

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет
E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Представлены результаты исследований взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. Показано, что в условиях относительно невысоких температур нанопорошок алюминия нацело взаимодействует с водой, выделяя «горячий» водород. Процесс взаимодействия сопровождается химико-механическим эффектом, понижением температуры кипения воды и саморазогревом реагирующих частиц. Образующиеся нанопористые материалы имеют различный химический и фазовый состав. Проанализированы преимущества и недостатки применения нанопорошка алюминия для получения водорода.

1. Актуальные проблемы земной энергетики

Существование земной цивилизации напрямую связано с тем, какие виды источников энергии будет использовать человечество. Одной из проблем современности является поиск новых источников энергии, которые в недалеком будущем могли бы заменить нефть, газ и каменный уголь, запасы которых, по оценкам специалистов, истощатся в ближайшие сто лет. Несомненно, что в ближайшие сотни лет будет интенсивно развиваться ядерная энергетика наряду с нетрадиционными источниками энергии (ветроэнергетика, приливные гидроэлектростанции, геотермальные станции и др.). Интенсивное развитие атомной энергетики ставит остро проблему захоронения радиоактивных отходов. К сожалению, радиоактивность отходов от работы атомных станций в сотни раз выше, чем исходного топлива, и накопление отходов на Земле приведет к значительному росту радиационного фона, что может привести к резкому росту заболеваемости населения. Одним из перспективных проектов захоронения отходов является транспортирование их с Земли с помощью космических аппаратов в сторону Солнца. Конечно, в настоящее время такой проект потребует вложения больших средств, что сделает атомную энергетику нерентабельной. По прогнозам специалистов, управляемый термоядерный синтез будет осуществим через 100...200 лет. Возможно, будут созданы мощные источники электрической энергии, но останется проблема создания мобильных источников энергии, например, для автомобилей.

2. Перспективы и проблемы водородной энергетики

Наиболее перспективным направлением среди известных технологий получения и транспортирования энергии является водородная энергетика (ВЭ). ВЭ и водород характеризуются следующими особенностями [1]:

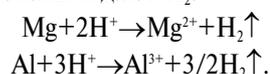
- в природе водорода очень много — это вода, на Земле содержание H_2 составляет 17 ат. %;
- H_2 является самым легким элементом, поэтому имеет самую высокую энергоемкость в расчете на единицу массы — 121 МДж/кг;
- продуктом окисления (сгорания) H_2 является H_2O — экологически самый безопасный продукт;

- в случае утечки H_2 при громадных объемах его использования он не накапливается в атмосфере Земли: легкие молекулы H_2 в результате столкновения с молекулами воздуха «разгоняются» до первой космической скорости и улетают за пределы земного тяготения;
- разработаны топливные элементы, в которых вырабатывают электрическую энергию с использованием H_2 и O_2 воздуха с КПД $\approx 80\%$.
В то же время, перспективы масштабного использования ВЭ не так уж безоблачны, как и во всякой технологии, имеется ряд проблем:
 - трудности в накоплении и хранении H_2 — этот газ образует с воздухом взрывоопасные смеси, горюч;
 - сжимается при очень низкой температуре $-253^\circ C$, поэтому его хранение в жидком состоянии очень затратно: его надо охлаждать жидким гелием;
 - хранение H_2 под большим давлением затруднено, что связано с высокой проникающей способностью его молекул.

Очень заманчивой является идея получения H_2 в твердом виде под большим давлением при охлаждении. Этой проблемой длительное время (более 40 лет) занимается Институт физики высоких давлений. Твердый H_2 планируется получить путем охлаждения газообразного H_2 , находящегося под давлением $2 \cdot 10^8$ кПа. Теоретически уже рассчитаны характеристики такого H_2 : плотность — до 2000 кг/м³, устойчивость — до 200 °С. К сожалению, до настоящего времени экспериментальные работы не увенчались успехом. Получение твердого H_2 могло бы решить многие проблемы ВЭ, ракетостроения и органического синтеза.

3. Уникальные свойства наноалюминия

Известно, что активные металлы (Mg, Be и Al) являются носителями запасенной химической энергии, которая может быть извлечена при их сжигании. В то же время, при взаимодействии с H_2O и водными растворами многие металлы окисляются протонами и дают H_2 :



Молярная масса Mg составляет 24 г/моль, при его окислении на получение 22,4 л H₂ расходуется 24 г Mg. При окислении в H₂O 27 г Al образуется 33,6 л H₂, т. е. в 1,5 раза больше. Выпускаемые промышленностью порошки Al взаимодействуют с H₂O медленно, причем реагирует всего на 20...30 мас. %, после чего процесс замедляется. Длительное время рядом уральских ученых делались попытки ускорить процесс путем введения в Al Ga, In, редкоземельных элементов и др., но серьезных успехов не было достигнуто.

Качественный скачок произошел в середине 80-х гг. прошлого столетия, когда в СССР была принята программа по развитию электровзрывной технологии получения ультрадисперсных (нано-) порошков (НП). Уже первые опыты, выполненные в нашем коллективе, показали, что полученный с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона и непассивированный НП Al (рис. 1) реагирует с водой за несколько секунд и полностью [2].

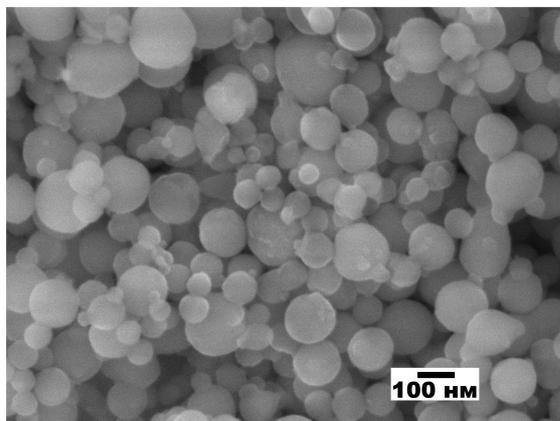


Рис. 1. Микрофотография нанопорошка алюминия

При недостатке воды взаимодействие заканчивается интенсивным парообразованием и спеканием остаточного НП с продуктами. В то же время, ВЭ развивалась, но низкими темпами, в основном, в интересах космических технологий и подводного флота. С появлением НП с высокой реакционной способностью значительно расширились возможности и технологичность получения H₂. В процессе исследования реакции НП Al с H₂O были установлены новые, ранее неизвестные закономерности.

4. Вода – глобальный компонент водородной энергетики

Рассмотрим более детально некоторые процессы взаимодействия НП Al с H₂O. Известно, что компактный металлический Al – один из наиболее активных металлов – при обычных условиях всегда покрыт тонкой сплошной оксидной пленкой, которая предохраняет металл от взаимодействия с кислородом, парами воды, разбавленными растворами. При нарушении же целостности оксидной пленки, которое может быть достигнуто обработкой металла щелочами и кислотами, Al начинает активно взаимодействовать с H₂O. Формально уравнение реакции Al с H₂O, без учета возможных превращений Al(OH)₃, можно представить в виде:



Отсюда следует, что при взаимодействии двух атомов Al с H₂O образуется три молекулы H₂, иначе, согласно стехиометрическим расчетам, – при взаимодействии 54 г Al с H₂O образуется 67,2 л (или 6 г) H₂ (объем приведен для 0 °С и 1 ата) и 156 г Al(OH)₃. Скорость этой реакции при комнатной температуре невелика, поскольку в воде всегда присутствует растворенный кислород, который частично пассивирует металлический Al. Но при повышении температуры, а также в случае присутствия в воде небольших количеств щелочей, кислот или солей скорость реакции увеличивается.

4.1. Запасенная энергия в наноалюминии

Еще с 80-х гг. прошлого столетия высокие скорости взаимодействия полученного в условиях электрического взрыва НП Al с O₂ и H₂O побуждали мысль о запасенной энергии в НП. Действительно, отдельные образцы НП Cu и Ag при нагревании до 300 и до 60 °С, соответственно, демонстрировали выделение теплоты без изменения своей массы [3]. На Al такие эксперименты осуществить не удалось: даже в вакууме 0,01 Па масса образцов увеличивалась. Методами сжигания в кислороде под давлением 2 МПа и растворения в изотермических условиях удалось измерить тепловые эффекты. Их превышение (т. е. запасенная энергия) составила до 80 кДж на моль исходного НП. При пересчете на содержание металлического Al в НП (92...94 мас. %) эта величина составляет приблизительно 100 кДж на моль НП. Чтобы оценить неординарность этого эффекта, достаточно вспомнить, что теплота плавления Al в массивном состоянии равна 13,6 кДж/моль. С точки зрения термодинамики этот результат не имеет объяснения: если в 1 моль Al закачать такую энергию – 100 кДж, то он должен расплавиться. Исследования показали, что, действительно, такое состояние для НП изученного размерного диапазона диаметра частиц от 60 до 150 нм возможно. Энергия запасается в виде двойного электрического слоя с высокой псевдоемкостью, сформировавшегося в условиях электрического взрыва и усиливавшегося при пассивировании.

Рентгеноструктурный анализ НП показал, что частицы имеют пониженную рентгеновскую плотность, в среднем на 0,2 %. Такая плотность достигается при нагревании массивного Al до 70 °С. Необходимо подчеркнуть, что запасенная энергия не связана с энергией поверхности: для частиц такого диаметра она не превышает 4 кДж/моль. При сжигании и при протекании химических реакций запасенная энергия выступает в роли «стартового допинга» (спускового механизма), понижая температурные пороги процессов.

4.2. Можно ли внутри жидкой воды достичь температуры 400 °С?

Особенности теплового режима процесса взаимодействия НП Al с H₂O приводят к появлению новых эффектов, которые не были известны для реак-

ции с участием крупных порошков Al. В первую очередь – это эффект саморазогрева наночастиц до температур, превышающих температуру окружающей воды на сотни градусов. Рассмотрим причины проявления данного эффекта. При использовании промышленного порошка Al АСД-1 скорость выделения H₂ составляет лишь 1,38·10⁻⁴ л/с·г (0,138 мл/с на 1 г порошка). При этом в конечный продукт – смесь оксидов и гидроксидов Al – превращается только 20...30 % исходного Al [4]. Исследования, проведенные нашим коллективом, показали, что НП Al по своей реакционной способности превосходят обычные промышленные порошки типа АСД-1. В то же время, скорость выделения H₂ при взаимодействии НП Al с дистиллированной водой при 60 °С составляет 3 мл/с·г, при 80 °С – 9,5 мл/с·г, что превышает скорость выделения H₂ при гидротермальном синтезе приблизительно в 70 раз. Другим преимуществом использования НП в данной реакции является то, что степень превращения Al составляет 98...100 % (в зависимости от температуры). Более того, введение в дистиллированную H₂O даже незначительных количеств щелочи приводит к значительному возрастанию скорости реакции: при увеличении pH раствора до 12 скорость выделения H₂ возрастает до 18 мл/с·г при 25 °С. Скорость выделения H₂ при растворении АСД-1 в растворе, содержащем 8 г/л NaOH, при этой же температуре, составляет лишь 1 мл/с·г. Приведенные данные показывают, что НП Al, в отличие от компактного Al и крупных промышленных порошков, взаимодействуют с H₂O с большой скоростью и степенью превращения ~100 % и именно их применение позволит получать H₂ с достаточной скоростью при обычных условиях.

Реакция Al с H₂O является экзотермической, т. е. в ходе взаимодействия выделяется теплота. Расчеты показывают, что при полном взаимодействии 27 г Al (1 моль) с H₂O с образованием аморфного Al(OH)₃ и H₂ по реакции (3) выделяется 418 кДж теплоты. Такое же количество теплоты выделяется при сгорании ~13 г углерода. Очевидно, что в зависимости от соотношения масс взятых Al и H₂O, а также скорости реакции (иными словами – скорости производства теплоты) и скорости отвода тепла в окружающую среду, реакционная смесь может иметь относительно постоянную температуру, а может и постепенно нагреваться, что, в свою очередь приводит к возрастанию скорости реакции. Оценим температуру, до которой может нагреться смесь НП Al с H₂O в ходе реакции. Минимальная масса

H₂O, необходимая для полного расходования 27 г Al с образованием продуктов, согласно стехиометрии реакции (3), составляет 54 г. Выделяющегося при этом количества теплоты, при условии отсутствия ее отвода в окружающую среду, достаточно для нагрева продуктов реакции до температуры ~2300 °С. Естественно, на практике реакцию в таком режиме (адиабатическом) не проводят. Небольшой избыток воды, превышающий стехиометрически необходимое ее количество, например, в 2 раза, приводит к резкому понижению температуры за счет нагревания этого избыточного количества воды.

Нашим коллективом впервые был обнаружен и экспериментально обоснован «эффект саморазогрева»: это превышение температуры внутри наночастиц в сравнении с температурой окружающей среды, в которой или с которой протекает химическая реакция [5]. Этот эффект объясняется наличием значительной доли атомов на поверхности наночастицы, сравнимой с долей атомов в объеме частицы. Тепло, выделяющееся в реакции, аккумулируется в металлической составляющей наночастицы. Тем не менее, был найден косвенный способ определения максимальной температуры саморазогрева.

4.3. Что можно получить еще кроме водорода и тепла в реакции наноалюминия с водой?

Следствием саморазогрева частиц НП Al является различное химическое и фазовое состояние твердых продуктов взаимодействия его с H₂O.

Одновременно состав продуктов отражает значение температуры внутри частицы: это своеобразный тест на температуру. В настоящее время прямых методов определения температуры внутри нанообъектов не разработано. Природа оказалась щедрой, подарив нам цепочку фазовых превращений продуктов окисления Al в зависимости от температуры (рис. 2). Эта цепочка превращений может быть положена в основу предприятия, выпускающего продукцию различного ассортимента.

Наличие саморазогрева наночастиц Al и высокая скорость образования H₂ приводят к его накоплению на границе раздела металл-оксид (гидроксид) металла и к разрыву оксидно-гидроксидной оболочки. В результате данных процессов твердые продукты реакции образуют наноструктуры, которые до использования НП получить не удавалось. Наиболее удивительным фактом является то, что размеры структурных элементов – пор, слоев – не превышают 100 нм,

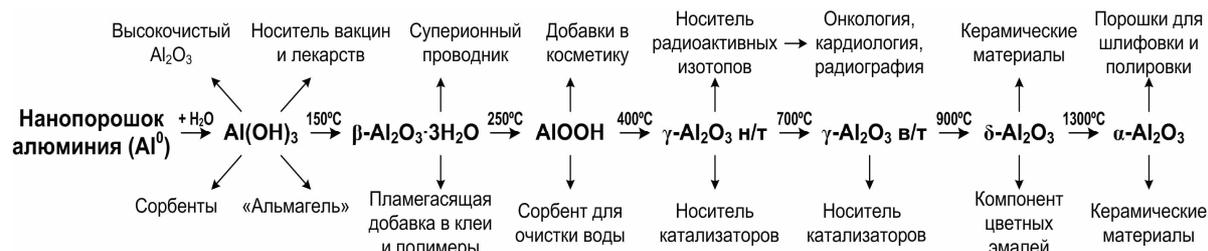


Рис. 2. Схема термических превращений продуктов взаимодействия нанопорошка алюминия с водой и области их применения

а в ряде случаев – и десятков нм. На рис. 3 представлена микрофотография такого продукта, имеющего ячеистую структуру с размерами ячеек ≤ 100 нм и толщиной перегородок между ними 10...20 нм. Кроме продуктов с такой морфологией в зависимости от температурного и гидродинамического режимов реакции удается получить еще несколько типов продуктов, различающихся по структуре и химическому составу. Наиболее удивительными по своей морфологии являются продукты, состоящие из пустотелых сфер или их фрагментов размерами, не превышающими 100...200 нм. Образование таких «скорлупок» – довольно интересное проявление так называемого химико-механического эффекта, который также является следствием саморазогрева наночастиц Al в ходе их взаимодействия с H_2O . То есть, в отличие от механохимического эффекта, в котором химические реакции протекают под действием механических нагрузок, в данном случае, наоборот, химическая реакция приводит к механическому разрушению.

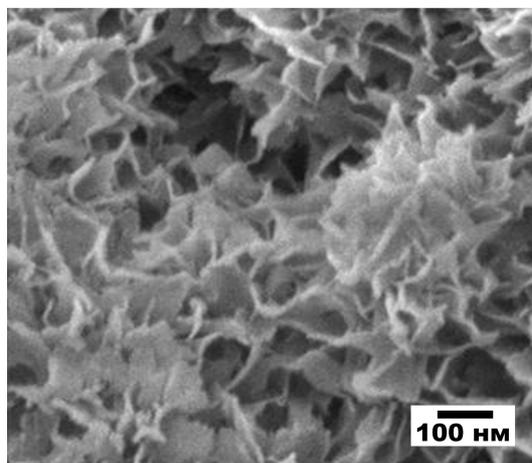


Рис. 3. Микрофотография продукта взаимодействия нанопорошка алюминия с водой

Факт образования пустотелых сфер, состоящих из (гидр)оксидов Al различных модификаций, можно объяснить следующим образом [6]. Толщина оксидной оболочки на поверхности наночастиц Al неравномерна, и очевидно, взаимодействие Al с H_2O начинается в тех местах, где эта оболочка более тонкая. Поскольку на таком участке поверхности частицы диффузионные затруднения в ходе взаимодействия минимальны, фронт реакции развивается неравномерно, и частица в большей степени «вытравливается» именно со стороны указанного участка. В итоге при израсходовании Al от наночастицы остается лишь ее оболочка – «скорлупа». Было установлено, что продукты с такой морфологией получаются в относительно мягких условиях – при относительно большом избытке H_2O и температуре реакционной смеси, не превышающей $70^\circ C$. Повышение температуры смеси способствует, по-видимому, разрушению таких пустотелых образований и формированию продуктов с ячеистой структурой. Образующиеся осколки оксидно-гидроксидной оболочки имеют вид скорлупок (рис. 4).

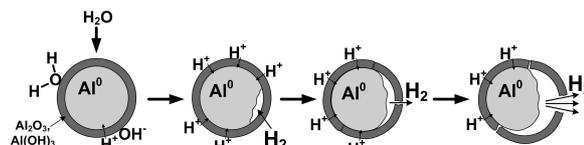


Рис. 4. Схема взаимодействия наночастицы алюминия с водой, объясняющая формирование продуктов с ячеистой структурой

С точки зрения генерирования H_2 , химикомеханический эффект способствует резкому увеличению скорости реакции: разрыв оксидно-гидроксидной оболочки приводит к проникновению H_2O непосредственно к поверхности металла. H_2 образуется на границе раздела металл-оксид (гидроксид) металла и имеет высокую температуру – температуру саморазогрева, а она составляет сотни градусов. При $400^\circ C$ H_2 эффективно диффундирует через пластину никеля толщиной 10 см.

4.4. Еще один эффект с наноалюминием

Может ли вода кипеть при атмосферном давлении при температуре ниже $100^\circ C$? Оказалось, что добавление НП Al в H_2O приводит к понижению температуры кипения воды [7]. Величина этого понижения зависит от активности НП. Если бы понижение температуры кипения было связано с законом Рауля, то оно зависело бы от содержания НП Al в воде, а не от активности НП. Образующиеся в результате реакция Al с H_2O пузырьки H_2 насыщаются парами H_2O , всплывают к поверхности, где лопаются, выбрасывая в атмосферу пары H_2O . Измерение температуры кипящей воды проводили с помощью термопар и образцовых ртутных термометров. Объяснение этому эффекту было дано с привлечением модели «горячего» H_2 . Пузырек H_2 , сформированный на поверхности наночастицы Al, внутри содержит молекулы H_2 с большой кинетической энергией, которая передается молекулам H_2O при соударении с молекулами H_2 , вызывая тем самым парообразование на внутренней поверхности газового пузырька. Продвигаясь к поверхности воды, пузырек постепенно насыщается парами H_2O . А при достижении поверхности пузырек разрушается, выбрасывая пары H_2O в атмосферу.

5. От водородной энергетики – к водородной цивилизации

Почему ученые так стремятся к развитию ВЭ, компании ежегодно тратят миллионы долларов на исследования в этом направлении, предприятия машиностроительной отрасли все больше говорят о производстве водородного транспорта, а энергетики считают H_2 наиболее успешной заменой углеводородного топлива в условиях все более нарастающего топливного кризиса? Создается впечатление, будто H_2 проникает во все сферы нашей жизни – не случайно его молекулы и в физическом смысле имеют наибольшую проникающую способность среди других молекул. Объяснение «привлекательности» H_2 лежит в его уникальных свойствах. Почему же тогда этот

уникальный газ недостаточно широко используется для решения проблем в различных областях производства? Это происходит потому, что его использование сопряжено с рядом трудностей, перечисленных выше, которые, тем не менее, поддаются решению. Так, например, чтобы решить проблему транспортировки и хранения H_2 , достаточно получать его на месте потребления. В настоящее время с этой целью используются электролизеры H_2O , которые имеют довольно большие габариты и недостаточно высокую производительность, что и затрудняет создание мобильных источников H_2 . Одним из способов решения проблем транспортировки и хранения H_2 может стать использование генераторов H_2 на основе НП Al. При взаимодействии с H_2O одного килограмма НП Al выделяется 1244,5 л H_2 , который при сжигании дает 13,43 МДж тепла. Эффективность такого процесса получения H_2 выше, чем в случае электролиза – окисление НП Al протекает на 100 %, т. е. применяемый материал используется полностью.

Исходя из расхода легковым автомобилем 10 л бензина на 100 км пробега, следует, что при его полном сгорании выделяется 400 МДж/кг энергии. Для получения такого же количества энергии требуется 3,3 кг H_2 , который можно получить из ~30 кг Al. Цена Al на мировом рынке составляет приблизительно 3 USD за 1 кг. Таким образом, сопоставление цены 10 л бензина – 10...15 USD и цены 30 кг Al – 90 USD указывает на необходимость комплексного решения проблем ВЭ и реализации продуктов взаимодействия Al с H_2O как коммерческой продукции. Темпы роста цен на углеводородное сырье дают оптимистические прогнозы о переходе к ВЭ.

На схеме (рис. 5) приведен энергетический цикл на основе НП Al, показано, что при взаимодействии последнего с H_2O выделяется H_2 , тепло и образуются твердые продукты, которые могут быть использованы как функциональные материалы (рис. 2) [8] или могут быть направлены на переработку в металлический Al с последующей переработкой в НП, замыкая энергетический цикл. Данная схема может стать основой для безотходной технологии газообразного H_2 . Для ее функционирования необходим внешний источник энергии, которым может служить АЭС, ГЭС, а также любой из нетрадиционных источников энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород. – СПб.: Наука, 2006. – 292 с.
2. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электропроводных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... к.х.н. – Томск, 1988. – 155 с.
3. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 93–97.
4. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
5. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия



Рис. 5. Схема энергетического цикла: $НП Al + H_2O \rightarrow H_2 + \text{твердые продукты} \rightarrow \text{электролиз} \rightarrow \text{диспергирование } Al \rightarrow НП Al$

Заключение

Комплексное использование продуктов взаимодействия НП Al с H_2O , утилизация тепла и эффективное функционирование энергетического цикла на основе НП Al – это реальная технология газообразного H_2 для ВЭ совсем недалекого будущего. Применение НП Al дает неоспоримые преимущества: исчезает необходимость в хранении и транспортировании газообразного H_2 , что существенно повышает пожаро- и взрывобезопасность этого фрагмента ВЭ. При промышленном производстве НП Al, в том числе и для других направлений его применения себестоимость его снизится в несколько раз. Уже в настоящее время целесообразно применение НП Al в мобильных малогабаритных источниках H_2 , например, для гибридных автомобильных двигателей, для использования в труднодоступных районах (тундра, пустыни, горные массивы). НП Al может быть основой ВЭ для поселений на Луне, а также – источником H_2 в топливных элементах для экспедиций, направляемых на Марс. Поэтому на повестке дня стоит проблема технического характера – разработка мобильных источников H_2 , совмещенных с топливными элементами, которые необходимы для выработки электрической энергии.

Статья подготовлена по результатам исследований, поддержанных Фондом РФФИ. Грант № 06-08-00707-а «Теоретическое и экспериментальное моделирование взаимодействия нанопорошков алюминия с жидкой и газообразной водой» (2006–2007 гг.).

Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 102–104.

6. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия. Дис. ... к.т.н. – Томск, 1988. – 178 с.
7. Астанкова А.П., Ильин А.П., Годымчук А.Ю. Влияние горячего водорода на процесс кипения воды // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 3. – С. 73–77.
8. Мутас И.Ю., Ильин А.П. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 89–91.

Поступила 07.12.2006 г.