



И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов

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

ФОТОЭНЕРГЕТИКА И ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ВОЗМОЖНОСТИ И ДОСТИЖЕНИЯ



Выполнен технико-экономический анализ состояния и перспектив альтернативной энергетики, основанной на долгосрочном хранении фотоэлектрической энергии в больших объемах. Определены актуальные направления научных исследований и инноваций в энергетической отрасли. Приведены примеры успешной коммерциализации за рубежом новых энергетических систем, функционирующих на основе твердых катионных бета-глиноземных электролитов.

Ключевые слова: водородная энергетика, бета-глинозем, натрий, твердые электролиты.

Водородная энергетика стала в последние годы «модным» направлением научно-технического прогресса, особенно актуальным ввиду надвигающегося энергетического кризиса. Популяризации водорода как энергоносителя немало способствовало появление водородных автомобилей и водородных трасс, на которых заправка автомобилей производится водородом, полученным электролизом воды близлежащих водоемов за счет энергии АЭС. Водородный транспорт не только обеспечивает экологическую чистоту и снижение выбросов парниковых газов, но и позволяет «привязать» стоимость горючего к стоимости электроэнергии. Несмотря на высокую стоимость и несовершенство существующих систем, это дает возможность рассчитывать на создание в будущем вполне конкурентоспособного водородного и электроводородного транспорта, не требующего нефти и газа.

Новыми материалами, устройствами и технологиями для водородной энергетики занимаются многие ученые во всем мире. Однако ос-

новное их внимание сконцентрировано на «малой» энергетике для транспорта и портативных устройств, где главным критерием оценки являются плотность энергии и мощность, отнесенные к единице веса и/или объема, в то время как стоимость учитывается только как вторичный фактор. В результате некоторые направления, перспективные с точки зрения «большой» энергетики, где стоимость энергоносителей выступает основным фактором, остаются фактически вне поля зрения как исследователей, так и общественности.

В настоящей работе сделана попытка экономической оценки разрабатываемых в мире материалов и процессов альтернативной энергетики для Украины в ценах на декабрь 2008 г. с целью выявления перспективных направлений развития энергетики. Приведены примеры успешной коммерциализации перспективных энергосистем за рубежом и представлены имеющиеся результаты в области технологии бета-глиноземов.

РОЛЬ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

«Водородная энергетика» — сравнительно новое понятие. Оно отсутствует в Большой со-



ветской энциклопедии выпуска 1978 г., хотя термин (в английском оригинале “*hydrogen economy*”) был введен английским химиком, профессором Пенсильванского университета Джоном Бокрисом в лекции, прочитанной в Техническом центре компании «Дженерал Моторс» еще в 1970 г. Автор предлагал под этим названием проект «альтернативной солнечно-водородной энергетики» будущего. Широкою известность водородная энергетика получила лишь в 2003 г. после объявления президентом США Бушем водородного топлива национальным приоритетом (Hydrogen Fuel Initiative) [1].

В настоящее время водородные проекты и программы развернуты практически всеми развитыми странами мира как на национальном, так и на международном уровнях. Уровень финансирования этих программ, однако, сравнительно невысок по сравнению с финансированием других крупных энергетических или материаловедческих проектов. Общее финансирование специальной энергетической программы 7-й Европейской Рамочной программы на 2007–2013 гг. составляет 2,35 из 53,2 млрд. евро. Из них на 2007–2008 гг. предусмотрено 109,3 млн. евро (проект FP7-ENERGY-2007-1-RTD), а на развитие водородной энергетики — лишь 28,1 млн. евро (FCH-JU-2008-1).

Недостаток внимания со стороны общества к этой важной тематике обусловлен, с одной стороны, более актуальными и реальными задачами получения энергии из возобновляемых источников (биотопливо + высокотемпературные топливные ячейки), а с другой — недостаточным пониманием сути и необходимости водородной энергетики. Искусственный разрыв фото- и водородной энергетики привел к тому, что последняя перестала иметь прямое отношение к производству электроэнергии и к альтернативной энергетике в целом. В результате основным аргументом в пользу необходимости водородной энергетики стала экологическая чистота и снижение «парникового эффекта», что в условиях острой нехватки и удорожания автомобильного

горючего и теплоносителей существенно уступает в актуальности другим энергетическим направлениям.

Несколько затрудняет понимание актуальности и новизны исследований в данной области также широкий спектр результатов, полученных в 50–70-е годы прошлого века в рамках программ, направленных на изучение свойств водорода и его изотопов как компонентов термоядерного оружия. Эти результаты включают в себя такие аспекты, как способы массового производства водорода; взаимодействие водорода с металлами, приводящее к образованию гидридов и водородному охрупчиванию; использование водорода для восстановления металлов из оксидов и сварки тугоплавких металлов и др. Многие из указанных аспектов пересекаются с сегодняшними разделами водородных программ, и потому вторым часто приводимым аргументом необходимости развития водородной энергетики стало использование водорода как топлива для низкотемпературных топливных ячеек. К сожалению, все подобные аргументы не дают ответа на простой вопрос потенциальных потребителей: зачем нужно тратить энергию различных источников на производство и хранение водорода, чтобы потом получать из него электричество, если эту энергию можно либо просто использовать на месте, либо передавать предприятиям электрических сетей (ПЭС) в счет будущего потребления, либо, наконец, запастись в аккумуляторах?

Таким образом, с точки зрения конечного потребителя водородная энергетика представляет собой просто гигантский аккумулятор. Следовательно, для демонстрации актуальности и необходимости развития водородной энергетики необходимо оценить перспективы современной энергетики, потребность ее в новых способах хранения энергии и, наконец, сравнить возможности водородной энергетики с существующими и разрабатываемыми моделями аккумуляторов, суперконденсаторов и топливных ячеек. Такой совместный анализ позволил

бы обоснованно сформулировать конкретные цели и задачи, подлежащие решению.

ПЕРСПЕКТИВЫ ТРАДИЦИОННОЙ И АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В развитых странах энергетика редко рассматривалась в целом, поскольку исторически, до начала промышленной революции, основывалась на возобновляемых источниках. Первые электрические сети также основывались на возобновляемой энергии гидроэлектростанций (ГЭС). Рост потребностей привел к созданию все большего количества источников энергии, основанных на разных видах ископаемого топлива. В настоящее время лишь 5 % электроэнергии в Украине вырабатывается ГЭС. В то же время достижения технологии позволяют сегодня без особого труда переходить с одного вида топлива на другое. Так, обогревать помещения можно не только горячей водой из газовых котлов, но и электронагревателями; автомобили заправляются не только бензином, но и газом и т.д. Поэтому проблемы и перспективы современной энергетики должны рассматриваться в комплексе, с учетом всех основных видов потребления и природных ресурсов.

Существующая структура энергетики Украины приведена в табл. 1. Как видно из табли-

цы, в Украине наиболее быстрыми темпами потребляются продукты нефтепереработки. На втором месте находится природный газ.

Учитывая, что аналогичное потребление энергии происходит во всех технологически развитых странах и что ресурсы углеводородных энергоносителей, которые можно добывать при существующем уровне цен, практически исчерпаны, следует ожидать уже в ближайшие десятилетия глобальной реструктуризации мировой энергетики в сторону электрификации. Однако ресурсы угля и урана, необходимые для выработки все возрастающего количества электроэнергии, также ограничены [3]. Кроме того, повышение нагрузки на атомные и угольные электростанции в связи с уже начавшимся переводом транспорта на водород и постепенным переводом отопления на электрическое вызовет в ближайшем будущем многократное ускорение потребления и этих ресурсов.

Таким образом, для устойчивого развития цивилизации должна быть создана альтернативная энергетика, способная не только покрыть все текущие потребности в электроэнергии, но и обеспечить население, промышленность и сельское хозяйство теплом и транспортом, а также иметь перспективы дальнейшего расширения. Такой альтернативой может быть только фотоэнергетика.

Таблица 1

Потребление различных видов энергии в Украине по данным Минтопэнерго [2] за 2007 г., приведенное к общим единицам

Вид энергии	Основное топливо	Потребление	
		млн. кВт·час	%
Электроэнергия,		195 131	35,1
в т.ч.:			
ГЭС	Возобновляемое	9 757	1,8
ТЭЦ	Природный газ	7 805	1,4
ТЭС	Уголь, природный газ	85 857	15,4
АЭС	Уран	91 711	16,5
Тепловая энергия*	Природный газ	30 880	5,6
Горячее для транспорта	Нефть	134 444	24,2
Всего		555 585	100

* только централизованное отопление.

Действительно, если разделить общее энергопотребление (см. табл. 1) на число жителей Украины, то общая потребность на одного человека составит около 13 200 кВт·час в год или чуть более 1 000 кВт·час в месяц. Учитывая, что среднее солнечное время на территории Украины колеблется от 1 700 час/год на востоке страны до 2 400 час/год в Крыму (в среднем 2 000 час/год) и что реальная мощность имеющихся в продаже кремниевых фотоэлементов составляет около 120 Вт/м², для покрытия всех потребностей (включая автомобиль, отопление и бытовую технику) каждый житель должен иметь освещаемую площадь всего лишь 55 м².

В масштабах всей страны, площадь которой составляет 608 тыс. км², для достижения той же цели требуется всего лишь 2,3 тыс. км² или 0,37 %. Для сравнения: площадь самой маленькой Черновецкой области составляет 8,1 тыс. км², площадь пахотных земель Украины — 365 тыс. км², а площадь т.н. *земель общего назначения* (необрабатываемых) — 182 тыс. км². Следует отметить, что приведенные оценки вовсе не являются чисто теоретическими. В Украине можно приобрести «под ключ» фотоэлектрические установки различного назначения мощностью от 75 Вт до 12 кВт и более по цене от 1 100 до 20 000 дол. США [4].

Однако подобного рода энергетические установки мало распространены и пользуются сравнительно небольшим спросом, поскольку позиционируются как источники автономного и резервного питания. Причина состоит не в малой мощности и даже не в отсутствии (как нетрудно подсчитать) окупаемости, несмотря на срок службы свыше 20 лет. Просто подобные установки пока не решают ни одной из насущных проблем энергоснабжения из-за невозможности сохранения достаточно большого количества энергии в течение достаточно большого срока. Емкость встроенных аккумуляторов позволяет обеспечивать питанием фиксированный набор бытовой техники в течение лишь 2–5 суток.

ФОТОЭНЕРГЕТИКА И ПРОБЛЕМЫ СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Как показывают подробные расчеты и измерения [5], на большинстве густонаселенных территорий планеты солнечной энергии достаточно для полного обеспечения потребностей в отоплении и электроэнергии даже без выделения дополнительных площадей. Действительно, мощность излучения Солнца во всех диапазонах, приходящаяся на угловой сектор Земли, составляет около $1,7 \cdot 10^{14}$ кВт, а площадь сечения Земли — около $1,1 \cdot 10^{14}$ м². Отсюда следует, что за пределами атмосферы постоянный энергетический поток составляет 1 500 Вт/м². Только 47 % этой энергии в среднем достигает поверхности Земли. При максимально благоприятных погодных условиях в полдень в экологически чистой местности на горизонтальной площадке может наблюдаться энергетический поток 1 000 Вт/м² и выше.

Однако средние значения солнечной энергии, которые можно получить на конкретной местности в течение года, намного ниже из-за изменения времени суток, углового положения Солнца, облачности, осадков, загрязнения атмосферы и многих других факторов (рис. 1). В результате вместо 8 760 кВт·час/м² в год, которые можно было бы ожидать, умножив 1 кВт/м² на число часов в году, реально наблюдается от 1 000 кВт·ч/м² в Европе, Средней Азии и Канаде до 2 200 кВт·ч/м² в экваториальных областях [5]. Основная доля этого энергетического потока уходит на нагрев. Но даже та доля энергии, которую способны преобразовать в электричество самые простые и дешевые фотоэлектрические модули на основе кристаллического кремния с КПД 12 % стоимостью около 4,5 дол. США за 1 Вт пиковой мощности на широте Северной Европы (равная 1 200 кВт·ч/м² в год), достаточна для обеспечения основных потребностей. Именно по существующим стандартам на обогрев отопляемой площади 1 м² требуется 0,1 кВт, что при продолжительности отопительного сезона 4 400 ч составит 440 кВт·ч/м². Прочая бы-

товая техника потребляет обычно 10–20 % этого количества. Таким образом, установленные на крыше фотоэлементов в принципе достаточно для покрытия нужд двухэтажного дома в Северной Европе, а при использовании еще и боковых стен и соответствующей архитектуры здания — также и многоэтажных корпусов. Следует отметить, что указанная энергонезависимость достигается без использования каких-либо дополнительных площадей, ветровых генераторов, солнечных коллекторов и пр. Удорожание стоимости жилья на 600 дол. США за 1 м² сравнительно невелико и частично компенсируется отсутствием необходимости прокладки коммуникаций и подключения к коммунальным службам.

К сожалению, описанная схема на сегодняшний день не может быть реализована по единственной причине: сезонное распределение солнечной энергии не соответствует условиям потребления. Энергонезависимость и полное альтернативное энергообеспечение могут быть достигнуты только при осуществлении возможности сохранения энергии порядка 440 кВт·ч/м² (что для многоэтажного здания с отапливаемой площадью, например, 9 000 м², составит 4 млн. кВт·ч) в течение нескольких месяцев.

Сохранение же как тепловой, так и электрической энергии в промышленных масштабах хотя бы на протяжении суток было и остается большой и до сих пор не решенной проблемой. Такое резервирование позволило бы сгладить пиковые нагрузки в суточном профиле потребления.

В последние десятилетия предпринималось немало попыток найти хотя бы частичное решение проблемы сбережения энергии. Среди наиболее известных аккумуляторов можно упомянуть а) сохранение солнечного тепла (как самого мощного источника солнечной энергии) в виде скрытой теплоты плавления солей [6], б) гидроаккумулирующие электростанции (ГАЭС), в) натрий-серные аккумуляторы [7] (см. ниже). Эти разработки привели к

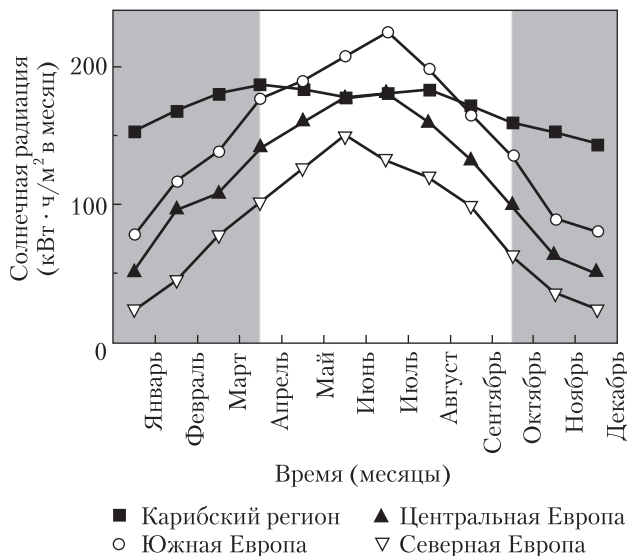


Рис. 1. Месячные нормы солнечной радиации в разных регионах по данным [5]. Затененные области показывают границы отопительного сезона

реальному внедрению целого ряда энергосберегающих технологий.

Единственный реальный на сегодняшний день способ резервирования избыточной (летней) энергии — это продажа ее предприятиям электрических сетей в счет будущего потребления зимой. Связанные с ПЭС энергогенерирующие компании имеют возможность в периоды малого потребления отключать часть мощностей, использующих природное топливо (ТЭС) и тем самым сохранять запасенную в нем энергию для поставок в периоды большого потребления. Именно на этом принципе основано большинство демонстрационных фотоэнергетических проектов, например «дом с нулевой энергетикой» (Zero Energy Home, ZEH) [8]. Подобные технические решения требуют переброски электроэнергии на большие расстояния и, соответственно, прокладки дополнительных линий электропередач и установки оборудования (инверторов) для обеспечения необходимого качества электроэнергии.

АККУМУЛЯТОРЫ

Из вышесказанного следует, что создание возобновляемой энергетики для устойчивого

развития прогресса зависит от возможности хранения больших запасов энергии в течение достаточно долгого времени. Традиционным способом хранения электроэнергии в готовой для использования форме является использование электрохимических устройств — батарей и аккумуляторов. Ими, в частности, оснащаются фотоэлектрические модули, ветрогенераторы и другие системы альтернативной энергетики [4].

Из табл. 2 видно, что стоимость аккумуляторов падает по мере увеличения емкости. В дорогих малогабаритных устройствах стоимость электроэнергии имеет второстепенное значение. В наиболее мощных и дешевых свинцово-кислотных аккумуляторах она вполне доступна для большинства потребителей. Тем не менее существующие аккумуляторы вряд ли пригодны для целей большой энергетики и транспорта. Их основа — свинец — очень мягкий и тяжелый металл. Даже после самого тщательного легирования свинцовые решетки деформируются со временем и при глубокой разрядке, а также не позволяют создавать крупногабаритные конструкции. Поэтому свинцово-кислотные аккумуляторы используются в основном в системах быстрого запуска и резервного питания.

ЦЕЛЬ, ЗАДАЧИ И ПРОБЛЕМЫ ВОДОРОДНОЙ И ФОТОЭНЕРГЕТИКИ

Таким образом, именно водородная энергетика в перспективе представляет собой способ аккумулирования энергии, преимущественно получаемой от фотоэлектрических преобразователей, в количестве не менее (см. табл. 1) 500 млрд. кВт·ч для Украины или 12 000 кВт·ч для каждого жителя и хранения ее в течение по меньшей мере нескольких месяцев.

Если использовать для этой цели свинцово-кислотные аккумуляторы для фотоэнергетики (см. табл. 2), то каждый житель должен иметь около 2 600 шт. аккумуляторов типа «Solar» общим весом свыше 400 тонн и стоимостью свыше 40 млн. грн. Очевидно, что эти цифры нереальны. В настоящее время 12 000 кВт·ч электроэнергии, получаемой из природного газа и ПЭС, обходятся всего лишь в 2 880 грн/год. Для реального решения проблемы альтернативная энергетика должна обходиться потребителям примерно в ту же сумму.

В табл. 3 представлены примерные текущие и планируемые технико-экономические показатели водородной и фотоэнергетики по данным последних лет из разных источников в сравнении с показателями традиционной энергетики. Видно, что как текущие, так и перс-

Таблица 2

Стоимость хранения электроэнергии в стандартных батареях и аккумуляторах

Батарея/аккумулятор	Технико-экономические характеристики	Стоимость, грн/кВт·ч
Батарейка Duracell MN2400 AAA	Щелочно-марганцевая; 1,15 А · ч; 1,5 В; цена 2,5 грн	1 450,00
Аккумулятор фотокамеры Nikon EN-EL3e	Литий-ионный; срок службы 1 000 циклов; 7,4 В; 1 500 мА · ч; цена 595 грн	53,60
Аккумулятор ноутбука Acer VT.A0807	Литий-ионный; срок службы 1 000 циклов; 12 В; 6 600 мА · ч; цена 200 дол. США	18,90
Автомобильный аккумулятор 6СТ-90ЭМз «Владар»	Свинцово-кислотный гелевый; срок службы 500 циклов; 1,8 В; 90 А · ч; цена 246 грн	2,73
То же, при использовании для долговременного хранения	Срок службы 10 циклов (10 лет)	136,7
Аккумулятор для фотоэнергетики Sonnenschein A600 Solar	Свинцово-кислотный гелевый; срок службы 18 лет; 2 В, 2 300 А · ч; цена 16 232 грн	196,0



Основные задачи водородной и фотоэнергетики в единицах стоимости энергии (Украина, 2008)

Отрасль энергетики	Технико-экономические характеристики	Стоимость, грн/кВт · час
<i>Энергоносители и традиционные технологии</i>		
Уголь	Антрацит АКО, 650 грн/т, 7670 ккал/кг	0,073
Электроэнергия	АЭС	0,088
Электроэнергия	ТЭС	0,210
Природный газ	260 дол. США / 1 000 м ³	0,214
Бензин А95	4,9 грн/л	0,557
<i>Фотоэлектричество</i>		
Фотоэлектрический модуль	Кристаллический кремний; 0,12 кВт; срок службы 20 лет; 569 дол США	0,89
Система с аккумуляторами «под ключ»	Кристаллический кремний; 2,2 кВт; срок службы 30 лет; 36 900 дол. США	2,10
<i>Производство водорода</i>		
Водород для сварки	Баллоны со сжиженным газом	1,868
Электролиз		1,47
Биомасса	Бактерии или термохимия	1,35
Паровая конверсия	Природный газ 250 дол. США / 1 000 м ³	0,81
Газификация угля		0,56
Планируемая стоимость:		
термохимия	7-я Европейская Рамочная программа, критические показатели к 2013 г.	0,648
конверсия		0,486
электролиз		0,324
газификация угля		0,324
<i>Хранение водорода</i>		
TiH ₂	10 дол. США /кг; 20 циклов	2,82
NaAlH ₄	1000 дол. США /кг; 20 циклов	152,25
Планируемая стоимость:	Только стоимость металлов-носителей :	
NaAlH ₄	Al 4 дол. США /кг	0,61
MgH ₂	Mg 3 дол. США /кг	0,44
<i>Использование водорода</i>		
SOFC	4 500 дол. США /кВт; срок службы 8800 ч	3,84
PEMFC	225 дол. США /кВт; срок службы 8800 ч	0,19
Планируемая стоимость:		
SOFC	4000 дол. США /кВт; срок службы 40000 ч	0,75
PEMFC	30 дол. США /кВт; срок службы 40000 ч	0,006
<i>Суммарная стоимость возобновляемой водородной энергетики</i>		
2006–2008 гг.	Фотомодуль + электролиз + TiH ₂ + PEMFC	5,37
План 2011-2015 гг.	Фотомодуль + электролиз + MgH ₂ + PEMFC	1,66



пективные разработки в общепринятом подходе (*фотоэлемент — производство водорода — хранение водорода — получение электроэнергии*) остаются недоступными для массового потребителя за исключением, возможно, получения электроэнергии с помощью топливных ячеек на основе полимерных электрохимических мембран (PEMFC). Внедрение последних сдерживается как отставанием прочих отраслей альтернативной энергетики, так и необходимостью применения катализаторов из благородных металлов.

Основные задачи водородной энергетики, как следует из приведенных данных, обусловлены уменьшением затрат на производство и сбережение и сводятся к решению следующих проблем:

1) поиск максимально дешевых, емких и долговечных материалов для хранения энергии в виде водорода или в иной форме, а также совершенствование технологии их производства как самого критичного условия альтернативной энергетики;

2) поиск новых (дешевых и эффективных) фотоэлектрических материалов для преобразования солнечной энергии;

3) разработка комбинированных устройств, уменьшающих число стадий преобразования энергии, соответственно повышающих КПД и снижающих потребительскую стоимость энергетических систем.

Исходя из вышеприведенных цифр, можно предложить следующие количественные экономические критерии альтернативной энергетики для Украины, которые позволят сформулировать приоритетные направления исследований. Предположим, что максимальный срок банковского кредита составляет 30 лет и такой же срок годности имеет все устанавливаемое оборудование. Тогда каждый житель Украины имеет возможность в счет своих «энергетических» затрат установить энергетические системы стоимостью не более $2\,880 \times 30 = 86\,400$ грн. В эту сумму входят затраты как на фотоэлектрические панели, так и на устройства хранения

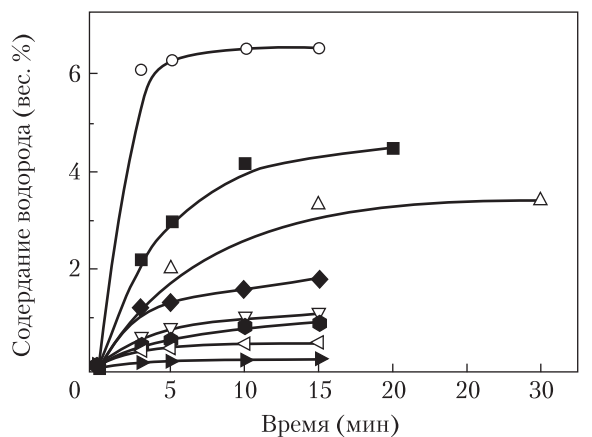
и производства электроэнергии. Предположим, что на каждую из этих трех компонент оборудования приходится одна треть затрат, т.е. по 28 800 грн. Тогда стоимость фотомодулей площадью (см. выше) 55 м^2 должна быть не более 524 грн/м² или 70 дол. США/м², или порядка 0,7 дол. США/Вт. Сегодняшние цены в 7–8 раз превышают эту цифру, практически не обнаруживая тенденции к снижению. Причина заключается в том, что около 70 % стоимости существующих фотоэлементов составляет стоимость кристаллического кремния полупроводниковой чистоты, который для обеспечения полного поглощения света напыляется на подложку слоем толщиной не менее 300 мкм. Фотоэлементы второго поколения на основе аморфного кремния более производительны и требуют меньшего количества материала, но значительно сложнее технологически и поэтому стоят еще дороже. Значительный вклад в стоимость вносят также электропроводные прозрачные подложки на основе оксидов индия и олова.

Хотя существующие кремниевые технологии еще несовершенны и могут быть значительно усовершенствованы в плане снижения себестоимости (в частности, разрабатываются стандарты и способы производства более дешевого кремния для фотоэлементов («солнечного») вместо кремния для полупроводниковой промышленности (*полупроводникового*)), более перспективными представляются фотоэлектрохимические ячейки-преобразователи третьего поколения. Они предполагают использование дешевых оксидных широкозонных полупроводников (в частности, диоксида титана), которые не требуют легирования и прозрачных электродов.

Титановый фотоэлемент на металлической подложке может быть изготовлен путем простого контролируемого окисления титанового листа, а роль прозрачного электрода может играть водный электролит [9]. Однако чистый TiO₂ ввиду большой ширины запрещенной зоны (3 эВ) и низкой проводимости имеет даже

теоретический КПД в солнечном свете лишь 2,7 %, а реально достижимая эффективность преобразования измеряется долями процента [9]. Тем не менее, если объединить широкозонную ячейку с узкозонной путем последовательного их расположения в виде тандема [10] либо нанесения на диоксид титана «красителя» на углеродистой основе [11], то можно вплотную приблизиться к КПД кремниевых элементов (до 8–10 %). При этом используются лишь дешевые материалы технической чистоты. Для сравнения: стоимость полупроводникового кремния составляет около 200 дол. США/кг, «солнечного» кремния — 80–100, а диоксида титана пигментной чистоты — 10. При применении водных электролитов фотоэлектрохимическая ячейка может быть использована непосредственно для получения водорода и кислорода из воды за счет солнечного света. Солнечные водородные заправки для автомобилей разрабатываются фирмой «Hydrogen Solar Ltd.» (г. Гилдфорд, Великобритания). Таким образом, проблема массового получения солнечной энергии или водорода, по-видимому, может быть решена уже в ближайшее время. Основная задача дальнейших исследований состоит в поиске доступных материалов и условий для преобразования солнечного света в электроэнергию. Следует упомянуть, что до сих пор полностью не изучены, например, фотоэлектрические свойства субоксидов и оксикаридов титана, которые могут иметь примесные уровни в запрещенной зоне и обладают высокой электропроводностью [9, 11].

Значительно большие трудности, сдерживающие сегодня развитие водородной энергетики, представляют проблемы хранения водорода. Водород обладает высокой диффузионной активностью и поэтому хранение его в баллонах или резервуарах в сжатом или сжиженном виде возможно только в течение непродолжительного времени. В адсорбированном состоянии (ввиду малого веса) он дает слишком малую плотность энергии даже на самых дорогих и эффективных адсорбентах



○ MgH₂ + 20 % LaNi₆H₅ ■ NaAlH₄ + TiCl₃ △ NaAlH₄
◆ TiH₂ ▽ LaNi₅H₆ ● MgH₂ ◁ FeTiH_{1.6} ▶ PdH_{0.3}

Рис. 2. Кинетика гидрирования наиболее перспективных материалов для хранения водорода в абсолютных единицах. Построено по данным [12] и других источников

(например, нанотрубках). Наконец, в химически связанном состоянии, т.е. в виде гидридов металлов, водород наиболее устойчив. Поэтому на его извлечение требуется много энергии; кроме того, остается «балласт» в виде гидридообразующего металла. Технология получения гидридов во многих случаях не проста, причем ее сложность и, соответственно, стоимость гидроксида по отношению к стоимости исходного металла повышаются по мере увеличения энтальпии образования гидридов.

На рис. 2 приведены сводные данные о кинетике формирования некоторых наиболее перспективных гидридов, иллюстрирующие возможности совершенствования технологии. Технически наиболее совершенным представляется гидрид магния, но только после введения определенных добавок, улучшающих подвод водорода и отвод тепла экзотермической реакции гидридообразования. Чистый магний обнаруживает столь медленную кинетику гидрирования, что на протяжении технически приемлемого времени уступает практически всем остальным металлам. В случае второго по эффективности гидроксида — аланата натрия NaAlH₄, принятого на вооружение в США, [1] —

значительный эффект дает легирование соединениями титана.

Стоимостная оценка доступных для массового производства гидридов (табл. 4) показывает, что единственным доступным по экономическим соображениям гидридом является NaH. К сожалению, именно этот гидрид меньше всех изучен в плане как возможностей циклического гидрирования—дегидрирования в твердом состоянии, так и создания смесей с другими гидридами за исключением NaAlH₄. Как и NaBH₄, этот материал рассматривался лишь с точки зрения разложения водой с последующим восстановлением органическим топливом [13]. Считаются наиболее перспективными гидриды магния и аланаты в 3—4 раза превышают теоретический порог доступности, причем, в отличие от фотоэлементов, они не дешевые и не будут дешеветь. Определенный интерес эти материалы могут представлять в основном для водородного транспорта и подобных портативных применений (ср. стоимость бензина в табл. 2).

Таким образом, задача долгосрочного хранения водорода в больших количествах пока не имеет принципиального решения.

Наконец, третья составляющая водородной энергетики — использование водорода — уже

сегодня не представляет особых трудностей, хотя принципиальных проблем в ней не существовало изначально. Водород может использоваться и используется просто как вид газообразного топлива в любых силовых и энергетических установках. Распределенная энергетика с использованием топливных ячеек приобретает целесообразность только при наличии распределенной фотоэнергетики и наличии способов хранения энергоносителя на местах. В любом случае уже существующие модели (см. табл. 3), работающие при мощности 1,5 кВт в течение года, способны полностью обеспечить имеющиеся потребности, а в дальнейшем планируется еще большее их удешевление.

НОВЫЕ ПУТИ И АЛЬТЕРНАТИВЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Единственной известной системой водородной энергетики, принципиально удовлетворяющей стоимостному критерию, является натрий—гидридная технология Powerball, разработанная компанией «PowerBall Technologies, LLC» [13, 14]. Эта технология предусматривает новый, более дешевый, способ производства NaH путем конверсии NaOH природным газом (расчетная стоимость гидрида даже меньше указанной в табл. 4 для Na). Предусматри-

Таблица 4

Теоретическая стоимость хранения водорода в гидридах

Гидрид	H ₂ , вес. %	Стоимость основного металла *, грн/кг	Расчетное кол-во на 1 чел.		Стоимость хранения H ₂ **, грн/кВт · ч
			Вес, т	Цена **, тыс. грн	
NaH	4,17	3,75	8,7	32,5	0,090
NaAlH ₄	5,56†	23,1	6,5	150,0	0,417
NaBH ₄	10,53	312,8 ^a	3,4	1 072,0	2,978
MgH ₂	7,69	33,20	4,7	155,8	0,433
LaNi ₅ H ₆	1,20	83,4	30,1	2 508,2	6,967
TiH ₂	4,00	45 ^c	9,0	406,0	1,128
CaH ₂	4,76	49,7 ^b	7,6	376,8	1,046

* лондонская биржа металлов (LME), декабрь 2008 г.; ** при сроке службы 30 лет; † при разложении «работает» только 3 атома водорода: NaAlH₄ → NaH + Al; ^a стоимость гидрида, пр-во Индия; ^b Россия, конец 2008 г.; ^c Россия, средняя цена на титановую губку 2007—2008 гг.



вається также поставка его потребителям в виде шариков, покрытых полимерной пленкой; высвобождение водорода путем надрезания пленки и погружения шариков в воду и возвращение образующегося раствора едкого натра на завод для повторной переработки. Результирующая расчетная стоимость хранения водорода (с учетом затрат на оборудование) составляет около 0,10 грн/кВт·ч (см. табл. 3).

Несмотря на то, что патентованная технология основана на широком использовании природного газа и потреблении водорода как газообразного топлива, она, очевидно, достаточно легко может быть переориентирована на получение NaH электролизом за счет фотоэлектрической энергии и утилизацию водорода при посредстве топливных ячеек, т.е. на возможность стать основой «большой» водородной энергетики.

Другим экономически оправданным подходом может быть использование в качестве энергоносителя самого натрия. Впервые этот подход был использован в 1970-х гг. в Японии при разработке натрий-серных аккумуляторов с твердым электролитом на основе бета-глинозема [15]. Такие аккумуляторы обладали преимуществами (малый вес и полное использование рабочего тела), но не нашли применения в портативных устройствах (в частности, в автомобилях) из-за необходимости постоянного подогрева до температур порядка 300 °С. Тем не менее японская компания «NGK Insulators, Ltd» (г. Киото) в начале нового тысячелетия приступила к коммерческим поставкам «под ключ» стационарного электроаккумулирующего оборудования промышленных масштабов. В настоящее время компания поставляет станции мощностью до 8 МВт и емкостью до 58 МВт·ч и планирует в ближайшее время выход на масштаб районных аккумулирующих электростанций (РАЭС) мощностью до 30 МВт и емкостью до 216 МВт·ч. Серийные станции рассчитаны в основном на сглаживание профиля суточной нагрузки. Расчетная окупаемость за счет разности ночного и дневного та-

рифа составляет от 3 до 10 лет. Стоимость серийной продукции составляет около 2,9 млн. дол. США/МВт, что ниже стоимости традиционных турбинных генераторов.

Успехи японских ученых инициировали поиск аналогичных патентоспособных электрохимических систем в США и Европе [16]. В конце 80-х гг. прошлого столетия была запатентована высокотемпературная электрохимическая система «Zebra», аналогичная натрий-серным аккумуляторам, но содержащая хлорид никеля вместо серы. Такая замена удорожала систему, но делала ее более надежной и безопасной, вследствие чего она нашла предпочтительное применение в электромобилях. В настоящее время швейцарская фирма «MESA-DEA GmbH» поставляет энергоблоки «Zebra» различным европейским (а с недавних пор — и американским) производителям электрических автомобилей, в том числе таких известных марок, как BMW, Fiat, Panda, Citroen, IVECO для производства легковых электромобилей, автобусов, грузовиков и железнодорожных локомотивов.

В середине 2008 г. в США была начата интенсивная разработка аналогичных систем компанией «General Electric Co.» [17], которая ранее занималась разработкой водородных топливных ячеек на основе бета-глинозема [18]. В новых американских аккумуляторах энергоносителем также служит натрий, а электролитом — бета-глинозем, но вместо серы используется расплав солей, содержащий хлорид меди.

Таким образом, известные на сегодня и, по крайней мере, теоретически обоснованные технологии, альтернативные ныне принятым в энергетике, связаны с натрием. Этот факт требует сосредоточения особого внимания в исследовательских программах на глубокой проработке материалов и процессов, обеспечивающих получение, хранение и использование натрия и водорода, и в первую очередь на твердых электролитах с водородной и натриевой проводимостью. Единственным материалом подобного рода, отвечающим требованиям хи-



мической и термостойкости, высокой ионной проводимости, дешевизны и доступности сырья, является бета-глинозем.

ИННОВАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В УКРАИНЕ

В НАН Украины начиная с 2006 г. в рамках национальной программы «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» выполняются исследования твердых электролитов на основе бета-глиноземов с водородной проводимостью. Так, при выполнении проекта «Технології та дослідження гідроксонієвих електролітів на основі бета-глинозему для пристроїв водневої енергетики», выполняемого в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины в отделе технической керамики и в предшествовавших проекту наработках авторов, уже получены некоторые обнадеживающие результаты. Установлено, что использование холодного изостатического прессования (ХИП) порошка бета-глинозема позволяет после его спекания в специальном режиме получить высокие значения проводимости [19], а также обеспечить термостойкость, недостатком которой страдают все зарубежные аналоги [20]. Обнаружен эффект высокой смешанной проводимости, суть которого заключается в том, что при изготовлении проводника создается избыток больших ионов K^+ , которые, выполняя роль «ионных подпорок», удерживают более широкие, чем обычно, перкаляционные плоскости, а маленькие ионы натрия за счет этого существенно легче переносят заряд [21]. В последние годы разрабатывается принципиально новый способ производства неспекаемых изделий и покрытий на основе бета-глинозема путем формирования сухого порошкового компакта с последующим реакционным связыванием методом пропитки [22], что позволяет в перспективе наладить массовое производство дешевых электролитов с использованием современных промышленных технологий. Предложен не имеющий аналогов способ «промывки» зерен бета-глинозема, дающий возможность получить уже при комнатной тем-

пературе значения водородной проводимости, превышающие как стандартную натриевую проводимость при 300 °С, так и водородную проницаемость палладиевых мембран [23]. Разработана и испытана модель твердотельного водородного топливного элемента с гидридом титана в качестве модельного рабочего вещества. Обнаружено, что активация гидрида ХИП позволяет получить э.д.с. уже при низких температурах, далеких от точки термического разложения [24].

ВЫВОДЫ

Технико-экономический анализ состояния и перспектив альтернативной энергетики, основанной на долгосрочном хранении фотоэлектрической энергии в больших объемах, указывает ряд направлений научных исследований и разработок, которым до сих пор уделяется недостаточное внимание, имеющих важнейшее значение не для отдельных отраслей, а для устойчивого развития существующей цивилизации в целом. Назовем важнейшие из этих разработок:

- ♦ дешевые металлооксидные фотоэлементы, которые можно производить в массовых количествах и использовать как строительные материалы;
- ♦ дешевые высокотемпературные мембраны на основе бета-глинозема для преобразования электрической энергии в химическую и обратно;
- ♦ доступные материалы для долговременного хранения энергии на основе натрия и гидрида натрия.

Значение и коммерческая привлекательность таких инноваций будут непрерывно возрастать по мере исчерпания запасов ископаемых видов топлива. Необходимость в подобных технических решениях остро ощущается уже сегодня.

Следовательно, наиболее мощным, практически неисчерпаемым, достаточно экологически чистым источником электроэнергии на Земле является солнечное излучение. Аккумули-



ровать его в настоящее время наиболее эффективно можно с использованием устройств, главным элементом которых является мембрана из бета-глинозема.

Авторы приглашают инвесторов к сотрудничеству, направленному на создание в Украине производства таких устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs* / National Research Council and National Academy of Engineering. — Washington, DC, USA: National Academies Press, 2004. — 204 p.
2. Офіційний веб-сайт Міністерства палива та енергетики України (<http://mpe.kmu.gov.ua>). — Інформаційна довідка про основні показники розвитку галузей паливно-енергетичного комплексу України. — 19.02.2008.
3. *Weisz P.B.* Basic choices and constraints on long-term energy supplies // *Physics Today*. — 2004. — № 7. — P. 47–52.
4. *Прайс-лист* на обладнання для возобновляемой энергетики / ООО «ИнтелЦентр», Киевская обл., 2008 г. — www.intelcenter.com.ua.
5. *Bedi E., Olesen G.B. and Myles R.* Solar energy // In: *DIERET: Distant Internet Education on Renewable Energy Technologies*. — INFORSE: International Network for Sustainable Energy. — Europe, May 2005. — www.inforse.org.
6. *Sharma D., Kitano H. and Sagara K.* Phase change materials for low temperature solar thermal applications // *Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ.* — 2004. — Vol. 29. — P. 31–64.
7. *Customer-Side Applications of NGK's NAS® Battery System* / NGK Insulators, Ltd (Japan) // CEC/NYSER-DA Emerging Technologies Conference. — October, 2006.
8. *Ideal Homes provides energy efficient homes at a time when efficiency is greatly needed: Press Release* / Ideal Homes Inc., Oklahoma, U.S.A., 2005. — www.ideal-homes.com.
9. *Barnes P.R.F., Randeniya L.K., Murphy A.B. et al.* TiO₂ photoelectrodes for water splitting: Carbon doping by flame pyrolysis? / *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* — 2006. — Vol.14, № 1/2. — P. 51–70.
10. *Tandem cell for water cleavage by visible light: U.S. Patent 6,936,143* / Graetzel M., Augustynski J. — Publ. August 30, 2005.
11. *Khan, S.U.M., Al-Shahry, M. and Ingler, W.B., Jr.* Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ / *Science*. — 2002. — Vol. 297. — P. 2243–2245.
12. *Method of storing hydrogen in intimate mixtures of hydrides of magnesium and other metals or alloys: US Patent 4,389,326* / Tanguy B., Soubeyroux J.-L. et al. — Publ. June 21, 1983.
13. *DiPietro J.P. and Skolnik E.G.* Analysis of the Sodium Hydride-based Hydrogen Storage System being developed by PowerBall Technologies, LLC // *Proc. 2000 DOE Hydrogen Program Review*. — October 29, 1999. — NREL/CP-570-28890. — P. 860–888.
14. *Hydrogen storage, distribution, and recovery system: U.S. Patent 7,169,489 B2* / Redmond S.D. — Publ. Jan. 30, 2007.
15. *Sodium-sulphur secondary battery: U.S. Patent 6,245,455* / Kohno K., Kolke S., Doi T., Kamo T. et al. — Publ. June 12, 2001.
16. *Sudworth J.L., Barrow P., Dong W., Dunn B., Farrington G.C., Thomas J.O.* Toward commercialization of the beta-alumina family of ionic conductor // *MRS Bull.* — 2000. — Vol. 25, No. 3. — P. 22–26.
17. *Copper-based energy storage device and method: U.S. Patent Application US 2008 / 0145746 A1* / Zappi G.D., Iacovangelo C.D.; General Electric Co. — Publ. June 19, 2008.
18. *Fuel cell with hydronium beta-alumina electrolyte: U.S. Patent 4,032,694* / Dubin R.R. and Roth W.L.; General Electric Co. — Publ. June 28, 1977.
19. *Прохоров И.Ю.* Роль холодного изостатического прессования в технологии бета-глинозёмов // Современное материаловедение: достижения и проблемы: Тез. докл. межд. конф., Киев, 26–30 сент. 2005 г. — Киев: ИПМ НАНУ, 2005. — С. 28–29.
20. *Прохоров И.Ю.* Термостойкость оксидных керамических материалов // *Огнеупоры и тех. керамика*. — 2002. — № 5. — С. 37–47.
21. *Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я.* Технология и перспективы катионных электролитов на основе β -глинозёмов // *Огнеупоры и тех. керамика*. — 2008. — № 1. — С. 18–28.
22. *Прохоров И.Ю.* Неспектаемые порошковые электролиты для водородной энергетики // Тез. докл. межд. конф. HighMatTech 2007, Киев, 15–19 окт. 2007 г. — Киев: ИПМ НАНУ, 2007. — С. 209.
23. *Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я.* Получение и свойства неспектаемых порошковых водородных электролитов на основе бета-глинозёмов // *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Тр. 5-й Межд. конф. WOM-2007, Донецк, 21–25 мая 2007 г.* — Т. 1. — Донецк: ДонНТУ, 2007. — С. 308–311.
24. *Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я.* Технології та дослідження гідроксонієвих електролітів на основі бета-глинозему для пристроїв водневої енергетики (третій етап) // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики: Тез. доп. наук. звіт. сесії, Київ, 12–13 лист. 2008 р.* — Київ: ИПМ НАНУ, 2008. — С. 89.





І.Ю. Прохоров, Г.Я. Акімов

ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА: МОЖЛИВОСТІ,
ПРОБЛЕМИ ТА ДОСЯГНЕННЯ

Виконано техніко-економічний аналіз стану й перспектив альтернативної енергетики, заснованої на довгостроковому зберіганні фотоелектричної енергії в більших обсягах. Визначені актуальні напрямки наукових досліджень і інновацій. Наведені приклади успішної комерціалізації за кордоном нових енергетичних джерел, функціонуючих на твердих катіонних бета-глиноземних електролітах.

Ключові слова: воднева енергетика, бета-глинозем, натрій, тверді електроліти.

I.Yu. Prokhorov, G.Ya. Akimov

HYDROGEN ECONOMY: PROSPECTS,
PROBLEMS AND ADVANCEMENTS

Prospects and feasibility study of alternative power production based on long-term high-capacity storage of photoelectric energy are presented. Urgent research and innovation areas are determined. Foreign examples of successful commercialization of novel power systems using solid cationic electrolytes based beta aluminum oxides are provided.

Key words: hydrogen economy, beta alumina, sodium, solid electrolytes.

Надійшла до редакції 05.03.09.

