

УЛУЧШЕННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО УГЛЕРОДА И МЕТАЛЛОГИДРИДОВ

Лотоцкий М.В., Щур Д.В., Пишук В.К.

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины
Ул. Кржижановского, 3, Киев 03142, Украина

Введение

В настоящее время водородная энергетика и технология в мире характеризуется устойчивыми темпами роста, в основном стимулируемого экологическими факторами. Деятельность в данной области главным образом финансируется из государственных бюджетов, а также рядом международных общественных организаций. Типичными примерами являются Водородная программа Департамента энергетики США (DOE) [1], Программа Международного энергетического агентства (IEA) [2] и т.п. НИР в области водородной энергетики и технологии также инвестируются, помимо государственных и неправительственных общественных организаций, также рядом коммерческих компаний, в основном относящихся к автомобильной промышленности [3]. Основными приоритетами данных инвестиций являются водородные топливные элементы, а также улучшение существующих и создание новых методов хранения водорода.

Хранение и транспортировка водорода является основной проблемой, ограничивающей его использование, в особенности в областях, связанных с мелко- и среднемасштабными автономными приложениями, такими как транспорт и автономные энергосистемы. Требованиям данных приложений в полной мере не соответствует ни один из существующих методов хранения водорода.

Хранение водорода в твердых материалах: проблемы

На основе детального анализа состояния вопроса в области хранения водорода [4], можно сделать вывод, что наиболее многообещающие технические решения будут использовать физико-химические методы, основанные на обратимом взаимодействии водорода с материалом среды его хранения. В этой связи, разработка новых материалов для хранения водорода с улучшенными характеристиками (в первую очередь – весовой и объемной водородоемкостью), удовлетворяющими противоречивым требованиям конечных потребителей, является особо актуальной.

Перспективный метод хранения водорода в связанном состоянии основан на его обратимой сорбции – десорбции гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (ИМС). Металлогидридные (МГ) системы могут быть использованы не только для очень

компактного хранения водорода, но и для его извлечения из газовых смесей и очистки, для безмашинного термосорбционного сжатия водорода, управления тепловыми потоками, а также для управляемой подачи водорода в топливные элементы [5,6]. В то же время известные на сегодня гидридообразующие материалы характеризуются рядом недостатков. Так наиболее часто используемые ИМС типов AB_5 и AB_2 имеют низкие водородоемкости (не более 1.5–2 вес.%). Более эффективные (до 7 вес.% H) МГ на основе магния требуют высоких температур (выше 300 °C) для обеспечения требуемого выхода водорода [7,8]. МГ на основе аланатов содержащих катализатор [9] имеют слишком медленную кинетику сорбции – десорбции H_2 ; другой проблемой является безопасность, поскольку аланаты имеют чрезвычайно высокую активность в отношении кислорода и паров воды. Кроме этого, проблемой МГ систем хранения водорода являются их плохие динамические характеристики, вследствие низкой эффективной теплопроводности порошкообразных слоев МГ. Также актуальна проблема деградации водородсорбционных свойств МГ, вызванной их спеканием в процессе работы.

Другой подход к созданию систем хранения связанного водорода использует недавно открытые углеродные наноструктуры (фуллерены и нанотрубки) [10,11]. В частности, сообщалось, что углеродные нанотрубки и нановолокна обратимо абсорбируют значительные, до 10 вес.%, количества водорода. Однако имеющиеся данные по водородоемкости данных материалов остаются противоречивыми и нуждаются в уточнении. Для выяснения прикладного потенциала данных материалов для хранения водорода, в первую очередь, требуется разработать надежную методику их аттестации. Также необходимо найти пути создания углеродных наноматериалов с заданными водородсорбционными свойствами, для удовлетворения многочисленных требований различных потребителей.

Предлагаемое решение

Мы подали в Украинский научно-технический центр (УНТЦ) предложения по проекту №3461 «Улучшенные композитные материалы для хранения водорода на основе наноразмерного углерода и металлогидридов». Основной идеей проекта является создание композитных материалов, содержащих как гидридообразующие

сплавы, так и углеродные наноструктуры. Как было показано, добавление гидридообразующих ИМС улучшает водородсорбционные характеристики фуллеритов [12] и нанотрубок [13]. С другой стороны, недавно сообщалось о том, что добавление углерода (графит) к МГ существенно улучшает характеристики теплопереноса [14], а также ускоряет кинетику гидрирования / дегидрирования, особенно на первом цикле [15].

Известно, что наноразмерные гидридообразующие сплавы имеют гораздо лучшие водородсорбционные свойства, чем их микро-размерные аналоги [16]. Однако, такие материалы являются термодинамически нестабильными, и после нескольких циклов сорбции – десорбции их водородсорбционные свойства релаксируют к значениям, характерным для исходного (микро-размерного) материала. Возможно, что в композитах, содержащих наноразмерный углерод, данный нежелательный эффект будет гораздо менее выражен, благодаря модификации поверхности наночастиц металла. В частности, спекание, поверхностное окисление и другие процессы, приводящие к ухудшению водородсорбционных характеристик МГ, будут заторможены.

Гораздо менее ясен вопрос о механизме улучшения водородсорбционных свойств наноструктурного углерода (так же, как и о высокой, более 4 вес.% Н, водородоемкости данных материалов). Однако, как было справедливо отмечено в некоторых критических работах по данному вопросу [17], единственным путем такого улучшения является увеличение сродства углеродной матрицы к водороду, т.е. переход от механизма физической адсорбции молекул H_2 к механизму хемосорбции. По нашему мнению, введение в наноструктурный углерод наночастиц гидридообразующих металлов (или их карбидов, образующих с водородом соединения внедрения [18]) может стать одним из путей реализации такого подхода.

Планируемые работы по Проекту включают детальное изучение структуры и водородсорбционных свойств микро- и наноразмерных порошков гидридообразующих сплавов Mg, Ti и V; углеродных наноструктур (нанотрубки, нановолокна, нанографит) с улучшенными водородсорбционными характеристиками; и, наконец, композитов на основе данных материалов. Для наиболее эффективных в отношении сорбции водорода металл – углеродных композитов будет разработана технология приготовления экспериментальных партий (до 1 кг). Полученный материал будет иметь водородоемкость до 8 вес.% и будет использован в демонстрационном накопителе водорода на 100 ндм³, разработка, изготовление и испытания которого планируются на завершающей стадии Проекта.

Ожидается, что результаты проекта будут иметь заметный прикладной потенциал как в Украине, так и за ее пределами. Наиболее значи-

тельным результатом будут новые композиционные материалы «наноразмерный углерод – гидридообразующий сплав» с высокой водородоемкостью, удовлетворяющей критерию DOE для мобильных систем хранения водорода. Другим практически значимым выходом будут новые композиты «гидридообразующий сплав – наноразмерный углерод», с умеренной весовой, но высокой объемной (более 0.1 г/см³) водородоемкостью и улучшенными характеристиками сорбции – десорбции водорода. Оба вида разработанных материалов могут быть использованы в стационарных системах хранения водорода и других приложениях, таких как термосорбционные компрессоры, тепловые насосы и т.д.

Литература

1. *A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program. Rationale, Structure, and Technology Roadmaps*, U.S. Department of Energy, August 1999.
2. *International Energy Agency. Experience Curves for Energy Technology Policy*, OECD/IEA, 2000.
3. J.Pettersson and O.Hjortsberg (Volvo Teknisk Utveckling AB), *Hydrogen storage alternatives – a technological and economic assessment*, KFB-Meddelande 1999:27, KFBs DNR 1998-0047.
4. V.A.Yartys and M.V.Lototsky. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, ed. by T.N.Veziroglu, S.Yu.Zaginaichenko, D.V.Schur, B.Baranowski, A.P.Shpak, and V.V.Skorokhod. – Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 75-104.
5. R.C.Bowman, Jr. and B.Fultz. *MRS BULLETIN / SEPTEMBER 2002*, pp. 688–693.
6. P. Dantzer. *Materials Science and Engineering A329–331 (2002) 313–320*.
7. G. Sandrock. *J. Alloys and Compounds 293–295 (1999) 877–888*.
8. P. Dantzer. In: *Hydrogen in Metals III. Properties and Applications (Topics in Applied Physics Volume 73)*, ed. by H.Wipf. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997, pp.279–340.
9. B.Bogdanović, R.A.Brand, e.a. *J. Alloys and Compounds 302 (2000) 36–58*.
10. A. Züttel, P. Sudan, e.a. *Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 203–212*.
11. V.I.Trefilov, D.V.Schur, B.P.Tarasov, Yu.M.Shul'ga, A.V.Chernogorenko, V.K.Pishuk, S.Yu.Zaginaichenko. *Fullerenes as the basis of materials in the future*. – Kiev, ADEF-Ukraine, 2001. –148 pp.
12. B.P.Tarasov, V.N.Fokin, e.a. *J. Alloys and Compounds 253-254 (1997) 25–28*.
13. B.P.Tarasov, J.P.Maehlen, e.a. *J. Alloys and Compounds 356–357 (2003) 510–514*.
14. A. Rodriguez Sanchez, H.P.Klein, M.Groll. *Int. J. Hydrogen Energy, 28 (2003) 515– 527*.
15. J.Huot, M.L.Tremblay, R.Schulz. *J. Alloys and Compounds 356–357 (2003) 603–607*.
16. B.P.Tarasov. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*. Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series II, 2002, Vol. 71, p. 275-281.
17. B.M. Bulychev. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, ed. by T.N.Veziroglu, S.Yu.Zaginaichenko, D.V.Schur, B.Baranowski, A.P.Shpak, and V.V.Skorokhod. – Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 105-114.
18. J.P.Maehlen, V.A.Yartys, B.C.Hauback.- *J. Alloys and Compounds 351 (2003) 151–157*.