

УДК: 544.6.018.42-16; 544.6.076.324; 544.643.076.2; 621.355; 661.862.22

И. Ю. ПРОХОРОВ, Г. Я. АКИМОВ

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

ОТ ТОПЛИВНЫХ ЯЧЕЕК К ВОДОРОДНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ: ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НАНОЭЛЕКТРОДЫ

Охарактеризованы новые тенденции в мировой альтернативной энергетике, связанные со смещением приоритетных исследований и разработок от топливных ячеек к аккумуляторам нового поколения. Описаны перспективные подходы, основанные на использовании жидких и твердых катионных электролитов. Представлены некоторые последние достижения отечественной науки в области материаловедения новых электрохимических систем и наноструктурных материалов.

Ключевые слова: топливные ячейки, аккумуляторы, твердые электролиты, наноструктурные материалы, электродные материалы.

Охарактеризовано нові тенденції у світовій альтернативній енергетиці, зв'язані зі зсувом пріоритетних досліджень і розробок від паливних комірок до акумуляторів нового покоління. Описано перспективні підходи, засновані на використанні рідких і твердих катіонних електролітів. Представлено деякі останні досягнення вітчизняної науки в області матеріалознавства нових електрохімічних систем і наноструктурних матеріалів.

Ключові слова: паливні комірки, акумулятори, тверді електроліти, наноструктурні матеріали, електродні матеріали.

1. Тенденции в водородной энергетике 2008-2009 г.

Последние два года (2008 – 2009 гг.) ознаменовались резкими переменами в мировых тенденциях, связанных с водородной энергетикой. И хотя эти перемены остались практически неизвестными на Украине и в России, опыт ведущих стран, безусловно, необходимо учитывать при расстановке национальных приоритетов.

Как известно, водородная энергетика получила широкую известность в 2003 г. после объявления президентом США Бушем водородного топлива национальным приоритетом (Hydrogen Fuel Initiative) [1]. За пять лет выполнения водородной программы в США были достигнуты значительные успехи, связанные, прежде всего, с хранением водорода в связанном состоянии (аланаты, гидрид магния) и использованием его в топливных ячейках [2]. Благодаря финансовой поддержке государства была начата коммерциализация полученных результатов. Полимерную пленку для водородных мембран можно теперь просто купить по цене около 1500 долл./м² [3]. Топливные ячейки стали неотъемлемой частью проектов новых экоэнергетических небоскребов и целых городов во всех частях света [4,5]; одна из самых больших установок мощностью 4,6 МВт предусмотрена в строящемся новом Всемирном Торговом центре в Нью-Йорке [6]. Стационарные топливные ячейки для бытовых целей можно купить за 1800 долл./кВт [7].

Менее значительны, но более впечатляющи достижения в области конечного потребления водородной энергетике, которой в США традиционно считается в первую очередь автомобиль. Наибольший опыт в этом отношении приобрела компания «General Motors Co.». Испытываемая ею с 2007 г. вариация базовой модели 2010 года Chevy Equinox Fuel Cell с электродвигателями и топливной ячейкой мощностью 93 кВт прошла к настоящему времени более 1 млн. миль по дорогам Калифорнии, Нью-Йорка и Вашингтона [8]. Длина пробега автомобиля, несущего на борту 4,2 кг водорода в трех баллонах под давлением 700 Бар, составляет 180-240 миль. На разработку технологии компания потратила свыше 1,5 млрд долл. [9]. Аналогичные параметры демонстрирует модель Honda FCX Clarity с топливной ячейкой на полимерной основе мощностью 100 кВт, которая занимает объем 57 литров и весит 67 кг [10].

Водородные автомобили, помимо отсутствия выхлопа, демонстрируют высокий энергетический к.п.д., достигающий в случае Honda FCX Clarity 60 % по сравнению с 19 % для бензиновых и 30 % для гибридных автомобилей [10]. Однако, себестоимость таких машин пока слишком велика для широкой продажи; их называют «миллионными» автомобилями [9].

Слишком неуверенное продвижение водородной экономики к рынку привело к тому, что уже в ходе предвыборной кампании в 2008 г. новый президент США Барак Обама сделал одним из своих лозунгов не водородные, а фотоэлектрические автомобили. Свою приверженность к «чистой энергии» он выразил и на климатическом саммите в Копенгагене в декабре 2009 г.

Однако, первым серьезным ударом по водородной энергетике стал провал в 2008 г. проекта FutureGen – одного из основных в водородной программе Департамента энергии США [11]. Хотя разразившийся скандал был обусловлен, по сообщениям прессы, просто математической ошибкой (авторы долгосрочного проекта не учли инфляции доллара при оценке стоимости) [12], он имел далеко идущие негативные последствия для всей мировой энергетике. В рамках проекта FutureGen должна была быть проверена возможность крупномасштабного производства водорода путем сжижения угля с секвестрированием (захоронением) образующегося CO₂ в угольных пластах. Строительство новой энергостанции мощностью 630 МВт было начато крупной американской энергетической компанией «Duke Energy Corp.» вблизи г. Эдвардспорта, штат Индиана. Но при заложенной в бюджет стоимости строительства около 900 млн долл. уже в начале 2008 г. проектные затраты до 2017 г. превысили 1,9 млрд долл. [11], а к концу 2009 г. – 2,5 млрд долл. [13], в результате чего строительство было заморожено. Вместо этого Департаментом энергии США предложено разработать и внедрить технологию секвестрирования углекислого газа на действующих угольных ТЭС [11].

Однако, как отмечают специалисты, поскольку технология секвестрирования так и не была, и теперь уже не будет, продемонстрирована в достаточно крупном для убедительных измерений масштабе, ее внедрение может столкнуться с трудностями [11]. Таким образом, получение дешевого водорода, цена которого при электролизе ныне колеблется от 5 долл./кг (500 долл./1000 м³) при крупномасштабном производстве до 20 долл./кг (2000 долл./1000 м³) на установках малой мощности [14], откладывается.

Второй удар по водородной энергетике был нанесен в мае 2009 г. в связи с формированием бюджета США на 2010 г. В публикациях СМИ, озаглавленных «Смерть водородной энергетике?» [15] сообщалось, что секретарь США по энергетике Стивен Чу сделал заявление о прекращении финансирования разработок водородных топливных ячеек для автомобилей в связи с «маловероятностью их реального внедрения в ближайшие 10-20 лет» [15]. Действительно, в статье проекта федерального бюджета Департамента энергии США на 2010 г. [16], связанной с энергосбережением и возобновляемыми источниками (EERE), при общем увеличении финансирования на 6,4 %, а финансирования НИР на 39,4%, наблюдается резкое смещение приоритетов (табл. 1). Признаны малоперспективными и сокращены или оставлены примерно на том же уровне финансирования исследования в области гидроэнергетики, энергии из биомассы, геотермальной и прежде всего водородной энергетике и топливных ячеек для автомобилей. Существенно расширены НИР по фотоэнергетике, и введен ряд новых программ с очень большим финансированием: новые аккумуляторы и транспортные средства на их основе.

Руководителям бывшей водородной программы США, переименованной в программу по топливным ячейкам, предложено перенести центр тяжести исследований и разработок на стационарные устройства, коммерциализацию и создание новых рабочих мест [16].

В этой связи Национальной водородной ассоциацией США (NHA), Советом по топливным ячейкам США (USFCC) при поддержке Национальной академии наук США был выражен протест [17], в котором, в частности, утверждалось, что достижения водородной программы по автомобилям превосходят технические параметры любых других существующих и разрабатываемых автомобилей, что фактически было проигнорировано при составлении бюджета.

Таблица 1

Изменения в финансировании основных программ НИР по направлению энергосбережения и возобновляемых источников (EERE) Департамента энергии США (DoE) в первоначальном проекте федерального бюджета на 2010 г., представленном президентом США на рассмотрение Конгресса в мае 2009 г. [16] (млн долл.).

Программы НИР	2008	2009	2010	% 2010/2009
Топливные ячейки и водород	206,2	169,0	68,2	- 59,6
Биомасса	195,6	217,0	235,0	+ 8,3
Солнечная энергия	166,3	175,0	320,0	+ 82,9
Энергия ветра	49,0	55,0	75,0	+ 36,4
Геотермальные технологии	19,3	44,0	50,0	+ 13,6
Энергия воды	9,7	40,0	30,0	- 25,0
Транспорт	208,4	273,2	333,3	+ 22,0
Строительство	107,4	140,0	237,7	+ 69,8
Промышленность	63,2	90,0	100,0	+ 11,1
Менеджмент	19,8	22,0	32,3	+ 46,7
Восстановление лидерства в науке	-	-	115,0	-
Недвижимость и инфраструктура	76,2	76,0	63,0	- 17,1
Батареи и аккумуляторы	-	-	2000,0	-
Альтернативный транспорт	-	-	300,0	-
Электрификация транспорта	-	-	400,0	-
Энергосбережение	-	-	300,0	-
Аппарат управления	104,0	127,6	238,1	+ 86,6
Резервный фонд	10,8	18,2	120,0	+ 560,9
ИТОГО	1236,0	1447,0	2017,6	+ 39,4

Протесты специалистов и ученых привели к тому, что при рассмотрении проекта Сенат США в рамках своих полномочий выделил дополнительно к бюджету 174 млн. долл. «на разработку следующего поколения водородных технологий и топливных ячеек» [18]. В пояснении для прессы было отмечено, что «...Сенат считает такую расстановку приоритетов более правильной, поскольку прерывание исследований грозит потерей будущего» [19].

Однако, несмотря на полное возобновление финансирования водородной программы, произведенная Барак Обама смена приоритетов (1 миллион фотоэлектрических автомобилей к 2015 году) инициировала иное направление развития инфраструктуры [9] и соответственно иной путь развития автомобилестроения. Наивысшую популярность приобрели в этом году автомобили так называемого блочного (plug-in) типа – гибридные Chevrolet Volt компании «General Motors» и Toyota Prius [20,21], а также чисто электрические Tesla Roadster [22], которые поступят в продажу в ближайшие год-два. Готовые и строящиеся «водородные шоссе» планируется переделать в «электрические шоссе».

Таким образом, лидирующим направлением НИОКР в энергетике на ближайшие годы становятся мощные аккумуляторы, которые определяют стоимость и технические характеристики автомобилей. Усилия специалистов будут направлены как на совершенствование уже известных электрохимических систем включая свинцово-кислотные с клапанным регулированием, никель-металлогидридные и литий-ионные [23], так и на разработку более новых систем, в том числе натрий-серных, натрий-металлохлоридных, цинк-бромовых, и натрий-бромовых [24].

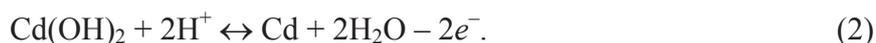
Таким образом, актуальность исследования и разработки твердых водородных электролитов для электрохимических устройств новых поколений существенно повышается, и в первую очередь в направлении создания новых водородных батарей и аккумуляторов.

2. Водород как рабочее тело аккумуляторов

Водород как составная часть воды прямо или косвенно используется во всех типах аккумуляторов с жидким электролитом на водной основе. Впервые он был применен как рабочее тело электрохимической ячейки еще в позапрошлом веке, когда шведским ученым Вальдемаром Юнгнером было найдено вещество, способное обратимо химически связывать и выделять водород, и при этом стойкое к коррозии в щелочных растворах [25]. Таким веществом оказался никель. В нормальном состоянии никель двухвалентен, и на его поверхности образуется плотная пленка оксида NiO, превращающаяся в водной среде в стабильный гидроксид Ni(OH)₂ и защищающая металл от коррозии. Перевод Ni гальваническим путем в нестабильную трехвалентную форму позволяет получить на поверхности металла гидрат оксида NiOOH с отщеплением водорода:



что и служит анодной реакцией во всех никелевых аккумуляторах, включая современные. Выделяющийся при зарядке водород переходит в раствор в виде ионов гидроксония H₃O⁺. В первых прототипах водород поглощался при зарядке за счет восстановления гидроксида слабого металла. Изначально в качестве такого металла был выбран кадмий ввиду высокой электропроводности его оксида:



Современные никель-кадмиевые аккумуляторы изготавливаются из трехслойной ленты, состоящей из высокопористого никеля, кадмия и сепаратора, пропитанного раствором KOH. Лента сворачивается в рулон и помещается в герметичный корпус. Благодаря такой конструкции внутреннее сопротивление ячеек очень низко, а следовательно, потенциальная мощность очень высока, из-за чего такие аккумуляторы применяются до сих пор в тех случаях, когда необходимо сильное энерговыделение в течение короткого времени. Такие аккумуляторы обладают более высокой плотностью энергии по сравнению со свинцово-кислотными, но массового применения они не нашли вследствие высокой токсичности кадмия.

Современные аналоги никелевых аккумуляторов разрабатывались уже в 60–70-е годы XX века для космических аппаратов. Поскольку первоочередным фактором в этом случае являлся вес, первым был создан никель-водородный аккумулятор, в котором возникающий при зарядке (1) водород не поглощался кадмиевым катодом, а просто выделялся в виде газа на никелевой сетке, покрытой платиновым катализатором, и хранился в металлической колбе под давлением 82 Бар [26]. Понятно, что такое устройство не могло быть конкурентоспособным при массовом использовании с точки зрения как цены, так и безопасности. Поэтому оно в 70–80-е годы было заменено на никель-металлогидридные аккумуляторы, в которых водород хранился в виде гидрида металла [27].

Подобная разработка стала возможной благодаря открытию способа понижения равновесного давления водорода над гидридом при комнатной температуре путем формирования интерметаллидов из металлов со слабым и сильным сродством к водороду. Первым материалом такого рода стали интерметаллиды AB₅ в системе смесь РЗМ – Ni [28]. Этот материал используется и до сих пор, но в первые годы оказалось, что природный разброс состава и свойств смеси лантаноидов ускоряет коррозию и существенно ограничивает срок службы аккумуляторов. Поэтому в последующих моделях фирмы Batelle-Geneva был применен более точно формулируемый интерметаллид A₂B (Ti₂Ni) [29]; исследовались также системы AB (ZrNi). В настоящее время применяется (наряду с AB₅) и считается наиболее перспективной система на основе AB₂ (TiNi₂) [30].

На сегодня никель-металлогидридные аккумуляторы занимают одно из главных мест на рынке малогабаритных устройств и претендуют на доминирующую роль [31]. На

автомобильном рынке NiMH используются в таких известных моделях как Toyota Prius и Lexus, Honda Civic и Insight, Ford Fusion и др.

В табл. 2 выполнено сравнение основных известных аккумуляторов, для которых установлены технические и экономические показатели [30]. Все они обладают определенными серьезными недостатками в эксплуатации, вследствие чего единой наилучшей электрохимической системы до сих пор не найдено, и разные типы применяются для разных целей и обслуживают разные сегменты рынка. Из таблицы видно, что наиболее совершенными представляются никель-металлогидридные аккумуляторы, единственный недостаток которых заключается в высокой стоимости. Они надежны, развивают большую мощность, безопасны, не требуют специального обслуживания.

Таблица 2

Технико-экономические параметры современных и устаревших аккумуляторов [30]

Аккумулятор	Катод	Анод	Электролит	Напряжение (В)	Плотность энергии			Основные недостатки
					Теор.	Реальная		
					Вт·ч/кг	Вт·ч/кг	Вт·ч/л	
Свинцово-кислотный	Pb	PbO _x	H ₂ SO ₄	2,0	252	35	70	Тяжелый, токсичный
Никель-железный	Fe	NiOOH	KOH	1,2	313	45	60	Тяжелый, требует обслуживания
Никель-кадмиевый	Cd	NiOOH	KOH	1,2	244	50	75	Токсичный, стоимость
Никель-водород	H ₂	NiOOH	KOH	1,2	434	55	60	Стоимость, давление
Никель-металлогидридный	MH	NiOOH	KOH	1,2	278-800	70	170	Стоимость
Никель-цинковый	Zn	NiOOH	KOH	1,6	372	60	120	Срок службы
Серебряно-цинковый	Zn	AgO	KOH	1,9	524	100	180	Стоимость, срок службы
Цинк-воздушный	Zn	O ₂	KOH	1,1	1320	110	80	Мощность, срок службы
Цинк-бромовый	Zn	Br complex	ZnBr ₂	1,6	450	70	60	Мощность, опасность
Литий-ионный	Li	Li ₂ CoO ₂	LiPF ₆ / polymer	4,0	766	120	200	Опасность, стоимость
Натрий-серный	Na	S	Бета-глинозем	2,0	792	100	> 150	Нагрев, опасность, мощность
Натрий-никельхлоридный	Na	NiCl ₂	Бета-глинозем	2,5	787	90	> 150	Нагрев, мощность

Таким образом, водород как рабочее тело аккумуляторов имеет большие перспективы. Основное направление дальнейшего совершенствования уже используемых систем заключается в их удешевлении, что может быть достигнуто путем поиска новых низкотемпературных гидридных систем на основе доступных материалов.

Следует также отметить новые никель-металлхлоридные аккумуляторы с твердым электролитом на основе бета-глинозема. Они менее взрывоопасны, чем их натрий-серные

предшественники, дешевы, обладают достаточно большим сроком службы. Необходимость нагрева при зарядке и разрядке являющаяся недостатком в мобильных устройствах и на транспорте, может обернуться достоинством, поскольку позволяет хранить энергию в «замороженном» виде неограниченное время [2]. Более серьезная проблема недостаточно высокой (по сравнению с жидкими электролитами) проводимости бета-глинозема, по-видимому, имеет принципиальное решение [32] и подлежит дальнейшему научному и технологическому исследованию.

3. Водородные элементы

Батареи и аккумуляторы с жидкими электролитами давно стали необъемлемыми элементами современной техники и технологии, без которых невозможен запуск компьютеров, автомобилей, мобильных телефонов и других устройств. Но они так и не вошли в большую энергетику, прежде всего по причине высокой стоимости, обусловленной использованием сравнительно редких и зачастую токсичных металлов (свинец, никель, литий, кадмий, серебро, цинк). В свою очередь, применение именно этих металлов определяется их стойкостью в щелочных или кислых водных растворах.

Поэтому создание твердых электролитов, способных снять ограничения на выбор компонентов, является средоточием усилий многих физиков, химиков и материаловедов и одним из наиболее вероятных направлений прогресса в ближайшем будущем. Основной целью являются твердые ионные проводники, имеющие проводимость не ниже, чем жидкие растворы, при как можно более низких температурах. Устройство для хранения энергии в виде водорода на основе твердого электролита, не обязательно замкнутое и представляющее собой комбинацию топливной ячейки и аккумулятора, часто называют водородным (топливным) элементом.

4. Достижения украинской науки и новые перспективы

В 2008 г. Государственная премия Украины в области науки и техники была присуждена группе ученых (Солонин Ю. М., Белоус А. Г., Завалий И. Ю. и др.) за работу «Інтерметаліди, гідриди та оксиди як основа нових енергоощадних матеріалів» [36]. В этой работе, в частности, был сертифицирован ряд новых металлических материалов для хранения водорода, способных поглощать и выделять водород при низких температурах, включая комнатную, прежде всего, на основе магния [37,38]. Тем самым была создана возможность разработки новых водородных элементов, не содержащих дорогих элементов.

Возможность создания твердых электролитов с колоссальной ионной проводимостью пришла со стороны нанотехнологий. На Венском симпозиуме по топливным ячейкам SOFC-XI в октябре 2009 г. авторами было экспериментально показано достижение требуемой проводимости стандартного кислородного керамического электролита $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ не при 900 °С как обычно, а уже при 530 °С за счет использования биполярных нанoeлектродов. Нанесение металлического серебра на частицы ионного проводника размером в несколько нанометров позволило тем самым повысить проводимость почти в сто раз, ничего не меняя в химии и структуре самого электролита [39,40]. Аналогичные результаты были продемонстрированы также учеными США [41] и Китая [42].

Однако, даже «низкотемпературная» кислородная ячейка является слишком «горячей» для хранения энергии и работы с гидридами. Поэтому гораздо больший интерес представляет воспроизведение аналогичного эффекта на действительно низкотемпературных водородных электролитах.

Такая работа была выполнена уже после отправления материалов на Венский симпозиум на четвертом этапе проекта «Разработка технологий и исследование гидроксониевых электролитов на основе бета глинозема для устройств водородной энергетики» в рамках целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы водородной энергетики», исполнитель – Донецкий физико-технический институт НАН Украины им. А. А.Галкина [43].

Первым практически важным результатом этой работы стало получение и частичная сертификация методами импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии натриевых β'' -глиноземов с проводимостью, соответствующей мировому уровню, но низкими механическими свойствами. Основанием для получения этого результата послужил более ранний цикл работ 2005–2006 гг. [44], в которых была показана определяющая роль деградации и зернограничных прослоек в технологии бета-глиноземов. Данная разработка, после окончательной доводки технологии и сертификации, может найти самостоятельное применение в области промышленных натриевых аккумуляторов. Следует отметить, что керамические мембраны были получены при давлении ХИП 0,1 ГПа, широко используемом в керамической промышленности и, в частности, на заводах огнеупорных изделий.

Второй результат, требующий дальнейшей разработки, заключается в формировании пути к улучшенным бета-глиноземам с повышенными механическими свойствами. Такие материалы могут быть получены при недостатке натрия, который восполняется уже в спеченном состоянии. Они могут найти применение в областях, связанных с перепадами температур, например, высокотемпературных датчиках, аккумуляторах и топливных ячейках быстрого запуска и т.п. Вязкость разрушения (трещиностойкость) подобных электролитов достигает $6-7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что превосходит сверхпрочную корундовую керамику и обеспечивает очень высокую термостойкость [45].

Наиболее перспективный результат, продемонстрированный теперь уже дважды – на частично стабилизированном диоксиде циркония и на бета-глиноземе – состоит в достижении требуемой величины водородной проводимости (0,1 См/см) как при комнатной температуре, так и при 300°C благодаря использованию нанокompозитных электродов $\text{Ag}/\text{H}^+ - \square''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Этот фундаментальный результат может стать тем «мостиком» между малой и большой энергетикой, о котором говорилось выше.

Первая попытка такого рода, носящая иллюстративный характер, уже может быть расценена как удачная. Водородный аккумулятор на базе замкнутой керамической колбы из бета-глинозема с активированной смесью Mg/TiH_2 внутри и припеченным внешним электродом $\text{Ag}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ уже продемонстрировал свою работоспособность при зарядке путем электролиза воды и разрядке на сопротивление нагрузки.

Список литературы

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. Прохоров И. Ю., Акимов Г. Я. Фотоэнергетика и водородная энергетика: возможности и достижения // Наука та інновації. — 2009. — Т. 5, № 6. — С. 11–24.
3. NAFION® Membrane N117 / Ion Power, Inc. — http://www.nafionstore.com/NAFION_Products_s/6.htm.
4. Tomohide Satomi. Fuel cells and the city of the future — a Japanese view // J. Power Sources. — 1992. — Vol. 37, Issues 1–2. P. 279–292.
5. Turner N. Four Times Square: Breaking New Ground // World Architecture. — 2000. — Issue 83. — P. 59.
6. The New World Trade Center: Rebuilding the Future (online). — <http://www.panynj.gov/wtcprogress/index.html>.
7. Kandlikar S.G., Sergi J., LaManna J., and Daino M. Hydrogen Horizon // Mech. Eng. Magazine ASME (online). — 2009. — Issue 5. — http://memagazine.asme.org/articles/2009/May/Hydrogen_Horizon.cfm.
8. Chevrolet Equinox Fuel Cell Passes 1 Million Miles. — GM - Technology – Fuel Cell - News. [Online]. — Sept. 11, 2009. — http://www.gm.com/experience/technology/fuel_cells/news/2009/million_091109.jsp.
9. GM, Toyota Fuel-Cell Plans Clash with U.S. Battery Car Push. — Bloomberg.com. [Online].

- Oct. 9, 2009. – [http://www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid= az48qD9Cl_kQ](http://www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid=az48qD9Cl_kQ).
10. The Zero-Emissions Electric Vehicle of the Future. A Reality Today. – Honda FCX Clarity - Fuel Cell Electric Vehicle - Official website [Online]. – Dec. 20, 2009. – <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>.
11. Biello D. “Clean” Coal Power Plant Canceled – Hydrogen Economy, Too. – *ScientificAmerican.com* [Online]. – Feb. 06, 2008. – <http://www.scientific-american.com/article.cfm?id=clean-coal-power-plant-canceled-hydrogen-econ-omy-too>.
12. Hadhazy A. Oops: Did a math error doom FutureGen, the world’s first clean-coal plant? – *ScientificAmerican.com* [Online]. – March 11, 2009. – <http://www.scientificamerican.com/blog/60-second-science/post.cfm?id=oops-did-a-math-error-doom-futurege-2009-03-11>.
13. Wilson C. Duke Energy: Indiana coal-gasification power plant’s cost grows to at least \$2.5 billion. – *Business News - Taragana* [Online]. – Nov. 25, 2009. – <http://blog.taragana.com/business/2009/11/25/duke-energy-indiana-coal-gasification-power-plants-cost-grows-to-at-least-25-billion-3401>.
14. Ivy J. Summary of Electrolytic Hydrogen Production: Milestone Completion Report. – U.S.A., Battelle: National Renewable Energy Laboratory, 2004. – NREL/MP-560-36734. – 27 p.
15. Biello D. R.I.P. hydrogen economy? Obama cuts hydrogen car funding. – *ScientificAmerican.com* [Online]. – May 8, 2009. – <http://www.scientific-american.com/blog/60-second-science/post.cfm?id=rip-hydrogen-economy-obama-cuts-hyd-2009-05-08>.
16. U.S. Department of Energy - FY 2010 Congressional Budget Request: Budget Highlights. - Office of Chief Financial Officer May 2009. – 102 p. – <http://www.cfo.doe.gov/budget/10budget/Content/Highlights/FY2010Highlights.pdf>.
17. Blanco S. Obama, DOE slash hydrogen fuel cell funding in new budget. – *Autoblog Green* [Online]. – May 8, 2009. – <http://green.autoblog.com/2009/05/08/obama-doe-slash-hydrogen-fuel-cell-funding-in-new-budget/>.
18. U.S. Congress Committees on Appropriations - FY2010 Conference Summary: Energy and Water Appropriations. - Sept. 30, 2009. – http://appropriations.house.gov/pdf/EW_FY10_conference-09.30.2009.pdf.
19. Whoriskey P. The hydrogen car gets its fuel back: Congress restores research funding that administration wanted to cut. – *washingtonpost.com* [Online]. – May 8, 2009. – <http://www.washingtonpost.com/wp-dyn/content/article/2009/10/16/AR2009101601002.html>.
20. Chevy Volt: Reasons for Use and Cost of Operation. – GM Volt: Chevy Volt Electric Car Site [Online]. – December 2009. – <http://gm-volt.com/chevy-volt-reasons-for-use-and-cost-of-operation/>.
21. Koslowsky N. The Future of “Plug-In” Hybrids – And Recharging on the Go. – *ScientificAmerican.com* [Online]. – June 4, 2009. – <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=plug-in-hybrids>.
22. High performance electric vehicles – Available now. – Tesla Motors [Online]. – December 2009. – <http://www.teslamotors.com/>.
23. Renewable Energy Technology Characterizations. Appendix A: Energy Storage Technologies / U.S. Department of Energy (DOE) and the Electric Power Research Institute (EPRI). – EERE DoE [Online]. – Dec. 2009. – http://www1.eere.energy.gov/ba/pba/pdfs/append_overview.pdf.
24. Aabakken J. Power Technologies Energy Data Book: 4th Edition, Chapter 2 – Batteries / National Renewable Energy Laboratory. – 2001. – http://www.nrel.gov/analysis/power_databook/docs/pdf/db_chapter02_battery.pdf.
25. Bergstrom S. Nickel-cadmium batteries – pocket type // *J. Electrochem. Soc.* – 1952. – Vol. 99, Issue 9. – P.248C-250C.
26. Dunlop J.D. and Stockel J.F. Nickel-hydrogen battery technology – development and status // *J. Energy.* – 1982. – Vol. 6, No. 1. – P. 28-33.

27. Хрусталёв Д. А. Аккумуляторы. – М: Изумруд, 2003.
28. Will F.G. Hermetically sealed secondary battery with lanthanum nickel anode: U.S. Patent No. 3,874,928. – Publ. 01.04.1975 / General Electric Co.
29. Beccu K.D. Negative electrode of Ti-Ni alloy hydride phases: U.S. Patent No. 3,669,745. – Publ. 13.06.1972 / Battelle-Geneva R&D Center.
30. Kopera J.C. Inside the Nickel Metal Hydride Battery. – Cobasys Inc. [Online]. – June 25, 2004. – http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf.
31. Ruetschi P., Meli F. and Desilvestro J. Nickel-metal hydride batteries. The preferred batteries of the future? // J. Power Sources. – 1995. – Vol. 57, Issues 1-2. – P. 85–91.
32. Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я. Получение и свойства неспекаемых порошковых водородных электролитов на основе бета-глиноземов // Водородная экономика и водородная обработка материалов: Тр. 5-й Межд. конф. ВОМ-2007, Донецк, 21–25 мая 2007 г. – Т. 1. – Донецк: ДонНТУ, 2007. – С. 308–311.
33. Properties of Ionotec beta⁺-aluminas. – Ionotec Ltd. [Online]. – 2008. – <http://www.ionotec.com/pdfs/NaKbetaceramics.pdf>.
34. Йосино А., Собыкава Х. Полимерный электролит, способ его получения и электрохимический элемент: Патент РФ № 2373592. – Оpubл. 20.11.2009 / Асахи Касеи Кабусики Кайся (Япония).
35. Sahu A.K., Pitchumani S., Sridhar P. and Shukla A.K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // Bull. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 32, No. 3. – P. 285–294.
36. Указ Президента України № 1121/2008 «Про присудження Державних премій України в галузі науки і техніки 2008 року».
37. Єршова О.Г., Добровольский В.Д., Солонін Ю.М., Хижун О.Ю. Термічна стійкість і воденьсорбційні гідридної фази MgH₂, отриманої реактивним помелом суміші Mg+ваг.% Ti // Фундаментальні проблеми водневої енергетики: Тез. доп. наук. звіт. сесії. – Київ, 18-19 грудня 2007 р. – Київ: ІПМ НАНУ, 2007. – С. 54.
38. Денис Р.В., Завалій І.Ю., Березовець В.В., Рябов О.Б. Розроблення нових гідридуотворюючих матеріалів на основі магнію, титану та РЗМ для ефективного зберігання та транспортування водню // Фундаментальні проблеми водневої енергетики: Тез. доп. наук. звіт. сесії. – Київ, 12–13 лист. 2008 р. – Київ: НАНУ, 2008. – С. 67.
39. Prokhorov I.Y. Inherent and induced conduction in PSZ cells with nanocomposite electrodes // ECS Transactions. – 2009. – Vol.25, Issue 2. – P. 969–973.
40. Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я. Влияние нанокompозитных электродов на ионную проводимость ЧСДЦ // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 3. – С.74–80.
41. Sholklapper T. Z., Kurokawa H., Jacobson C. P., Visco S. J., and De Jonghe L. C. Nanostructured solid oxide fuel cell electrodes // Nano Lett. – 2007. – Vol.7, No. 7. – P. 2136–2141.
42. Zhao F., Wang Z., Liu M., Zhang L., Xia C., and Chen F. Novel nano-network cathodes for solid oxide fuel cells // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 185, Issue 1. – P. 13–18.
43. Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я. Технології й дослідження гідроксонієвих електролітів на основі бета-глинозему для пристроїв водневої енергетики (четвертий етап). Формування властивостей керамічних та композиційних катіонних електролітів // Наукова звітна сесія “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”: Тез. доп. – Київ, 26–27 листопада 2009 р. – С. 86.
44. Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я. Технология и перспективы катионных электролитов на основе β-глиноземов // Огнеупоры и тех. керамика. – 2008. – № 1. – С. 18–28.
45. Прохоров И.Ю. Термостойкость оксидных керамических материалов // Огнеупоры и тех. керамика. – 2002. – № 5. – С. 37–47.

FROM FUEL CELLS TO HYDROGEN BATTERIES: SOLID ELECTROLYTES AND NANOELECTRODES

I. YU. PROKHOROV & G. YA. AKIMOV

New trends in the world alternative power engineering are characterized in view of recent shift of the advanced research and development from fuel cells to a new generation of storage batteries. Promising approaches based on both liquid and solid cationic electrolytes are described. Recent progress in the national material science in the field of advanced and nanostructured materials for novel electrochemical systems is presented.

Keywords: *fuel cells, storage batteries, solid electrolytes, nanostructured materials, electrode materials.*

Поступила в редакцию 27.01.2010