  при добавлении непроводящей дисперсной добавки оксида



алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Данный эффект получил название *композитный*, а сами материалы стали называть *композитными электролитами*, метод же получил название *гетерофазное легирование* (допирование). С тех пор ведутся интенсивные исследования систем «ионный проводник | инертная добавка». Оказалось, что возрастание проводимости при допировании дисперсными оксидами является распространенным эффектом. Основными объектами явились катионпроводящие электролиты – галогениды лития, меди, серебра, а также фториды со структурой флюорита с анионной проводимостью. В качестве дисперсной добавки использовались оксиды  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , обладающие высокой поверхностной энергией.

Увеличение ионной проводимости при гетерофазном допировании может быть объяснено в рамках модели пространственного заряда Я.И. Френкеля [52]. Вследствие различия химических потенциалов наблюдается обогащение поверхности дефектами, имеющими бóльшую величину энергии Гиббса, и появление двойного слоя пространственного заряда. Дж. Майер [53] развил теорию Френкеля, показав, что процессы поверхностного взаимодействия приводят к локализации на границе раздела фаз заряженных ассоциатов, образующих плотную обкладку области пространственного заряда. Модель Майера не учитывала различие в дисперсности гетерогенного компонента. Н.Ф. Уваровым [54] была предложена модель, учитывающая вклад поверхностной проводимости и влияние размера частиц на свойства композита. Было показано, что с увеличением мольной доли дисперсной добавки проводимость увеличивается до некоторого максимального значения, при дальнейшем росте добавки проводимость уменьшается вследствие эффекта разбавления непроводящим компонентом. Чем меньше размер частиц непроводящего оксида, тем более значителен эффект увеличения проводимости композита. Все это стимулировало дальнейшие исследования систем с нанодисперсными добавками. В таких *нано-композитах* практически весь объем ионной соли находится на поверхности межфазного контакта, энергия поверхностного

взаимодействия становится сравнимой со свободной энергией ионного кристалла. Обнаруживаемые в таких системах размерные эффекты проявляется в изменении ряда физических свойств материала (диэлектрических, оптических, магнитных), резко снижаются температуры фазовых переходов, стабилизируются высокотемпературные модификации.

В 1990-х гг. подобные исследования стали проводиться с низкотемпературными протонными проводниками.

В настоящее время уже не вызывает удивления факт существенного изменения ионной проводимости в наноматериалах. Значительно более интересным представляется вопрос о природе этого явления, так как наноккомпозиты остаются крайне важными в практическом плане материалами.

На первых этапах основное внимание исследователей уделялось существованию большого вклада высокой удельной доли поверхности в наноматериалах и увеличению концентрации дефектов на границе раздела зерен, которое в силу малых размеров может распространяться на всю частицу [55].

Позднее стали обсуждать эффекты появления в композитах поверхностных микро- и нанопаз. Формирующаяся в композите на поверхности одного из компонента нанопленка (как правило аморфизованная) может обладать строением и свойствами, существенно отличающимися от объемных. Свойства каждого из компонентов и композита в целом уже не определяются свойствами отдельных фаз, на границе образуется неавтономная (intrapphase) фаза. Данное обстоятельство приводит к формированию необычных, часто аномальных свойств таких материалов и стимулирует интерес исследователей к открытию новых эффектов.

Такие эффекты объясняются действием сил поверхностного натяжения, а также энергией адгезии [55]. Если обозначить удельные энергии Гиббса

поверхности (на единицу площади поверхности) фаз А и В через  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$ , а удельную энергию границы их раздела как  $\varepsilon_{AB}$ , то при выполнении условия:

$$\varepsilon_{AB} > 2 \varepsilon_A,$$

фаза А будет обволакивать частицы В, образуя **наноккомпозит**. Это соотношение является математическим выражением условия полного растекания пленок Гиббса-Смита. Если частицы В также являются наноразмерными, то в системе будет происходить своеобразное самодиспергирование компонента А. Термодинамическая стабильность таких систем определяется энергией адгезии, поверхностным натяжением и упругими свойствами компонента А.

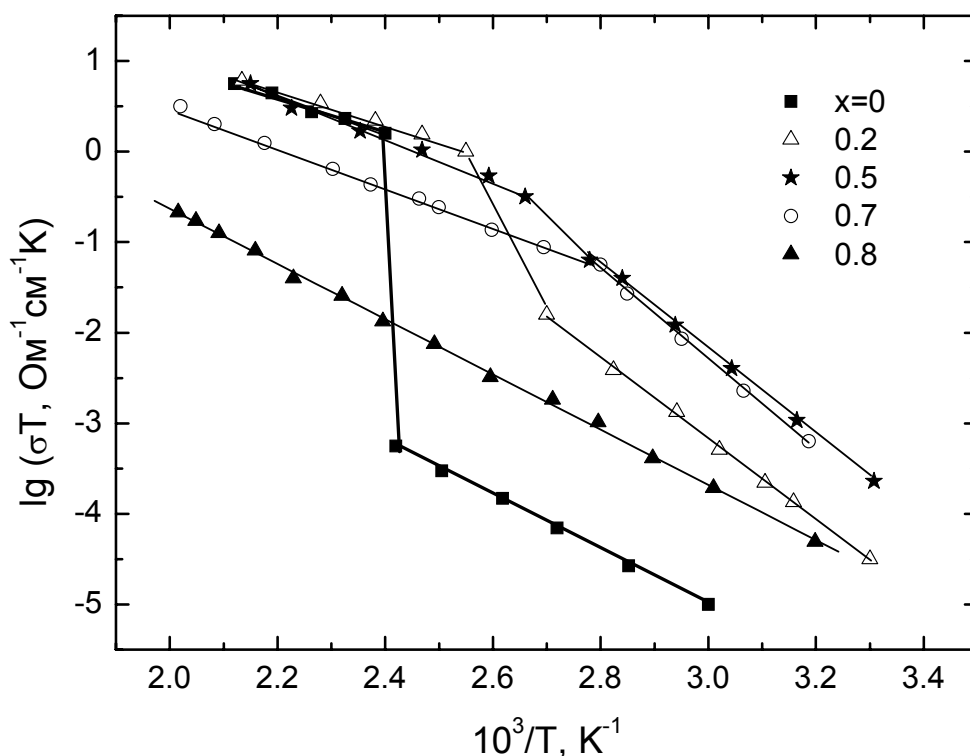
Такие явления самодиспергирования ионной фазы наблюдались не только для ионных солей и, в частности, протоников, наиболее подробно описанных ниже. Подобным образом формируются наночастицы гидратированных оксидов переходных элементов или гетерополикислот, поверхность которых покрыта тончайшим слоем молекул воды, обеспечивающих эти соединения хорошими транспортными свойствами. Формирование поверхностных нанофаз обнаружено в системах  $WO_3$ - $Me^{+2}WO_4$  [56], а также металлических сплавах [57].

Все эти обстоятельства позволяют рассматривать метод создания нанокомпозитов, как перспективный путь и стратегию получения материалов с улучшенными свойствами.

#### 5.3.1.2. Протонные композитные электролиты $(1-x)CsHSO_4-xSiO_2$

На рис. 5.23 показаны температурные зависимости композитов  $(1-x)CsHSO_4-xSiO_2$  ( $S_{уд}=100\text{м}^2/\text{г}$ ). Как видно из рисунка, введение гетерофазной добавки приводит к весьма значительному увеличению низкотемпературной проводимости соли (до 3.5 порядка). Энергия активации проводимости составляет 0.7-0.8 эВ. Величина скачка проводимости при фазовом переходе уменьшается с ростом  $x$ , и при  $x \geq 0.7$  он практически

исчезает. Кроме того, введение добавки приводит к существенному смещению температуры фазового перехода в область более низких температур, что свидетельствует о стабилизации проводящей высокотемпературной фазы [58-60].

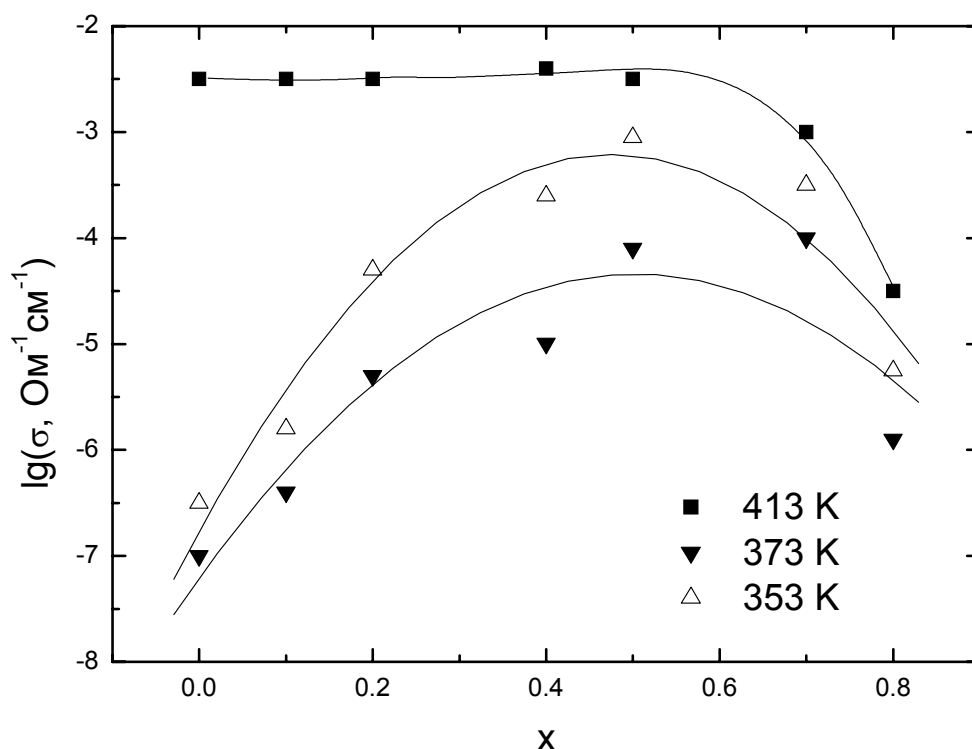


**Рис. 5.23.** Температурная зависимость проводимости композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{SiO}_2$  различного состава ( $S_{\text{уд}}=100\text{м}^2/\text{г}$ ) [49].

На рис. 5.24 представлены изотермы проводимости при вариации содержания добавки. Как видно, проводимость проходит через максимум в области составов  $x=0.5-0.7$ , что соответствует 30-50 об.%. В высокотемпературной области (390–483K) при введении добавки проводимость изменяется незначительно. Снижение проводимости при больших содержаниях добавки  $\text{SiO}_2$  ( $x \geq 0.7$ ) обусловлено преобладанием эффекта разбавления электролита непроводящим компонентом.

По данным порошковой рентгенографии композитов было установлено, что с увеличением содержания добавки  $\text{SiO}_2$  происходит

уменьшение интенсивности пиков и их уширение, что объяснено аморфизацией основной матрицы  $\text{CsHSO}_4$  и уменьшением размера зерен соли.

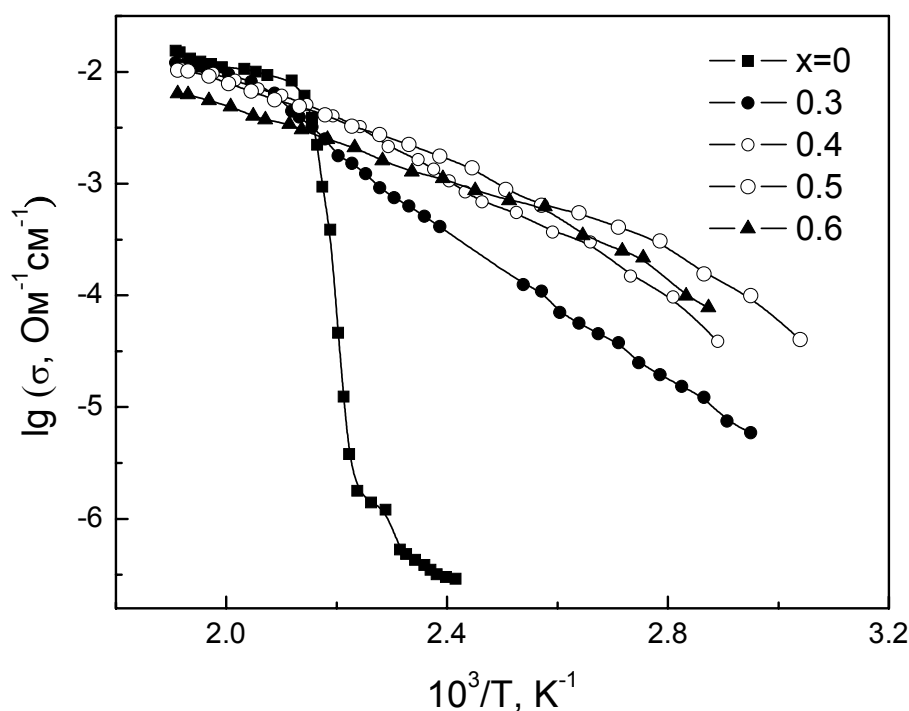


**Рис. 5.24.** Изотермы проводимости композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{SiO}_2$  от содержания диоксида кремния [49].

Исследование композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{TiO}_2$  ( $S_{\text{уд}}=100\text{м}^2/\text{г}$ ) выявило аналогичные закономерности [49, 61].

Таким образом, добавки дисперсного оксида приводят к трансформации основной матрицы-соли в аморфную или мелкокристаллическую фазу, при этом температуры фазовых переходов сдвигаются в низкотемпературную область и проводимость системы в целом возрастает.

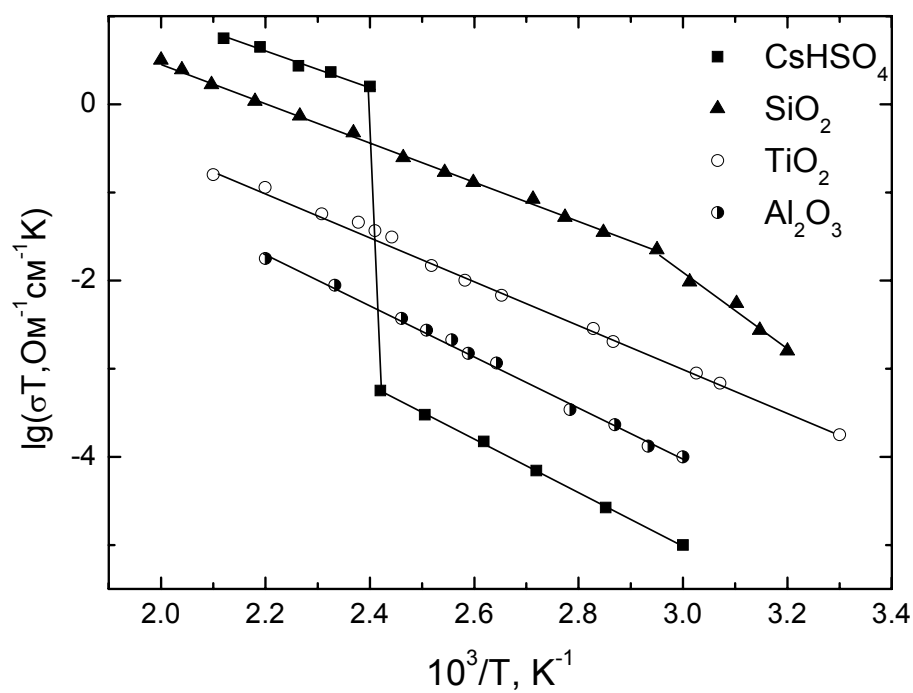
Аналогичные закономерности получены и для солей кислых фосфатов щелочных металлов, что показано на рис.5.25 [62].



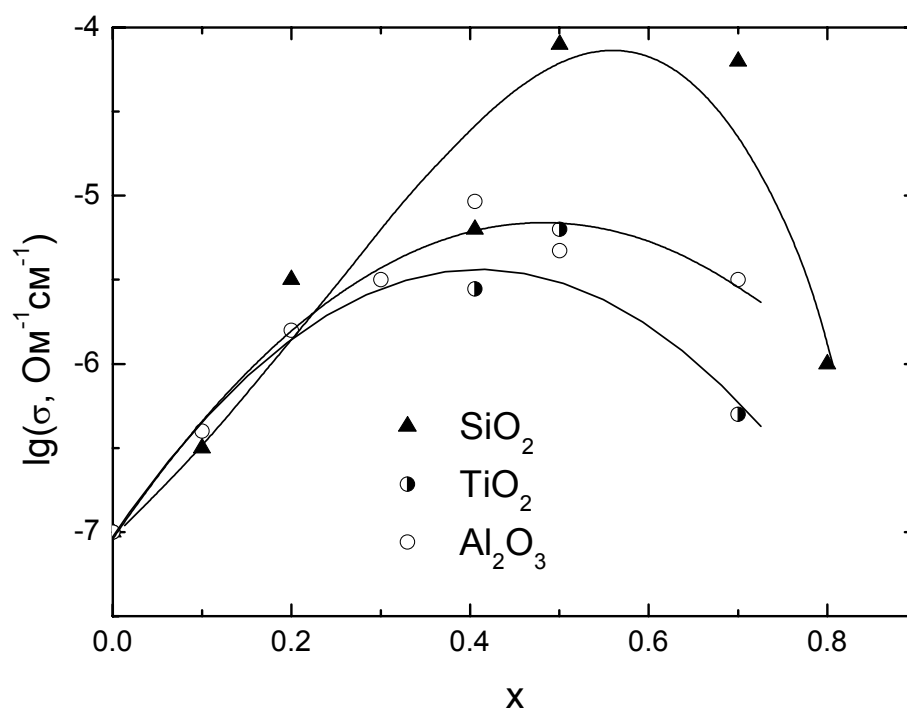
**Рис. 5.25.** Температурные зависимости электропроводности композитов  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{SiO}_2$  [62].

### 5.3.1.3. Влияние природы высокодисперсного оксида на проводимость композитов

На рис. 5.26, 5.27 представлено сравнение политерм и изотерм проводимостей композитов с различными дисперсными добавками  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Во всех системах наблюдался рост проводимости в низкотемпературной области, по эффекту увеличения проводимости оксиды располагаются в ряд  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{SiO}_2$  [49]. Исследования позволили установить, что межфазное взаимодействие на границе раздела фаз  $\text{CsHSO}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CsHSO}_4$ - $\text{TiO}_2$  включает стадию химического взаимодействия с образованием низкопроводящей фазы. Химическое сродство между фазами тем больше, чем больше основность оксида. Более кислотный оксид  $\text{SiO}_2$  обладает наибольшей химической индифферентностью по отношению к соли  $\text{CsHSO}_4$ .



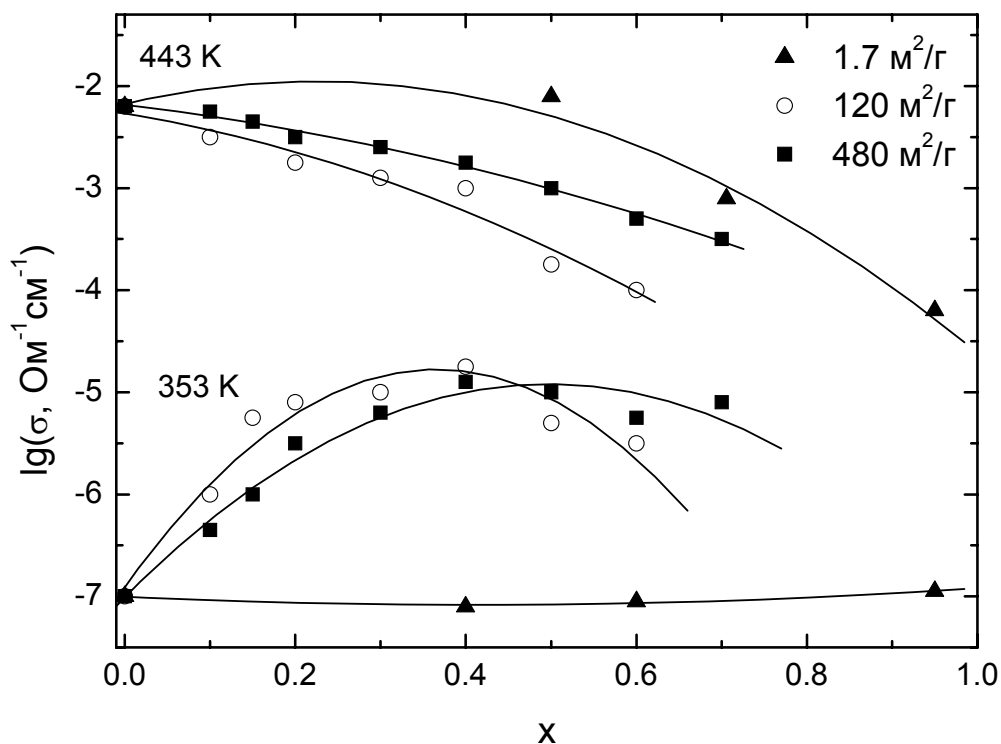
**Рис. 5.26.** Температурные зависимости проводимости композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{A}$  ( $\text{A}=\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [49].



**Рис. 5.27.** Изотермы проводимости композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{A}$  ( $\text{A}=\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $T=348 \text{ K}$  [49].

Таким образом, природа дисперсного оксида играет определенную роль в формировании целевых свойств композитов. Для метода гетерофазного допирования кислых солей важным фактором являются кислотно-основные свойства оксида. Усиление межфазного взаимодействия вплоть до химического приводит к снижению проводимости.

Влияние дисперсности оксида на транспортные характеристики композита продемонстрировано на системе  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{TiO}_2$  [49, 61], в качестве дисперсной добавки исследовался диоксид титана  $\text{TiO}_2$  с разной величиной удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}=1.7, 120$  и  $480 \text{ м}^2/\text{г}$ ). На рис. 5.28 представлено сравнение изотерм проводимостей.



**Рис. 5.28.** Изотермы проводимости композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{TiO}_2$  на основе  $\text{TiO}_2$  с различными величинами удельной поверхности [49].

Проводимость композитов с  $S_{\text{уд}}=1.7 \text{ м}^2/\text{г}$  слабо зависит от содержания  $\text{TiO}_2$ . Композитный эффект, т.е. максимум проводимости, наблюдается только для оксида с более развитой удельной поверхностью  $S_{\text{уд}}=120$  и  $480 \text{ м}^2/\text{г}$ .



Были установлены основные закономерности, проявляющиеся с ростом дисперсности оксида, т.е., с увеличением его удельной поверхности:

- 1) Величина проводимости возрастает (при данной концентрации  $x$ );
- 2) Максимум проводимости достигается при меньших значениях  $x$ ;
- 3) Падение проводимости при больших  $x$  становится более резким.

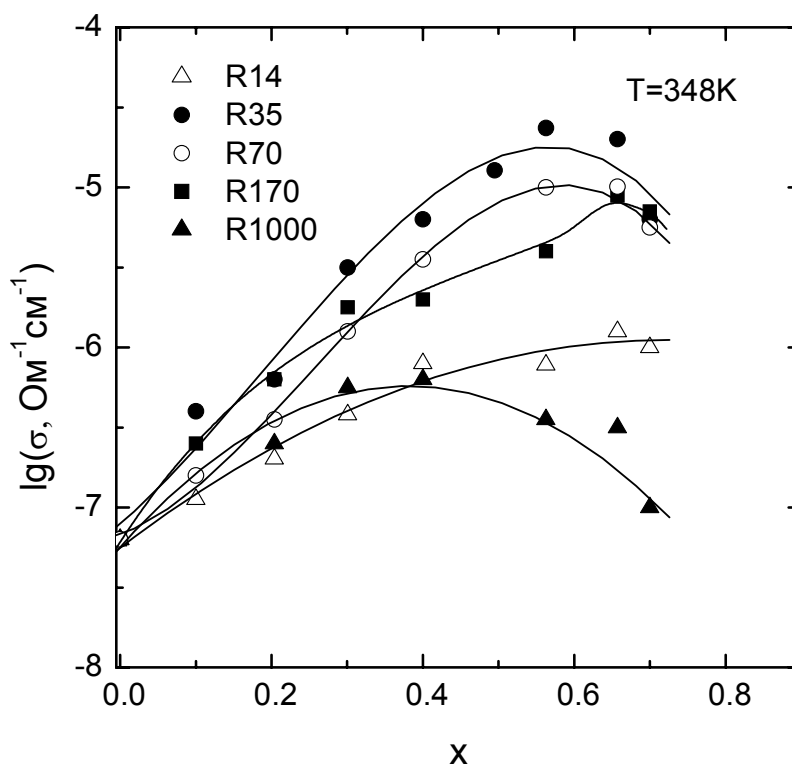
#### *5.3.1.4. Мезопористые композиты*

Для композитных электролитов, кроме влияния удельной поверхности  $S_{уд}$  и размеров частиц инертного оксида на транспортные и термодинамические характеристики, не менее важным параметром является размер пор оксида. Диспергирование веществ в порах твердых инертных матриц с размером пор  $<100\text{\AA}$  приводит к качественным изменениям структурных и, соответственно, электрических свойств [49].

Системные исследования выполнены для  $\text{CsHSO}_4\text{-SiO}_2$ , где размеры пор  $\text{SiO}_2$  варьировались от 14 до 1000  $\text{\AA}$  при варьировании удельной поверхности от 580 до 13  $\text{м}^2/\text{г}$ , соответственно. На рис. 5.29 показаны зависимости изотерм проводимостей композита  $(1-x)\text{CsHSO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$  для различных размеров пор  $\text{SiO}_2$ . Как видно, электропроводность проходит через максимум при  $x=0.5\text{-}0.7$ , общий вид изотерм одинаков. Но наиболее значительное увеличение проводимости наблюдается для композита с размером пор  $\text{SiO}_2$  35-70  $\text{\AA}$ . Влияние пористости оксида обусловлено характером распределения ионного компонента в поровом пространстве оксида. Соль распределяется по поверхности оксида сначала в виде тонкой пленки (т.е., деформирование кристаллической ионной матрицы на границе раздела фаз приводит к изменению размеров частиц – диспергированию, вплоть до образования аморфного состояния), по мере уменьшения  $x$  начинается объемное заполнение пор, аналогичное капиллярной конденсации в адсорбционных процессах.

Для композитов с малым размером пор  $\approx 14\text{\AA}$ , сопоставимых с параметрами ячейки  $\text{CsHSO}_4$ , большая часть каналов тонкопористого  $\text{SiO}_2$

становится недоступной и остается незаполненной, что не приводит к образованию непрерывной проводящей сетки. В случае больших пор ( $>170 \text{ \AA}$ ), превышающих размер зерна соли  $\text{CsHSO}_4$ , основная часть соли находится в исходном объемном (неизмененном) состоянии, вследствие чего наблюдаются невысокие значения проводимости.



**Рис. 5.29.** Зависимость проводимости композитов  $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{SiO}_2$  на основе различных кремнезёмов от содержания  $\text{SiO}_2$  [49].

Оптимальный интервал размеров пор  $\text{SiO}_2$  35-70  $\text{\AA}$  способствует их равномерному заполнению аморфизованным  $\text{CsHSO}_4$ , вследствие чего образуются непрерывные проводящие пути.

Таким образом, в зависимости от размера пор  $\text{SiO}_2$  *меняется и размер частиц соли*  $\text{CsHSO}_4$ . Диспергирование приводит к формированию *нанокристаллической фазы*  $\text{CsHSO}_4$ . В таблице 5.2 представлены данные по долевым количествам различных состояний  $\text{CsHSO}_4$  для композитов с различными размерами пор  $\text{SiO}_2$  [49].

**Таблица 5.2.** Доля различных состояний CsHSO<sub>4</sub> в композитах 0.3CsHSO<sub>4</sub>-0.7SiO<sub>2</sub> [49].

Размер пор SiO <sub>2</sub> , Å	Нанокрист., об. %	Аморфн., об. %	Объемн., об. %
14	-	45	55
35	-	100	-
70	10	90	
170	40	40	20
300	-	30	70
1000	-	10	90

На основе композита CsHSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> разработан чувствительный элемент электрохимического газового сенсора водорода потенциометрического типа [63]. Элемент состоит из таблетки композитного электролита и двух электродов: чувствительного к водороду (Pt или Pd) и электрода сравнения (Ag). ЭДС чувствительного элемента Pt |CsHSO<sub>4</sub> -SiO<sub>2</sub> |Ag в зависимости от парциального давления водорода (10-10000 ppm) в воздухе представляет линейную зависимость.

### **5.3.2. Твердые полимерные электролиты**

В настоящее время твердые полимерные электролиты являются наиболее подготовленными к практическому использованию. Первые топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) были созданы в рамках американской космической программы «Gemini» в конце 60-х годов прошлого века. В настоящий момент топливные элементы этого типа являются наиболее перспективными. Большинство автомобилестроительных компаний мира либо готовит к серийному производству автомобили на топливных элементах с ТПЭ, либо ведет интенсивные разработки в этой области. Мировыми лидерами в разработке и производстве топливных элементов с ТПЭ являются американская корпорация Plug Power и канадская фирма Ballard. В России исследованиями

и разработкой топливных элементов с ТПЭ занимается ФГУ Российского научного центра «Курчатовский институт» (Москва).

Полимерный электролит построен на основе гибких полимерных цепей, содержащих функциональные группы ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NH}_3\text{OH}$  и т.д.), способные замещать протоны или  $\text{OH}$ -группы на катионы или анионы. Получают их обычно в виде пленки толщиной 50-250 мкм. Поэтому такие ТПЭ обычно называют ионообменной (или протонообменной) мембраной.

Основной функцией протонообменной мембраны является перенос в катодную область протона  $\text{H}^+$ , образовавшегося в результате ионизации водорода  $\text{H}_2$  на аноде. Поэтому мембрана должна обладать максимальной проводимостью. Удельная проводимость  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  См/см считается достаточной для использования в топливном элементе. Во избежание электрических потерь электронная составляющая проводимости должна быть минимальной (на 2-3 порядка ниже, чем ионная проводимость).

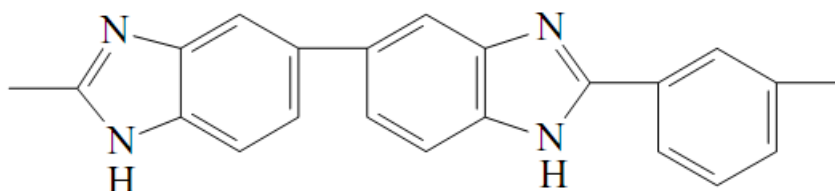
Кроме того, протонообменная мембрана играет роль газоразделительной перегородки: она отсекает анодную сторону, где содержится водород, от катодной, через которую продувается воздух или кислород (см. водородно/воздушный, водородно/кислородный топливный элемент). Особенно важна низкая газопроницаемость при использовании водорода под повышенным давлением. Газопроницаемость мембран меньше, чем  $10^{-2}$  мл/(мин·см<sup>2</sup>) считается достаточной для длительного функционирования топливного элемента. Требование низкой газопроницаемости мембраны позволяет предотвратить прямую химическую (не электрохимическую) реакцию реагентов; проникновение водорода  $\text{H}_2$  на катодную сторону эквивалентно току утечки, и должно быть минимизировано в целях повышения КПД топливного элемента.

Поскольку на катоде, кроме воды, возможно образование чрезвычайно химически активной перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , мембрана должна обладать высокой химической стабильностью к окислению и гидролизу.

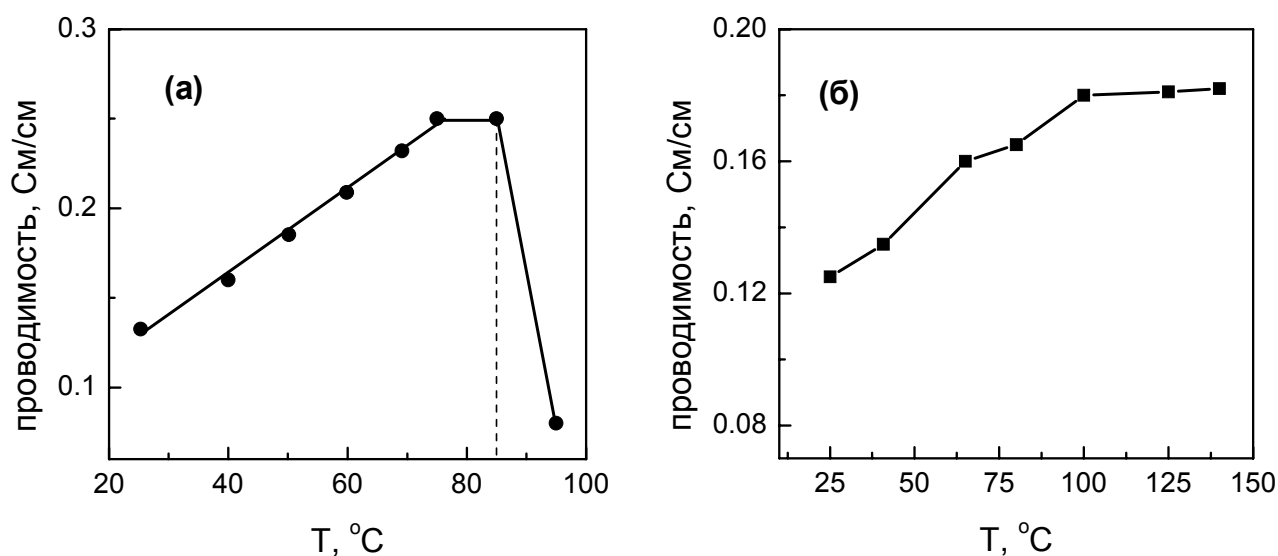
Мембрана должна обладать также хорошей механической прочностью, достаточной для напрессовывания электродов к мембране и работы при повышенном давлении реагентов.

В настоящее время коммерческой протонообменной мембраной является перфторированная ионообменная мембрана *Nafion* (Нафион), разработанная компанией DuPont в 1966 г. Материалы на основе таких полимеров высоко технологичны, и на их основе удается получить довольно высокие характеристики при рабочих температурах ниже 90°C. Однако, собственная протонная проводимость мембран мала, и эффективный протонный перенос в них определяется наличием адсорбированной воды. Поэтому в топливных элементах мембраны должны работать в условиях постоянного увлажнения и гидростатирования (для предотвращения чрезмерного набухания мембраны), что требует введения дополнительных устройств и увеличения цены.

Другой коммерчески доступной мембраной является полибензимидазол (ПБИ), допированный фосфорной кислотой:



Фосфорная кислота образует кислотно-основной комплекс с полимерной матрицей (мембраны марки *PEMEAS* фирмы Celtec Division). Существенным достоинством таких мембран перед мембранами *Nafion* является их высокая протонная проводимость в отсутствие увлажнения (рис. 5.30) и высокая термостабильность (до 600°C) [64].



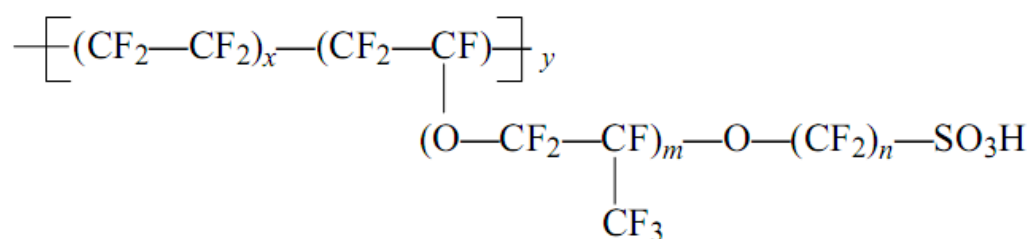
**Рис. 5.30.** Температурная зависимость протонной проводимости (а) мембраны Nafion-117, (б) мембраны на основе ПБИ [64].

Рабочий интервал температур для таких мембран составляет 160-180°C. Основная проблема работы с мембраной состоит в том, что при контакте с водой разрушается кислотно-основной комплекс и фосфорная кислота вымывается. Для предотвращения конденсации водяных паров в катодной области топливный элемент останавливают и продувают сухим аргоном.

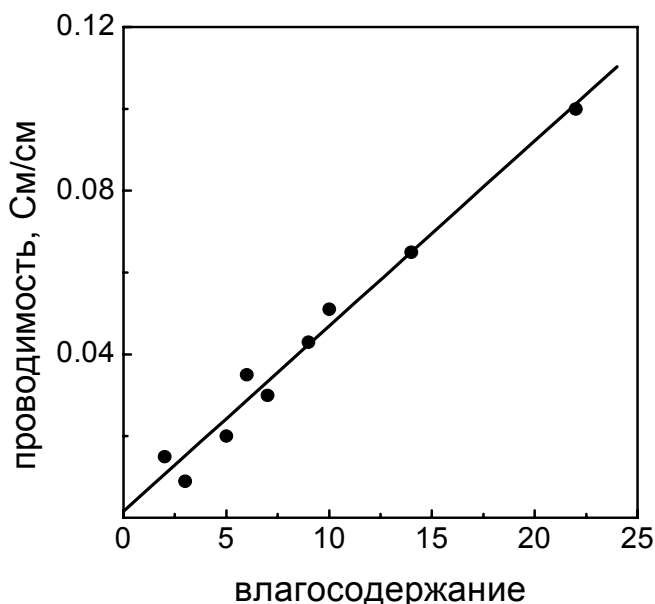
Ниже остановимся на кратком обзоре известных протонообменных мембран.

#### 5.3.2.1. Мембраны на основе сульфированных полимеров

Мембрана Nafion представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира с концевыми сульфогруппами:



Соотношение между двумя сомономерами может варьироваться, что изменяет обменную емкость мембраны. В промышленности выпускают мембраны с эквивалентным весом (ЭВ) от 900 до 1300 г/моль, наибольшее распространение получили мембраны с ЭВ=1000 и 1100 г/моль. Такой ЭВ обеспечивает одновременно высокую протонную проводимость и хорошие механические свойства. Например, проводимость Nafion с ЭВ=1100 г/моль составляет 0.1 См/см при 300°C. Протонная проводимость в таких мембранах осуществляется только при наличии значительного количества адсорбированной воды. На рис. 5.31 представлена зависимость проводимости мембраны от влагосодержания. При повышении температуры более 90°C мембрана теряет воду, что вызывает резкое падение проводимости.

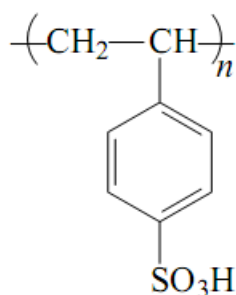


**Рис. 5.31.** Зависимость протонной проводимости мембраны Nafion-115 от влагосодержания (количества молекул воды на одну сульфогруппу) [64].

Кроме *Nafion* разработаны и выпускаются ряд других протонообменных мембран со схожей структурой, такие как *Acipex* (Asahi Chemical Company), *Flemon* (Asahi Glass Company). Компания *Dow* разработала мембрану, химическая структура которой отличается от *Nafion* тем, что боковые цепи имеют меньшую длину и связаны с основной

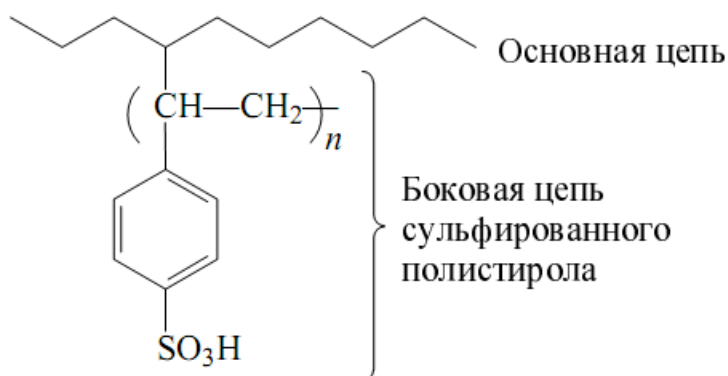
полимерной цепью эфирными группировками. Это позволяет получать полимер с более низким ЭВ при сохранении механических свойств.

Первым, реально работающим генератором на топливных элементах, был 1кВт генератор компании General Electric, который использовался в качестве источника электроэнергии и питьевой воды для космонавтов – участников проекта «Gemini» (60-е гг. прошлого века). Однако рабочий ресурс данной установки был ограниченным из-за химической деградации мембраны на основе сульфированного полистирола под действием пероксидов, образующихся на катоде. Для таких мембран компания Ballard Power Systems разработала новую серию сульфированных сополимеров  $\alpha,\beta,\beta$ -трифторстирола и замещенного  $\alpha,\beta,\beta$ -трифторстирола. Такие полимеры известны под маркой *BAM3G* и имеют следующую химическую формулу:



Эти мембраны имеют низкий ЭВ 375-920 г/моль и значительно более высокие степени набухания по сравнению с Nafion и Dow.

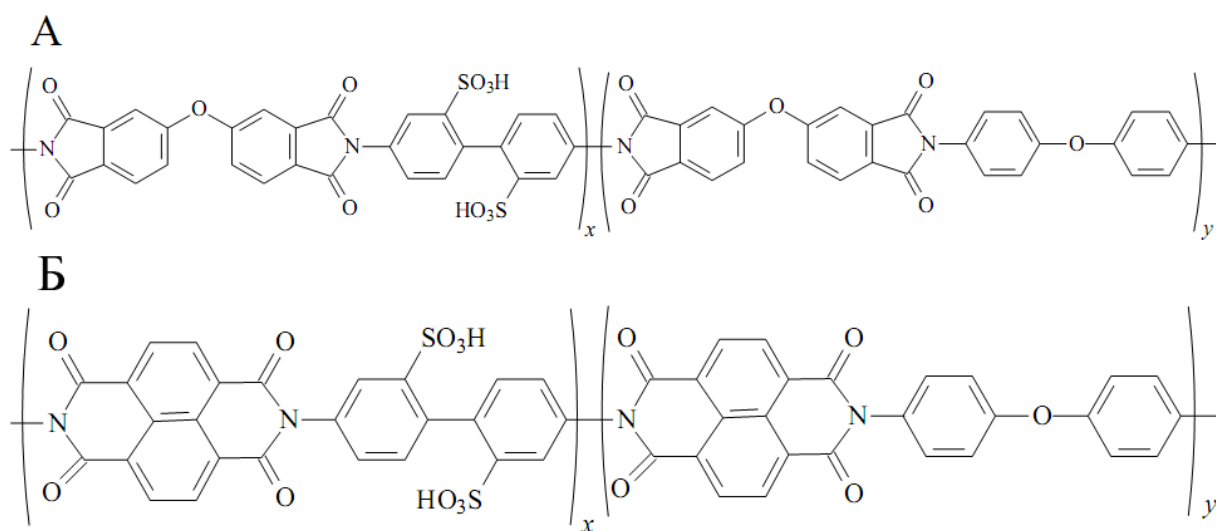
Метод радиационной прививки ионогенных групп к фторированной полимерной матрице позволяет модифицировать физико-химические свойства мембраны. Большинство радиационно привитых мембран содержат полистиролсульфоновую кислоту в боковых цепях:





*Радиационно-привитые мембраны* получают на основе коммерческих в три этапа. Тем не менее, считается, что процесс получения таких мембран экономичнее, чем производство *Nafion*. На первом этапе полимерную пленку облучают электронным пучком или  $\gamma$ -излучением для образования свободных радикалов в полимерной матрице. Далее к полимерному скелету подшивают боковые подвески, которые затем сульфатируют. В качестве полимерного скелета используют разнообразные фторзамещенные полимеры, среди которых поливинилиденфторид, сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и др. Основной недостаток таких мембран – сильное набухание и деградация из-за взаимодействия с пероксидами, образующимися на катоде топливного элемента. По транспортным характеристикам и механическим свойствам они сопоставимы с *Nafion*.

*Сульфированные полиимиды, фталевые(А) или нафталевые (Б):*



имеют газопроницаемость по водороду примерно в три раза ниже, чем у *Nafion*. Транспортные характеристики таких мембран сопоставимы с *Nafion*, а основным недостатком является охрупчивание при гидролизе и плохая растворимость (полимеры растворяются только в хлорфеноле).

*Другие сульфированные полимеры*, такие, как полиэфиркетоны (ПЭК), полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полисульфоны (ПС), полиэфирсульфоны (ПЭС) привлекательны для использования вследствие их высокой химической, механической прочности и термостабильности. Введение сульфогрупп в полимеры осуществляется двумя способами: сульфирование готового полимера или полимеризация сульфированных мономеров.

*Полифосфазены* являются новым классом полимеров благодаря их термической и химической стабильности и возможности легко изменять в широких пределах химическую структуру полимера за счет введения различных боковых цепей в основную  $-P=N-$  цепь. Трудности связаны с получением не растворимых в воде полимеров и согласовании их гидрофильно-гидрофобных свойств.

Безусловно, столь жесткие требования, предъявляемые к ТПЭ, пригодных для работы в топливных элементах, и недостатки коммерческих мембран, стимулируют поиск, как новых полимерных матриц с улучшенными свойствами, так и разработку путей модифицирования уже известных.

#### *5.3.2.2. Композитные материалы на основе полимерных электролитов*

Одним из путей улучшения механических свойств, повышения термической стабильности и уменьшения зависимости электротранспортных характеристик от влажности считается получение композитов, в которых наноразмерные неорганические добавки диспергированы в полимерной матрице.

Из композитов, содержащих *наноразмерные оксиды*, наиболее изучены материалы системы *Nafion-SiO<sub>2</sub>*. Разработаны методы введения низкомолекулярных кремний-органических соединений в пленку полимера с последующим гидролизом; получение пленок путем полива *Nafion*

дисперсией, содержащей кремний-органические соединения; золь-гель метод введения  $\text{SiO}_2$  в тонкие каналы полимерной мембраны.

Хотя проводимость таких мембран во влажных средах уменьшалась с ростом содержания  $\text{SiO}_2$ , однако, при повышенных температурах (более  $80^\circ\text{C}$ ) проводимость модифицированных мембран значительно выше проводимости немодифицированного Nafion, достигая при  $100^\circ\text{C}$  значений  $10^{-4}$  См/см. Кроме того, композитные мембраны становятся «самоувлажняемыми» за счет обратной диффузии воды, образующейся в катодной области. Для улучшения проводимости композитных мембран предложено, кроме  $\text{SiO}_2$ , в полимерную матрицу вводить также наноразмерную платину, на которой будет происходить окисление водорода кислородом с образованием воды.

За счет низкой проницаемости композитных мембран и более высокой рабочей температуры их применение эффективно в метанольных топливных элементах.

Введение других наноразмерных оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) в матрицу полимера приводит к практически тем же результатам, что и с  $\text{SiO}_2$ .

В последних работах в качестве добавок в протонообменные мембраны было предложено вводить *наноуглеродные материалы*. Мембраны Nafion, допированные смесью фуллерена и фуллеренола, более прочно удерживали воду и показывали повышенную проводимость при пониженной влажности. Также введение углеродных нанотрубок до 1% позволило значительно улучшить механические свойства мембраны без ухудшения транспортных характеристик.

Проводятся исследования по допированию полимеров *кристаллическими твердыми электролитами* с размерами частиц порядка нескольких мкм (гидрофосфат циркония  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гетерополикислоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Предложен состав композитной мембраны системы Nafion- $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , которая способна работать в топливном элементе на метаноле [64].

## Литература

1. Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. //Solid State Ionics. 1999. V.125. P.1-11.
2. Kreuer K.D., Weppner W., Rabenau A. Mat. Res. Bull. 1982. V.17. P. 501.
3. C.J.D. van Grotthuss. Ann. Chim. 1806. V. 58. P. 54.
4. Forrat F., Dauge G., Trecoux P., Danner G., Christen M. Electrolyte solid a base de  $\text{AlLaO}_3$ . Application aux piles a combustible // C.R. Acad. Sci. Paris. 1961. V.259. N 17. P. 2813-2816.
5. Stotz S., Wagner C. Die Loslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in Festen Oxiden // Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 1966. Bd 70. N 8.S.781-788.
6. Wagner C. Die Loslichkeit von Wasserdampf in  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Mischkristallen Oxiden . // Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 1968. Bd 72. N 7.S.778-781.
7. Takahashi T., Iwahara H., Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution. // Rev.Chem.Mineral.1980. V.17. N4.P.243-253.
8. Uchida H., Maeda N., Iwahara H. Relation between proton and hole conduction in  $\text{SrCeO}_3$ -based solid electrolytes under watercontaining atmospheres at hift temperatures // Solid State Ionics. 1983.V.11.N2.P.117-124.
9. Iwahara H., Esaka T., Uchida H., Maeda N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production // Solid State Ionics. 1981.V.3/4.N4.P.359-364.
10. Iwahara H. Proton-conducting ceramics // Ceram.Jap. 1983.V.18. N10.P.855-862.
11. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты . Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.
12. Hibino T., Mizutani H., Yajima T., Iwahara H. Characterisation of proton in Y-doped  $\text{SrZrO}_3$  polycrystal by IR spectroscopy.// Solid State Ionics. 1992.V58. N1-2. P.85-88.

13. Iwahara H. High temperature protonic conduction based on perovskite-type oxides//ISSI Letters.1992.V.2.N3.P.11-13.
14. Kreuer K.-D. Fast proton transport in solids. // J. Mol.Struct. 1988.V.177.N3.P.265-276.
15. Kreuer K.-D. Proton conductivity: Materials and applications // Chem.Mater. 1996. V.8. N3. P.610-641.
16. Munch W., Seifert G., Kreuer K.D., Maier J. A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO<sub>3</sub>// Solid State Ionics. 1996.V86-88.P.647-652.
17. Karmonic Ch., Hempelmann R., Matzke Th., Springer T. Proton diffusion in strontium cerate ceramics studied by quasielastic neutron scattering and impedance spectroscopy// Zs Naturforsch.1995. Bd 50a.N6.S.539-548.
18. Hempelmann R., Karmonic Ch., Matzke Th., Cappadonia M., Stimming U., Springer T., Adams M. Quasielastic neutron scattering study of proton diffusion in SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>H<sub>0.02</sub>O<sub>2.985</sub>// Solid State Ionics.1995. V.77.P.152-156.
19. Sata N., Ishigame M., Shin S. Optical absorption spectra of acceptor-doped SrZrO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> perovskite-type proton conductors // Solid State Ionics.1996. V.86/88.P.629-632.
20. Sata N., Shin S., Ishigame M., Optical absorption spectra of perovskite-type proton conductors // 10-th Int. Conf. on Solid State Ionics.1995. Singapore. Abstr. P.131.
21. Шарова Н.В., Горелов В.П. Электропроводность и ионный перенос в твердых электролитах BaCe<sub>0.85</sub>R<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=P3Э)//Электрохимия. 2003.Т.39.№5. С.513-518.
22. Du Y., Nowick A.S. Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte // Solid State Ionics. 1996. V.91.P.85-91.
23. Uchida H., Yoshikawa H., Iwahara H. Dissolution of water vapor (or hydrogen) and proton conduction in SrCeO<sub>3</sub> –based oxide at high temperature // Solid State Ionics, 1989. V.35. N3-4. P.229-234.

24. Snijkers F.M.M., Buekenhoudt A., Cooymans J., Luyten J.J. Proton conductivity and phase composition in  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  // Scripta Materialia, 2004. V.50. P.655-659.
25. Schober T. Water vapor solubility and impedance of the high temperature proton conductor  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  // Solid State Ionics, 2001. V.145. P.319-324.
26. Davies R.A., Islam M.S., Gale J.D. Dopant and proton incorporation in perovskitetype zirconates // Solid State Ionics, 1999. V.126. P.323-335.
27. Kreuer K.D., Adams St., Munch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. Proton conducting alkaline earth zirconate and titanates for high drain electrochemical applications // Solid State Ionics, 2001. V.145. P.295-306.
28. Schober T., Bohn H.G. Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  // Solid State Ionics, 2000.V.127. P.351-360.
29. Yasuda I., Matsuzaki Y., Yamakawa T., Koyama T. Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates. // Solid State Ionics, 2000.V.135. P.381-388.
30. Joshua A. Schottenfeld, Yoji Kobayashi, Jinguo Wang, Digby D. Macdonald, and Thomas E. Mallouk. Proton-Conducting Films of Nanoscale Ribbons Formed by Exfoliation of the Layer Perovskite  $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ .// Chem. Mater. 2008. 20 (1). P.213–219.
31. Glöckner R., Neiman A., Larring Y., Norby T. Protons in  $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1+x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-3x/2}$  perovskite // Solid State Ionics, 1999. V.125. P.369-376.
32. Animitsa I., Neiman A, Sharafutdinov A, Nochrin S. Strontium tantalates with perovskite-related structure.// Solid State Ionics. 2000. V.136-137, p.265-271.
33. Анимица И.Е., Нейман А.Я., Шарафутдинов А.Р., Казакова М.Г. Высокотемпературное взаимодействие с водой и проводимость танталатов стронция с перовскитоподобной структурой. // Электрохимия. 2001. Т.37, № 3, с.305-312.

34. Animitsa I., Norby T., Marion S., Glockner R., Neiman A. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure.// Solid State Ionics. 2001. V.145/1-4, P.357-364.
35. Colomban Ph., Romain F., Neiman A., Animitsa I. Double perovskites with oxygen structural vacancies: Raman spectra, conductivity and water uptake.// Solid State Ionics. 2001. V.145/1-4, P.339-347.
36. Анимица И.Е., Титова С.Г., Нейман А.Я., Кочетова Н.А., Бронин Д.И., Исаева Е.В. Фазовые переходы в нестехиометричных танталатах стронция со структурой криолита. // Кристаллография. 2002. Т.47. №6. с.1077-1081.
37. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A., Proton and oxygen-ion conductivity of  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // Solid State Ionics. 2003. V. 162-163, P. 63-71.
38. Animitsa I., Denisova T., Neiman A., Nepryahin A., Kochetova N., Zhuravlev N., Colomban Ph. States of  $\text{H}^+$ -Containing Species and Proton Migration Forms in Hydrated Niobates and Tantalates of Alkaline-Earth Metals with a Perovskite-Related Structure// Solid State Ionics. 2003. V.162-163, P. 73-81.
39. Animitsa I., Neiman A., Titova S., Kochetova N., Isaeva E., Sharafutdinov A., Timofeeva N., Colomban Ph. Phase relations during water incorporation in the oxygen and proton conductor  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ // Solid State Ionics. 2003. V.156, 95-102.
40. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Korona D., Sharafutdinov A. Chemical diffusion of water in the double perovskites  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  and  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  // Solid State Ionics. 2006. V.177. P.2363-2368.
41. Анимица И.Е., Нейман А.Я., Кочетова Н.А., Корона Д.В. Внутрифазная химическая диффузия воды в  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  // Электрохимия, 2006. Т. 42. №. 4. с. 361–369.
42. Кочетова Н.А. Электроперенос в двойных перовскитах на основе ниобатов и танталатов ЦЗМ с природной некомплектностью

- кислородной подрешетки: Дис... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2006. 197 с.
43. Кочетова Н. А., Анимица И. Е., Нейман А. Я. Синтез и свойства твердых растворов на основе  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // Физическая химия, 2009. Т.83.№2.
  44. Корона Д.В., Нейман А.Я., Анимица И.Е., Шарафутдинов А.Р. Зависимость проводимости от влажности для  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_{2+x}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $x = -0,4; 0; 0,6$ ) // Электрохимия. 2009.
  45. Анимица И. Е., Кочетова Н. А., Нейман А. Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Ч. I // Журнал неорганической химии.. 2009.
  46. Кочетова Н. А., Анимица И. Е., Нейман А. Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Ч. II // Журнал неорганической химии. 2009.
  47. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., «Наука», 1973, 205.
  48. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ. 1982. 36, 459.
  49. Лаврова Г.В. Протонные композиционные электролиты на основе гидросульфатов щелочных металлов. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Новосибирск. 2001.
  50. Ponomareva V.G., Lavrova G.V. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on  $\text{MeHSO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}$ )// Solis State Ionics 2001. V.145. P.197-204.
  51. Liang C.C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes// J.Electrochem.Soc. 1973. V.120. P.1289-1298.
  52. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М. Изд. АН СССР. 1945. 592 с.
  53. Maier J. Enhancement of ionic conductivity in solid-solid-dispersions by surface induced defects// Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 1984. V.88.P.1057-1062.



54. Uvarov N.F. Composite solid electrolytes// Изв. Болгарской АН. Химия. 1990.Т.23. №4. С.619-627.
55. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М. МИСИС. 2005.- 362 с. ISBN 5-87623-130-4.
56. Neiman A., Konisheva E. // Solid State Ionics. 1998.V.110. P.121-129.
57. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границе зерен. М. Наука. 2003. 327с.
58. Ponomareva V.G., Lavrova G.V., Simonova L.G. Effect of SiO<sub>2</sub> morphology and pores size on the proton nanocomposite electrolytes properties// Solis State Ionics 1999. V.119. P.295-299.
59. Ponomareva V.G., Lavrova G.V., Simonova L.G. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of the protonic solid electrolyte in the CsHSO<sub>4</sub> -SiO<sub>2</sub> system// Solis State Ionics 1999. V.118. P.317-323.
60. Пономарева В.Г., Лаврова Г.В., Симонова Л.Г. Влияние пористой структуры диоксида кремния на электропроводность протонного композиционного электролита CsHSO<sub>4</sub> -SiO<sub>2</sub> // Неорганические материалы. 1998. Т.34.№11. С.1347-1352.
61. Ponomareva V.G., Lavrova G.V. Influence of dispersed TiO<sub>2</sub> on protonic conductivity of CsHSO<sub>4</sub>// Solis State Ionics 1998. V.106. P. 137-141.
62. Лаврова Г.В., Русских М.В. и др. // Электрохимия. 2005 .Т.41 556.
63. Патент RU №2094795, кл.G01№27/407. Чувствительный элемент электрохимического датчика парциального давления водорода в газовых смесях./Г.В.Лаврова, В.Г.Пономарева, Н.Ф.Уваров.-Опубл.27.10.87, Бюлл.№30.
64. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов. Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2006, т.L, №6. стр.95-104.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огромное число материалов, разнообразных по классам, находят применение в реализации концепции водородной энергетики. Особенно интенсивно исследуются материалы в *наноразмерном* состоянии, в том числе и *нано*-композиты. Ниже обобщены некоторые сведения о некоторых классах веществ, которые по тем или иным причинам играют ключевую роль в материаловедении водородной энергетики.

**Платиновые металлы.** Действительно, платиновые металлы — центральный стержень развития водородной энергетики. Не случайно к ним отмечается особо пристальное внимание со стороны мировых лидеров, начинающих переход на новые энергоносители.

Для нужд водородной энергетики требуется использование высокоэффективных катализаторов на основе благородных металлов, особенно палладия и платины. Наиболее дешевый способ получения водорода в настоящее время основан на процессе дегидрирования углеводородов, который проводится при умеренных температурах ( $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ) с использованием палладиевых или платиновых катализаторов. Без использования катализаторов процесс проходил бы при температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$ . Естественно, что использование ультратонких порошков палладия и платины значительно повысит производительность процесса получения водорода каталитическим дегидрированием и сократит расход катализатора.

Еще одним из применений палладия является его использование в качестве мембранного материала для тонкой очистки водорода до содержания примесей, обеспечивающих устойчивую работу топливных элементов. Использование нанодисперсного палладия для получения водородных мембран позволит существенно увеличить их производительность и обеспечит получение водорода в требуемых количествах с компактных мембранных устройств.

В настоящее время для покрытия полимерных протонообменных мембран топливных элементов используется, в основном, платина.

Использование нанопорошка палладия позволит заменить платину и, кроме того, значительно увеличит эффективность действия электрода.

Разработаны отечественные методы получения нанопорошков палладия и платины, а также их гидридных соединений с высокой удельной поверхностью 80-200 м<sup>2</sup>/г и размерами частиц 20-100нм.

**Углеродные нанотрубки и нановолокна.** Углеродные нанотрубки с момента повторного «открытия» в 1993 г. привлекают внимание многих материаловедов благодаря своим уникальным свойствам. Несколько меньшее внимание уделяется углеродным нановолокнам, которые известны более ста лет, они уступают по многим показателям нанотрубкам, но также сильно отличаются от обычных углеродных материалов, и, кроме того, являются недорогим продуктом.

Углеродные нановолокна выпускаются за рубежом в промышленных масштабах, в нескольких странах мира готовятся к пуску опытно-промышленные установки по производству углеродных нанотрубок. Россия в производстве этих материалов пока отстает. На кафедре нанотехнологии и наноматериалов РХТУ им.Д.И.Менделеева разработан универсальный способ, позволяющий получать углеродные нанотрубки и нановолокна каталитическим пиролизом метана с использованием одинаковых по конструкции установок в непрерывном режиме. Этот способ дает возможность не только производить углеродные материалы, но и получать водород, дефицит которого ожидается при развитии водородной энергетики.

Еще одной областью применения этих материалов в водородной энергетике является создание катализаторов для топливных элементов, где нанотрубки и нановолокна с высокой удельной поверхностью могут заменить применяемые ныне графит и сажу (как носители катализаторов). Экспериментально показано, что таким путем удастся значительно повысить эффективность катализаторов, снизить расход платиновых металлов (Pt или Pd на катоде и Pt-Ru на аноде) и увеличить срок службы по сравнению с катализаторами на саже. Некоторые фирмы (NEC в Японии, Carbon

Nanotechnologies в Англии, Pacific Fuel Cell в США и др.) планируют выпуск топливных элементов с электрокатализаторами из углеродных нанотрубок.

Интенсивно исследуются эти материалы и для хранения водорода. Можно ожидать, что нанотрубки, модифицированные платиновыми металлами или гидридообразующие металлы, модифицированные нанотрубками, позволят снять проблемы, связанные с медленным насыщением материала водородом и малой скоростью десорбции водорода.

**Оксидные (в том числе и сложнооксидные) материалы.** Область их применения чрезвычайно широка, поскольку разнообразие структур и способов их модифицирования позволяет получать спектр практически важных свойств. С точки зрения транспортных свойств - это и электролиты, и электродные материалы, смешанные проводники находят применение в качестве мембран высокотемпературных электрохимических устройств. Высокодисперсные оксиды служат в качестве носителей для других систем, являются компонентами для создания разнообразных нано-композитов.

Современные тенденции материаловедения характеризуются созданием новых классов – гибридных, гетеро-структур и т.д., проявляющих новые уникальные свойства. Все это позволяет надеяться на успешное осуществление концепции водородной энергетики.