

# Водород – «зеленое» топливо будущего



**Клямкин Семен Нисонович,**

*профессор*

*доктор химических наук*

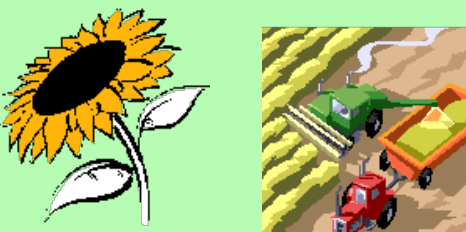
**Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова**

# Энергия - основная потребность общества

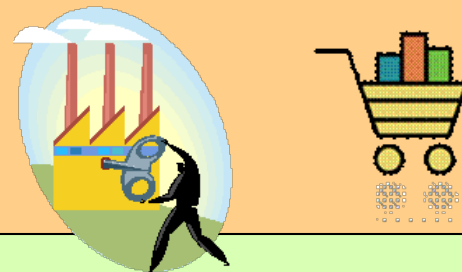
ЖКХ



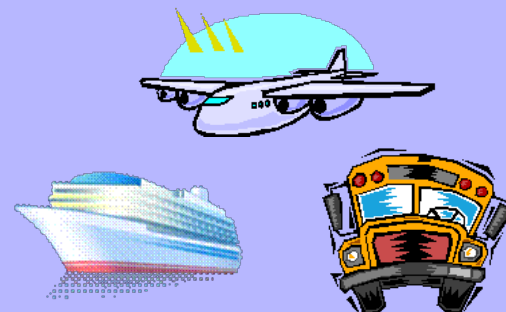
Сельское хозяйство



Промышленность



Транспорт

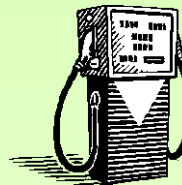
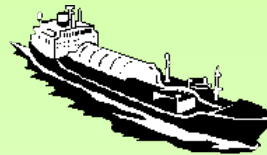
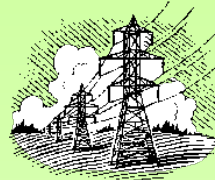
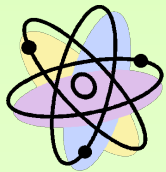
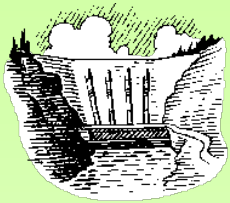


Энергия



# Энергетическая цепь

Производство → Хранение → Распределение → Потребление



Первичные  
источники



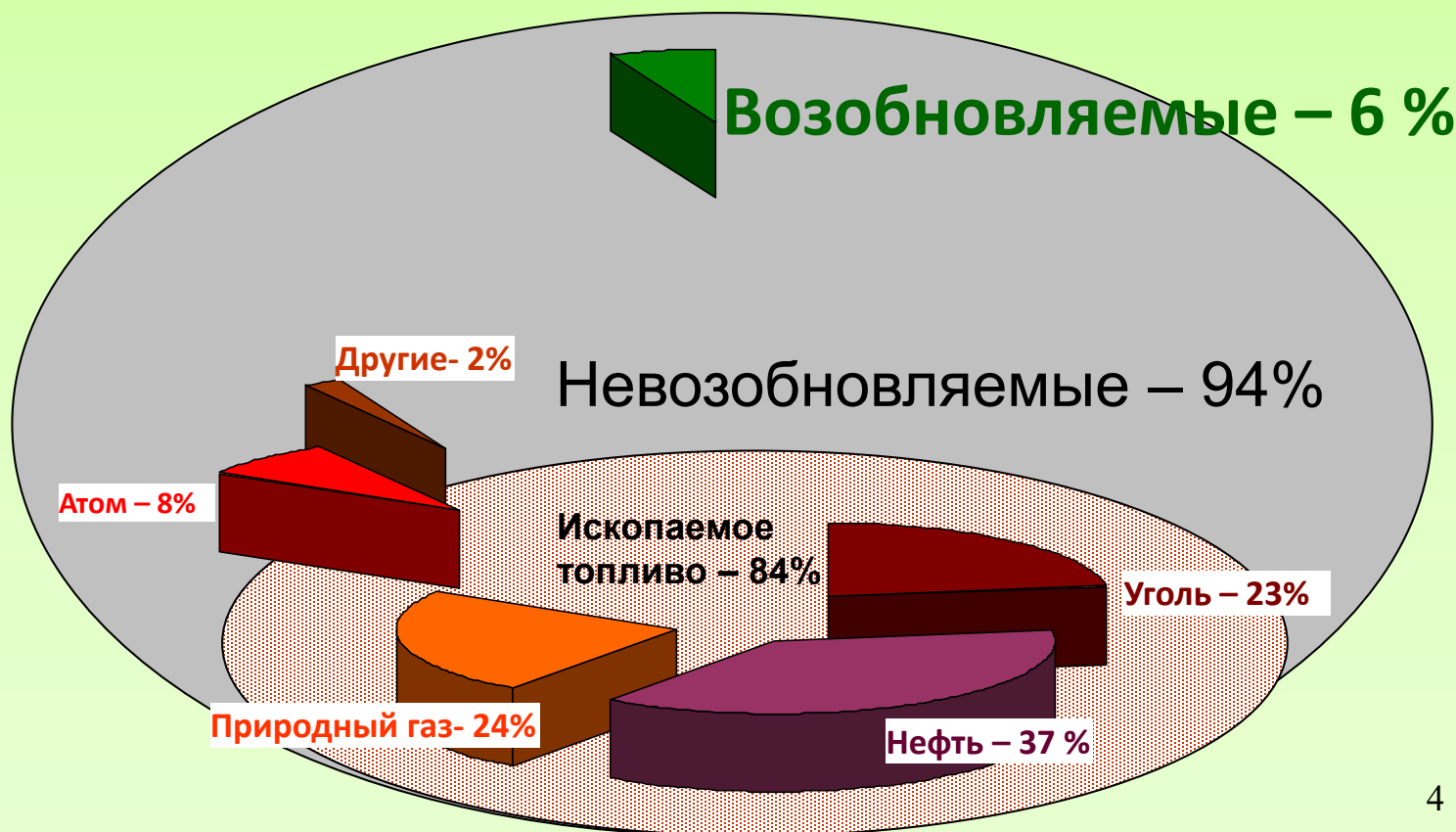
Энергоноситель/топливо



Пользователь

# Первичные источники энергии

- Ископаемые виды топлива – основа современной энергетики (94%)
- Необходимо повысить долю возобновляемой энергетики (6%)
- Все больше нефтепродуктов требует моторный транспорт ( $\sim \frac{3}{4}$  нефти)



# Экология

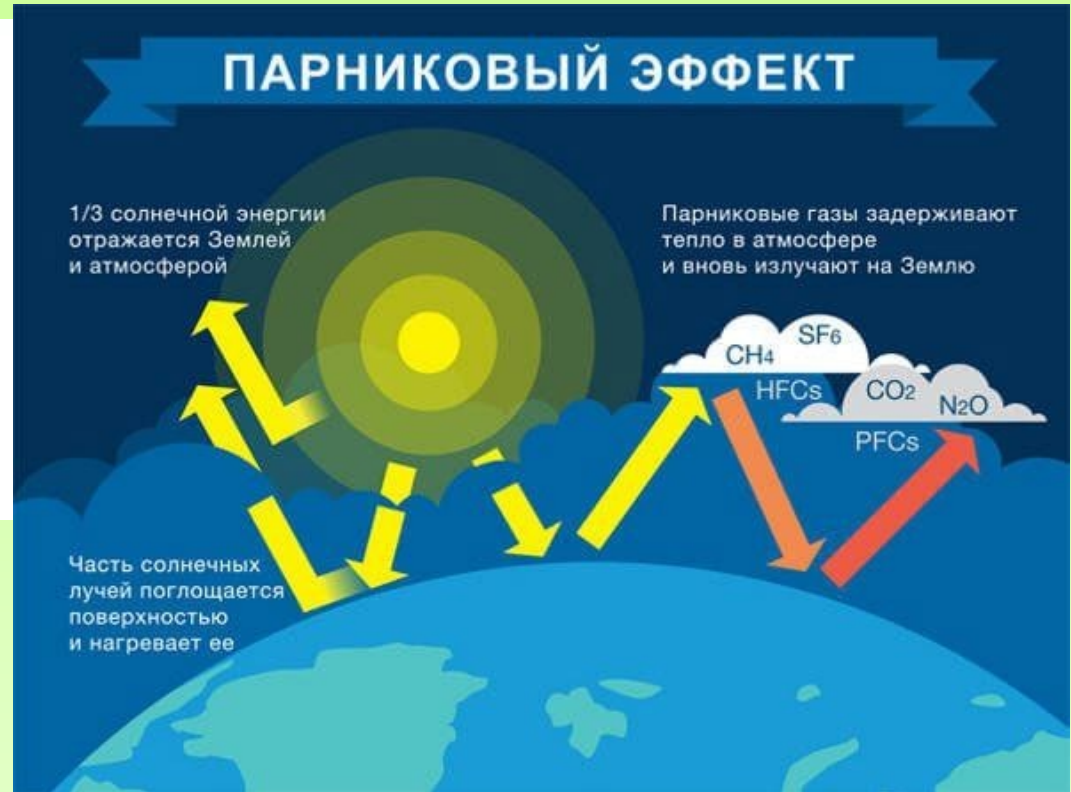
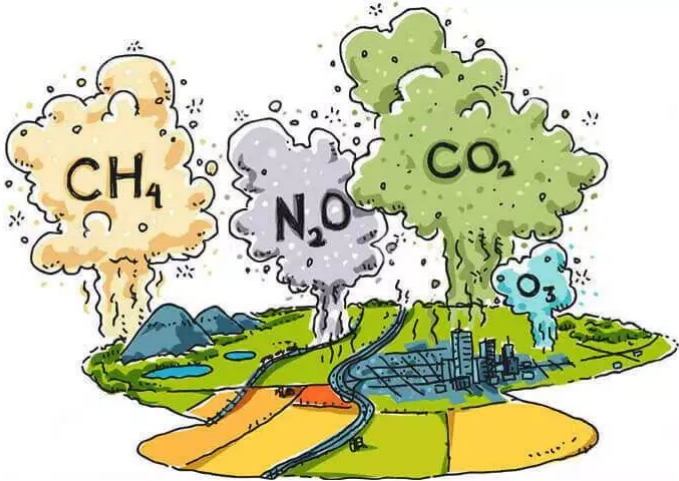
оксиды азота, диоксид серы, аммиак, углеводороды,  
альдегиды, тяжёлые металлы, пыль и радиоактивные изотопы  
**химическое загрязнение**

Атомная энергетика  
**потенциальная опасность, радиоактивные отходы**

Гидроэнергетика  
**изменение окружающей среды**

**Уголь, углеводороды → CO<sub>2</sub> → парниковые газы  
→ изменение климата**

# Парниковый эффект



**Парниковый эффект** - повышение температуры нижних атмосферных слоев земного шара по сравнению с температурой теплового излучения планеты, наблюдаемого из космоса



# Открытие водорода



Водород был открыт в первой половине XVI века немецким врачом и естествоиспытателем Парацельсом



Первым ученым, описавшим свойства этого газа, был английский ученый Генри Кавендиш

**«Рождающий воду»** (др. греческий)  
(*hydrogenium, hydrogène, hydrogen, Wasserstoff*)

Современное русское наименование «**Водород**» было предложено русским физиком и химиком М.Ф. Соловьёвым в 1824 г.

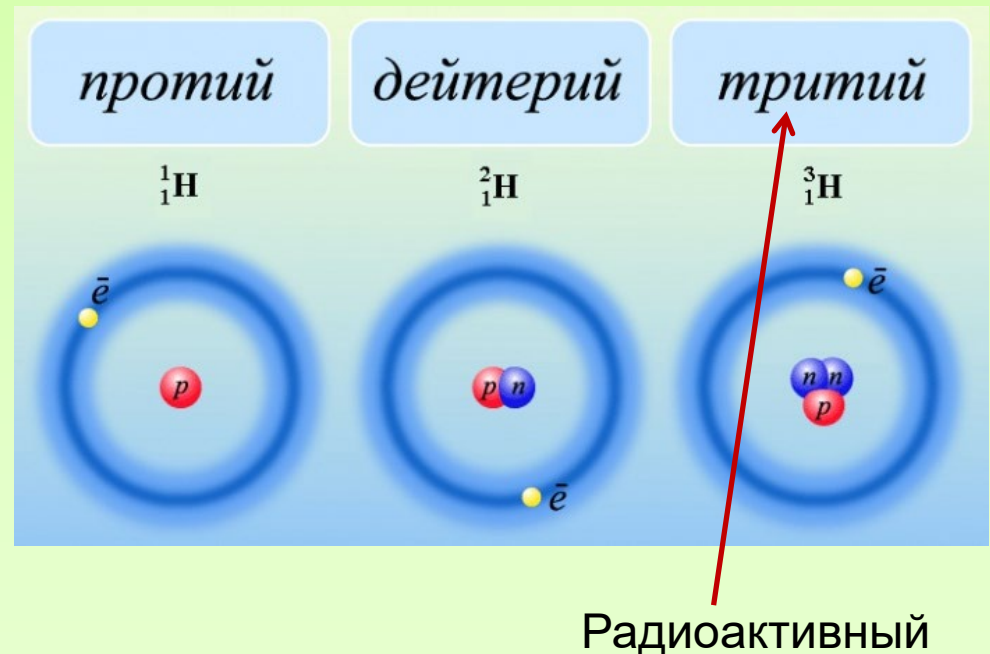
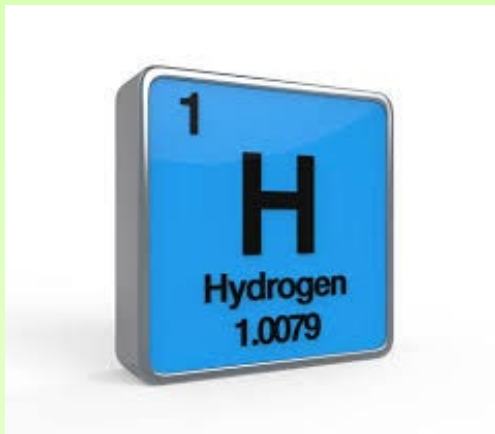
# Водород

Самый распространенный элемент во Вселенной (92%)

На Земле:

Массовая доля – 1%

Атомная доля – 17% (второе место после кислорода)





# Водород - основные свойства

Плотность при нормальных условиях -  $9 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$

*(в 14,4 раза легче воздуха!)*

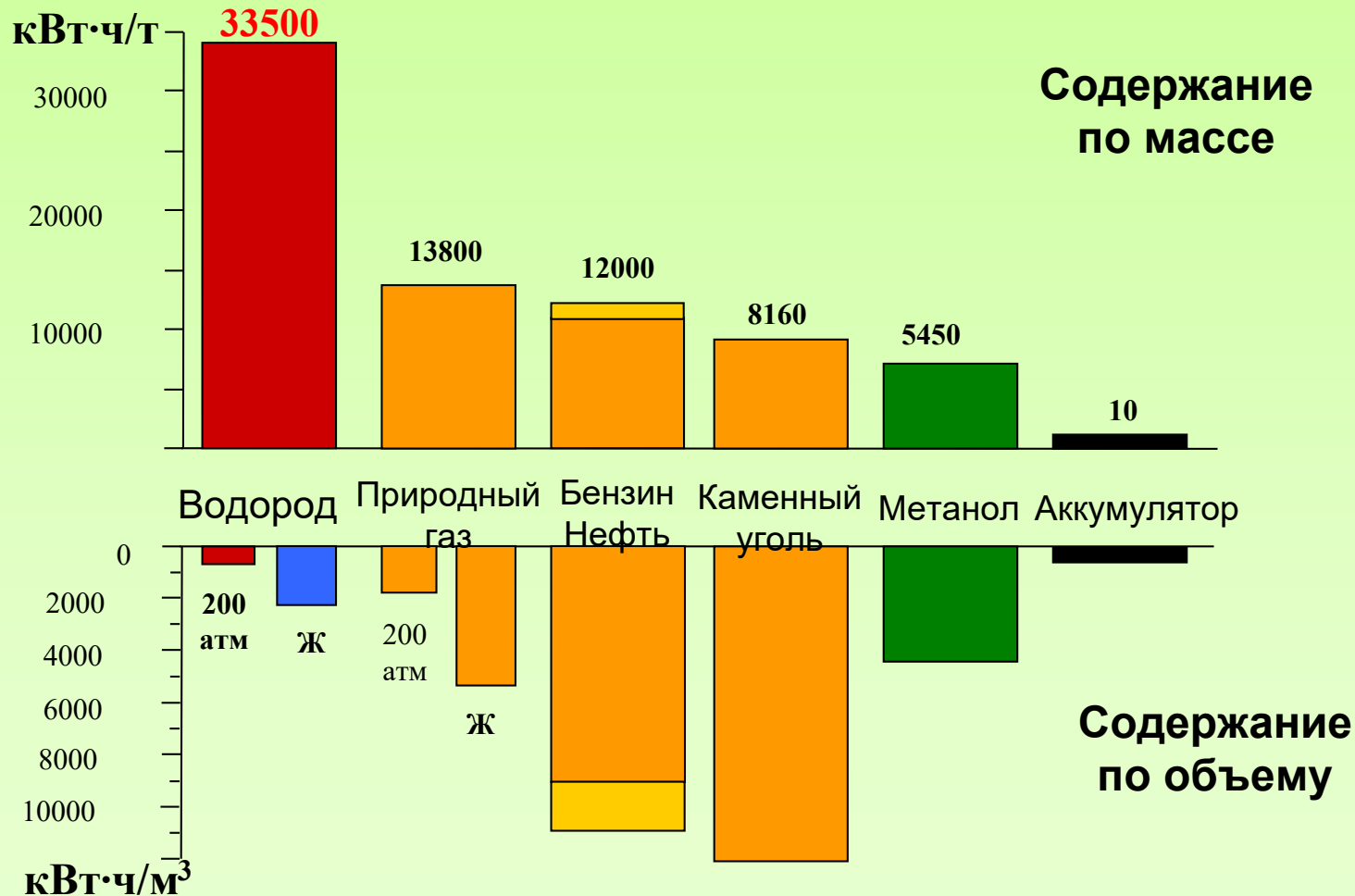
Температура кипения -  $20 \text{ К } (-253^\circ\text{С})$

Температура плавления -  $14 \text{ К } (-259^\circ\text{С})$



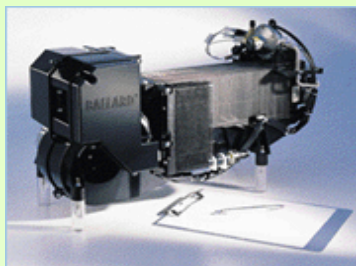
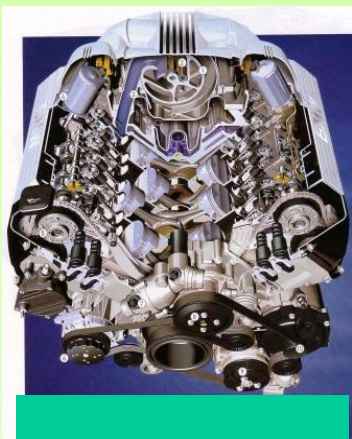
*Молекула  $\text{H}_2$  с энергией связи  $432 \text{ кДж/моль}$*

# Водород для получения энергии



# Применение водорода для производства энергии

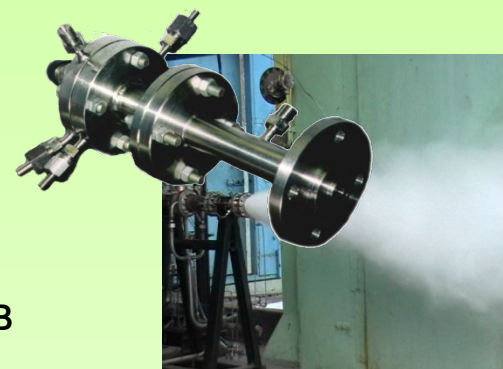
Двигатели  
внутреннего  
сгорания  
КПД до 40%



$H_2$

Пароперегрев для  
турбин

Повышение КПД на 1,5-3%



**Топливные элементы**

КПД 40-60%  
(до 85 % с утилизацией тепла)  
Отсутствие токсичных выбросов



# Топливные элементы

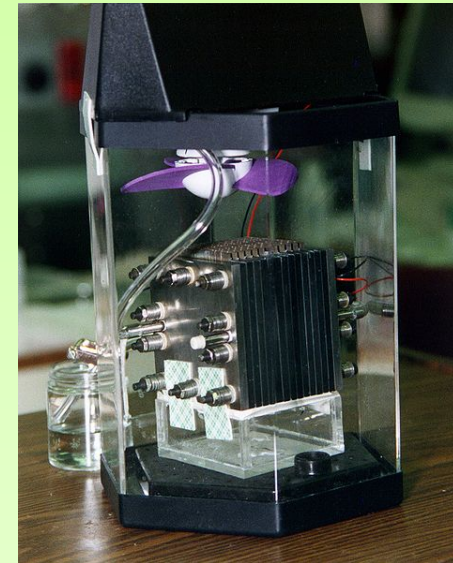
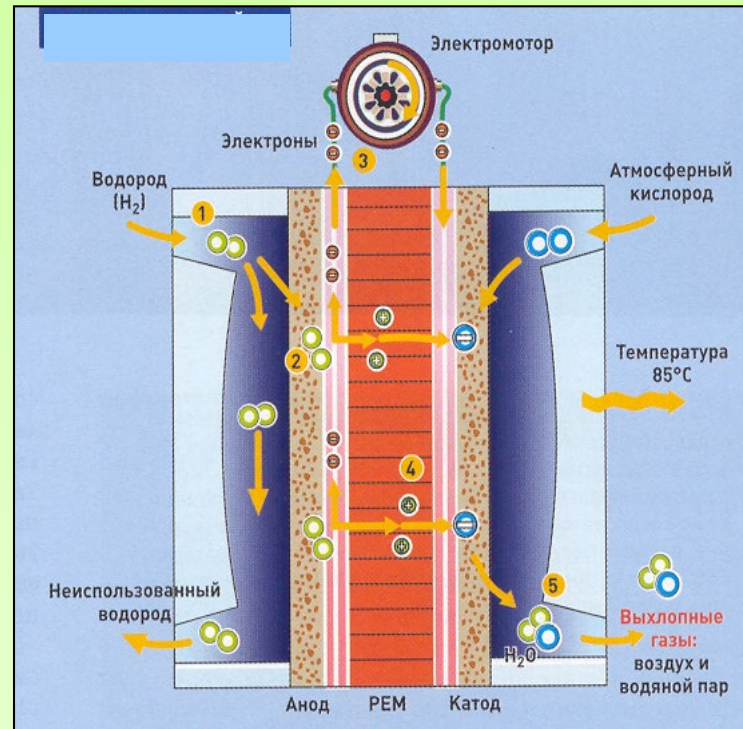
Топливный элемент (*fuel cell*)  
каталитическое превращение химической энергии  
окисления в электрическую



Sir William Robert Grove



1839 г.



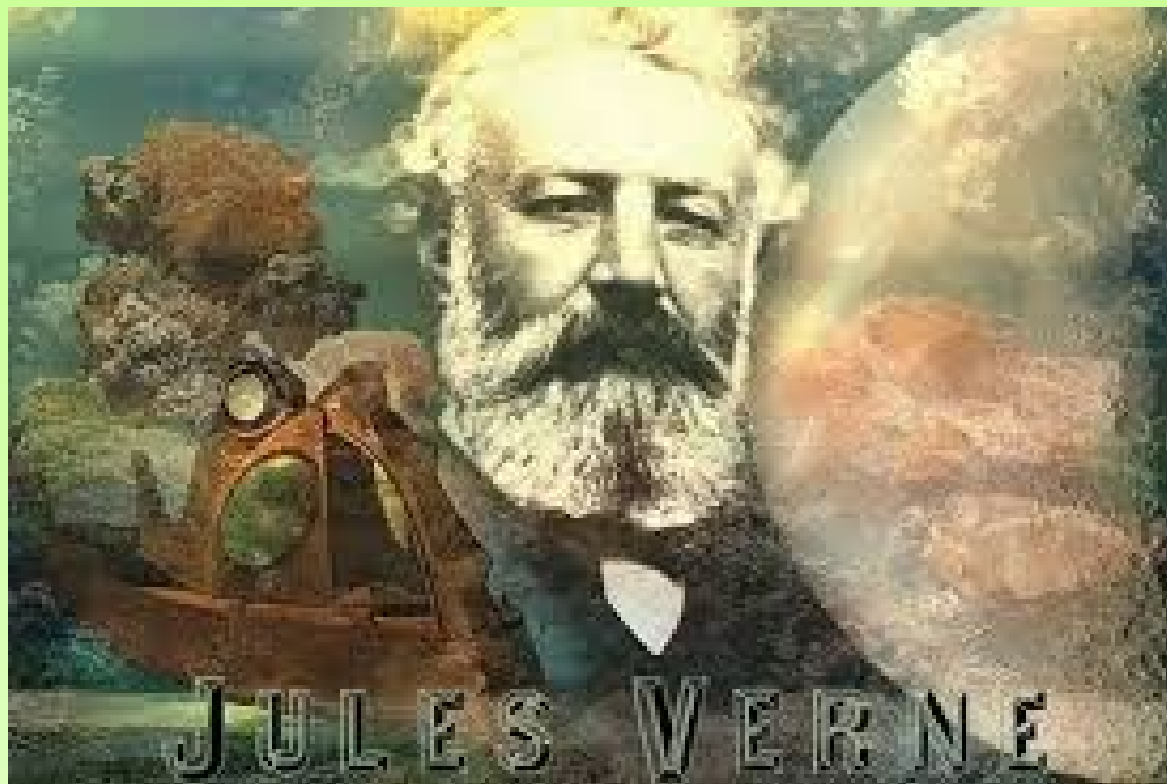
# Водород как энергоноситель

- ✓ Неограниченные (возобновляемые) запасы
- ✓ Отношение энергия/масса в 3 раза выше, чем у бензина
- ✓ Простота конверсии энергии (химическая ↔ электрохимическая ↔ механическая)
- ✓ Экологическая безопасность  
(продукт окисления – вода)

Доля свободного водорода на Земле –  $10^{-5}$  %  
остальное – в виде химических соединений

**«Водород не является первичным источником энергии»**

Водород надо произвести, затратив энергию –  
только энергоноситель!

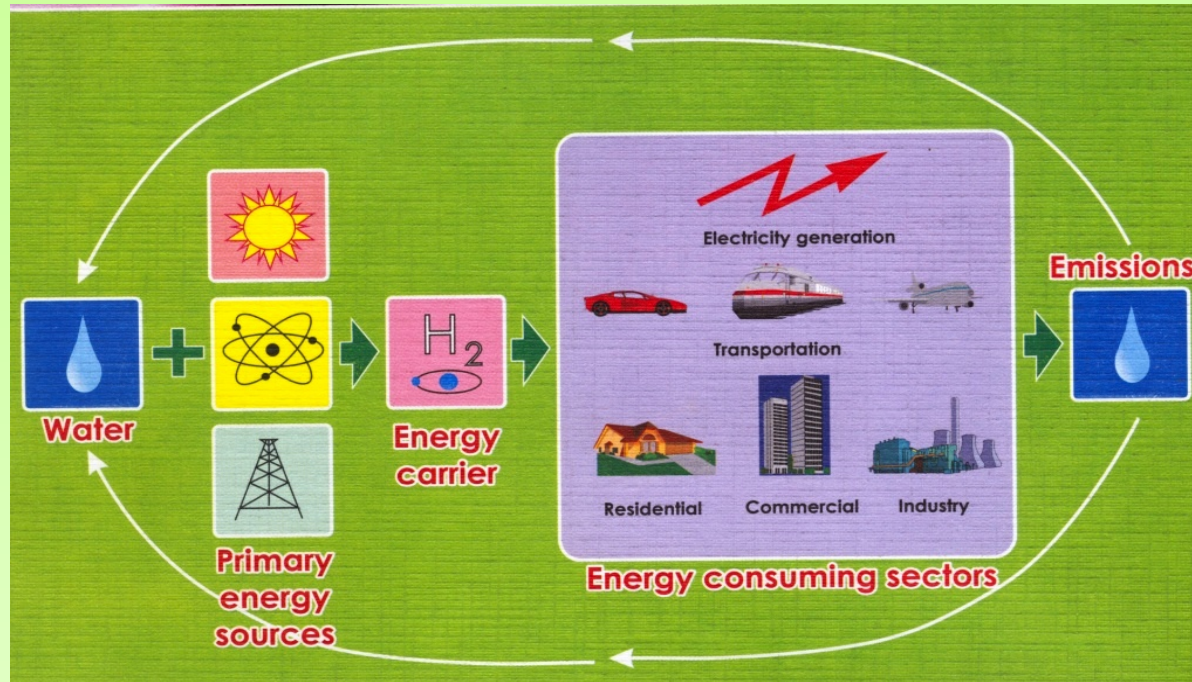


Наступит день, и вода заменит топливо; водород и кислород, из которых она состоит, будут применяться и раздельно; они окажутся неисчерпаемыми и такими мощными источниками тепла и света, что углю до них далеко!

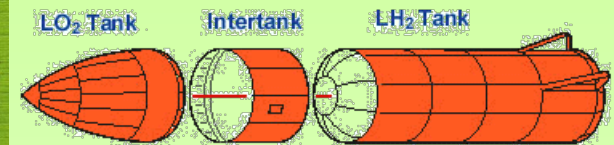
«Таинственный остров», 1874



# Водородная энергетика



к началу 1970-х гг.



1973 – Hydrogen Energy Systems Society of Japan  
1974 – International Association for Hydrogen Energy  
2008 – более 20 национальных и региональных ассоциаций

# Производство водорода

Месторождения водорода -  
фантастика.  
Пока?

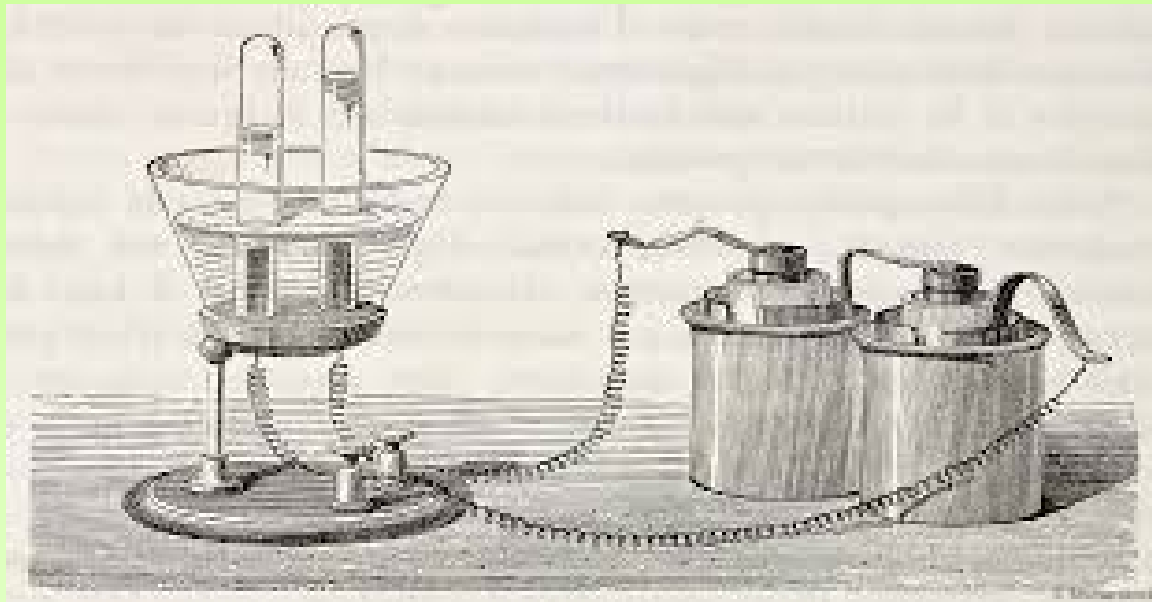


Мировое производство  
более 50 млн. т/год.

Достаточно для обеспечения  
топливом 9 млн. автомобилей!



# ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ



**Johann Wilhelm Ritter, 1800**



# Получение водорода из воды



- **Щелочные электролизеры** (25% раствор КОН)  
энергетическая эффективность до 80%
- **Электролизеры с полимерной мембраной (PEM)**  
теоретическая эффективность - 94%  
(в настоящее время ниже лучших щелочных)

**Термическое разложение воды** –  
концентратор солнечной энергии (температура до 3000 °)



**Фотоэлектролиз** – комбинация преобразователя  
солнечной энергии с каталитическим разложением  
воды

**Необходимы источники дешевой электроэнергии**

# СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

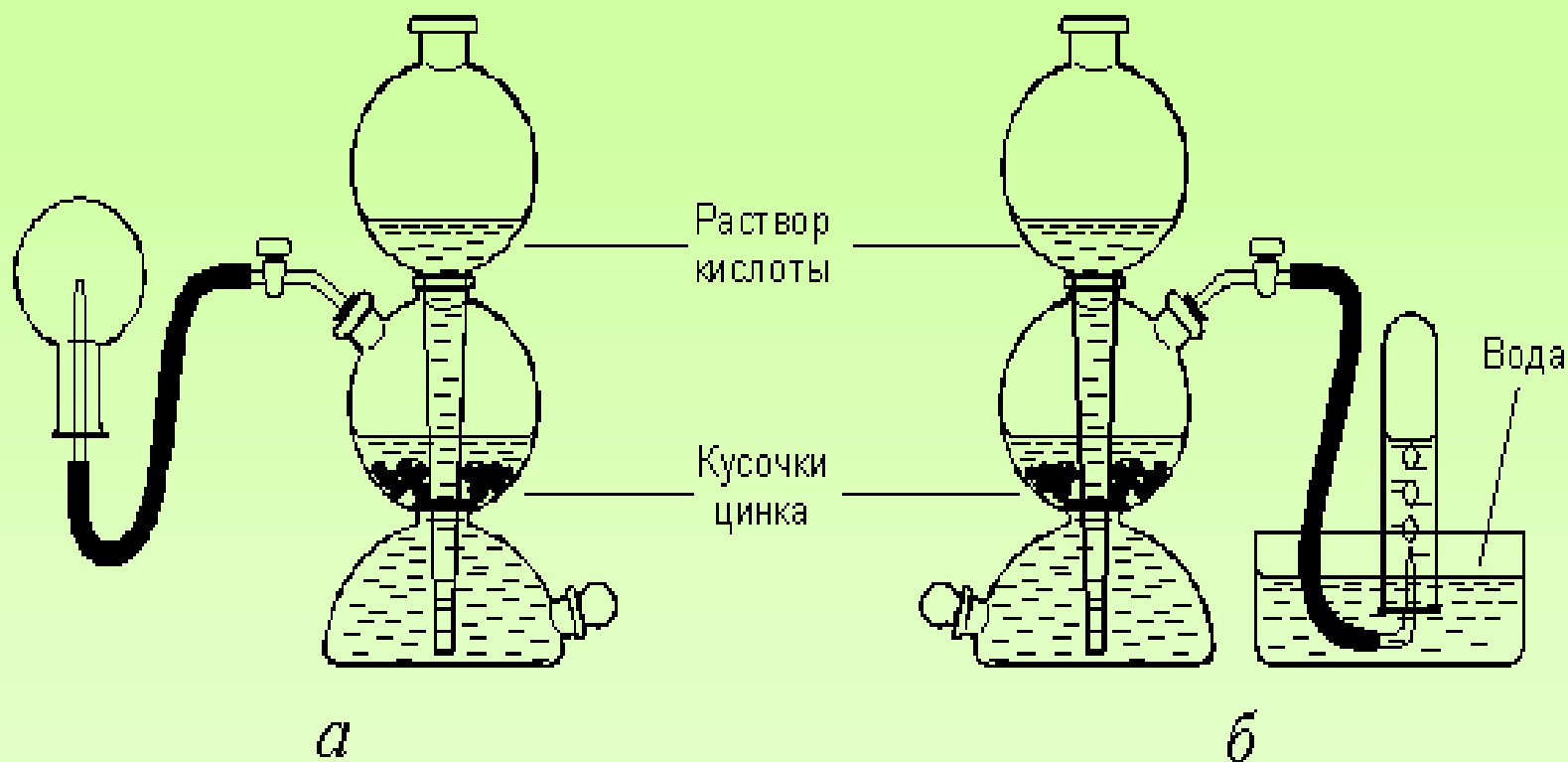
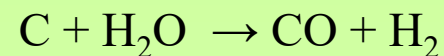
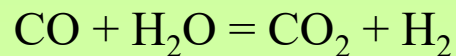
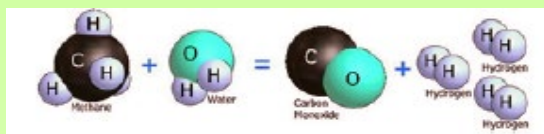
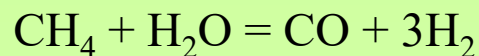


Рис. 10.2. Получение водорода в аппарате Киппа.  
Водород собирают путем вытеснения воздуха (а) или воды (б).

# Паровая конверсия природного газа и газификация угля



Более **95%** всего  
производимого водорода

Наиболее отработанная и  
**ЭКОНОМИЧЕСКИ** выгодная  
технология

**Проблема выбросов CO<sub>2</sub>**



# Водород из возобновляемых источников

## - *Газификация биомассы*

биогаз содержит до 6-7% водорода +  $\text{CH}_4$ , CO,  $\text{CO}_2$   
паровая конверсия аналогично конверсии природного газа

## - *Ферментативное производство водорода*

превращение органических субстратов с использованием  
определенного рода бактерий в присутствии энзимов



## - *Биологическое производство (прямой «фотосинтез»)*

водоросли и микроорганизмы,  
способные выделять на свету водород  
теоретическая эффективность – до 25 % (реально - 10%)

# Водородный автомобиль

- ХРАНЕНИЕ 4 кг  $\text{H}_2$
- 400 км пробег для автомобиля с гибридным двигателем / с топливными элементами



$\text{Mg}_2\text{NiH}_4$

Гидриды металлов

$\text{LaNi}_5\text{H}_6$


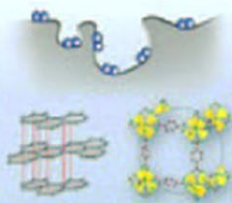
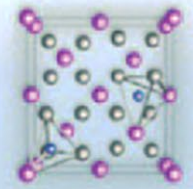


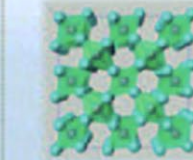
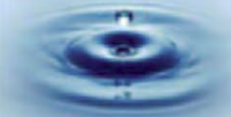
Жидкий  $\text{H}_2$

$\text{H}_2$  газ  
( $P=200$  бар)

# Методы хранения водорода

ФИЗИЧЕСКИЕ	ХИМИЧЕСКИЕ
<b>Молекулярный <math>H_2</math>;</b> слабое взаимодействие с материалом хранения	<b>Молекулярный <math>H_2</math> или <math>H</math>;</b> сильное взаимодействие с материалом хранения
<b>✓Сжатие:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– газовые баллоны;</li><li>– стационарные объемные системы хранения, включая подземные;</li><li>– стеклянные микросферы.</li></ul> <b>✓Сжижение:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– стационарные или мобильные криогенные танки (<math>LH_2</math>)</li></ul>	<b>✓АДСОРБЦИЯ:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– цеолиты или MOF ;</li><li>– активированный уголь;</li><li>– углеродные наноматериалы.</li></ul> <b>✓ОБЪЕМНАЯ АБСОРБЦИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ :</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– <b>гидриды металлов.</b></li><li>– аланаты;</li><li>– фуллерены;</li><li>– углеводороды;</li><li>– аммиак и метанол;</li><li>– взаимодействие с водой сплавов на основе Al, Si, Mg</li></ul>

# Хранение водорода

						
Жидкий H <sub>2</sub>	Крио-адсорбция	Гидриды ИМС	Сжатый H <sub>2</sub>	Аланаты	Ионные гидриды	Вода
LH <sub>2</sub>	Activated carbon	Laves Phase Comp./ FeTiH <sub>x</sub> / LaNi <sub>5</sub> H <sub>x</sub>	CGH <sub>2</sub>	NaAlH <sub>4</sub>	MgH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
100 mat.wt%	6.5 mat.wt%	2 mat.wt%	100 mat.wt%	5.5 mat.wt%	7.5 mat.wt%	11 mat.wt%
Operating temperature						
-253°C	> -200°C	0 - 30°C	25°C	70 - 170°C	330°C	>> 1000°C
Corresponding energy to release hydrogen in MJ per kg H <sub>2</sub>						
0.45	3.5	15	n/a	23	37	142

# СЖАТИЕ: БАЛЛОНЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ



**Стандартный  
стальной баллон**

Вес – **60 кг**

Давление – **150-200 атм**

Объем – 40 литров  
(6000 л н.у.)



Водород – **530 г** (меньше 1%!)



# КОМПОЗИТНЫЕ БАЛЛОНЫ

Бесшовный стальной  
или алюминиевый  
вкладыш

+

Композит на основе  
углеродного волокна

+

Обмотка из  
стекловолокна  
(защита С-композита)

до 700 атм





# 1 кг водорода:



Объем - 25 литров при 700 бар



20 кВт•ч электроэнергии  
топливного элемента

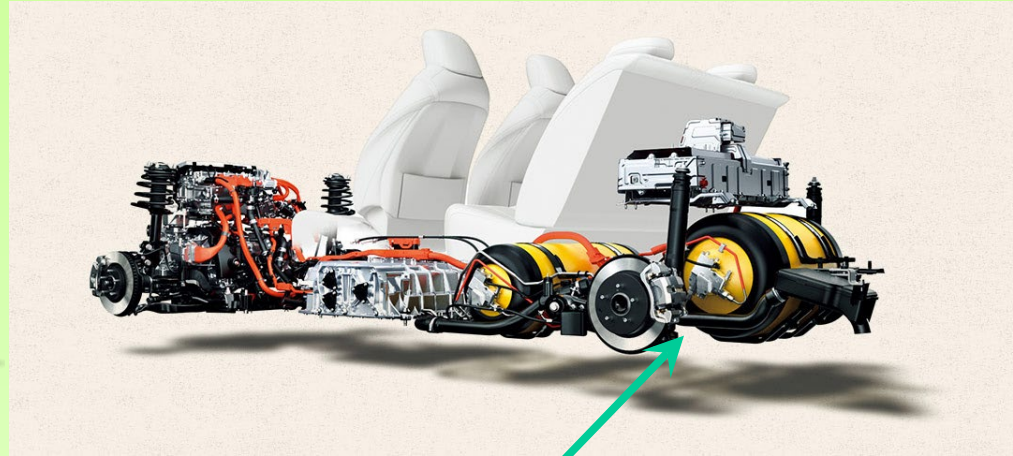


обеспечивает 2 дня полное  
энергопотребление квартиры



100 км пробега автомобиля  
среднего класса

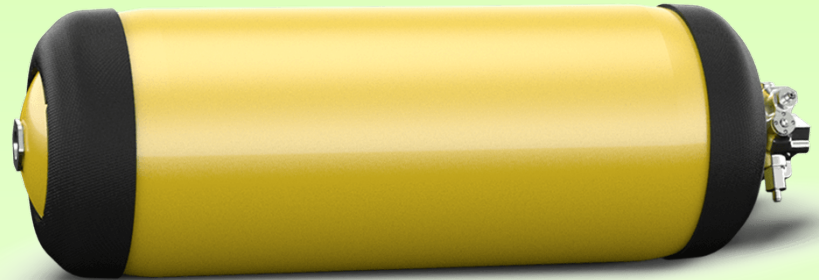
# Toyota MIRAI, 2016



\$ 57 500

Пробег без дозаправки

**500 км**





Китай, 2017



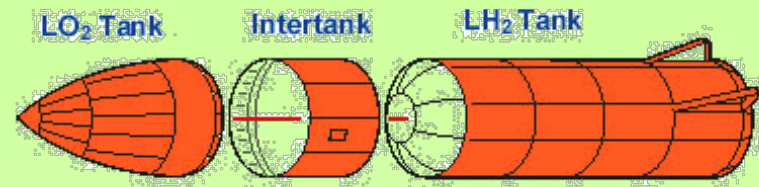
Coradia iLint, Германия, 2018



Nikola One, США, 2018-2020



# Сжиженный водород



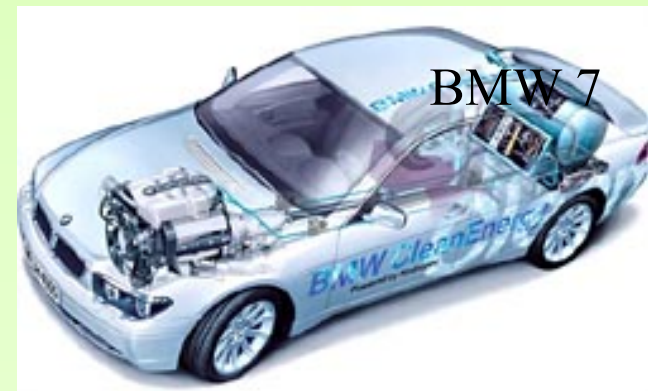
Space Shuttle



Буран

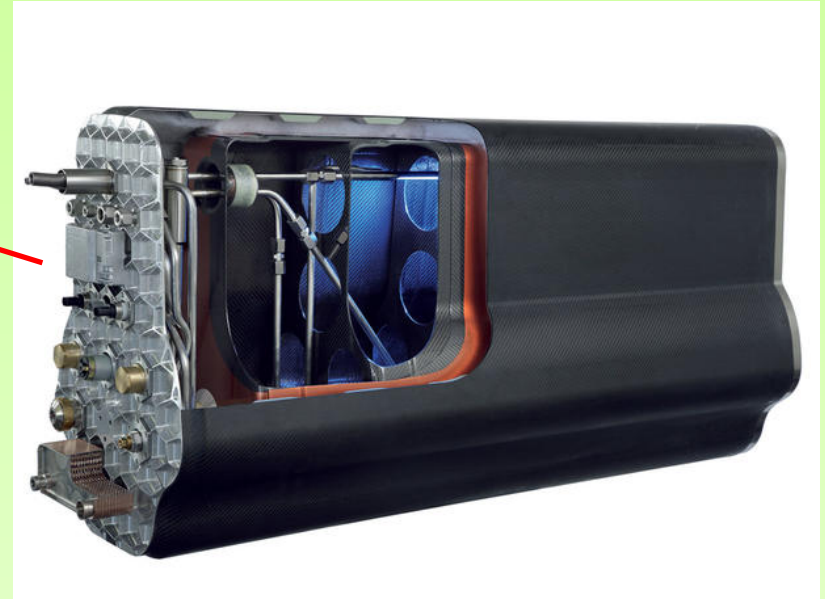
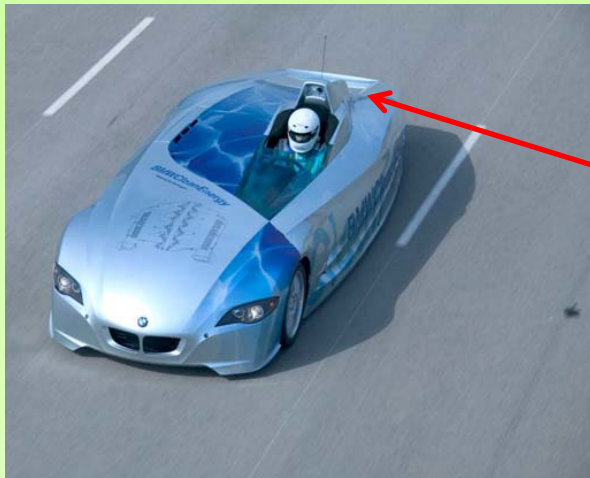
Параметры криогенного бака:

- Рабочее давление 2-10 бар
- Объем 1516 м<sup>3</sup>
- Вес 13150 кг
- Макс. поток водорода 2988 л/с
- Емкость по водороду 84800 кг (86 масс.%)



# Жидкий водород - автомобиль

Температура кипения – 21 К

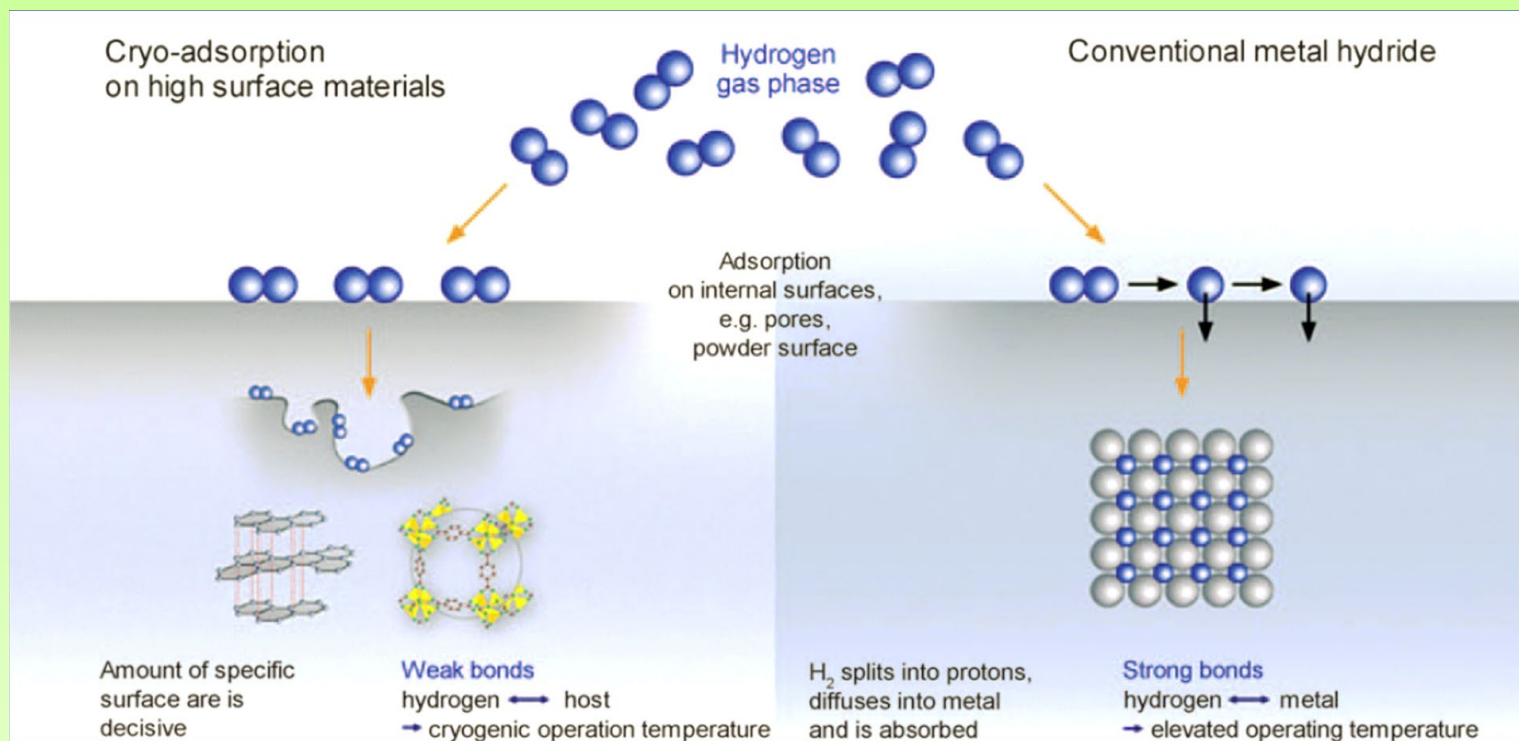


Алюминиевый многослойный бак  
10 кг жидкого водорода (15 масс.%)

Энергозатраты на сжижение – до 30% от энергоемкости  $H_2$

Потери на испарение – до 1%/день!

# Твердофазное хранение водорода (не твердый водород!)



## Физическая АДСОРБЦИЯ

**«на поверхности»:** пористые материалы с большой удельной поверхностью и большим объемом пор

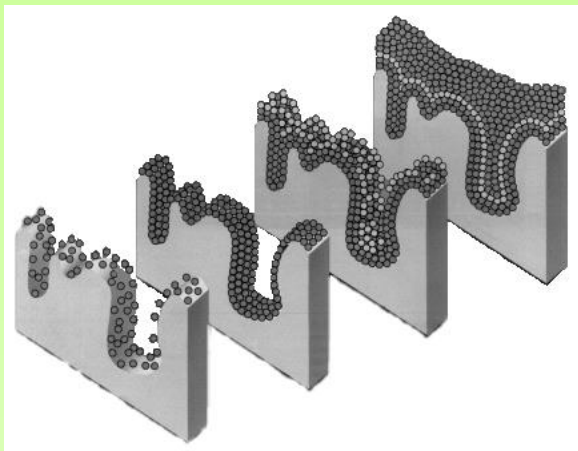
## Химическая АБСОРБЦИЯ

**«в объеме»:** Гидриды  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{NaAlH}_4$  и др.



# СОРБЦИЯ

## АДСОРБЦИЯ

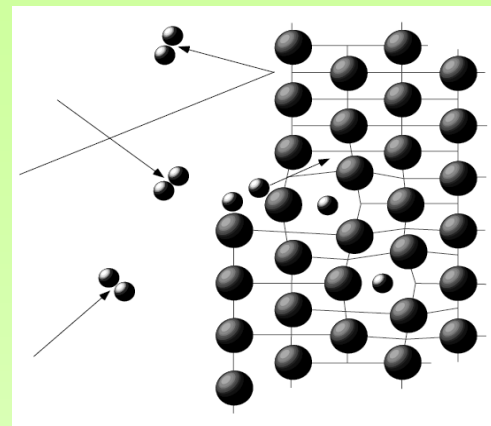


**Адсорбенты:** углеродные материалы, цеолиты, MOF, COF,

- высокая гравиметрическая емкость (теоретически)
- Полная обратимость

- Низкая объемная плотность
- Требует низких температур

## АБСОРБЦИЯ



## Гидриды

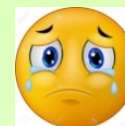
- Высокая объемная емкость
- Высокая гравиметрическая емкость (легкие металлы)
- Кинетика и термодинамика
- Циклическая устойчивость

# Криоадсорбция

Материал	Максимальная гравиметрическая емкость, масс.%
Активированные (упорядоченные) углеродные материалы	7
Цеолиты	2
Металл-органические координационные полимеры (MOFs)	9.0
Covalent Organic Frameworks (COFs)	7.0

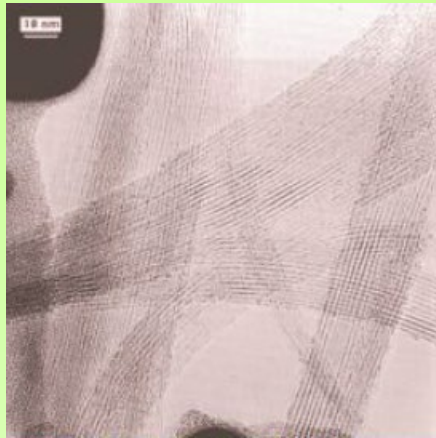
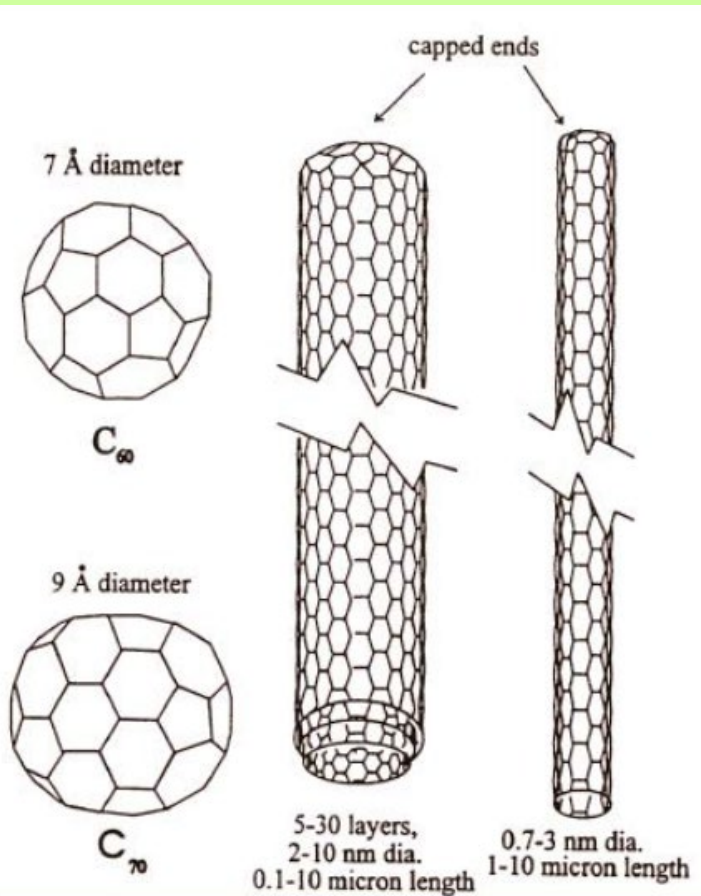


- **низкая теплота десорбции**  
(малые энергозатраты на выделение водорода)
- хорошая кинетика адсорбции/десорбции
- полная обратимость
- высокая емкость при 77 K



- **низкая теплота десорбции**  
(емкость резко снижается при повышении температуры)
- низкая объемная плотность

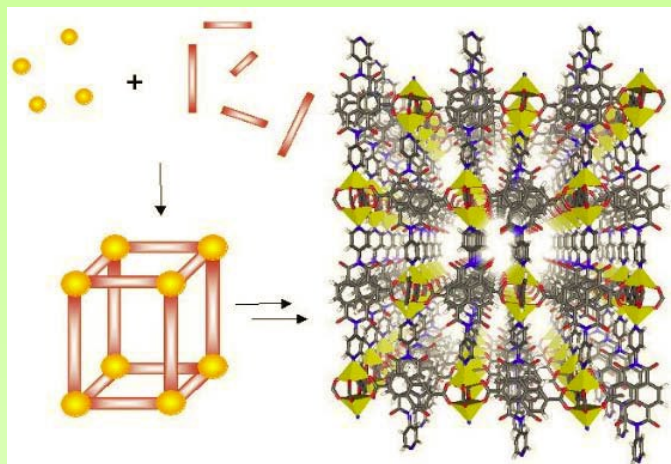
# Водород в углеродных материалах



Прогнозы 1990-х:  
до 8 масс.%  $H_2$

Реальность:  
4% при 77 K,  
< 1% при 295 K

# Металл-органические координационные полимеры (Metal-Organic Frameworks, MOFs)



[Zn<sub>4</sub>O]

## MOF-210

Удельная поверхность

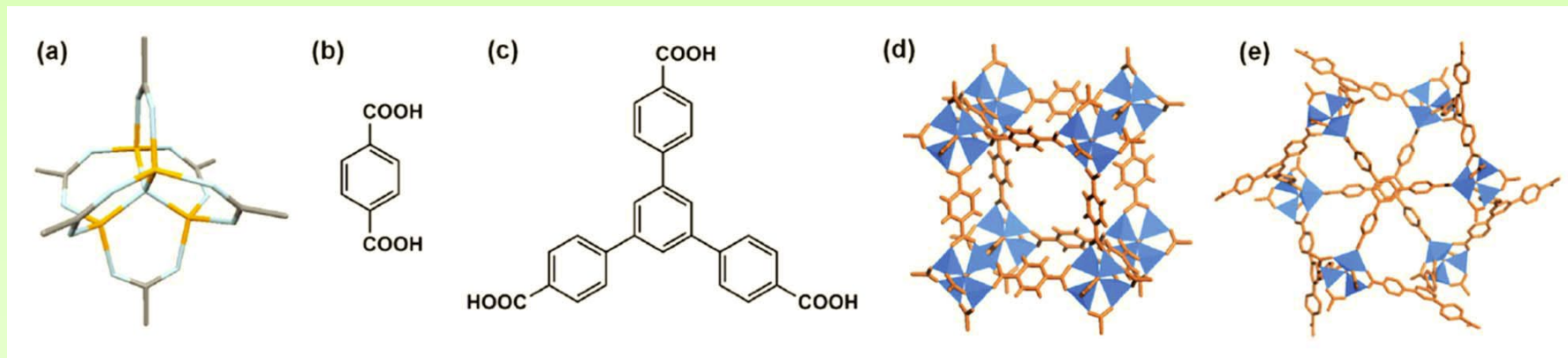
6240 м<sup>2</sup>/г - площадь футбольного поля

Общая емкость при 77 К

до 17.6 масс.%

[MOF-5]

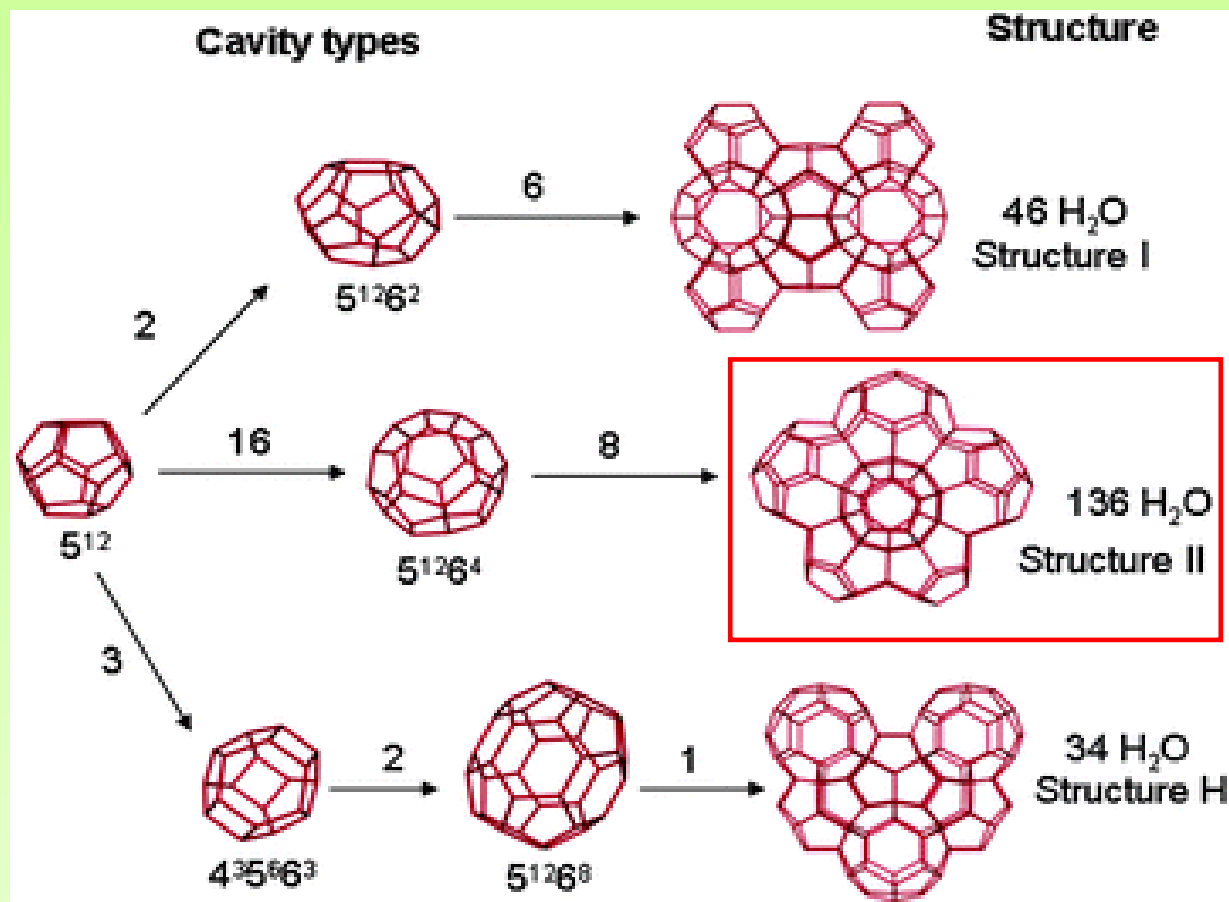
[MOF-177]



[MOF-5]: max. **7.1 wt%** (3800 м<sup>2</sup>/г, 1.5 cm<sup>3</sup>/г)

[MOF-177]: max. **7.5 wt%** (4750 м<sup>2</sup>/г, 1.9 cm<sup>3</sup>/г)

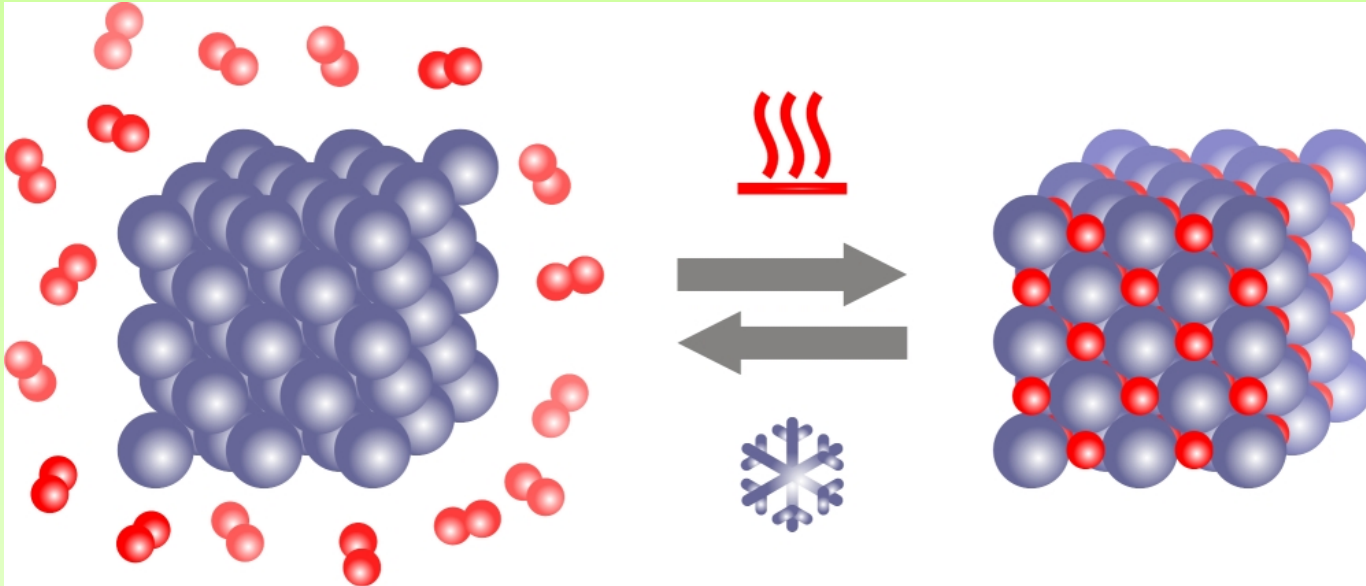
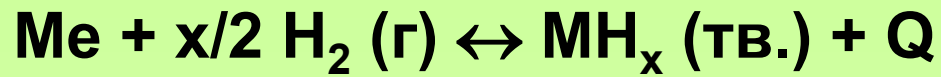
# Водород в клатратных гидратах



До 5 масс.% водорода

Но! При высоких давлениях (> 1000 бар)

# ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ



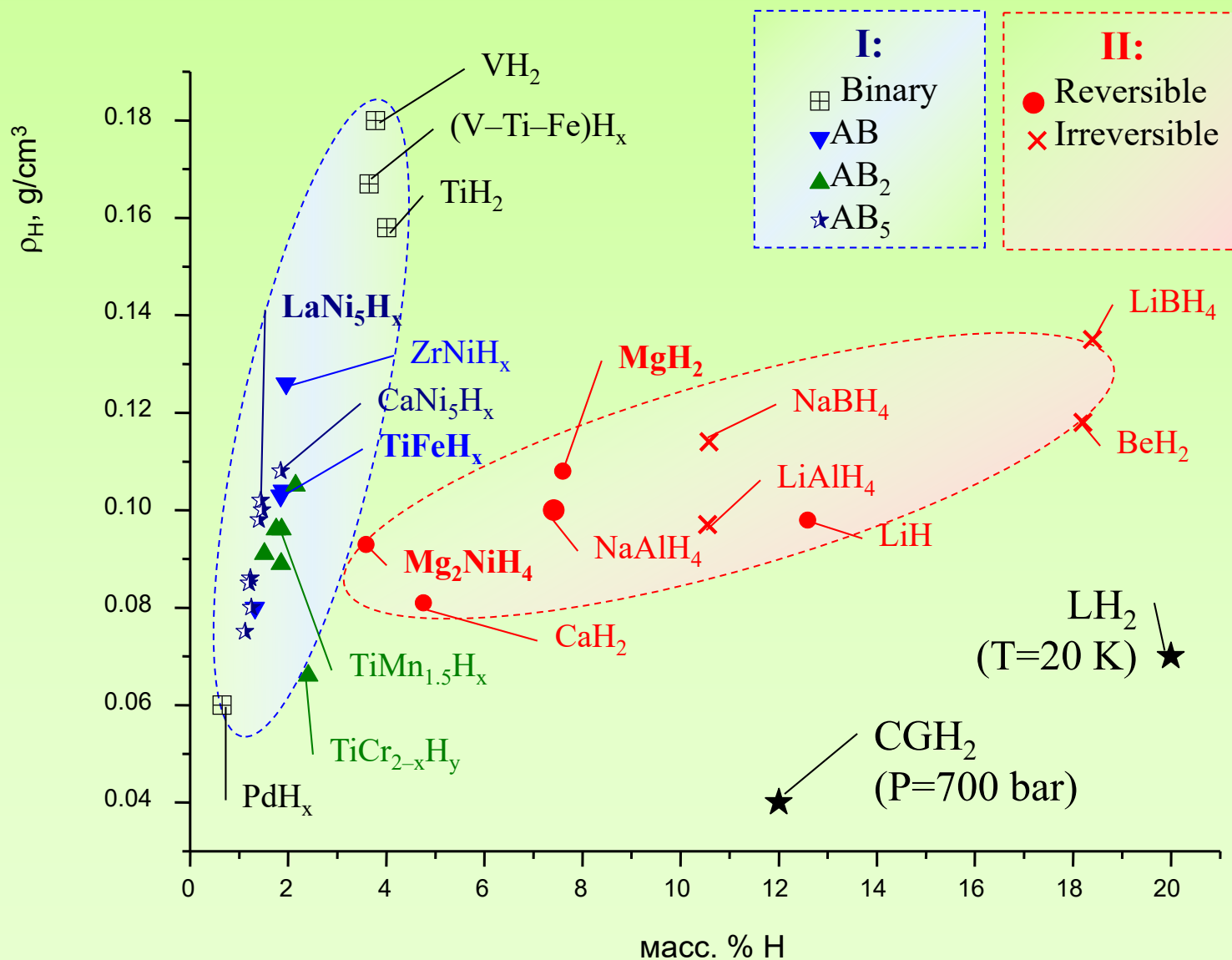
Объемная плотность H в металлической решетке  
в **1.5-2.0 выше (!)**, чем в жидком H<sub>2</sub>



## Гидридообразующие металлы, интерметаллические соединения (ИМС) и сплавы

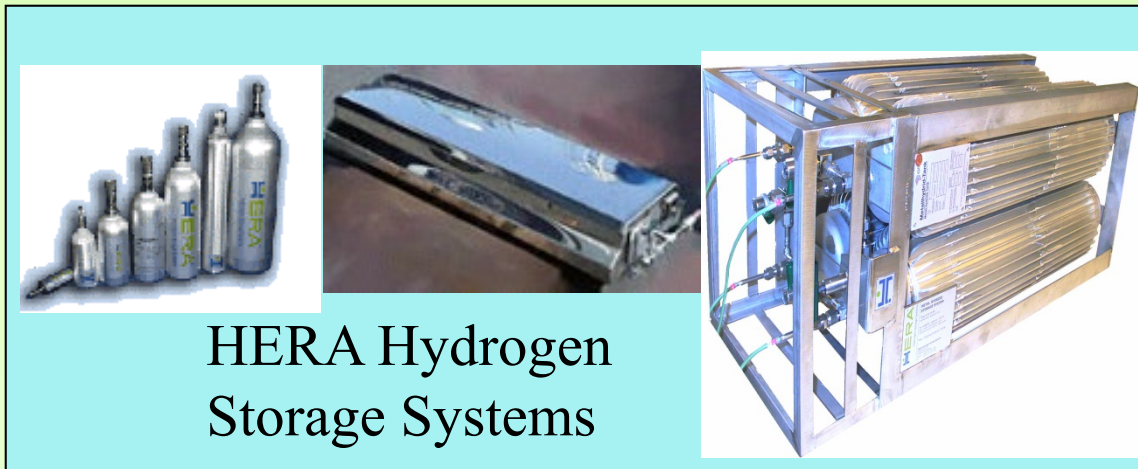
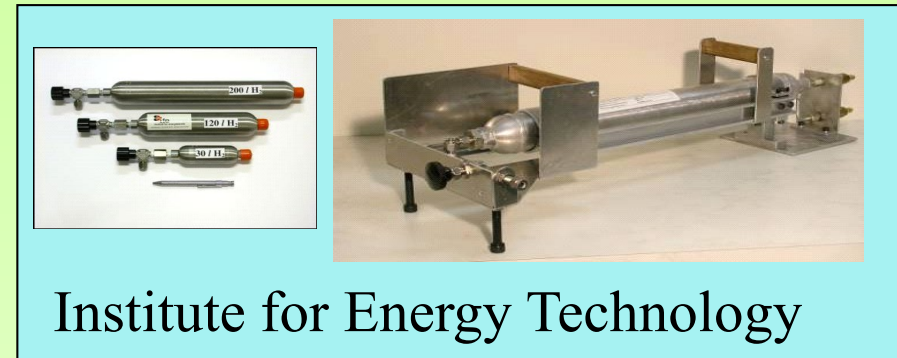
Материал	Состав	Рабочие параметры		H, масс.%
		T, °C	P, бар	
Металлы	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 200	3.6
ИМС	AB <sub>5</sub> (A - La, Mm, Ca; B - Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1 - 150	1.2-1.5
	AB <sub>2</sub> (A - Ti, Zr; B - Cr, Mn, Fe)	-70 - 150	0.1 - 250	1.5-2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7-2.0
	A <sub>2</sub> B (A - Mg; B - Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5-3.7
Сплавы	На основе Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4-7
	На основе V: V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8-3.7
	На основе Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3-5

# Весовая и объемная емкость гидридов по водороду



# Лабораторные металлгидридные аккумуляторы водорода

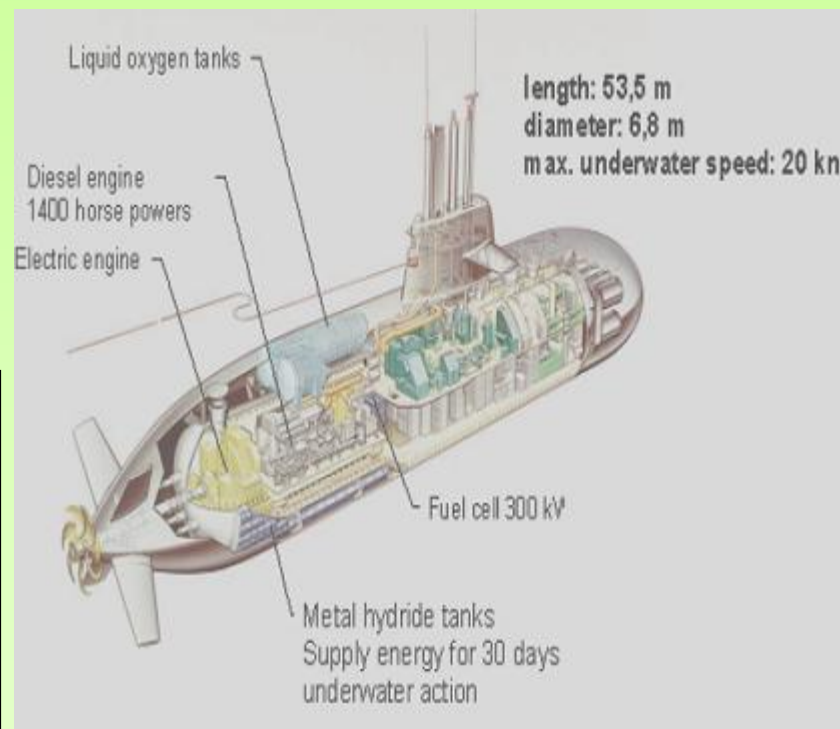
- Емкость от 30–40 литров до нескольких м<sup>3</sup>
- Выделение водорода при 1–10 бар
- AB<sub>5</sub> или AB<sub>2</sub> сплавы



# Крупные металлгидридные системы хранения водорода

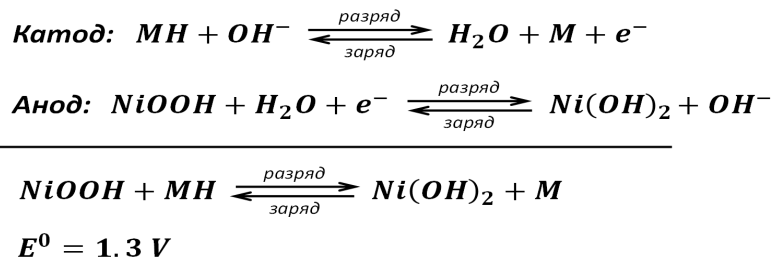
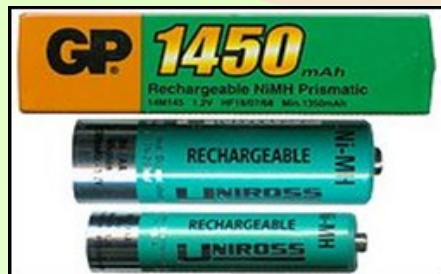
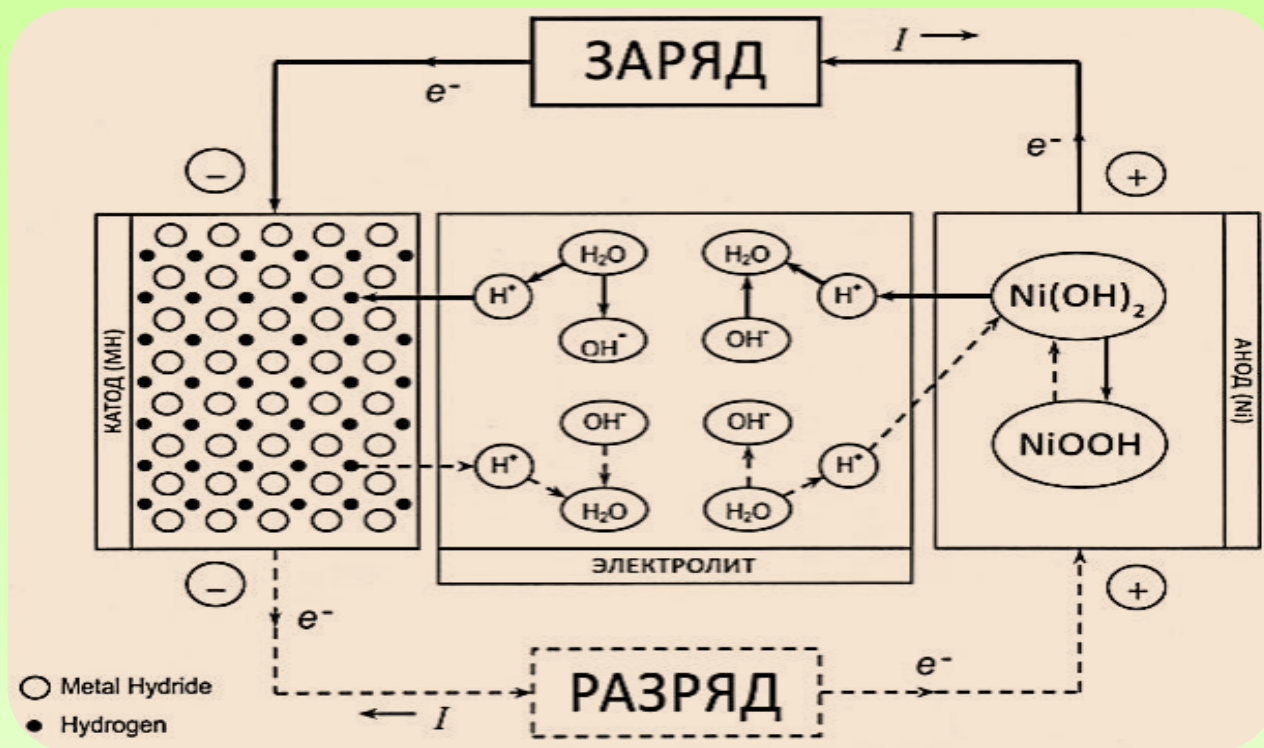


Японские водородные заправки с металлгидридной системой хранения:  
а – 50 м<sup>3</sup>, б – 75 м<sup>3</sup>, с – 90 м<sup>3</sup>



Германская подводная лодка с металлгидридной системой хранения водорода емкостью 15000 м<sup>3</sup>

# Никель-металлогидридные перезаряжаемые источники тока (NiMH-аккумуляторы)





# Хранение водорода: промежуточные итоги

## Гидриды

высокая объемная плотность, безопасность, простота использования

низкая гравиметрическая емкость, чувствительность к примесям:

Стационарные системы хранения, лабораторные аккумуляторы  $H_2$ ,  
компрессоры и тепловые насосы,  
Ni-MH батареи

## Жидкий водород

высокие объемная и гравиметрическая емкость

большие энергозатраты, потери при хранении, сложная инфраструктура

Космос

## Сжатый водород

высокая емкость, отработанные инженерные решения

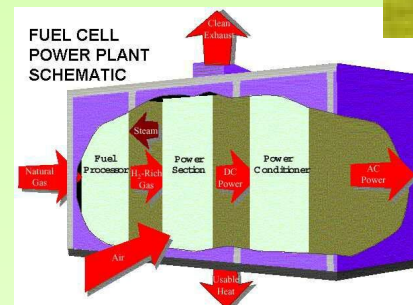
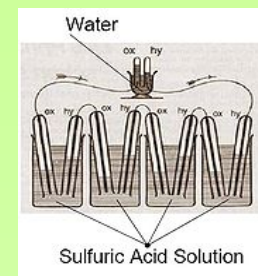
проблемы безопасности ( $H_2$ +ВД)

Автомобильный транспорт

**Идеальный материал для хранения водорода???**

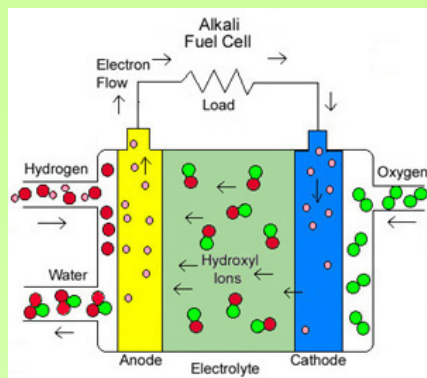
# Топливные элементы

- 1839 Первый топливный элемент с Pt катализатором (Англия)
- 1965 Первые топливные элементы в космических аппаратах (США, СССР)
- 1993 Первый автомобиль на топливных элементах (Канада)
- 1999 Первая электростанция (4.5 МВт) на топливных элементах (Япония)



**Типы водородно-воздушных топливных элементов:**  
щелочные (AFC), протон-обменные мембранные (PEMFC),  
фосфорнокислые (PAFC), карбонатно-расплавные (MCFC),  
твёрдооксидные (SOFC) и др.

# Различаются типом электролита и носителей заряда

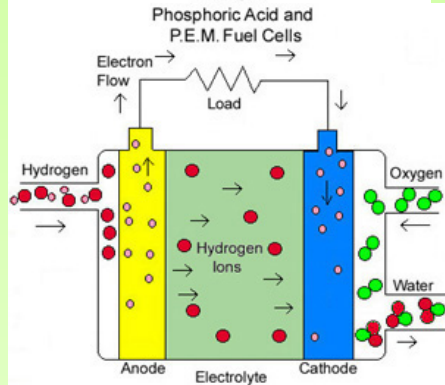


**AFC**

мощность – 10-100 кВт

рабочая температура – до 80 °C

эффективность – 60-70%

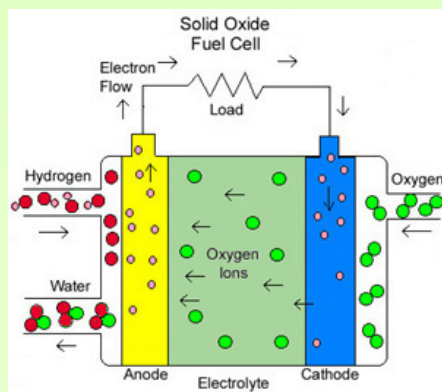


**PEMFC**

мощность – 0.1-500 кВт

рабочая температура – 50-200 °C

эффективность – 50-70%



**SOFC**

мощность – до 100 МВт

рабочая температура – до 1100 °C

эффективность – 60-65%

# Перспективы топливных элементов



Высокая  
эффективность  
+  
утилизация тепла

Срок службы

Хранение (генерация) водорода

Сокращение потерь (приближение реальной эффективности к теоретической)

**СТОИМОСТЬ!**

# Спасибо!

С удовольствием отвечу на вопросы