

Электричество из влажности атмосферы

¹ Центр по изучению тяжёлых ионов им. Гельмгольца, Дармштадт, Германия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

1. Гидрофобные поверхности и конденсация. Изучая образование и отталкивание капель воды на листьях индийского священного лотоса (*Nelumbo nucifera*), Вильгельм Бартлотт (*Wilhelm Barthlott*, родившийся в 1946 году), профессор Боннского университета, в 1970-х годах обнаружил способность поверхностей к самоочищению. Отталкивание воды от поверхности наблюдалось на многих листьях растений (рис. 1). Рассматривая взаимодействие капель воды с поверхностью (адгезия) и взаимодействие между каплями воды (когезия), Бартлотт смог объяснить свойства смачивающей (гидрофильной) и отталкивающей (гидрофобной) поверхностей. Несмачивающиеся (гидрофобные) поверхности также очищаются отталкиванием капель воды. Применение этих эффектов Бартлоттом и др. было рекомендовано только в 1980-х годах, позднее их приложения были расширены за счет нанокатализаторов, которые использовались как для модификации поверхности, так и для различных процессов катализа (см. обзор [1]).



Рисунок 1 – Отталкивание капель воды наблюдается от листьев многих растений, и анализ этих процессов стимулирует разработку нанокатализаторов. На изображении показано отталкивание капель воды от поверхности травы

Процессы адгезии на поверхностях различной структуры и нанокатализаторах находятся в центре внимания многих исследовательских групп. Гидрофобные свойства усиливаются на наноструктурированной поверхности, такие поверхности называются супергидрофобными. Процессы слияния капель воды на различных структурах поверхности показаны на рис. 2. Процессы элементарного взаимодействия с гидрофобными поверхностями сложны и до конца не выяснены. Эксперименты показали, что конденсация воды и образование капель происходит более эффективно на гладкой поверхности с нанометровой структурой [2].

Конденсация воды сопровождает нас ежедневно. В атмосфере мы наблюдаем туман при понижении температуры. Если вы войдете в теплое помещение после прогулки в холодную погоду, запотевают очки. В холодные дни также запотевают окна автомашин и квартир. Все эти явления связаны с конденсацией атмосферного водяного пара. Водяной пар в атмосфере Земли составляет всего 0.4 % от общего объема атмосферы и в основном содержится в нижних слоях атмосферы со средней концентрацией 1.3 %. Однако суммарное количество водяного

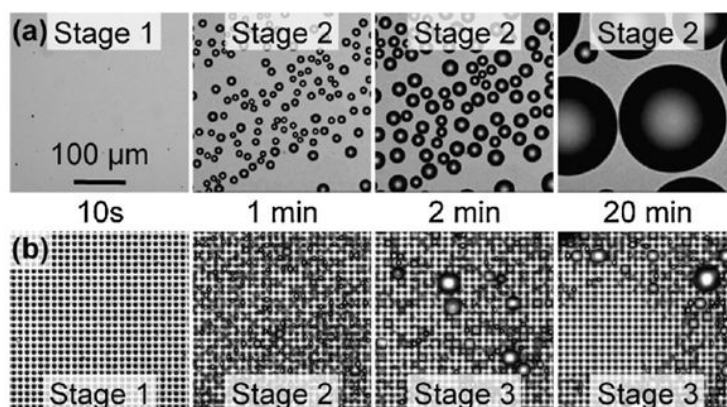


Рисунок 2 – Образование капель воды на гидрофобных поверхностях: а - на гладкой поверхности; б - на негладкой поверхности, где видны микрокапилляры. Обе поверхности ориентированы горизонтально. Стадии процесса конденсации (*Stage 1 - 3*) характеризуют начальное каплеобразование, слияние капель и их подвижность [2].

пара в атмосфере составляет тринадцать тысяч миллиардов (1.3×10^{13}) тонн! Абсолютная влажность характеризуется количеством водяного пара в граммах на кубический метр воздуха (г/м^3 , рис. 3). Максимальное значение абсолютной влажности (рис. 3, кривая 100 %). Относительная влажность описывает абсолютное количество водяного пара в воздухе (в процентах) относительно максимально возможного значения (насыщенный водяной пар) при данной температуре. Например, при относительной влажности 80 % и температуре 25°C количество водяного пара в одном кубическом метре воздуха составляет 20 граммов (рис. 3). Конденсация водяного пара высвобождает энергию, равную энергии испарения (ΔQ) при данной температуре (при точке кипения 100°C и нормальном давлении $\Delta Q = 2260 \text{ кДж/кг}$). Исследования конденсации воды в гидрофобных материалах выявили неожиданные процессы получения электроэнергии за счет влажности атмосферы.

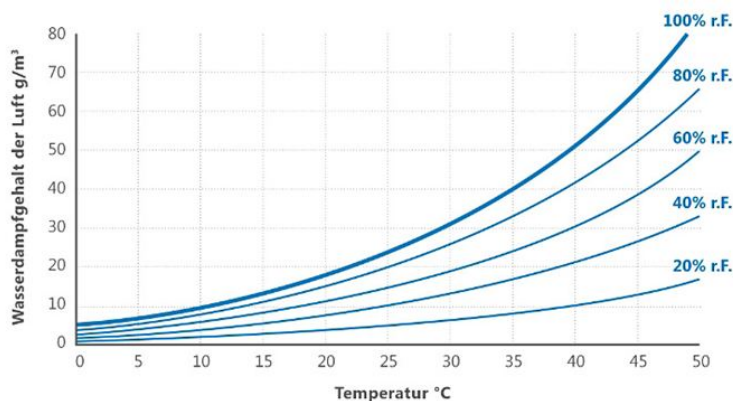


Рисунок 3 – Количество водяного пара в атмосфере (граммы на кубический метр, г/м^3) при различной относительной влажности (% указан на кривых) в зависимости от температуры. Относительная влажность в атмосфере характеризует фактическое количество водяного пара в процентах от максимально возможного при данной температуре. Кривая 100 % соответствует количеству насыщенного водяного пара

2. Электричество из атмосферной влаги. Экологически чистые источники энергии играют важную роль в защите окружающей среды. По данным на 2018 год, доля экологически чистых источников электроэнергии в мире составила 26 %, из них гидроэнергетика - 16 %, энергия ветра - 4.8 % а солнечные батареи - около 2 %. Получение электричества из влаги могло бы стать новым значительным вкладом. Уже несколько лет ведутся интенсивные поиски того, как получить дешевую электроэнергию из атмосферной влаги, причем эти исследования проводятся по разным направлениям и с явным элементом соперничества [3, 4, 5].

Группа ученых из Массачусетского технологического института во главе с профессором Ненадом Мильковичем (*Nenad Miljkovic*) сделала первые шаги в этом направлении [3]. Группа Мильковича первой наблюдала образование и сброс заряженных капель воды с гидрофобной поверхности. Измеренная величина заряда составляла 10-100 фКл, что соответствует примерно 60-600 тысячам элементарных зарядов электронов (1 фемтокулон (фКл) равен 10^{-15} Кл, заряд электрона $e = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл). Группа использовала этот процесс для получения электроэнергии. Для своих экспериментов они использовали закрытую камеру с конденсатором (площадь пластин около 20 см^2 ; расстояние между пластинами 2.7 мм, рис. 4) с двумя разными поверхностями: гидрофобной, покрытой с оксидом меди (CuO), и гидрофильной медной (Cu). Гидрофобная поверхность CuO была получена окислением пластины из чистой меди (толщина слоя оксида 300 нм). Для экспериментов использовалась схема последовательного включения 28 конденсаторов, что увеличивало напряжение и облегчало измерения. Для конденсации влаги температура поверхности CuO должна быть ниже температуры окружающей среды, что достигалось водяным охлаждением ($T_1 = 8^\circ \text{C}$). Эксперименты проводились в закрытой камере с давлением водяного пара 2000 Па, что соответствует давлению водяного пара в атмосфере при относительной влажности 85% и температуре 25°C (нормальное атмосферное давление составляет около ста тысяч паскалей, 10^5 Па). Экспериментально наблюдалось суммарное напряжение 15 вольт (напряжение между пластинами одного конденсатора было около 0.5 В) и ток 1.15 наноампера, что соответствовало плотности мощности 1.7×10^{-8} ватт на квадратный сантиметр (17 нВт/см^2). Это очень маленькая мощность, которую авторы хотят увеличить в дальнейших экспериментах. Но и эти результаты демонстрируют инженерный потенциал производства электроэнергии из атмосферной влажности [3]. Авторы подчеркивают, что генерация напряжения также возможна при низкой относительной влажности от 10 до 20%, что соответствует пустынным местам. Группа Мильковича была первой, кто экспериментально обнаружил, что влажность воздуха (водяной пар) самопроизвольно взаимодействует с охлаждаемыми наноструктурами CuO. О своем открытии Милькович отметил: «Атмосфера — огромный источник влаги, и все, что нам нужно, — это разница температур между воздухом и оборудованием». Следует отметить, что эти применения имеют ограничения — при температуре ниже нуля (0°C) эти процессы невозможны.

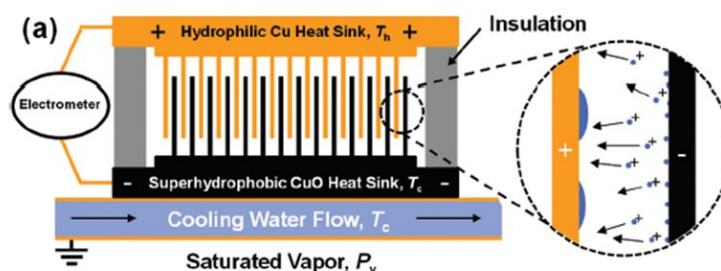


Рисунок 4 – Экспериментальная установка с последовательным соединением конденсаторов для получения электроэнергии из водяного пара. Молекулы воды конденсировались на супергидрофобной (несмачивающейся) поверхности CuO (черная), образуя заряженные капли воды, которые скатывались с поверхности (см. кружок на правой стороне рисунка). Положительно заряженные капли воды образуют градиент заряда и индуцируют ток. Поверхность CuO охлаждается до $T_1 = 8^\circ \text{C}$ (температура потока охлаждающей воды $T_0 = 7^\circ \text{C}$). Капли воды сходятся на смоченной поверхности меди (Cu в оранжевом цвете) и снова испаряются (температура поверхности Cu T_2 соответствует температуре окружающей среды 20°C). Процесс происходит в закрытой камере при давлении водяного пара 2000 Па, что соответствует давлению водяного пара в атмосфере при относительной влажности 85%. В эксперименте наблюдались напряжение 15 В (при последовательном включении 28 элементарных конденсаторов) и ток 1.15 нА [3].

Вскоре после этого генерация напряжения и тока с помощью катализатора на основе оксида графена была получена группой ученых из Университета Цинхуа (Пекин, Китай), под руководством молодого талантливого физика доктора Хуху Ченг (*Huhu Cheng*) [4]. В отличие от группы Мильковича, китайские ученые использовали классический конденсатор с

золотыми электродами и тонким заполнением из гидрофобного материала (рис. 5). Ключом к успеху стал новый эффективный катализатор на основе оксида графена, который Ченг и его коллеги изучали в течение нескольких лет. В своей работе группа Ченга использовала уроки природы, а именно: анизотропные свойства мембран живых клеток, свойства которых различаются для направления из внутренности (относительно цитоплазмы) и снаружи клетки. Ченг адаптировал этот метод для оксида графена и разработал оригинальную технологию синтеза асимметричной пористой мембраны из оксида графена a-GOM: 1) толстый верхний слой - гомогенный оксид графена (GO); 2) тонкий нижний слой - частично термически восстановленный оксид графена P-rGO. Минимальная общая толщина слоя составляет всего 120 микрометров, причем верхний слой GO составляет около 100 мкм, а нижний слой P-rGO - 15-20 мкм. Такой слоистый катализатор в конденсаторе с золотыми электродами (площадь пластины 4 мм²) при влажности окружающей среды 85 % самопроизвольно индуцировал напряжение 0.47 В и ток 0.2 мкА (рис. 5), что соответствует плотности мощности 2 мкВт/см² (значительно больше, чем у Мильковича). Индуцированное электричество наблюдалось более ста часов.

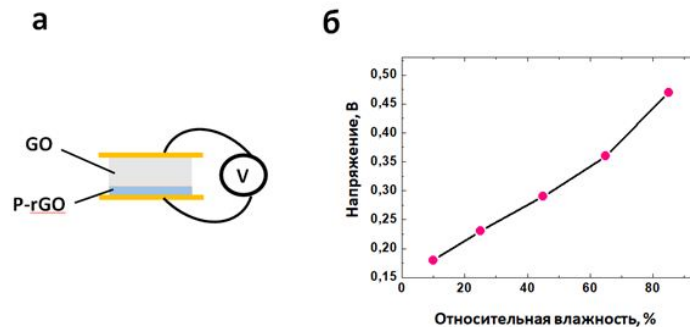


Рисунок 5 – Генерация электроэнергии из атмосферной влаги с помощью слоистой анизотропной пористой мембраны из оксида графена a-GOM, состоящей из гомогенного оксида графена GO (верхний толстый слой) и частично восстановленного оксида графена P-rGO (нижний тонкий слой): а - схема конденсатора со слоями; б - зависимость наведенного напряжения (вольт, В) от относительной влажности атмосферы. При относительной влажности 85 % наведенное напряжение составляет 0.47 В [4].

Исследование группы прояснило механизм производства электроэнергии. Верхний слой GO катализатора связывает (поглощает) находящиеся в воздухе молекулы воды, которые диссоциируют ($H_2O \rightarrow OH^- + H^+$) и образуют свободно движущиеся ионы водорода (ионы H^+ являются ядрами атома водорода - протонами), диффундирующие в нижний слой P-rGO и создающие градиент концентрации протонов. Электрическое поле этого градиента является источником индуцированного напряжения и тока [4].

Группа доктора Хуху Ченга также разработала батареи для питания светодиодов (LED) и цифровых часов. Используя последовательную схему из 60 ячеек, группа разработала компактную батарею (размером в одну монету евро!) с напряжением 11 вольт. Метод, разработанный Хуху Ченгом с заполнением объема конденсатора, имеет преимущества перед конденсатором Мильковича, хотя оба метода имеют одинаковые ограничения относительно влажности и температуры. Авторы подчеркивают приоритет получения электроэнергии на объемных катализаторах [4].

Аналогичные результаты были получены группой ученых из Массачусетского университета под руководством профессора Цзюнь Яо (*Jun Yao*), которые разработали новый электрический генератор «Air-Gen» (рис. 6) [5]. Группа использовала конденсатор с золотыми электродами, между которыми находится белковый нанокатализатор толщиной около десяти микрометров (тоньше, чем в работе [4]). Для эффективного взаимодействия с атмосферной влагой площадь верхнего золотого электрода намного меньше нижнего (рис. 6). При относительной влажности 50 % с белковым нанокатализатором спонтанно наблюдались напряжение V_0

= 0.5 В и ток около 115 нА. Группа провела специальные количественные измерения распределения адсорбированной воды в зависимости от глубины (расстояния от верхнего электрода). Количество адсорбированного водяного пара (ΔH_2O) увеличивается с глубиной и насыщается при толщине катализатора около 10 мкм. Параллельные измерения наведенного напряжения показали корреляцию между количеством адсорбированного водяного пара ΔH_2O и значением наведенного напряжения V_0 (рис. 6b). Эти измерения показали, что процессы конденсации водяного пара являются источником индуцированного напряжения. Экспериментально было установлено, что оптимальная толщина катализатора составляет около 10 мкм, при которой наведенное напряжение достигает насыщения и составляет от 0.5 до 0.6 вольт. Поскольку активный слой в конденсаторе тонкий, результирующая плотность мощности составляет 4 милливатта на кубический сантиметр (4 мВт/см^3). Экспериментально электричество получено в течение двухмесячной (1500 часов) эксплуатации (рис. 7). Процессы элементарного преобразования энергии в катализаторе сложны и до конца не выяснены.

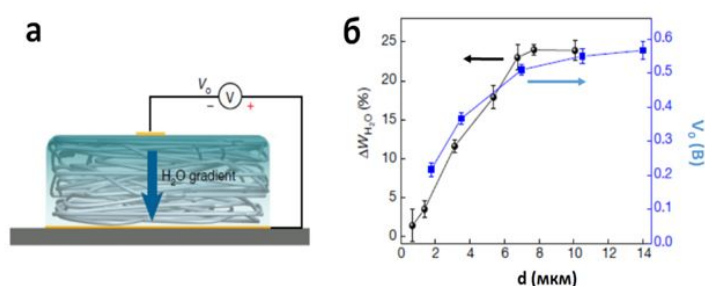


Рисунок 6 – Выработка электроэнергии из атмосферной влаги с помощью белкового нанокатализатора, синтезированного бактериями: а - схема конденсатора с тонким (около 10 мкм) белковым нанокатализатором (масштаб толщины увеличен) между золотыми электродами (оранжевый); б - спонтанно вызванное напряжение (синяя кривая) в зависимости от толщины слоя катализатора (d , мкм) и экспериментально определенное количество адсорбированного водяного пара (ΔH_2O , %) (черная кривая) в зависимости от толщины (глубины слоя). Эксперименты проводились при относительной влажности воздуха 50%. Синяя стрелка на рисунке (а) символизирует градиент глубины адсорбированного водяного пара (H_2O gradient) [5].

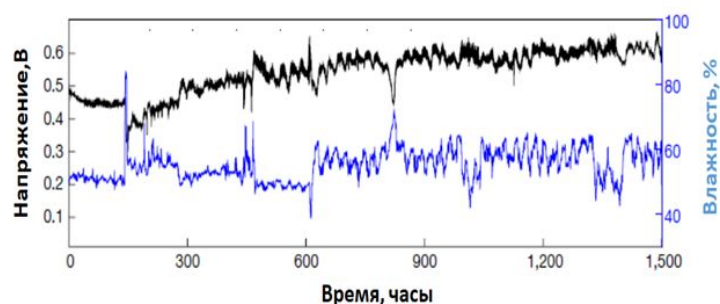


Рисунок 7 – Зависимость наведенного напряжения (черная кривая) от времени в часах в течение двух месяцев эксплуатации. Относительная влажность воздуха (синяя кривая) измерялась параллельно с напряжением [5].

Профессор Цзюнь Яо, руководитель исследования, так охарактеризовал генератор *Air-Gen*: «Мы буквально преобразуем влажность воздуха в электричество», а профессор Дерек Ловли (*Derek Lovley*), руководитель отдела микробиологии, добавил: «Это самое удивительное и захватывающее приложение для белковых нанокатализаторов».

Фраза «Мы буквально преобразуем влажность воздуха в электричество» может быть неверно истолкована как «вечный двигатель», хотя, по сути, в изобретении используется энергия конденсации водяного пара (водяной пар \rightarrow вода), которая преобразуется в электричество с помощью бактериального нанокатализатора. Секрет успеха этого изобретения

- совместная творческая работа физиков, химиков и микробиологов, опубликованная в престижном научном журнале *Nature* [5]. Авторы ссылаются на результаты группы Хуху Ченга [4], но не упоминают результаты профессора Ненада Мильковича [3], хотя оба университета находятся в одном штате Массачусетс.

Группа профессора Цзюнь Яо была первой, кто использовал бактериальный белковый катализатор, который преобразует адсорбированную влагу воздуха (водяной пар) в электричество. Для устройства *Air-Gen* требуется только тонкая пленка бактериального катализатора толщиной около 10 микрон (рис. 6). Белковый нанокатализатор был синтезирован бактерией *Geobacter Metallireducens*, которую профессор Ловли обнаружил в грязи реки Потомак в Мэриленде более 30 лет назад [6]. Название означает, что бактерия находится в земле (лат. *Geo*) и может химически восстанавливать металлы (лат. *Metallireducens*). Профессор Ловли также обнаружил его способность синтезировать электропроводящие белковые нанопроволоки, что открыло двери для использования *Geobacter* для выработки электричества [6]. В этом контексте стоит вспомнить вывод гения эпохи Возрождения Леонардо да Винчи: «Если человеческое действие приближается к одной и той же цели с помощью различных изобретений и процессов, оно никогда не приведет к изобретению, которое лучше природы». Действительно, биокатализаторы очень эффективны!

3. Будущие источники электроэнергии. Три независимые группы ученых экспериментально продемонстрировали, как можно получить электричество из атмосферной влаги путем конденсации молекул воды [3, 4, 5]. Во всех экспериментах наблюдалось увеличение наведенного напряжения с увеличением относительной влажности. Все группы исследователей были очень оптимистичны в отношении коммерческого использования этих процессов, хотя эти процессы оптимальны в теплом и влажном климате. Методы *Huhu Cheng* и *Jun Jao* с зарядом конденсатора [4, 5] технически проще, чем конденсатор Милковича в атмосфере с каплями воды [3]. Сегодня описаны только элементарные процессы преобразования влажности воздуха в электричество, а промышленное извлечение - открытый вопрос, требующий инженерных исследований и экономической оценки.

История техники показывает, что от законов индукции электромагнетизма Майкла Фарадея (1831 г.) до первой электростанции, построенной Вернером Сименсом (1881 г.), прошло полвека. Технический прогресс был быстрее в двадцатом веке, и первая советская атомная электростанция была открыта в Обнинске в 1954 году, через шестнадцать лет после открытия ядерных реакций деления Отто Ханом (*Otto Hahn*, 1879-1968, Нобелевская премия в 1944 году). Этот процесс был значительно ускорен проектами создания атомной бомбы. Можно упомянуть цитату Вернера Сименса (1816 - 1892): «Никогда не произносите смертоносное высказывание – это невозможно!»

Список литературы

- 1 J. Jeevahan et al. // Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *J. Coat. Res.* - 2018. - 15. - 2. - P. 231 - 250.
- 2 J. B. Boreyko, C-H. Chen // Self-Propelled Dropwise Condensate on Superhydrophobic Surfaces. *Phys.Rev. Lett.* - 2009. - 184501. - 4. - P.103.
- 3 N. Miljkovic et al. // Jumping-droplet electrostatic energy harvesting. *Appl. Phys. Lett.* - 2014. - 013111. - 5. - P. 105.
- 4 H. Cheng et al. // Spontaneous power source in ambient air of well-directionally reduced carbon graphene oxide bulk. *Energy Environ. Sci.* - 2018. - 11. - P. 2839 - 2845.
- 5 X. Liu, H. Gao, J. E. Ward, Xiaorong Liu, B. Yin, T. Fu, J. Chen, D. R. Lovley, J. Yao // Power generation from ambient humidity using protein nanowires. *Nature*, 17 February 2020. - DOI: 10-1038/s41586-020-2010-9.
- 6 D. Lovley et al. // Anaerobic Production of Magnetite by a Dissimilatory Iron-Reducing Microorganism. *Nature.* - 1987. - 350. -P. 252 – 254.

Сведения об авторах:

Шварц К. - академик Латвийской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор GSI (Центр по изучению тяжелых ионов имени Гельмгольца), Дармштат, Германия.

Сорокин М. - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия.

Шварц К. - Латвия ғылым академиясының академигі, физика- математика ғылымдарының докторы, профессор. Ауыр иондарды зерттеу Гельмгольц-орталығы GSI, Дармштат, Германия.

Сорокин М. - физика- математика ғылымдарының кандидаты. «Курчатов институты» Ұлттық зерттеу орталығының аға ғылыми қызметкері, Москва, Ресей.

Schwartz K. - Academician of the Latvian Academy of Sciences, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of GSI (Helmholtz Centre for Heavy Ion Research), Darmstadt, Germany.

Sorokin M. - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia.