

HYDROGEN STORAGE IN COMPLEXES OF AROMATIC COMPOUNDS WITH NICKEL

Davydov V.Ya.*, Davydov P.E., Lunin V.V.

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow
State University, 119992 Moscow, Russia

* Fax: 7-095-932-88-46 *E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru

Introduction

The development of a safe, economical, and effective hydrogen storage-systems is very important for the future utilization of hydrogen as a pollution-free energy resource. The working out of transportable hydrogen storage systems is key problem of using of hydrogen as fuel.

Hydrogen storage systems existing at present have some advantages and disadvantages. Some of them require low temperatures of 20 K, relatively high pressures, some require high purity of hydrogen and many of them have small capacity and high energy consumption to provide hydrogen compression, cooling or heating of the storage equipment.

So the working out of transportable hydrogen storage systems to increase safety, to decrease the energy consumption and cost of system at high capacity is still the actual problem in hydrogen energetic.

A possible novel way of hydrogen storage could be the reversible chemisorption of hydrogen on some adsorbent-supported finely-dispersed metals with immobilized aromatic hydrocarbon molecules as were proposed and considered in [1 – 3].

The mechanism of hydrogenation and dehydrogenation of aromatic compounds such as benzene, toluene, p-xylene, mesitylene and naphthalene, anthracene and fullerene C₆₀, chemisorbed on silica-supported platinum have been investigated by infrared spectroscopy [2]. The complexes of these compounds with platinum can be easily hydrogenated under low hydrogen pressure of less than 1 bar and dehydrogenated by evacuation even at ambient temperature. The complexes of these compounds with Pt are rather stable and can gain and lose hydrogen many times. This study has shown the possibility of using of aromatic complexes with metal as hydrogen storage system. However since the capacity of systems depends on number of complexes so high cost of Pt and other metals of platinum group are the limiting factor of realization such system for hydrogen storage.

The using of aromatic compound complexes with other much cheaper metal such as Ni is economically more preferable if the properties of

such complexes would be similar to the properties of complexes of aromatic compounds with Pt.

Nickel is a catalyst of hydrogenation of unsaturated and aromatic compounds. So the properties of complexes with Ni have to be similar of complexes with Pt. But it is very important to determine the condition of existing of such complexes.

In [4] the hydrogenation and dehydrogenation of benzene – nickel complexes was observed but stability of such complexes at ambient temperature was much smaller than benzene – platinum complexes. Similar correlation was observed for long chain alkenes complexes with Pt and Ni [5]. Probably to compensate the smaller stability of aromatic compound complexes with nickel it is necessary to increase the molecular mass of aromatic compounds.

In the present study the possibility of using of aromatic compound complexes with dispersed nickel for hydrogen storage systems is considered.

Results and discussion

Hydrogenation and dehydrogenation of complexes of aromatic compounds such as p-xylene, naphthalene, anthracene and triphenylene on silica-supported nickel were investigated by infrared spectroscopy.

It was shown that aromatic molecules under investigation forms complexes with Ni which can be easily hydrogenated and dehydrogenated at very mild conditions.

The aromatic compound complexes with Ni could be hydrogenated under low hydrogen pressure (~ 1 bar or less) at ambient temperature, and dehydrogenated by evacuation at the same temperature.

Hydrogenation - dehydrogenation cycles of these complexes can be repeated, often many times. For complexes formed from polynuclear aromatics, such as naphthalene, anthracene and triphenylene the processes of hydrogenation and dehydrogenation can be accelerated at higher than ambient temperatures of 323 - 348 K and at these temperatures still undergo multiple hydrogenation - dehydrogenation cycles. These

properties of the chemisorbed aromatic - Ni complexes indicate their potential use in hydrogen-storage systems.

The complexes of more heavier aromatic hydrocarbons are more reliable although the degree of the reversibility hydrogenation and dehydrogenation for these complexes is smaller.

The advantage of more heavier aromatic hydrocarbons complexes in reversible hydrogenation is connected with higher temperature of dehydrogenation which is so important for safety of hydrogen storage system at the same time this temperature is lower 373 K.

Conclusion

Overall the results show that the possibility of reversibly storing and releasing hydrogen at near-ambient temperatures and pressures appears to be feasible using aromatic hydrocarbon – nickel complexes.. Further work on increasing hydrogen capacity and on the kinetics of the hydrogenation - dehydrogenation of aromatic complexes with Ni is under investigation.

References

1. Davydov V.Ya., Sheppard N., Osawa E. , Storage of hydrogen in chemisorbed state in aromatic compounds and fullerene C₆₀ complexes with platinum, International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, 2000, 1, 182.
2. Davydov V.Ya., Sheppard N., Osawa E., An Infrared Spectroscopic Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation of the Complexes of Aromatic Compounds and of Fullerene C₆₀ with Silica – Supported Platinum, J. Catalysis, 2002, 211, 42 – 52.
3. Davydov V.Ya., Sheppard N., Osawa E., Reversible hydrogen chemisorption at near-ambient temperatures and pressures on unsaturated and aromatic hydrocarbon complexes with finely divided metals, Int. J. Hydr. Energy, 2004, 29, 1157 – 1164.
4. Takenaka T., Sheppard N., unpublished work (Ref. 328 of Sheppard N. and De La Cruz C., Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed on Metals, Part II, Adv. Catal., 1998, 42,181).
5. Sheppard N. and De La Cruz C., Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed on Metals, Part I, Adv. Catal., 1996, 41,1.

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В КОМПЛЕКСАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С НИКЕЛЕМ

Давыдов В.Я.*, Давыдов П.Е., Лунин В.В.

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В.Ломоносова, 119992 Москва, Россия

* Fax: 7-095-932-88-46 *E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru

Введение

Усовершенствование безопасных, экономичных, эффективных систем хранения водорода очень важно для использования водорода как экологически чистого источника энергии в будущем. Разработка транспортабельных систем хранения водорода является ключевой проблемой использования водорода как топлива.

Существующие в настоящее время системы хранения водорода имеют свои преимущества и недостатки. Некоторые из них требуют низких температур (20К), относительно больших давлений, некоторые требуют высокой чистоты водорода и многие из них имеют небольшую емкость и большие затраты энергии на сжатие, охлаждение или нагревание оборудования систем хранения. Поэтому разработка транспортабельных, более безопасных, с меньшими энергетическими затратами и недорогих систем хранения водорода с высокой емкостью, все еще является актуальной проблемой в водородной энергетике.

Возможно, новым путем хранения водорода могла бы стать обратимая хемосорбция водорода на иммобилизованных на дисперсных металлах ароматических молекулах углеводородов, что было предложено и рассмотрено в [1 – 3].

Механизм гидрирования и дегидрирования ароматических соединений таких, как бензол, толуол, п-ксилол, мезитилен, нафталин, антрацен и фуллерен C₆₀, хемосорбированных на платине, нанесенной на кремнезем, был изучен методом инфракрасной спектроскопии в [2]. Комплексы этих соединений с платиной могут легко гидрироваться при низких давлениях водорода менее 1 атм. и дегидрироваться эвакуированием даже при комнатной температуре. Комплекс этих соединений с Pt довольно стабилен и могут принимать и отдавать водород много раз. Это исследование показало, что комплексы ароматических соединений с металлами могут быть использованы для хранения водорода.

Однако, так как емкость системы определяется числом комплексов, то высокая стоимость Pt и других металлов платиновой группы является сдерживающим фактором реализации таких систем для хранения водорода.

Использование комплексов ароматических соединений с другими менее дорогими металлами такими, как Ni, экономически более предпочтительно, если свойства таких комплексов были бы аналогичны свойствам комплексов ароматических соединений с Pt.

Никель является катализатором гидрирования ненасыщенных и ароматических соединений. Поэтому свойства комплексов с никелем должны быть похожими со свойствами комплексов с платиной. Важно, однако, определить условия существования таких комплексов.

В [4] наблюдали гидрирование и дегидрирование комплексов бензола с никелем, но было отмечено, что стабильность комплексов при комнатной температуре была меньшей, чем комплексов бензола с платиной. Аналогичная корреляция наблюдалась для комплексов алкенов с Pt и Ni [5]. Вероятно, чтобы компенсировать меньшую стабильность ароматических соединений с никелем, надо увеличить молекулярную массу ароматических соединений.

В настоящей работе рассмотрена возможность использования комплексов ароматических соединений с дисперсным никелем для систем хранения водорода.

Результаты и обсуждения

Методом инфракрасной спектроскопии были изучены гидрирование и дегидрирование комплексов ароматических соединений таких, как п-ксилол, нафталин, антрацен и трифенилен на никеле, нанесенном на кремнезем.

Показано, что исследованные ароматические соединения образуют комплексы с Ni, которые можно легко гидрировать и дегидрировать в мягких условиях. Комплексы ароматических соединений с Ni могут гидрироваться при низких давлениях водорода

при 1 атм. или меньшем при комнатной температуре и дегидрироваться эвакуированием при тех же температурах. Циклы гидрирования – дегидрирования могут повторяться много раз. Процессы гидрирования и дегидрирования комплексов полиароматических соединений таких, как нафталин, антрацен и трифенилен могут быть ускорены при температурах выше комнатной при 323 – 348 К и при этих температурах все еще можно провести многоразовые циклы гидрирования – дегидрирования. Эти свойства хемосорбированных комплексов ароматических соединений с Ni позволяют использовать их для систем хранения водорода.

Комплексы более тяжелых ароматических углеводородов более предпочтительны, хотя степень обратимости гидрирования и дегидрирования их меньше.

Преимущества комплексов более тяжелых ароматических углеводородов в обратимом гидрировании связана с более высокой температурой дегидрирования, что очень важно для безопасности системы хранения водорода, но эти температуры ниже 373 К.

Выводы

Таким образом, результаты исследования показывают, что комплексы ароматических соединений с никелем могут быть использованы для обратимого хранения и выделения водорода при почти комнатных

температурах и давлениях. Исследование емкости водорода и кинетика процессов гидрирования и дегидрирования комплексов ароматических соединений с Ni будут продолжены.

Литература

1. Davydov V.Ya., Sheppard N., Osawa E. , Storage of hydrogen in chemisorbed state in aromatic compounds and fullerene C₆₀ complexes with platinum, International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, 2000, 1, 182.
2. Davydov V.Ya., Sheppard N., Osawa E., An Infrared Spectroscopic Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation of the Complexes of Aromatic Compounds and of Fullerene C₆₀ with Silica – Supported Platinum, J. Catalysis, 2002, 211, 42 – 52.
3. Davydov V.Ya., Sheppard N., Osawa E., Reversible hydrogen chemisorption at near-ambient temperatures and pressures on unsaturated and aromatic hydrocarbon complexes with finely divided metals, Int. J. Hydr. Energy, 2004, 29, 1157 – 1164.
4. Takenaka T., Sheppard N., unpublished work (Ref. 328 of Sheppard N. and De La Cruz C., Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed on Metals, Part II, Adv. Catal., 1998, 42, 181).
5. Sheppard N. and De La Cruz C., Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed on Metals, Part I, Adv. Catal., 1996, 41, 1.