

**И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, О.И. Радионова**

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк

## **ТВЕРДЫЕ КАТИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ И МЕТАНОЛОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА**



Представлен обзор мировых тенденций в области альтернативной энергетики за 2009–2012 гг. Проведен анализ положительных качеств и недостатков разрабатываемых и коммерческих натриевых аккумуляторов, метаноловых ячеек прямого действия и алюминий-воздушных батарей со сменными электродами. Описаны основные преимущества метаноловой энергетики по сравнению с водородной. Представлены новые результаты экспериментальных исследований керамических бета-глиноземов с протонной проводимостью. Предложены два новых способа постобработки керамических мембран, обеспечивающих величину ионной проводимости на уровне лучших мировых образцов при пренебрежимо малой электронной проводимости. Собрана и испытана модель комнатной метаноловой топливной ячейки прямого действия на основе мембраны из бета-глинозема. Собрана и испытана планарная модель алюминий-воздушной батареи с керамическим разделителем анодного и катодного отделений.

**Ключевые слова:** альтернативная энергетика, бета-глинозем, твердые электролиты, метаноловая ячейка, алюминий-воздушная батарея.

### **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ИНИЦИАТИВЫ США ДО 2012 г.**

В феврале 2011 года Президент США *Барак Обама* представил проект федерального бюджета на 2012 г. Отмечалось [1], что бюджет является продолжением курса администрации на чистую энергию, который предусматривает, в частности, один миллион электрических автомобилей на дорогах США к 2015 году и 80 % всей энергетики страны из чистых источников к 2035 году.

Как следствие перехода на новый курс были сильно сокращены государственная поддержка промышленности ископаемых энергоносителей и финансирование исследований в этой отрасли. Дальнейшему сокращению подверглась также водородная программа, начало которой было положено еще в 2008–2009 гг. [2]. Взамен резко увеличилось финансирование

шести ключевых направлений (*hubs*), связанных с альтернативной энергетикой (рис. 1). Поскольку каждое из этих направлений является не просто набором по-новому сгруппированных разработок, а основано на одном или нескольких базовых элементах, каждый из которых представляет определенный научный прорыв, представляет интерес краткий обзор именно этих базовых прорывов для более точного выбора приоритетов отечественных исследований в области энергетики.

**1. Топливо из солнечного света (в рамках программы солнечной энергетики).** Иначе это направление именуется *искусственным фотосинтезом*. Оно возникло в рамках водородной программы после появления возможности использовать в электрохимических ячейках водород, связанный в жидком топливе, в частности в спиртах (см. ниже). Начало массового производства таких устройств сделало обязательным производство и хранение водорода в газообразном виде или в гидридах. Жидкое топ-



**Рис. 1.** Финансирование основных программ отделения энергосбережения и возобновляемых источников (EERE) Департамента энергетики (DOE) США (2002–2012 гг.). По данным архива Управления правительственной печати Правительства США ([www.gpoaccess.gov](http://www.gpoaccess.gov))

ливо, получаемое из водорода и монооксида углерода (синтез-газа) с помощью давно известных реакций Фишера–Тропша, облегчает и упрощает переход от использования ископаемого горючего к потреблению возобновляемого, поскольку последнее можно использовать как для получения электроэнергии, так и для сжигания в любых существующих двигателях, машинах и установках.

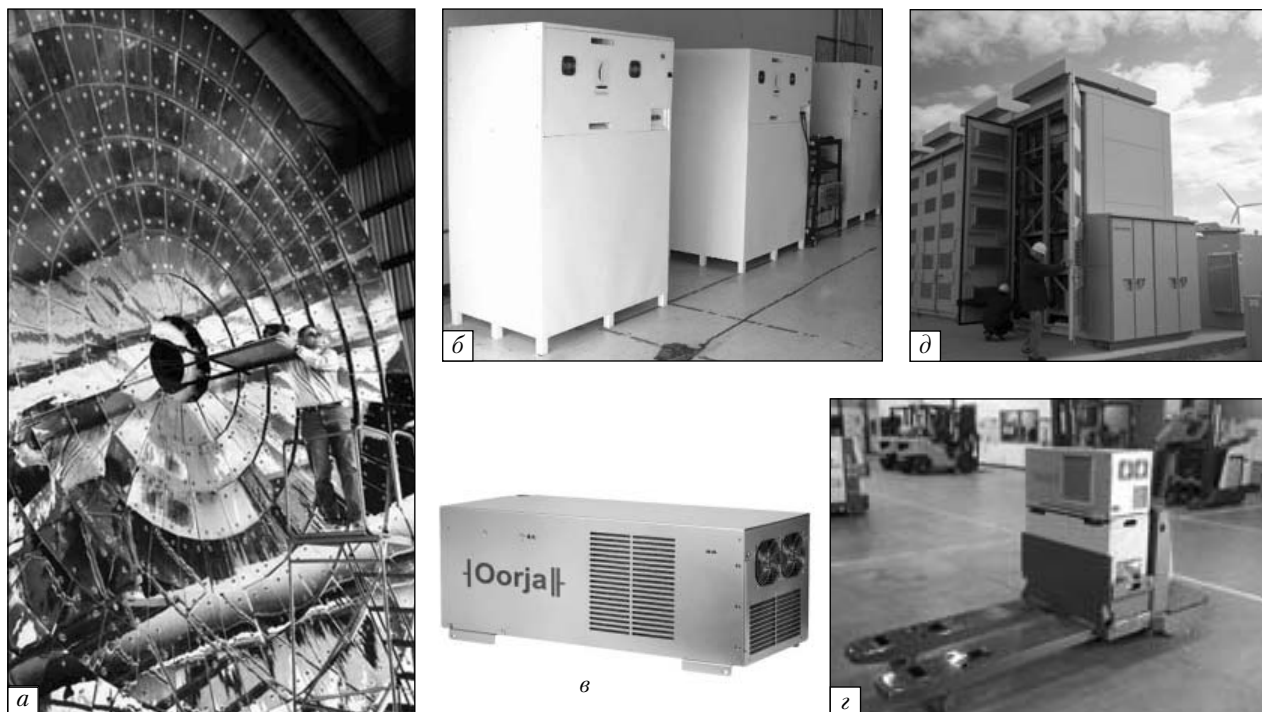
Практически любой способ получения водорода можно преобразовать в искусственный фотосинтез, если использовать солнечный свет (в качестве внешнего источника энергии) и добавить реакции Фишера–Тропша. Поэтому за последние годы предложено множество способов получения топлива, которые можно подразделить на *термохимические, фотокаталитические, электрохимические, биологические* и др. В качестве примера рассмотрим «дышащий» цериевый термохимический реактор, доведенный до стадии демонстрационной установки в Калифорнийском технологическом институте

[3]. На стадии «выдоха» диоксид церия  $\text{CeO}_2$ , служащий рабочим телом реактора, нагревается солнечными зеркалами до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  и теряет часть кислорода (2,5 %), «выдыхаемую» в атмосферу. На стадии «вдоха» на него подается смесь воды и  $\text{CO}_2$  желаемого состава, из которой он при охлаждении поглощает кислород, превращая смесь в синтез-газ. Охлаждаясь затем на катализаторах, синтез-газ переходит в метанол, сливаемый в бак. КПД. установки достигает 29 %, что почти вдвое выше эффективности кремниевых фотоэлементов.

Аналогичный принцип действия имеет реактор SR5, разрабатываемый в Национальной лаборатории Сандиа [4] (рис. 2, а). Его главное отличие состоит в использовании другого рабочего тела — феррита кобальта, который требует несколько меньших рабочих температур ( $1430\text{ }^\circ\text{C}$ ). Производительность установки с диаметром зеркал около 10 м составляет порядка 9,5 л метанола в день с поглощением около 18 кг углекислого газа, что существенно превышает производительность фотосинтеза самых быстрорастущих растений.

Гетерогенный катализ выделения кислорода из воды видимым светом при комнатной температуре на наностержнях  $\text{Co}_3\text{O}_4$  исследуется в Национальной лаборатории Лоренс Беркли [5]. Однако эффективность этого процесса фотосинтеза пока низкая.

**2. Энергосберегающие дома (строительные технологии).** Второе ранее существовавшее направление включает в себя целый ряд строительных и энергосберегающих технологий, направленных на обеспечение энергонезависимости жилых домов или квартир. Проекты такого рода реализуются уже много лет во всех развитых странах мира на основе распределенной генерации электроэнергии солнечными фотопанелями, ветрогенераторами, тепловыми трубами и т.п., а также сохранения энергии. Но реальной энергонезависимости до сих пор достигнуто не было ввиду, прежде всего, непостоянного характера альтернативных источников. Существующие проекты показыва-



**Рис. 2.** Новые устройства альтернативной энергетики США: *а* — ферритный реактор SR5 Национальной лаборатории Сандиа [4] производительностью 9,5 л метанола в день; *б* — гидродинамические батареи Gen 1.5 ESP фирмы Deeya Energy мощностью 1,5 кВт; *в* — промышленные метаноловые энергоблоки OorjaPac Model III фирмы Oorja Protonics; *г* — электропогрузчик для супермаркетов и складов; *д* — натрий-серная аккумуляторная станция фирмы Xcell Energy мощностью 1 МВт для поддержки ветровой энергетики в г. Люверн, штат Миннесота

ют лишь возможность создания «домов нулевой энергии», в которых генерация электроэнергии в целом за год равна затратам, но для покрытия пиковых и сезонных потребностей дом должен быть подключен к предприятию электросетей (ПЭС). Существующие же ПЭС не приспособлены к работе с распределенной непостоянной генерацией.

Новый базовый элемент для этого направления получил название *гидродинамические батареи* (flow batteries). Он уже производится несколькими новыми калифорнийскими компаниями, в первую очередь Deeya Energy и EnerVault.

Гидродинамические батареи начали создавать в 70-х годах прошлого века, когда NASA потребовались источники тока большой емкости и времени хранения энергии для космических аппаратов. Сотрудником NASA *Лоренсом Таллером*, ныне техническим директором

Deeya Energy, был усовершенствован патент корпорации Standard Oil на устройство, объединяющее в себе аккумулятор и топливную ячейку [6]. Как и аккумулятор, устройство содержит катод и анод из металлов с переменной валентностью и максимальной доступностью; в данном случае — это железо и хром. Но в отличие от аккумулятора в нем содержатся два электрода и два электролита. Катодный и анодный жидкие электролиты разделены ионообменной мембраной, в частности полимерной пленкой с протонной проводимостью, и при зарядке могут перекачиваться насосами в отдельные резервуары, где и хранятся практически неограниченное время. Энергоемкость устройства также ограничена в основном только объемом резервуаров. При разрядке электролиты подаются насосами к мембране, и устройство работает как топливная ячейка.

Компания Deeya Energy специализируется в основном на «комнатных» энергоблоках размером с большой холодильник (рис. 2, б). Их мощность достаточна для дома или квартиры, а емкость позволяет обеспечить аварийное энергоснабжение типичного многоквартирного жилого дома в течение 4 час [7]. Компания Ener Vault производит более мощные агрегаты для ПЭС. Эти и аналогичные им продукты позиционируются прежде всего как поддержка систем альтернативной энергетики, и лишь потом — как устройства для сглаживания нагрузок в сетях и как резервные источники питания.

**3. Моделирование и проектирование атомных реакторов.** Относится к направлению ядерной энергетики и здесь не рассматривается.

**4. Аккумуляторы и хранение энергии.** Новое направление должно объединить и оценить разработки всех других направлений прежде всего в интересах транспорта. Эта область налагает строгие ограничения на удельную мощность, плотность энергии, стоимость, безопасность устройств. В дополнение к совершенствованию повсеместно применяемых литий-ионных аккумуляторов данное направление предусматривает также разработку новых базовых элементов, таких, как гидродинамические батареи, металло-воздушные батареи и метаноловые ячейки прямого действия (DMFC — direct methanol fuel cell).

Гидродинамические батареи стационарного типа, рассмотренные выше, при всех своих достоинствах обладают слишком большим весом и объемом, т.е. низкой удельной энергоемкостью. Поэтому для транспорта разрабатываются гидродинамические батареи более емкие, хотя и более дорогие: бромоводородные, бромцинковые, ванадиевые и др.

Электрохимические металло-воздушные батареи со сменными металлическими электродами (в частности, алюминий-воздушными и цинк-воздушными) отличаются, напротив, рекордной удельной энергоемкостью. Однако использование металлов в качестве топлива в больших масштабах сопряжено со значитель-

ными техническими трудностями. В этой связи наиболее перспективными представляются метаноловые ячейки прямого действия (DMFC). Они работают на возобновляемом топливе с высокой удельной энергоемкостью, удобны в эксплуатации и перезаряжаются в отличие от любых аккумуляторов за считанные минуты. Последняя особенность обуславливает область их первоочередной коммерциализации, уже начатой фирмой Oorja Protonics (рис. 2, в). Это автономные электрические машины и устройства, работающие круглосуточно, каких много, например, на складах и пищеперерабатывающих предприятиях. Комплексами автономного оборудования на метаноле оснащены многие крупнейшие торговые фирмы США по хранению и переработке продуктов для супермаркетов и ресторанов.

**5. Интеллектуальные электрические сети (Smart Grids).** Разработка принципов электрических сетей нового типа, способных учитывать и приводить к единому стандарту электроэнергию разного качества, получаемую от множества непостоянных распределенных источников, ведется в развитых странах уже много лет. Новым примером таких сетей может служить европейский проект Desertec корпорации Siemens AG [8]. Главным заданием этого проекта является строительство ветровых, геотермальных и прежде всего солнечных тепловых электростанций на африканском побережье Средиземного моря и в пустыне Сахара, которые должны покрывать до 20 % потребности Европы в электроэнергии к 2050 году. Ключевой разработкой проекта служат изобретенные Siemens высоковольтные линии постоянного тока (HVDC), которые будут передавать европейским потребителям энергию, выработанную альтернативными источниками. Однако проект Desertec лишен базовых аккумуляющих элементов, которые устраняли бы зависимость Европы от ископаемых энергоносителей. В американском же подходе такими элементами являются новые системы долговременного хранения энергии на разных

уровнях — от мелких индивидуальных производителей до районных и региональных аккумуляющих подстанций, на роль которых успешнее всего претендуют натрий-серные и натрий-хлоридные аккумуляторы (рис. 2, з).

Хотя проблема многомесячного хранения энергии в глобальных масштабах еще не имеет, по-видимому, окончательного решения, натриевые системы с керамическим электролитом из бета-глинозема позволяют, как показывает опыт Японии [9], включить в интеллектуальные электрические сети по крайней мере ветроэнергетику.

В настоящее время коммерциализация натриевых аккумуляторных станций производится в США по трем независимым направлениям. При поддержке бюджета США реализуются пилотные проекты натрий-серных подстанций, исполнителем которых является японская компания NGK Insulators Ltd., которая первой запатентовала эту область и захватила мировой рынок [9]. Также при поддержке бюджета начато развитие национальной отрасли на базе компании Xcell Energy, специализирующейся на аккумуляторах и батареях. Независимо от федерального финансирования, при поддержке властей штата и заинтересованных организаций корпорацией General Electric запатентованы аккумуляторы, в которых вместо серы или хлорида никеля используется хлорид меди. К 2010 г. General Electric вложила 150 млн. дол. в разработку и патентование, а затем еще 100 млн. дол. в строительство завода керамических пробирок из натриевого бета-глинозема. Завод строится вблизи г. Нискаюна, штат Нью-Йорк, где находится штаб-квартира корпорации. Он рассчитан на 350 рабочих мест и имеет проектную мощность 10 млн. пробирок, что эквивалентно электрической мощности 900 МВт в год. Пуск завода планируется в 2011 году. Предположительно до 2015 года он будет обеспечивать своей продукцией строительство аккумуляторных подстанций для двух строящихся в штате Калифорния крупнейших в мире фотоэлектрических станций. Пос-

ле 2015 г. (по расчету General Electric) он будет иметь годовой оборот около 1 млрд. дол.

**6. Критические материалы (промышленные технологии).** Это новое направление, ставшее чрезвычайно актуальным на нынешней стадии «перехода от слов к делу», связано с обеспечением широкомасштабного производства устройств альтернативной энергетики. Не секрет, что в обычных солнечных панелях помимо собственно кремния, который является высокотехнологичным, но не критичным материалом, имеется прозрачный электрод, который содержит такие редкие металлы, как индий, теллур и галлий. Другой вид массовой продукции — ветрогенераторы — основан на мощных постоянных магнитах, которые содержат неодим в количестве тонны на мегаватт установленной мощности генератора. Вспомогательные материалы включают также серебро для солнечных зеркал, марганец и молибден для конструкционных сталей, ванадий для гидродинамических батарей, литий для аккумуляторов и т.д. [10].

Эти материалы объявлены критическими потому, что их сегодняшнее производство фактически монополизировано Китаем, и энергетическая политика США, таким образом, попадает в зависимость от внешних поставщиков. Задача материаловедов состоит, следовательно, в поиске материалов, не содержащих редкоземельных металлов, но обладающих такими же свойствами, а задача прочих ученых — в разработке альтернативных устройств на иной основе.

#### **ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Анализ базовых элементов энергетических инициатив на ближайшие годы показывает, что наиболее перспективными материалами, без которых переход к новой энергетике невозможен, а запланированные НИР либо теряют смысл, либо сводятся к простому совершенствованию уже существующих систем, являются метанол и твердые катионные электролиты.



Рис. 3. Ноутбук с метаноловой ячейкой [16]

Между тем именно этим ключевым моментом в планах исследований Департамента энергетики на ближайшие 20 лет уделяется сравнительно мало внимания [11]. Неявно предполагается, что как полимерные, так и керамические электролиты уже разработаны и вряд ли поддаются дальнейшему улучшению. Однако более глубокое изучение научных достижений последних лет как в США, так и в других странах мира обнаруживает ряд проблем, не имеющих до сих пор удовлетворительного решения.

### МЕТАНОЛОВЫЕ ЯЧЕЙКИ

Электрохимические ячейки, использующие в качестве топлива метиловый или этиловый спирт, известны уже несколько десятилетий. Метаноловые ячейки непрямого действия представляют собой по сути обычные высокотемпературные водородные твердооксидные топливные элементы (SOFC) на твердых кислородных электролитах, соединенные с реформером, в котором метанол разлагается на водород и  $\text{CO}_2$ . Такие устройства отличаются портативностью, повышенной мощностью и отсутствием необходимости в катализаторах. Они применяются, в частности, в качестве источников питания переносной электроники в армии США [12].

Метаноловые ячейки прямого действия появились сразу же после начала производства

протонпроводящих полимерных мембран. Они отличаются от большинства обычных устройств тем, что способны, как и аккумуляторы, работать при комнатной температуре. Однако в отличие от аккумуляторов их емкость не ограничена, а зарядка производится мгновенно. Уже несколько лет DMFC производятся для питания бытовой электроники, в частности мобильных телефонов и ноутбуков [13] (рис. 3).

Сами по себе метаноловые ячейки долгое время не привлекали особого внимания в ряду аналогичных устройств. Интерес к ним возник в 2003 г., когда Нобелевский лауреат по химии 1994 г. *Джордж Ола* заявил о разработке новых технологий производства метилового спирта из метана и синтез-газа [14]. В дальнейшем, объединив эти технологии и метаноловые топливные ячейки, Ола объявил о возможности создания «метаноловой энергетики» и обосновал ее преимущества по сравнению с водородной [15].

В 2009–2010 гг. в связи с переоценкой классической водородной энергетики и успешной коммерциализацией ряда продуктов метаноловая технология стала реальной альтернативой для ближайшего будущего. Метиловый спирт дешев. Его цена составляет около 400 долл./т (2010 г.). В пересчете на выделяющийся при реакции водород это соответствует стоимости последнего около 2 долл./кг, а при массовом производстве биометанола из отходов цена может быть снижена еще вдвое [17]. Стоимость водорода остается на уровне 5–20 долл./кг и в перспективе может быть снижена до 5 долл./кг [18]. Транспортировка, хранение и доставка метанола легко осуществляются в рамках существующей инфраструктуры. Как говорилось выше, есть возможность производства метанола с захватом из атмосферы углекислого газа для уменьшения парникового эффекта.

Метанол, кроме того, обладает высокой энергоемкостью. Нетрудно подсчитать, что содержание водорода в метаноле составляет около 13 вес. %, что существенно превышает водородную емкость как большинства гидридов, так и

сжатого газа при 800 атм. Энергоемкость метанола составляет 6200 Вт · час/кг или 4900 Вт × час / л. Подтвержденная энергоемкость DMFC с реальными топливными смесями и с учетом КПД составляет 490 Вт · час / кг или 370 Вт × час/л. Для сравнения: энергоемкость современных никель-металло-гидридных аккумуляторов (Sanyo AA) равна всего лишь 70 Вт · час/кг.

Но кроме указанных весомых преимуществ метаноловые ячейки имеют и некоторые недостатки, препятствующие как разработке мощных устройств, так и широкому распространению уже разработанных миниатюрных систем. Недостатки можно систематизировать в порядке их выявления и одновременно степени важности и актуальности:

1. *Кроссовер водорода и/или метанола.* Уже в первых устройствах такого рода было отмечено, что при высокой концентрации метилового спирта в водных растворах значительная часть топлива проходит сквозь полимерную мембрану, не производя полезной работы [19]. Это явление называют *кроссовером*. Для минимизации этих потерь первые DMFC эксплуатировались при концентрациях метанола не более 1 М (3 об. %) [20]. Помимо прямого эффекта — понижения эффективности использования топлива или КПД устройства — кроссовер привел к ряду неприятных побочных последствий: избыточному нагреву мембраны в процессе работы, необходимости контроля и дозирования состава топливной смеси, обязательной вентиляции для удаления продуктов реакции. В результате простой по сути топливный элемент превращался в сложную электромеханическую систему (MEMS — microelectromechanical system), и большая часть вырабатываемой энергии уходила на самообслуживание.

В современных коммерческих системах DMFC типа Mobion® фирмы MTI Micro Fuel Cell (США) кроссовер подавлен настолько, что позволяет использовать концентрированные растворы или чистый метанол и устранить электромеханические системы кондиционирования [12, 21].

2. *Высокая стоимость.* Значительно более сильным недостатком метаноловых ячеек является их высокая стоимость, которая делает мобильные телефоны и ноутбуки с DMFC товаром, не рассчитанным на рядового покупателя. Хотя теоретическая расчетная капитальная стоимость таких ячеек является одной из самых низких (300 долл./кВт) [22], реально на сегодняшний день они многократно превосходят по цене любые другие электрохимические устройства. Так, типичная капитальная стоимость обычных SOFC на 2009 г. составляла около 5 тыс. долл./кВт, в то время как стоимость DMFC достигает 40 тыс. долл./кВт [23].

3. *Малый срок службы.* Высокая стоимость любого изделия может быть оправдана, если его срок службы достаточно велик. К сожалению, типичный срок службы DMFC составляет 1200 ч, а максимальный — 1500 ч [20, 23], тогда как керамические SOFC работают до 40 тыс. ч [23]. Причиной недолговечности DMFC служит деградация (набухание) полимерных пленок в воде. Кроме того, они очень чувствительны к замораживанию, так что эксплуатация полимерных DMFC при отрицательных температурах исключена [24].

Недостатки существующей технологии стимулировали в текущем году разработку новых протонных электролитов. Поиск катионных и анионных твердых электролитов ведется давно; некоторое представление об известных ионных проводниках дает, например, рис. 4, взятый из обзора [25] 17-летней давности. На нем представлены классические проводники на основе иодида серебра, натриевый бета-глинозем, высокотемпературные кислородные электролиты на основе диоксида циркония, литиевые соединения для Li-ионных аккумуляторов, некоторые полимеры (полиэтиленоксид, PEO), а также для сравнения жидкий серноокислый электролит свинцовых аккумуляторов. Как видно из рисунка, лишь немногие из ранее известных материалов пригодны для комнатных температур, и из этих немногих только бета-глинозем может быть модифициро-

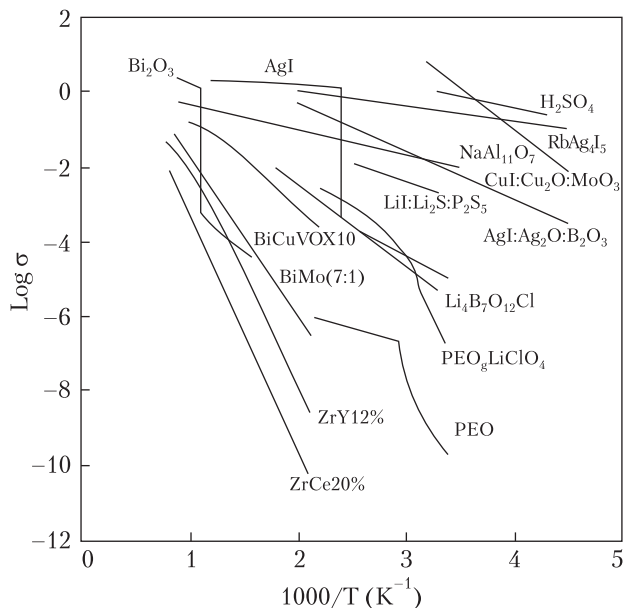


Рис. 4. Проводимость некоторых твердых электролитов (рисунок взят из обзора [25])

ван в водородный (гидроксониевый или аммониевый) проводник, необходимый в DMFC.

Недавняя попытка использования водородного бета-глинозема с целью создания мембран для низкотемпературных водородных топливных ячеек (НФС) описана в [26]. Однако попытку следует, по-видимому, признать неудачной, поскольку гибридные мембраны бета-глинозем/Nafion не обнаружили кумулятивного эффекта и не устранили существующих недостатков в сравнении с DMFC.

Комнатная протонная проводимость была недавно обнаружена в некоторых двойных оксидных системах, в том числе в хорошо известном высокотемпературном кислородном проводнике  $ZrO_2 + 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  [27]. Однако ее уровень пока еще очень далек от проводимости полимерных пленок.

Более удачной является попытка создания DMFC на неорганических твердых мембранах из фосфатов [28]. Были достигнуты проводимость, не уступающая Nafion, и КПД по топливу, лишь немногим уступающие известным моделям. К сожалению, преимуществ таких

мембран не продемонстрировано, электронная проводимость не измерена.

Таким образом, протонных мембран, способных обеспечить массовое производство и использование метаноловых ячеек (в том числе для транспорта и большой энергетики) до сих пор не создано.

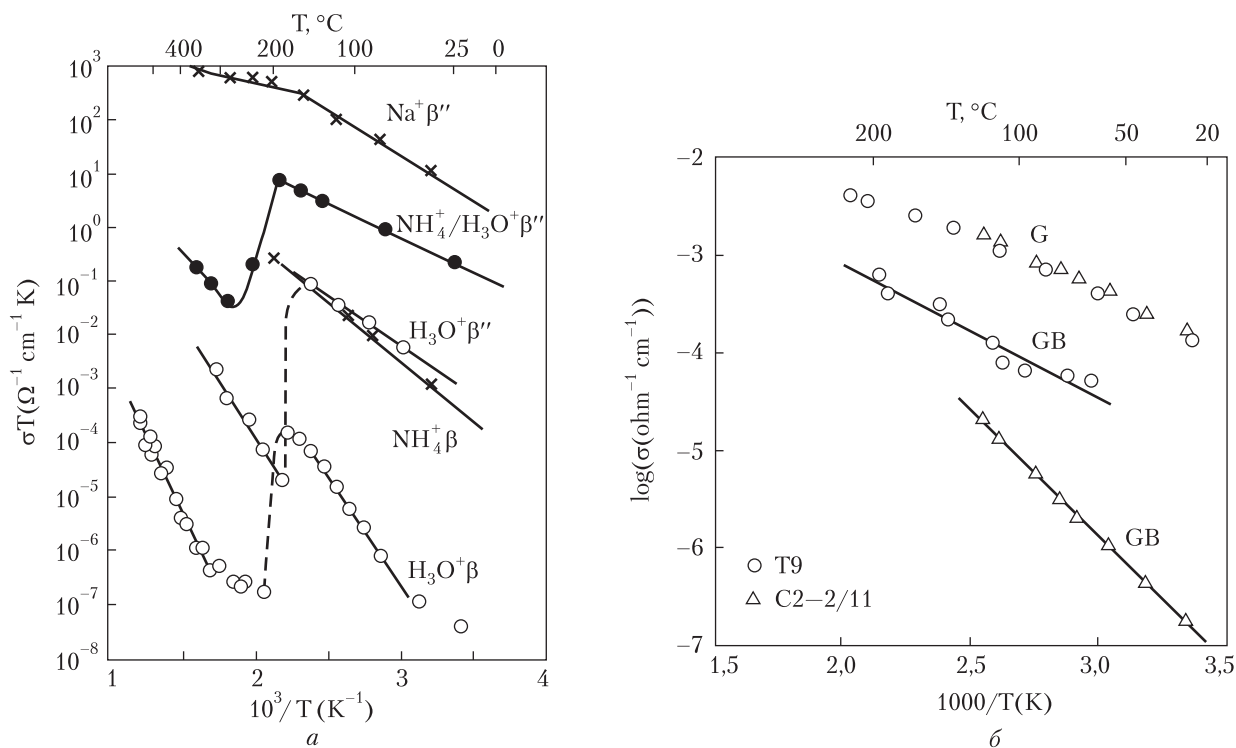
### НАТРИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Натриевые аккумуляторы с керамическим электролитом из бета-глинозема чрезвычайно привлекательны с точки зрения наилучшего сочетания удельной мощности и энергоемкости минимальным требованиям к материалам и сроку службы. В последнем обзоре опыта их эксплуатации [29] упоминаются лишь недостатки, связанные с недостаточной стойкостью в агрессивных средах. Но с точки зрения хранения электроэнергии существующие аккумуляторы ограничены, поскольку могут работать только при повышенных температурах (300 °C), расходуя значительную часть запасенной энергии на самообогрев. Этим обусловлены особенности их эксплуатации: недолгое хранение (обычно не более нескольких часов), большие мощности для снижения удельных потерь, низкая эффективность.

В связи с этим давно уже предпринимаются попытки создания комнатных или хотя бы низкотемпературных устройств подобного типа. Пример комнатного твердотельного натрий-серного аккумулятора с полимерным электролитом представлен в работе [30]. Оказывается, такой аккумулятор полностью работоспособен, но только в течение первых 1–2 циклов, после чего он сохраняет работоспособность, но с очень малой энергоемкостью. Аналогичное поведение наблюдается у недавно разработанного комнатного натрий-пиритного аккумулятора [31].

В 2010 г. учеными из Тихоокеанской национальной лаборатории США была разработана планарная натрий-хлоридная ячейка, не уступающая по параметрам натрий-серным аккумуляторам, но способная работать при температуре плавления натрия 100 °C [32]. Безуспешно





**Рис. 5.** Температурні залежності провідності водородних бета-глиноземів: *a* – натрієвий, гидроксонієвий, аммонієвий і змішаний електроліти з роботи [38] в представленні Ейнштейна–Нернста ( $\sigma T$ ); *b* – текстурований (Т9) і нетекстурований (С2-2/11) аммонієві електроліти з роботи [39] в представленні об'єму зерна (*G*) і границ зерен (*GB*)

ловно, така система являється шагом вперед, но не устраняет существующих недостатков.

Поскольку бета-глинозем может проводить катионы не только натрия, но и других металлов, в том числе водорода (протоны), комнатные энергетические системы могли бы быть созданы на этой основе. Однако таких попыток до сих пор не было предпринято. Последний, вышедший в 2010 г., обзор по бета-глинозему [33] трактует этот материал исключительно как электролит для натрий-серных аккумуляторов. Этот факт представляется достаточно странным с учетом того, что материал доступен, его проводимость не уступает полимерным пленкам и многим другим известным проводникам. Этот вопрос обсуждался на недавнем совещании по материалам для хранения энергии в большой энергетике [34], и был сделан вывод об уязвимости керамики ввиду ее хрупкости.

На наш взгляд, причин снижения интереса к бета-глиноземам существует три, и заключаются они отнюдь не в механических свойствах.

*Во-первых*, керамическая технология бета-глиноземов при всей ее внешней простоте и умеренных параметрах доступна только для опытных производителей высокой квалификации ввиду высокой подвижности натрия в кристаллической решетке и образования различных жидких фаз на разных стадиях термообработки. Поэтому большинство исследований бета-глинозема выполнено либо на порошках, либо на коммерческих материалах, что не дает возможности управлять структурой и свойствами электролитов.

*Во-вторых*, ввиду той же высокой подвижности натрия свойства спеченной керамики меняются в зависимости от времени хранения и различных обработок [35], а также способов

измерения [36]. В результате разброс свойств по данным разных авторов очень велик, причем не только количественно, но и качественно [37]. В качестве примера на рис. 5 приведены температурные зависимости проводимости водородных бета-глиноземов из двух оригинальных работ [38, 39], которые обнаруживают не только количественное (с учетом разного представления  $\sigma T$  или  $\sigma$ ), но и качественное различие.

Сравнение рисунков 4 и 5,б показывает, что комнатная водородная проводимость бета-глиноземов как минимум на 2 порядка ниже натриевой. Этот давно обнаруженный экспериментальный факт и служит *третьей*, главной, причиной падения интереса к бета-глиноземам как раз с момента его установления. Подразумевается, что комнатные натриевые аккумуляторы сделать нельзя по причине низкой диффузионной подвижности рабочих веществ в твердом состоянии, а водородные аккумуляторы будут иметь омическое сопротивление намного большее, чем полимерные пленки.

Существующие представления о причине низкой водородной проводимости бета-глиноземов как следствии неизбежного образования гидроксониевых и аммонийных комплексов экспериментально не доказаны и фактически являются лишь гипотезой.

### АЛЮМИНИЙ-ВОЗДУШНЫЕ БАТАРЕИ

Алюминий как энергоаккумулирующий элемент давно известен и широко используется для разработки сплавов, выделяющих водород при взаимодействии с водой [40]. Однако в данном случае речь идет о другом, хотя, по-видимому, и родственном, явлении. Алюминий обычно не взаимодействует с водой, что позволяет хранить и транспортировать его без каких-либо ограничений из-за быстро образующейся плотной оксидной пленки. Но в щелочных растворах он подвержен быстрой коррозии путем гидратации оксида и реакции гидроксида со щелочью с образованием водорастворимого гидроксоалюмината. При превышении предела рас-

творимости это комплексное соединение впоследствии постепенно разлагается на гидроксид алюминия в виде геля и исходную щелочь.

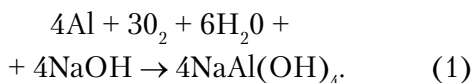
Было обнаружено, что обмен ионами водорода между алюминиевым анодом и погруженным в раствор катодом, который, вообще говоря, в реакции не участвует, дает разность потенциалов около 1,2 В. Таким образом, образуется первичная батарея с рекордной теоретической удельной энергоемкостью 6000–8000 Вт·час/кг (благодаря алюминию) и реально достижимой 1300 Вт·час/кг, что превосходит все другие источники тока. Возможность же безопасного и сколь угодно долгого хранения и транспортировки топлива делает алюминий-воздушные батареи незаменимыми как резервные.

За рубежом применение таких батарей связывается в первую очередь с резервным питанием для военной техники [41]. Однако сверхвысокая плотность энергии иницирует в последнее время и другие, более масштабные, проекты. Так, компания Hitachi объявила в 2006 г. о начале разработки источника питания для ноутбуков в виде таблеток из алюминиевого порошка, в 5 раз более мощного, чем DMFC [42]. В работе [43] приведен технико-экономический анализ, показывающий, что уже при существующем положении электрический транспорт на алюминий-воздушных батареях был бы более экономичным, чем на аккумуляторах, и сравнимым по цене и пробегу с бензиновыми двигателями внутреннего сгорания. В проекте [44] предлагается транспортировать электроэнергию из мест добычи к местам потребления в виде металлического алюминия с помощью возобновляемых источников (напр., в Исландии). Для этого достаточно в месте добычи алюминия построить установку электролиза, а в месте потребления — электростанцию, работающую на алюминии.

Кроме положительных качеств алюминиевые батареи имеют и свои недостатки. Два из них, которые являются, скорее, техническими трудностями, заключаются в слишком медленном растворении оксидной пленки на

алюминии и нарастании на ее месте слоя гидроксидного геля. Если речь идет о создании устройств большой мощности в ограниченном объеме, то эти факторы, существенно лимитирующие ионный ток, устраняют конструктивно. Активность алюминия повышают, вводя в его состав галлий, олово, свинец и другие металлы, ослабляющие оксидную пленку, т.е. фактически приближая его к энергоаккумулирующим сплавам [40]. Накапливающийся гидроксид алюминия удаляют механически путем (напр., вращая электрод в контакте со щеткой).

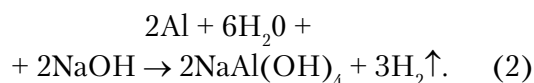
Более серьезную проблему представляет насыщение электролита кислородом. При наличии растворенного кислорода происходит генерация электричества без выделения водорода:



Таким образом, подача кислорода является фактором, контролирующим получаемую полезную мощность.

В простых конструкциях алюминиевых батарей увеличение скорости растворения кислорода достигается заполнением пространства между электродами пористым графитом или графитовым порошком, соприкасающимся с воздухом. В патентованных конструкциях воздух или кислород прокачиваются сквозь электролит (см. напр. [45]). Она содержит заменяемый анод из алюминия, легированного Ga, Pb, Mn, Fe и другими металлами, и пористый катод, сквозь который продувается кислород. Электролит, представляющий собой водный раствор KOH с одной группой добавок из солей Ga, Pb, Sn, In для ускорения реакции и второй группой добавок на основе полисахаридов для ускорения растворения кислорода, постоянно прокачивается сквозь ячейку, унося с собой осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Удельная мощность устройства достигает 200 мВт/см<sup>2</sup>, что примерно в 5 раз выше мощности типичных DMFC. Напряжение разомкнутой цепи достигает 1,8 В.

В отсутствие растворенного кислорода идет реакция коррозии (окисления) алюминия при взаимодействии с водой:



Эта реакция идет без генерации электричества и рассматривается как паразитная, поскольку приводит к расходу топлива даже во время простоя. Как следствие, алюминиевые батареи не подлежат хранению в готовом к использованию виде и относятся к разряду сухих батарей. Однако выделяющийся в паразитной реакции водород можно использовать как дополнительный энергоноситель, если подавать его на дополнительную комнатную водородную ячейку. До сих пор такие попытки, по-видимому, не проводились.

#### УКРАИНА: ПУТИ К ИННОВАЦИЯМ

Украина имеет высокий инновационный потенциал в области альтернативной энергетики [9]. Наличие высокого уровня солнечного излучения, равнинного типа местности и морских побережий позволяет активно развивать солнечную и ветровую энергетику взамен истощающимся ископаемым энергоносителям. Реальное широкомасштабное внедрение альтернативных энергоносителей сдерживается, как и во всем мире, пока еще доступной энергией ископаемого топлива, отсутствием способов хранения энергии в больших масштабах и на долгие сроки, а также высокой стоимостью оборудования для производства возобновляемых видов энергии.

Представленные выше достижения мировой науки последних лет впервые открывают возможность развития альтернативной энергетики. Однако на данный момент это находится лишь на стадии демонстрации потенциала на примерах различной коммерчески оправданной побочной продукции.

В рамках целевой комплексной программы НАН Украины «Фундаментальні проблеми водневої енергетики», выполнявшейся в 2006—

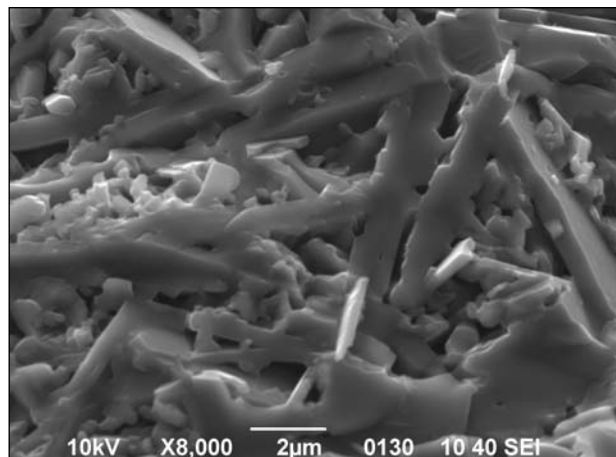


Рис. 6. Микроструктура керамической мембраны

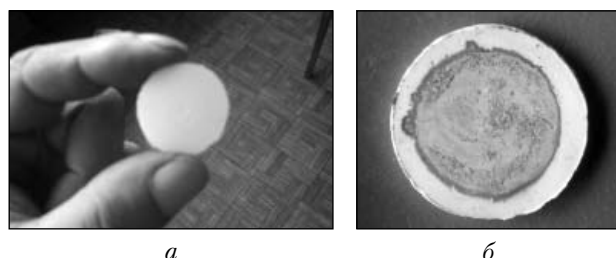


Рис. 7. Керамические мембраны из бета-глинозема: а — после спекания; б — после нанесения серебряных электродов

2010 гг., были исследованы многие ключевые аспекты нового подхода, в частности полимерные протонпроводящие мембраны и электрокатализаторы [46]. Новый физический подход к водородной проводимости бета-глинозёмов [47], развитый нами в рамках проекта «Технології та дослідження гідроксонієвих електролітів на основі бета-глинозему для пристроїв водневої енергетики» этой программы, позволил предложить два новых способа формирования высокопроводящего состояния путем пропускания ионного тока достаточной величины и продолжительности или диффузионного внедрения второго катиона, ускоренного благодаря образованию жидкой перитектики.

Были получены образцы твердых электролитов в форме тонких мембран с электронной проводимостью менее  $10^{-9}$  См/см и ионной

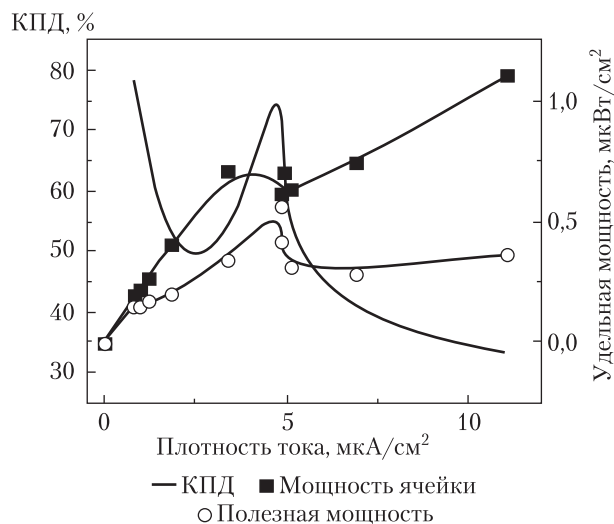
проводимостью до 0,03 См/см при комнатной температуре и до 0,8 См/см при 300 °С (рис. 6). Исходным сырьем для получения мембран служили порошки бемита  $AlOON$  производства ОП ИОНХ НАНУ. В качестве прекурсора оксида натрия использовался основной карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , а в качестве прекурсора стабилизатора — гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ . Смешивание осуществляли путем сухого помола. Синтез бета-глинозема проводили при температуре 1250 °С. Расчетный конечный состав материала соответствовал 91 вес. % ( $Al_2O_3 + 3$  вес. %  $MgO$ ) + 9 вес. %  $Na_2O$ .

Мембраны формовались изостатически в специальной пресс-форме при давлениях до 0,5 ГПа. Спекание проводилось в закрытом тигле в присутствии порошка бета-глинозема в печи ЛАС в течение 1ч при температуре 1560 °С. Скорость нагрева и охлаждения были максимальными (350 °С в час).

Спеченные керамические мембраны (рис. 7, а) хранились в бензине марки «калоша» с кусочком металлического натрия для поглощения воды и кислорода. Непосредственно перед измерениями на мембрану наносились бипо-

Данные по  $Na-\beta-Al_2O_3$  в сравнении с обобщенными литературными данными [33, 48]

Характеристика	Полученный электролит	Обобщенный мировой уровень
Размер зерна, мкм	10–50	20
Пористость, %	5	5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,1–3,24	3,1–3,24
Прочность при сгибе, МПа	150–280	150–260
Модуль Вейбулла	8	8
Трещиностойкость, МПа · м <sup>1/2</sup>	3–6	2–3
Ионная проводимость 25 °С, См/см:		
$Na^+$	0,0005	0,0015–0,03
$H^+(H_3O^+)$	$10^{-5}$	$10^{-7}$
Ионная проводимость 300 °С, См/см	0,1	0,2–1,0
Электронная проводимость, См/см	$<10^{-9}$	$\sim 10^{-22}$ [49]



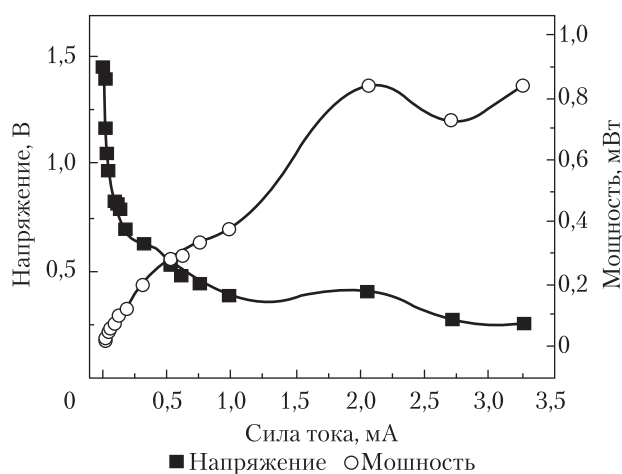
**Рис. 8.** Удельные мощности, выделяемые на керамической DMFC и на сопротивлении нагрузки, и вычисленный из них КПД

лярные неблокирующие серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты на основе AgOH с охранным кольцом (рис. 7, б). Площадь поверхности электрода составляла около 3 см<sup>2</sup>, сопротивление в слое было менее 0,3 Ом. Прижимные контакты позволяли выполнять измерения как при комнатной, так и при более высоких температурах.

Полученные нами общие технические данные по бета-глинозему без дополнительных обработок представлены в таблице.

Впервые была собрана и испытана планарная модель пассивной метаноловой ячейки прямого действия, которая представляла собой керамическую мембрану из бета-глинозема с нанесенными с обеих сторон биполярными толстопленочными газопроницаемыми серебряными электродами. К электродам были плотно прижаты полимерные волокнистые прокладки, одна из которых оставалась сухой, а другая смачивалась раствором метилового спирта в воде, обеспечивая при этом свободный выход кислорода. Ток снимался непосредственно с серебряных покрытий.

Нами была продемонстрирована работоспособность модели даже при температурах ниже



**Рис. 9.** Выходные характеристики экспериментальной алюминий-воздушной батареи с керамическим электролитом и оптимальной концентрацией NaOH при рабочей площади 3 см<sup>2</sup>

комнатной и в отсутствие катализатора. По сравнению с известными прототипами ячеек с полимерными электролитами модель характеризуется высоким содержанием метанола в топливной смеси (около 70 %) и высокой эффективностью (КПД до 75 %, см. рис. 8), что, по-видимому, обусловлено низким кроссовым водородом в отличие от полимеров.

Для изучения возможности повышения эффективности алюминий-воздушной батареи путем утилизации выделяющегося в паразитной реакции водорода была собрана и испытана планарная модель такой батареи с керамическим разделителем анодного и катодного отделений. Экспериментальная модель собрана на основе двух дисков из алюминиевого сплава без специального легирования. Между дисками вставлена керамическая мембрана из бета-глинозема с полимерными волокнистыми прокладками, пропитанными электролитами. Анодный электролит представлял собой раствор NaOH, а катодный — раствор уксусной кислоты. Как показано на рис. 9, такая батарея имеет напряжение разомкнутой цепи 1,5 В, в то время как известные аналоги характеризуются напряжением 1,2 В.

## ВЫВОДЫ

Как показывает практика развитых стран, реальная альтернативная (или «чистая») энергетика невозможна без устройств хранения энергии в больших масштабах и на достаточно большие сроки. Отсутствие таких устройств долгое время было (и пока остается) основным сдерживающим фактором развития экономики, не использующей ископаемых энергоносителей.

Научные прорывы последних лет обусловили переход от водородной энергетике как потенциального способа хранения энергии в виде водорода к гораздо более удобной, практичной и уже сейчас более дешевой метаноловой энергетике, которая к тому же предусматривает постепенное вращение новой экономики в старую. Уже имеются коммерчески привлекательные примеры такого вращающегося.

Более глубокий технический анализ этих разработок обнаруживает, однако, определенные недостатки, связанные в основном с особенностями полимерных электролитов и выражающиеся в конечном итоге в высокой стоимости устройств.

Результаты наших разработок показывают, что в значительной мере эти недостатки могут быть устранены при использовании вместо полимеров керамики на основе бета-глиноземов. Дальнейшее совершенствование уже найденных и разработка новых, более доступных для массового производства, материалов и технологий может сделать новую энергетiku более доступной как в Украине, так и за рубежом.

*Робота виконана в рамках проекту «Технології та дослідження гідроксонієвих електродів на основі бета-глинозему для пристроїв водневої енергетики» цільової комплексної програми НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Simmons G.* Secretary Chu hosts FY 2012 budget briefing [Online publication] / DOE // DOE Blog. — Feb. 14, 2011. — Available online: <http://blog.energy.gov/>

[blog/2011/02/14/watch-live-130-secretary-chu-hosts-fy-2012-budget-briefing](http://blog/2011/02/14/watch-live-130-secretary-chu-hosts-fy-2012-budget-briefing).

2. *Прохоров И.Ю.* От топливных ячеек к водородным элементам: твердые электролиты и нанозлектроды / И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. — 2010. — № 3. — С. 66–75.
3. *Smith D.L.* Put some sunlight in your tank / California Institute of Technology // Engineering & Science. — 2009. — Vol. LXXII, № 2. — P. 21–26.
4. *Burroughs C.* Sunshine to petrol / Sandia National Laboratories // Sandia Technology. — 2008. — Vol. 9, № 4. — P. 2–3.
5. *Jiao F.* Nanostructured cobalt oxide clusters in mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts / F. Jiao, H. Frei / Lawrence Berkeley National Laboratory // Angewandte Chemie. — 2009. — Vol. 48, № 11. — P. 1841–1844.
6. *U.S. Patent 3,996,064*, Int. Cl. H 01 M 10/44, 10/00. Electrically rechargeable redox flow cell / L.H. Thaller (Ohio, U.S.A.). — Appl. 606,891; filed Aug. 22, 1975; publ. Dec. 7, 1976. — 6 p.
7. *Turner J.* Battery technology stores clean energy [Online publication] / NASA // NASA Spinoff. — 2008. — Available online: [http://www.sti.nasa.gov/tto/Spinoff2008/er\\_2.html](http://www.sti.nasa.gov/tto/Spinoff2008/er_2.html).
8. *Whitaker D.* The New Electricity Age / D. Whitaker / Siemens AG // Living Energy. — 2010. — Issue 3. — P. 1–15.
9. *Прохоров И.Ю.* Фотоэнергетика и водородная энергетика: возможности и достижения / И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов // Наука та інновації. — 2009. — Т. 5, № 6. — С. 11–24.
10. *Montgomery M.* United States renewable energy investment potential Part I [Online publication] / Dig Media Inc. // Rare Earth Investing News. — Feb. 14, 2011. — Available online: <http://rareearthinvesting-news.com/2760/united-states-renewable-energy-investment-potential-part-i.html>.
11. *Advanced materials and devices for stationary electrical energy storage applications: The workshop report* / Ne-xight Group. — U.S. Department of Energy, Office of Electricity Delivery and Energy Reliability, December 2010. — 47 p.
12. *Portable reformed methanol fuel cells* // Pathways to commercial success: Technologies and products supported by the fuel cell technologies program / U.S. Pacific Northwest National Laboratory. — U.S. Department of Energy, EERE Information Center, August 2010. — P. D-30.
13. *Direct methanol fuel cell for handheld electronics applications* // Там же. — P. E-6.
14. *Olah G.A.* The methanol economy / G.A. Olah // Chemical Engineering News. — 2003. — Vol. 81, № 38. — P. 5.
15. *Olah G.A.* Beyond oil and gas: The methanol economy / G.A. Olah, A. Goepfert, G.K. Surya Prakash, — 1st Edition. — Berlin : Wiley-VCH, 2006. — 304 p.

16. *Yuah K.* The current status and prospect of hydrogen economy in China / K. Yuah // Int. Seminar on the Hydrogen Economy for Sustainable Development, Reykjavik, Iceland, 28–29 september 2006.
17. *Amigun B.* Biomethanol production from gasification of non-woody plant in South Africa: Optimum scale and economic performance / B. Amigun, J. Gorgens, H. Knoetze // Energy Policy. — 2010. — Vol. 38, Issue 1. — P. 312–322.
18. *Lemus R.G.* Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies / R.G. Lemus, J. M. Martínez Duart // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, Issue 9. — P. 3929–3936.
19. *Гогель В.* Проблемы развития метанольных топливных элементов / В. Гогель, Т. Фрей, Е. Керрес, Л. Ериссен, Ю. Гархе // Электрохимическая энергетика. — 2002. — Т. 2, № 21. — С. 18–26.
20. *Xie C.* Development of a 2W direct methanol fuel cell power source / C. Xie, J. Bostaph, J. Pavo // J. Power Sources. — 2004. — Vol. 136, Issue 1. — P. 55–65.
21. *Dillon R.* International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications / R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò, V. Antonucci // J. Power Sources. — 2004. — Vol. 127, Issues 1–2. — P. 112–126.
22. *Peighambaroust S.J.* Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, Issue 17. — P. 9349–9384.
23. *Leading Fuel Cell Technologies.* Applications, costs, economic competitiveness and future prospects: Industry report [Online publication] / Business Insight U.S.A. — May 2009. — Available online: <http://www.reportlinker.com/p0131821/Leading-Fuel-Cell-Technologies-Applications-costs-economic-competitiveness-and-future-prospects.html>.
24. *Cha H.-C.* Performance test and degradation analysis of direct methanol fuel cell membrane electrode assembly during freeze/thaw cycles / H.-C. Cha, C.-Y. Chen, R.-X. Wang, C.-L. Chang // J. Power Sources. — 2011. — In press.
25. *Ferloni P.* New materials for solid state electrochemistry / P. Ferloni, A. Magistris // J. Phys. — 1994. — Vol. 4, No. 1. — Colloque C1. — P. 3–15.
26. *Kim S.-J.* X+β"-aluminas/Nafion (X = H<sub>3</sub>O, NH<sub>4</sub>) hybrid membranes for high-temperature PEMFCs / S.-J. Kim, H.-M. Kim, Y.-T. Yoo, J.-R. Haw, S.-G. Kim, M.-H. Jang, S.-K. Lim // J. Ceram. Proc. Res. — 2009. — Vol. 10, No. 2. — P. 176–182.
27. *Avila-Paredes H.J.* Room-temperature protonic conduction in nanocrystalline films of yttria-stabilized zirconia / H.J. Avila-Paredes, E. Barrera-Calva, H.U. Anderson, R.A. De Souza, M. Martin, Z.A. Munir, S. Kim // J. Mater. Chem. — 2010. — Vol. 20, Issue 30. — P. 6235–6238.
28. *Vaivars G.* Zirconium phosphate based inorganic direct methanol fuel cell / G. Vaivars, N.W. Maxakato, T. Mokrani, L. Petrik, J. Klavins, G. Gericke, V. Linkov // Mater. Sci. (Medžiagotyra). — 2004. — Vol. 10, No. 2. — P. 162–165.
29. *Lu X.* Sodium-beta alumina batteries: Status and challenges / X. Lu, J.P. Lemmon, V. Sprenkle, Z. Yang // JOM. — 2010. — Vol. 62, Issue 9. — P. 31–36.
30. *Park C.-W.* Room-temperature solid-state sodium/sulfur battery / C.-W. Park, J.-H. Ahn, H.-S. Ryu, K.-W. Kim, H.-J. Ahn // Electrochem. Solid-State Lett. — 2006. — Vol. 9, Issue 3. — P. A123–A125.
31. *Kim T.B.* Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature / T.B. Kim, J.W. Choi, H.S. Ryu, G.B. Cho, K.W. Kim, J.H. Ahn, K.K. Cho, H.J. Ahn // J. Power Sources. — 2007. — Vol. 174, Issue 4. — P. 1275–1278.
32. *Lu X.* High power planar sodium-nickel chloride battery / X. Lu, G. Coffey, K. Meinhardt, V. Sprenkle, Z. Yang, J.P. Lemmon // ECS Trans. — 2010. — Vol. 28, Issue 22. — P. 7–13.
33. *Lu X.* Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives / X. Lu, G. Xia, J.P. Lemmon, Z. Yang // J. Power Sources. — 2010. — Vol. 195, Issue 9. — P. 2431–2442.
34. *Angell A.* Solid ionic conductors: Ceramics, glasses, polymers, and gels and their composites / A. Angell // Materials for large-scale energy storage: New Industrial Chemistry and Engineering Workshop Abstracts, Gaithersburg, MD, Sept. 16–17, 2010. — Washington, DC: Council for Chem. Res., 2010. — P. 6.
35. *Dunn B.* Effect of air exposure on the resistivity of sodium beta and beta aluminas / B. Dunn // J. Amer. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 64, Issue 3. — P. 125–128.
36. *Powers R.W.* The separability of inter- and intragranular resistivities in sodium beta-alumina type ceramics / R.W. Powers // J. Mater. Sci. — 1984. — Vol. 19, № 3. — P. 753–760.
37. *Stevens R.* Structure, properties and production of β-alumina / R. Stevens, J.G.P. Binner // J. Mater. Sci. — 1984. — Vol. 19, № 3. — P. 695–715.
38. *DeNuzzio J.D.* Protonic solid electrolytes: Stability and conductivity of ammonium / hydronium beta" alumina : Ph.D. dissertation in mater. sci. eng. / J.D. DeNuzzio. — Pennsylvania, 1986. — 179 p.
39. *Nicholson P.S.* Microstructural design and conductivity and ultrasonic activation in the ion exchange of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> β"-aluminas / P.S. Nicholson // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1991. — Vol. 210. — P. 541–551.
40. *Трошенькин В.Б.* Состояние разработок по исследованию процесса и конструирования оборудования получения водорода из воды с использованием сплавов / В.Б. Трошенькин, Н.Н. Зипунников // Вісник Нац.

- тех. унів. «ХПІ». Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. — Харків: НТУ «ХПІ», 2008. — № 12. — С. 51–55.
41. *Combat Hybrid Power System Component Technologies: Technical Challenges and Research Priorities* / Committee on Assessment of Combat Hybrid Power Systems, U.S. National Research Council. — Washington, D.C.: The National Academies Press, 2003. — 88 p.
  42. *Lloyd A. Maxell introduces fuel cell using water and aluminum* [Online publication] / Hitachi Maxell Ltd. // Treebugger. Science and Technology. — April 24, 2006. — Available online: [http://www.treebugger.com/files/2006/04/maxell\\_introduc.php](http://www.treebugger.com/files/2006/04/maxell_introduc.php).
  43. *Yang S. Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles* / S. Yang, H. Knickle // J. Power Sources. — 2002. — Vol. 112, Issue 1. — P. 162–173.
  44. *Van Pelt P. Giant Aluminum Batteries to transport electricity* [Online publication] / P. Van Pelt // ZPEnergy. — 24.04.2004. — Available online: <http://www.zpenegy.com/modules.php?name=News&file=article&sid=717>.
  45. *Patent WO 01/33658 A2, Int. Cl. H 01 M 12/02, 12/06. Metal-air battery* / A.M. Iarochenko, E.B. Kulakov, O.I. Krakhin, S.D. Seruk (Canada, Russia); applicant Eontech Group Inc. (Canada). — Appl. No. PCT/CA00/01261; filed Oct. 26, 2000; publ. May 10, 2001. — 53 p.
  46. *Фундаментальні проблеми водневої енергетики* / Під ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. — К.: НАН України, 2010. — 495 с.
  47. *Прохоров И.Ю. Формирование электрических свойств керамических бета-глиноземов* / И.Ю. Прохоров, О.И. Прохорова, Г.Я. Акимов // Огнеупоры и тех. керамика. — 2010. — № 10. — С. 11–15.
  48. *Прохоров И.Ю. Технология и перспективы катионных электролитов на основе  $\beta$ -глиноземов* / И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов // Огнеупоры и тех. керамика. — 2008. — № 1. — С. 18–28.
  49. *Shqau K. Characterization of the electronic conduction parameter of cation conducting solid electrolytes*: Ph.D. dissertation in mater. sci. eng. / K. Shqau. — Stuttgart, Germany, 2003. — 101 p.

*И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, О.И. Радіонова*

#### ТВЕРДІ КАТІОННІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ТА МЕТАНОЛОВА ЕНЕРГЕТИКА

Наведено огляд світових тенденцій в галузі альтернативної енергетики за 2009–2012 рр. Виконано аналіз

достоїнств та недоліків розроблених та комерційних натрієвих акумуляторів, метанолових комірок прямої дії та алюмінієво-повітряних батарей зі змінними електродами. Описано основні переваги метанолової енергетики в порівнянні з водневою. Наведені нові результати експериментальних досліджень керамічних бета-глиноземів з протонною провідністю. Запропоновані два нових способи постобробки керамічних мембран, що забезпечують величину іонної провідності на рівні кращих світових зразків при нехтовно малій електронній провідності.

Зібрана та випробувана модель кімнатної метанолової паливної комірки прямої дії на основі мембрани з бета-глинозему. Зібрана та випробувана планарна модель алюміній-повітряної батареї з керамічним роздільним анодного і катодного відділень.

*Ключові слова:* альтернативна енергетика, бета-глинозем, тверді електроліти, метанолова комірка, алюміній.

*I.Yu. Prokhorov, G.Ya. Akimov, O.I. Radionova*

#### SOLID CATION ELECTROLYTES AND METHANOL ENERGICS

The review of world trends over 2009–2012 years in the field of clear energy is presented. Advantages and disadvantages of the developed and commercial sodium batteries, direct methanol fuel cells and aluminum-air batteries with replaceable electrodes are discussed. We describe the main advantages of methanol energy in comparison with hydrogen. Basic advantages of methanol economics over hydrogen were described. New results of experimental investigations of beta-alumina ceramics with proton conductivity are presented. Two new methods of post processing of sintered membranes providing the value of ionic conductivity at the best world level along with negligible electronic conductivity are proposed.

A room direct methanol fuel cell based on the beta-alumina membrane and the planar model of aluminum-air battery with the ceramic separator between anode and cathode sections were assembled and tested.

*Key words:* clear energy, beta alumina, solid electrolytes, DMFC, aluminum-air battery.

Стаття надійшла до редакції 21.03.11