

## ПРОБЛЕМЫ ХРАНЕНИЯ И ИСПЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА В ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМАХ

*И. И. Чернов, Б. А. Калинин, М. А. Бурлакова*

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
i\_chernov@mail.ru

Рассмотрены современные физические методы хранения водорода, адсорбционные методы хранения водорода, аккумулярование водорода в микропористых структурах, химические методы хранения водорода, абсорбция водорода в объеме материала, новые сорбционные/десорбционные механизмы и процессы хранения и выделения водорода, передовые идеи по разработке и созданию эффективных накопителей водорода. Приведены механизмы накопления и десорбции водорода в твердых телах, выявлены достоинства и недостатки каждого метода аккумулярования водорода.

### Введение

В настоящее время состояние мировой энергетики, основанной, главным образом, на традиционных углеводородных источниках сырья, даже по оптимистичным оценкам характеризуется как предкризисное. Дело не только в истощении этих ресурсов, но и в возрастании опасности глобальных катастроф вследствие загрязнения окружающей среды. Безусловно, атомная энергетика с учетом имеющихся запасов урана и тория будет играть все большую роль в мировой экономике. Предполагается, что в отдаленном будущем решающее место в крупномасштабной энергетике займет термоядерная энергия. Однако уже сейчас видно, что серьезные энергетические и экологические проблемы достигнут мир прежде, чем в строй вступит первая термоядерная электростанция. Кроме того, даже если предположить, что атомная и термоядерная энергетика будет в состоянии произвести необходимое количество электроэнергии, остается неясным, каким образом полученная энергия может обеспечить, например, функционирование транспорта (на сегодняшний день транспорт использует около половины мирового объема потребления нефтепродуктов). При этом в выхлопах двигателей внутреннего сгорания содержится около 45 токсичных веществ, в том числе канцерогены. Поэтому поиск альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников, способных обеспечить человечество энергией на ближайшие сотни лет, является одним из несомненных приоритетов современной науки. Этот поиск показывает [1], что одним из наиболее вероятных заменителей органического топлива энергоносителей для транспорта и энергетики в целом является водород (рис. 1).

Очень важно, что водород может быть использован для прямого преобразования химической энергии в электрическую. Такое преобразование про-

исходит в электрохимическом генераторе (топливном элементе), при этом вредные выбросы практически отсутствуют. Коэффициент полезного действия (КПД) топливного элемента может достигать очень высоких значений – от 40 до 70 %, и он относительно мало зависит от установленной мощности и нагрузки (КПД тепловых машин не превышает 40 %).

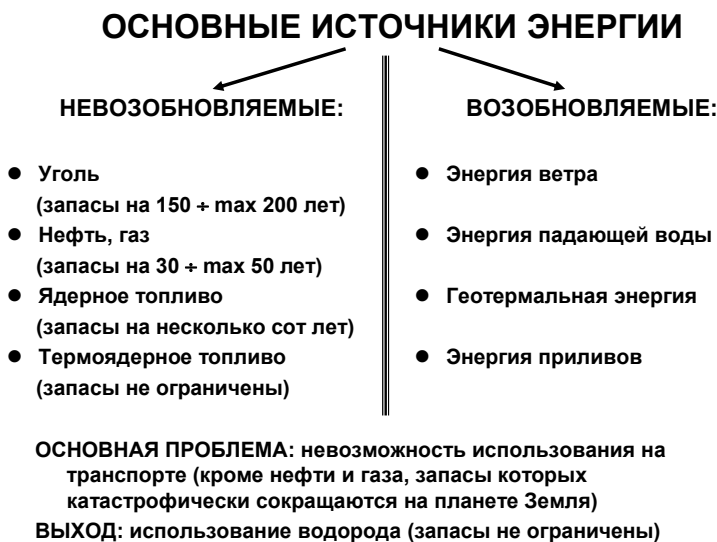


Рис. 1. Основные источники энергии

Именно прогресс в разработке водородных топливных элементов (ВТЭ) с высоким КПД вселяет уверенность в перспективах использования водорода как топлива при создании автономных мобильных и стационарных источников энергии.

В 70-х годах XX столетия в мире началось становление и развитие широкомасштабной концепции о водородной энергетике. В крутом повороте научного и технологического мышления сыграли свою роль три основных фактора:

- ограниченность и исчерпаемость мировых запасов органического топлива – нефти и газа, в первую очередь;
- перманентное ухудшение экологической обстановки в мире;
- энергетический кризис тех лет, потрясший мировую экономику.

Водородная экономика за последние годы получила мощное развитие во всех возможных направлениях: топливные элементы, водородные автомобили и водородные заправочные станции, М-Н батареи, улучшенные электролизеры, другие виды водородных технологий и водородных энергетических систем. В ведущих мировых державах проблема водородной экономики вышла на правительственный и межправительственный уровни и вошла в сферу внимания Организации объединенных наций. Вместе с тем следует отметить, что становление водородной экономики в настоящее время основано на использовании сжатого или жидкого газа, которые имеют существенные недостатки, особенно при использовании в транспортных системах [2]. Многих недостат-

ков лишены сплавы-накопители водорода (СНВ), например, в виде водородо-емких гидридов, предназначенные для более легкого и безопасного решения проблем хранения, транспортировки и распределения водорода. Кроме того, для зарядки СНВ требуются более низкие давления водорода, чем для зарядки газового баллона. Однако очевидно, что для перехода к водородной энергетике необходимо решить серьезные научные, технологические и технические задачи. Среди ряда проблем можно выделить важнейшую – создание эффективных материалов-аккумуляторов водорода, их всестороннее изучение для оптимизации эксплуатационных параметров.

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетике и технологии, является организация технически и экономически эффективного хранения, транспортировки и использования водорода. Будучи энергоемким, экологически чистым и технологически гибким энергоносителем, водород в то же время представляет значительные неудобства, связанные с тем, что при комнатной температуре и атмосферном давлении – это газ чрезвычайно низкой плотности ( $\sim 0,09 \text{ кг/м}^3$ ). Для 100-километрового пробега электромобиля на топливных элементах, работающих на водороде, необходимо иметь на борту  $\sim 11 \text{ м}^3$  газа. Чтобы увеличить плотность водорода необходимо либо применить механическую работу для его сжатия до высоких давлений (сотни атмосфер), либо охладить его ниже критической температуры (33,2 К), либо использовать взаимодействие водорода с другим материалом, в результате которого уменьшаются силы отталкивания между его молекулами [2–4]. Первые два способа реализуются в *физических* методах, когда водород хранится в виде сжатого газа или криогенной жидкости, причем его молекулы не взаимодействуют с материалами емкости для хранения, третий – в *химических* или *физико-химических* методах (адсорбция, абсорбция, химическая реакция), когда водород компактно «упакован» в материале хранения [5, 6].

К настоящему времени освоена широкомасштабная промышленная реализация физических методов: газобаллонного и криогенного. Другие методы являются перспективными, находясь на стадии технологических разработок либо мелкомасштабного производства.

В различных областях использования водорода предъявляются различные требования к системам его хранения. Низкая общая масса (высокое содержание, мас. %) хранимого водорода важна для автотранспорта и, особенно, для аэрокосмической техники, но не так важна, например, для заправочных станций. Небольшой объем (высокая объемная плотность) также критичен для малого транспорта (легковые автомобили), но менее важен для стационарных применений, таких как автономные энергосистемы, использующие возобновляемые источники энергии. Поэтому каждый из перечисленных методов хранения водорода может найти свою «нишу».

В связи с этим, исследования в направлении разработки эффективных накопителей водорода являются весьма актуальными. В настоящее время разработано множество материалов – сплавы на различной основе, интерметаллидные соединения и т. д. как потенциальные накопители водорода. Однако, несмотря на существенные усилия ученых всех стран, ни один из предложен-

ных материалов пока не удовлетворяет в полном объеме требованиям высокой водородной емкости, быстрой кинетики гидрирования-дегидрирования, небольшой энергии активации, низкой себестоимости и минимального снижения характеристик при циклировании гидрирования-дегидрирования.

## 1. Проблемы в разработке накопителей водорода

Топливо на основе водорода имеет ряд преимуществ как чистый и эффективный источник энергии, где водород играет роль энергоносителя. Для расширенного использования остается решить ряд проблем, связанных с хранением, транспортировкой и использованием водорода. Эти проблемы связаны, прежде всего, с низкой объемной плотностью водорода: для его хранения требуется в несколько раз больший объем, чем для любого другого топлива, необходимого для получения сравнимого количества энергии. В течение десятилетий водород хранился в виде сжатого газа или в жидком состоянии в криогенных емкостях. Он широко используется в промышленности и в качестве топлива для космических кораблей, однако использование водорода в автомобильных двигателях связано с рядом проблем [7]:

- в автомобиле должно содержаться достаточное количество водорода для пробега в несколько сотен километров, при этом водород должен находиться в системе, которую можно легко и быстро дозаправить;

- к системе хранения предъявляются следующие требования:

- она должна быть безопасной в эксплуатационных условиях, включая экстремальные; должна обеспечивать поступление топлива в топливный элемент или двигатель в момент включения и незамедлительно регулировать подачу топлива при изменении мощности двигателя;

- должна быть небольшого объема, чтобы не занимать пространство, отведенное для пассажиров или багажа, достаточно легкой, чтобы не влиять на экономичность двигателя, и герметичной, чтобы обеспечить низкие потери водорода в течение длительного времени;

- должна допускать определенный уровень загрязняющих веществ в топливе или в средстве хранения;

- процессы производства, заправки и обработки отходов системы должны характеризоваться низким потреблением энергии и быть экологичными приемлемыми, иначе будут утрачены преимущества использования водорода для замены углеводородных видов топлива;

- вышеперечисленные требования должны удовлетворяться при стоимости эксплуатации автомобиля, сопоставимой со стоимостью эксплуатации его с двигателем внутреннего сгорания, работающем на бензине.

В настоящее время методами хранения водорода в количестве, достаточном для питания автомобильного двигателя, являются хранение в сжатом виде под давлением, ожижение и последующее хранение в криогенных емкостях, а также хранение в комбинированной системе или в химически связанном состоянии. Основные способы хранения водорода, их достоинства и недостатки приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Основные способы хранения водорода [4, 8, 9]

Способы хранения	Преимущества	Недостатки
Баллоны со сжатым газом ( $T = 300 \text{ K}$ , $P \leq 20 \text{ МПа}$ ).	Технология хорошо отработана и доступна, стоимость относительно невысока.	Низкое объемное содержание (около $7,7 \text{ кг/м}^3$ при давлении $10 \text{ МПа}$ ). Плотность запасенной энергии при высоких давлениях (до $70 \text{ МПа}$ ) сравнима с жидким водородом, но технология хранения при таких высоких давлениях до конца не отработана.
Емкость с жидким водородом ( $T = 20,4 \text{ K}$ ).	Технология доступна, высокая плотность ( $71 \text{ кг/м}^3$ ).	Высокие энергозатраты на сжижение, потери водорода на испарение, необходимость суперизоляции и, как следствие, высокая стоимость.
Криoadсорбционный: активированный уголь ( $T = 155 \text{ K}$ ).	Технология проста и достаточно отработана.	Низкое объемное содержание ( $0,5 \dots 20 \text{ кг/м}^3$ ). Необходимость охлаждения и компримирования.
Углеродные наноструктуры: фуллерены, нанотрубки.	Технологии в перспективе могут обеспечить высокую плотность хранения водорода ( $30 - 100 \text{ кг/м}^3$ ).	Производство углеродных структур недостаточно отработано, результаты по удержанию водорода невоспроизводимы.
Гидриды металлов и сплавов, интерметаллических соединений и композитов.	Удобство и безопасность хранения в твердой фазе (в связанном состоянии); ряд технологий отработан достаточно хорошо.	Недостаточная емкость, необходимость подогрева, деградация со временем, относительно высокая стоимость.

Хранение в сжатом виде под давлением является наиболее развитым из этих методов и, по всей видимости, получит предпочтение как наилучшая система для первых поколений автомобилей с водородным топливом. Следующий по степени разработанности метод – хранение в жидком состоянии в криогенных емкостях – более дорогой. Исследования в области металлических и химических гидридов находятся в начальной стадии, и потребуются много усилий и времени для того, чтобы оценить их осуществимость [7].

Различные способы хранения водорода сравниваются по ряду параметров, основными из которых в транспортных системах являются следующие.

1. Объемное содержание водорода ( $\text{кг/м}^3$ ) – масса водорода, приходящаяся на объем топливного элемента.

2. Массовое содержание водорода (кг водорода на кг общего веса заряженного топливного элемента в %).

3. Условия хранения (давление и температура), герметичность, чувствительность к влаге и воздуху.

4. Условия гидрирования-дегидрирования. При каких условиях происходит поглощение водорода и при каких условиях он выделяет водород –  $T$  (К),  $P$  (МПа), необходимость катализатора или химического реагента.

5. Циклическая устойчивость. Сколько циклов перезарядки с сохранением приемлемых рабочих параметров может обеспечить накопитель водорода в топливном элементе (фактически – время эксплуатации).

6. Стоимость.

## 2. Современные физические методы хранения водорода

### 2.1. Сжатый водород

В табл. 2 и 3 приведены сравнительные данные для различных видов топлив и способов хранения водорода.

Хранение газообразного водорода в больших количествах при атмосферном и повышенном (1–1,5 МПа) давлениях несущественно сложнее хранения природного газа. Для этого применяют газгольдеры, естественные и искусственные подземные резервуары и т. д. Тмкость таких систем может достигать нескольких миллионов кубометров, так что они остаются единственной возможностью хранения больших количеств водорода с продолжительным, например сезонным, циклом заправки хранилища и отбора из него водорода [2, 11].

Газообразный водород обычно хранят и перевозят под давлением до 15–35 МПа в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких кубических метров [12]. Такие баллоны подвозят к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах в специальных контейнерах (до 4200 м<sup>3</sup>, что соответствует 38 кг водорода) [2].

Таблица 2

Свойства разных топлив [10]

Параметр	Водород	Метан	Бензин
Нижняя теплотворная способность, кВт·ч·кг <sup>-1</sup>	33,33	13,9	12,4
Температура самовоспламенения, К	858	813	601–774
Температура пламени, К	2318	2148	2473
Пределы воспламенения в воздухе, об. %	4–75	5,3–15	1,0–7,6
Нижняя энергия воспламенения, мВ·с <sup>-1</sup>	0,02	0,29	0,24
Скорость распространения пламени в воздухе, м·с <sup>-1</sup>	2,65	0,4	0,4
Коэффициент диффузии в воздухе, см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	0,61	0,16	0,05
Токсичность	Нет	Нет	Высокая

Таблица 3

## Различные способы хранения водорода [10]

Способ хранения	Удельная емкость			Рабочая температура, К	Давление, МПа
	кгН <sub>2</sub> ·дм <sup>-3</sup>	кВт·ч·кг <sup>-1</sup>	кВт·ч·дм <sup>-3</sup>		
Жидкий	71	33,3	2,36	20,4	0,1–0,4
Газ в стальном баллоне	9–18	33,3	0,15–0,3	210–330	10–20
Газ в армированном алюминиевом баллоне	9–18	33,3	0,15–0,3	210–330	10–20
Газ в баллоне из композиционных материалов	18	33,3	0,3	210–330	20
Гидриды					
Низкотемпературные	96	0,58	3,2	>260	0,1–3
Высокотемпературные	81–101	1,05–2,3	2,7–3,4	>500–600	0,1–3

Очевидно, что для увеличения массового содержания водорода необходимо выбирать легкие материалы с высокой прочностью, а для повышения объемной плотности – увеличивать давление.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода обычно используют стальные баллоны с рабочим давлением до 15–20 МПа. Содержание водорода в них не превышает 1,2–1,5 мас. %, а объемная плотность – 10–12 кг/м<sup>3</sup>.

Основные *достоинства* газобаллонного хранения сжатого водорода [5]:

- технология хорошо отработана и доступна (не сложнее хранения природного газа);

- простота работы потребителя и отсутствие энергозатрат на выдачу газа;

- стоимость относительно невысока.

*Недостатками* газобаллонного хранения сжатого водорода являются [13]:

- низкое объемное содержание (около 7,7 кг/м<sup>3</sup> при давлении 10 МПа); плотность запасенной энергии при высоких давлениях (до 70 МПа) сравнима с жидким водородом, но технология хранения при таких высоких давлениях до конца не отработана;

- компримирование водорода до высоких давлений само по себе является сложной инженерной проблемой, связанной с возможными утечками газа через уплотнения, а также с водородной коррозией нагруженных конструктивных материалов;

- компримирование водорода характеризуется довольно высокими энергозатратами (10–15 % теплотворной способности водорода);

- проблемы безопасности (взрывоопасный газ под высоким давлением).

## 2.2. Жидкий водород

Системы хранения жидкого водорода представляют значительный интерес в силу высокой объемной плотности и большого содержания хранимого водорода. Жидкий водород хранится в специальных резервуарах с двойными стенками (сосуды Дьюара).

Водород в виде криогенной жидкости существует в узком интервале температур, от точки кипения  $-252,77\text{ }^{\circ}\text{C}$  до точки замерзания  $-259,19\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]. Из-за низкой критической температуры ( $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) жидкий водород можно хранить либо в открытых системах, либо в специальных закрытых резервуарах, в которых предусмотрен сброс газа при росте давления более  $0,2\text{--}0,3\text{ МПа}$ ; в противном случае давление может возрасти (при комнатной температуре) до  $\sim 1\text{ ГПа}$  ( $\sim 10^4\text{ атм.}$ ) [4]. Поэтому закрытые резервуары никогда не заполняют полностью, оставляя не менее 5 % объема газовой «подушки». Хранение жидкого водорода связано с неизбежными и довольно значительными потерями из-за его испарения.

В настоящее время технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии хорошо отработаны. Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь максимального, по сравнению с альтернативными методами, содержания водорода – более 15–20 мас. % для малых (автомобильных) криогенных баков. При увеличении размера системы хранения этот показатель значительно возрастает, достигая 86 мас. % в крупных (аэрокосмических) криогенных баках [14].

Основные *достоинства* жидкого водорода [14]:

- высокая объемная плотность и большое содержание хранимого водорода ( $71\text{ кг/м}^3$ );
- технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии хорошо отработаны.

Существенными *недостатки* жидкого водорода являются [13]:

- высокие затраты энергии на сжижение;
- значительные потери из-за испарения;
- необходимость суперизоляции и, как следствие, высокая стоимость;
- метод хранения слишком дорог и конкурентоспособен лишь в специальных случаях;
- проблемы безопасности дозаправки.

### 2.3. Другие физические методы хранения водорода

Помимо описанных промышленно освоенных методов существует ряд физических методов хранения, реализованных на уровне технологических разработок. Один из таких методов – *хранение водорода в микрокапсулированном виде* [2, 6]. Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением ( $35\text{--}65\text{ МПа}$ ), где роль «баллонов» выполняют стеклянные микросферы диаметром  $5\text{--}500\text{ мкм}$  с толщиной стенки  $\sim 1\text{ мкм}$ . При повышенной температуре ( $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет проводить заправку системы хранения водородом и выдачу его потребителю. Содержание хранимого водорода – до 10 мас. %, а объемная плотность – до  $20\text{ кг/м}^3$ .

Более перспективно *хранение водорода в криогенных сосудах высокого давления*. Сущность метода заключается в использовании стандартных комpositных баллонов высокого давления (алюминиевая гильза, покрытая армированным пластиком), размещаемых в криогенной теплоизолирующей оболочке.



Такие баллоны могут заполняться либо жидким водородом, либо газообразным при пониженной температуре [15]. В последнем случае достигаются более высокие объемная плотность и содержание водорода, чем в газовых баллонах, работающих при комнатной температуре [5].

*Достоинство* методов:

– достаточно высокая объемная плотность и содержание хранимого водорода (как для хранения водорода в композитных газовых баллонах).

*Недостатки* методов:

– высокие потери водорода из-за механического разрушения стеклянных микросфер при транспортировке;

– дополнительные затраты энергии на нагрев микросфер при заправке хранилища и отборе из него водорода;

– в случае хранения водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа в большинстве недостаточные экономическая эффективность, удобство и безопасность;

– водородное охрупчивание металлических частей систем хранения водорода.

### 3. Адсорбционные методы хранения водорода

Условно все материалы, способные хранить связанный водород, можно разделить по энергии связи атома или молекулы водорода с этим материалом. Это связи физически адсорбированного (на поверхности поглощения) или абсорбированного (объемное) водорода (с наименьшей прочностью связи), хемосорбированного и валентно связанного водорода [16].

Рассмотрим метод *физической адсорбции* водорода материалами.

Водород состоит из ковалентно связанных неполярных молекул, способных взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса. Указанное взаимодействие является достаточно слабым (1–10 кДж/моль), и выше критической температуры его глубина не превышает одного монослоя. Исходя из этого можно сделать вывод, что материалы для хранения адсорбированного водорода должны характеризоваться высокой удельной поверхностью (рассчитанное отношение содержания водорода, мас. %, к удельной поверхности, м<sup>2</sup>/г, составляет  $2,27 \cdot 10^{-3}$ ), причем существенные адсорбционные емкости будут наблюдаться только при пониженных температурах [4].

#### 3.1. Цеолиты

Одним из классов материалов-адсорбентов водорода являются цеолиты. Эти материалы характеризуются низкими значениями водородоемкости (до 0,3 мас. % при комнатной температуре и до 1,8 мас. % при температуре жидкого азота и давлении 1,5 МПа) [17], что ставит под сомнение их конкурентоспособность в системах хранения водорода. Несколько лучшими показателями характеризуются исследованные в последнее время высокопористые металлоорганические каркасные соединения, например  $Zn_4O[O_2C-C_6H_4-CO_2]_3$ ,

имеющие удельную поверхность до 3000 м<sup>2</sup>/г. При давлении водорода 2 МПа данное соединение адсорбирует до 1 мас. % водорода при комнатной температуре и до 4,5 мас. % при 70 К [18].

Заметных преимуществ этот метод не имеет.

*Недостаток* метода:

– низкое значение водородоемкости.

### 3.2. Углерод

Большое внимание в области адсорбционного хранения водорода привлекают углеродные адсорбенты [19–22]. Существует множество работ, в которых обнаружена высокая водородсорбционная емкость углеродных наноматериалов (нанотрубки и нановолокна).

Предполагается:

1) диссоциативная адсорбция водорода на таких углеродных наноматериалах характеризуется образованием более слабых связей, чем типичные химические С–Н-связи;

2) недиссоциативная адсорбция характеризуется более сильным взаимодействием, чем физическая сорбция (ван-дер-ваальсовы силы, энергия десорбции порядка энтальпии испарения жидкого водорода, т. е. ~ 0,9 кДж/моль) [23, 24].

Для процесса (1) быструю кинетику выхода адсорбированного водорода связывают со спилловером (перенос частиц, адсорбированных на твердом теле, на находящееся с ним в контакте другое твердое тело) [25], а для процесса (2) рассматривают молекулярную адсорбцию на углеродных наноматериалах, подвергнутых структурной и/или химической модификациям.

Подчеркивается, что значения энергии десорбции водорода с углеродными материалами ~ 20 и 40 кДж/моль по меньшей мере на порядок превышают энергии разрыва ван-дер-ваальсовых связей, характерные для физической адсорбции [23, 24, 26, 27], и на порядок ниже энергий разрыва С–Н-связей, характерных для хемосорбции [28–30].

#### *Диссоциативная хемоабсорбция водорода*

**Процесс III.** Одним из процессов типа (1) может являться диссоциативная хемоабсорбция водорода (из исходного состояния молекулярного газа Н<sub>2</sub>) на графеновых слоях в графите и/или в родственных углеродных наноструктурах [31], в том числе в образцах графитовых нановолокон (ГНВ) [32].

Полученное с использованием стандартных термодинамических величин экспериментальное значение энтальпии  $\Delta H_{(\text{form. Н-С})}$  примерно вдвое ниже по абсолютному значению мольной энергии С–Н-связи в метане и Н–Н-связи в молекуле Н<sub>2</sub>, однако близко к энергии образования С–Н-связи атомов водорода с внешней поверхностью, т.е. с графеновой цилиндрической поверхностью различных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) (при 50 %-ном заполнении), рассчитанным методом *DFT* [33], а также к экспериментальному (термодинамическому) значению [34] энергии образования С–Н-связи атома водорода с атомом углерода в фуллерене С<sub>60</sub> (при Н/С = 0,6), т. е. в графено-

вом шарообразном слое. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [35] о химической («супер-ван-дер-ваальсовой») природе взаимодействия водорода с фуллеритами ( $C_{60}$ ,  $Na-C_{60}-H$ ) и углеродными нанотрубками. Равновесная концентрация ( $H/C \approx 0,6$ ) растворенных атомов водорода в графите и/или ГНВ-образцах [36] при температуре 300 К и давлении водорода 10 МПа приближается к заданному значению для материалов-адсорбентов [22], однако диффузионная кинетика выхода хемосорбированного водорода из углеродных материалов при комнатных температурах имеет недопустимо низкую скорость (из-за высокой энергии активации процесса  $Q_{III}$ ).

**Процесс IV.** Более высокие значения энергии сорбции, диффузии и взаимодействия водорода с углеродными материалами проявляются для диссоциативной хемоадсорбции водорода на «креслообразных» и/или «зигзагообразных» краевых позициях углеродных атомов [31]. Процесс IV характеризуется стандартной энергией растворения в материале моля атомов водорода (т. е.  $1/2$  моля  $H_2$  из исходного состояния молекулярного газа)  $\Delta H_{(7)IV} \approx \approx 1/2\Delta H_{(dissH_2)} + \Delta H_{(formH-C)IV} \approx -140$  кДж/моль, а также эффективной энергией активации диффузии атомов водорода в материале  $Q_{IV} \approx Q_{rem} - \Delta H_{(form H-C) IV} \approx \approx 364 \pm 50$  кДж/моль (диффузия с обратимым захватом диффузанта хемосорбционными C–H-центрами).

#### *Диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция водорода*

**Процесс II.** Одним из процессов с более высокими абсолютными значениями энергий, чем для процесса (2) [22], является рассмотренная в работе [31] диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция водорода (из исходного состояния молекулярного газа  $H_2$ ) в межзеренные и дефектные области в графите и углеродных наноструктурах, в том числе в ГНВ [32], деформированных в шаровой мельнице ОУНТ [36] и дефектных многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ) [37]. Процесс II характеризуется стандартной энергией адсорбции моля молекул водорода  $\Delta H_{(16)II} \approx -120$  кДж/моль, эффективной энергией активации диффузии молекул  $H_2$   $Q_{II} \approx Q_{gr} - \Delta H_{(16)II} \approx 120$  кДж/моль, где  $Q_{gr}$  – энергия активации диффузии молекул  $H_2$  в межзеренных и дефектных областях материала в отсутствие (или при предельном заполнении) хемосорбционных  $2H = C$ -центров захвата диффузанта [31]. Полагают, что  $Q_{gr} \approx \approx Q_{реш} \approx 2...10$  кДж/моль. Для ГНВ [32] получена [31] близкая к «карбогидридной» локальная концентрация адсорбированного водорода (процесс II); при этом показано, что (как и в процессах III и IV) имеет место недопустимо низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатных температурах из-за высокого значения  $Q_{II}$ .

**Процесс I.** Близким по значениям энергий процессу (2) [22] является рассмотренный в работе [31] процесс I диссоциативно-ассоциативной хемоадсорбции водорода (из исходного состояния молекулярного газа  $H_2$ ) в поверхностных областях графита и углеродных наноструктур, протекающий благодаря взаимодействию двух атомов водорода с атомом углерода ( $2H = C$ )

в «креслообразной» краевой позиции и/или с двумя углеродными атомами  $2(\text{H}-\text{C})$  в чередующихся позициях в графеновом слое.

Процесс I характеризуется стандартной энергией адсорбции моля молекул водорода  $\Delta H_{(16)\text{I}} \approx -20$  кДж/моль и эффективной энергией активации диффузии молекул водорода  $Q_{\text{I}} \approx Q_{\text{пов}} - \Delta H_{(16)\text{I}} \approx 20 \pm 5$  кДж/моль, где  $Q_{\text{пов}}$  – энергия активации диффузии молекул водорода в поверхностных областях материала в отсутствии (или при предельном заполнении) хемосорбционных  $\text{C} = 2\text{H}$ - и(или)  $2\text{C}-2\text{H}$ -центров захвата диффузанта. Предполагают, что  $Q_{\text{пов}} \approx \approx Q_{\text{гр}} \approx Q_{\text{реш}}$  (с точностью до порядка величины).

Как показывает анализ [31], при помощи процесса I с использованием ОУНТ и МУНТ (при технологических давлениях и температурах наводороживания) можно получить высокую локальную (поверхностную) концентрацию адсорбированного водорода, близкую по порядку величины к «карбогидридной», а также имеет место недопустимо низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатных температурах из-за высокого значения  $Q_{\text{II}}$ .

Сопоставление характеристик процессов I, II, III и IV показал [38], что мольная энергия разрыва связи для процесса I в расчете на один атом водорода очень мала по сравнению с аналогичной характеристикой процессов II, III и IV. Отмечается пренебрежимо малый вклад процесса I по сравнению с процессами II, III и IV в некоторые спектры и физические свойства углеродных наноматериалов.

Описанные в обзоре [19] экспериментальные результаты [21] о трехкратном повышении сорбционной способности ОУНТ (до 10 мас. %) при увеличении (примерно втрое [24]) их поверхности посредством открытия нанотрубок окислением в паре (375–975 К) также согласуются с моделью и характеристиками поверхностной хемоадсорбции (процесс типа I [31]). Аналогичная ситуация имеет место и в отношении рассмотренных в работе [31] экспериментальных данных для образцов МУНТ [37] и ОУНТ [39], наводороженных при комнатных температурах и высоких давлениях (4 и 9 МПа, соответственно), в которых энергия активации термодесорбции водорода совпадала с энергией активации диффузии  $Q_{\text{I}}$ .

Согласно данным [24], при увеличении более чем втрое удельной поверхности образцов однослойных углеродных нанотрубок с коническими (рожкообразными) концами (ОУНР) (от  $S_{\text{исх}} \approx 308$  м<sup>2</sup>/г до  $S_{\text{окис}} \approx 1006$  м<sup>2</sup>/г) открытием нанотрубок при окислении в кислороде при 693 К количество адсорбированного водорода также возрастает примерно втрое при наводороживании при давлениях ~0,1–6,5 МПа и температурах 303, 196 и 77 К. Авторы работы [24] полагали, что как в исходных, так и в окисленных ОУНР-образцах преобладает физическая адсорбция водорода. При этом для окисленных образцов предполагается наличие эффекта кластеризации молекул водорода около внутренних стенок нанотрубок, а также эффекта псевдовысокого давления около наноотверстий в стенках трубок (в межтрубочных полостях), обуславливающих усиление взаимодействия с водородом внутренних поверхностей трубок.

Однако такая интерпретация не вполне согласуется с тем, что:

- сорбционная емкость ОУНР-образцов возрастает втрое при окислении пропорционально увеличению их удельной поверхности;
- для всех образцов проявляются изотермы Генри-Лэнгмюра;
- для всех образцов при 77 К достигается предельное насыщение;
- проявляются высокие значения энергии адсорбции (до  $-11$  кДж/моль).

Есть данные [40], что в образцах ОУНТ (50–60 %) и ГНВ (~90 %) общее содержание водорода может достигнуть 6,8 мас. % ( $H/C \approx 0,88$ ) и 6,3 мас. % ( $H/C \approx 0,81$ ) соответственно.

Измерения давления выделяющегося газа при нагреве наводороженных образцов ОУНТ и ГНВ в вакууме от 77 К до 873–923 К со скоростью 20 К/мин показали наличие не менее трех десорбционных процессов [40]:

$\alpha$  и  $\beta$  – при ~170–290 К с выделением ~0,45 и 0,15 мас. % водорода, соответственно;

$\beta + \gamma$  – при ~773–923 К с выделением ~5,15 мас. % водорода (без учета возможности выделения некоторого количества ( $<0,5$  мас. % углеводов [41])).

На основе изучения рентгеновских дифрактограмм и ИК-спектров диффузного отражения образцов ОУНТ и ГНВ с различным содержанием адсорбированного водорода были получены следующие результаты [40]:

– менее 40 % общего содержания адсорбированного образцами ОУНТ и ГНВ водорода в основном отвечают процессу  $\beta$  и характеризуются ИК-линиями поглощения, типичными для валентных колебаний С–Н-связи, существенно не изменяя межплоскостное расстояние между графеновыми слоями (для ГНВ-образцов);

– более 60 % общего содержания адсорбированного образцами ОУНТ и ГНВ водорода в основном соответствуют процессу  $\gamma$ , характеризуется отсутствием в ИК-спектрах колебательных мод, присущих С–Н-связи, и обуславливают аномальное возрастание (до 40 %) межплоскостного расстояния между графеновыми слоями (для ГНВ-образцов);

– полагают, что все структурные рефлексы на дифрактограммах ОУНТ-образцов обусловлены наличием в них углеродных многослойных наночастиц (до 40–50 мас. %), которые кристаллизуются (графитизуются) при термобарообработке и также участвуют в процессах гидрирования и дегидрирования.

Авторы работы [40] связывают процесс  $\alpha$  с физической адсорбцией молекул водорода на графеновых слоях ссылаясь на результаты [42], процесс  $\beta$  связывают с формированием ковалентных С–Н-связей, т. е. с хемосорбцией; процесс  $\gamma$ , не активный в ИК-спектре, но в преобладающей мере ответственный за аномальное изменение дифракционной картины многослойной структуры ГНВ при гидрировании, связывают с молекулярным водородом, располагающимся между графеновыми слоями по объему нановолокна.

Предполагают [38], что процесс  $\gamma$  соответствует процессу диссоциативной хемоадсорбции водорода III, а процесс  $\beta$  – процессу диссоциативно-ассоциативной хемоадсорбции II, который, в частности, характеризуется [31] сопутствующим выделением некоторого количества углеводов (при термодесорбционном нагреве углеродного материала).

В табл. 4 приведены данные по содержанию водорода в различных углеродных материалах.

Таблица 4

Содержание водорода в различных углеродных наноматериалах [43–46]

Материалы	Максимальная емкость, мас. %	$T$ , К	$P_{H_2}$ , МПа
ОНТ*	8,25	80	7,18
ОНТ	5–10	133	0,04
ОНТ	6,5–7	300	0,1
ГНВ**	11–66	300	11
ГНВ	10–12	373	11
Li-ГНВ	20	473–673	0,1
K-ГНВ	14	473–673	0,1

\* ОНТ – одностенные нанотрубки, \*\*ГНВ – графитовые нановолокна.

Такая водородсорбционная емкость сделала бы эти материалы конкурентоспособными со всеми известными материалами для аккумуляции водорода. Однако эти исследования недостаточно достоверны и не вышли за рамки экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о предполагаемой структуре углеродных сорбентов. К тому же данные о водородсорбционной емкости хорошо аттестованных углеродных наноматериалов, полученные в последнее время, свидетельствуют о том, что первоначальный оптимизм в отношении их использования для хранения водорода является необоснованным [47–53].

Исследования в области нанотрубок включают заметные расхождения в результатах, полученных разными исследователями, неопределенности обработки, температуры выделения водорода, а также отсутствие способов производства большого количества нанотрубок требуемой чистоты [7].

*Достоинства метода:*

- технологии в перспективе могут обеспечить высокую плотность хранения водорода ( $30–100 \text{ кг/м}^3$ );
- якобы отмечается высокая водородсорбционная емкость, но данные не вполне достоверны.

*Недостатки метода:*

- производство углеродных структур не вполне отработано;
- отсутствие способов производства большого количества нанотрубок требуемой чистоты;

– недопустимо низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатных температурах из-за высоких значений  $Q_{III}$  и  $Q_{II}$ ;

– в десорбционных процессах  $\alpha$  и  $\beta$  в приемлемом температурном интервале  $\sim 170–290 \text{ К}$ , выделяется только  $\sim 0,45$  и  $0,15$  мас. % водорода соответственно;

- десорбционный процесс  $\beta + \gamma$  с выделением  $\sim 5,15$  мас. % водорода происходит при довольно высоких температурах  $\sim 773-923$  К;
- результаты по удержанию водорода невоспроизводимы;
- при зарядке-перезарядке водородом углеродные наноструктуры рассыпаются.

### **3.3. Криоадсорбционный способ хранения водорода: активированный уголь**

Криоадсорбционный способ хранения водорода – это его хранение в таком агрегатном состоянии, которое представляет нечто среднее между сжатым и жидким водородом. Водород сначала охлаждают до температуры жидкого азота ( $-196$  °С), затем сжимают до 7 МПа, вынуждая его адсорбироваться в трещинах и шероховатостях материала с развитой площадью поверхности. Обычно в качестве такого материала используют порошкообразный активированный уголь [54].

*Достоинство метода:*

- технология проста и достаточно отработана.

*Недостатки метода:*

- низкое объемное содержание водорода ( $0,5 \dots 20$  кг/м<sup>3</sup>);
- необходимость охлаждения и компримирования.

### **3.4. Аккумуляция водорода в микропористых структурах**

Более многообещающими являются высокопористые полимеры и материалы на основе металлоорганических структур [55]. Микропористые структуры на основе капилляров и микросфер могут аккумулировать водород при больших давлениях (100–300 МПа), что позволяет достичь высокого массового и объемного его содержания в материале-накопителе (более 10 мас. % и более 50 г/дм<sup>3</sup>).

Исключительный интерес для создания пористой микроструктуры представляют материалы, имеющие высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес. Это, прежде всего, полимеры, изготовленные на основе поли-*p*-фенилентерефталамида (термостойкий высококристаллический полимер желтого цвета) и другие аналогичные полимеры ароматического ряда – арамиды (армос, СВМ, терлон, кевлар), которые имеют удельный вес в 5,5 раз меньше стали, а прочностные характеристики в 2,5–3,5 раза выше (табл. 5).

Массовое содержание водорода в микропористой структуре зависит от прочности на растяжение  $\sigma_b$ , плотности материала  $\rho$  и радиуса элементов микропористой структуры  $R$ . Для сравнения материалов при создании микропористых структур вводится безразмерный комплекс  $\sigma_b/R$ . Большее массовое содержание водорода можно получить в микроструктурах с большим значением величины безразмерного комплекса. Поэтому наиболее перспективны материалы, имеющие большую прочность на растяжение и малую плотность.

Таблица 5

Характеристики некоторых материалов, применяющихся для изготовления микросфер [55]

Материал	$\rho$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , МПа	Отношение безразмерных комплексов $\sigma_b/R$ (за 1 принято значение комплекса для стали)
Хромоникелевая сталь	7,8	550	1,0
Магнийалюмосиликатное стекло, волокно	2,5	3500	20,0
Кварц плавленный, волокно	2,5	5000	28,5
ПОЛИМЕРЫ (волокна):			
Полиамиды	1,4	2500	25,3
Армос	1,45	5500	53,8
СВМ	1,43	4200	41,7
Терлон	1,45	3100	30,3

В табл. 6 для примера представлены расчетные значения содержания водорода в микросферах и капиллярах при различных аспектных отношениях. Как видно из таблицы 6, создание аккумуляторов водорода на основе микропористых структур позволяет достичь высоких содержаний водорода как в мас. %, так и в г/дм<sup>3</sup>.

Таблица 6

Содержание водорода в капиллярах из армоса при различных «аспектных» отношениях  $d/R$ , при давлении водорода в капиллярах 200 МПа

$d/R$	$\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup>	Содержание водорода, мас. %	Содержание водорода, г/дм <sup>3</sup>
0,02	1010	117,0	67,2
0,04	560	56,7	64,5
0,05	410	44,7	63,2
0,075	276,6	28,6	60,0
0,1	210	20,6	56,7

На рис. 2 показана принципиальная возможность создания элементов аккумулятора водорода на основе матрицы из капилляров, выполненной из стекла.

Микропористые структуры позволяют создавать аккумуляторы водорода самых разнообразных конструкций и практически любых размеров – от аккумуляторов водорода для портативных источников питания (мобильные телефоны, компьютеры, бытовая техника) до аккумуляторов водорода для транспорта и аэрокосмического комплекса. При этом высокое удельное со-



держание водорода, отсутствие потерь, присущих, например, криогенным вариантам хранения, высокая взрыво- и пожаробезопасность создает хорошие предпосылки для развития этого направления.

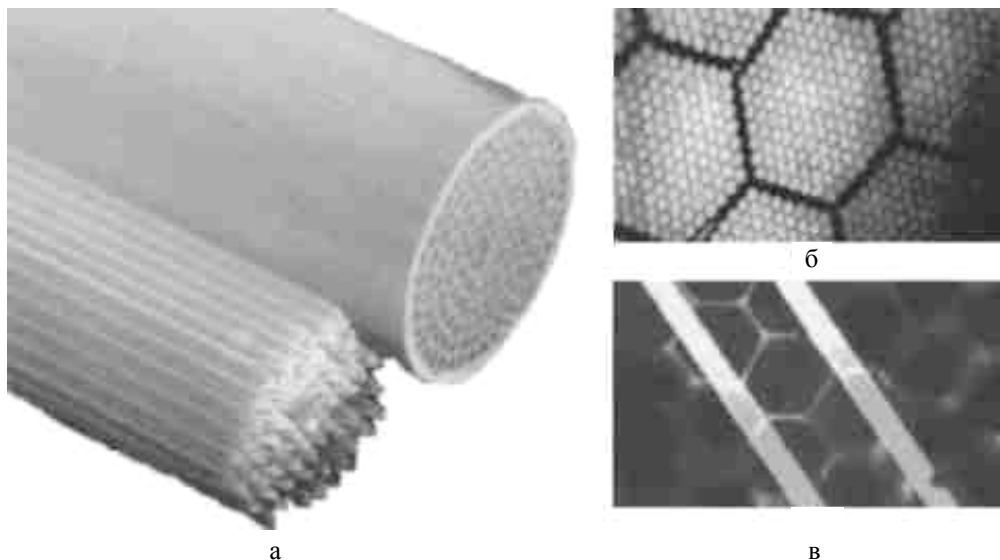


Рис. 2. Прототип элемента аккумулятора водорода из стекла: а – набор матриц капилляров без оболочки и с внешней оболочкой, диаметр матриц в оболочке 50 мкм; б – структура матрицы; в – шестигранные капилляры в структуре матрицы. Расстояние между линиями стандарта 65 мкм, толщина стенки шестигранного капилляра 1,25 мкм

*Достоинства метода:*

- высокое удельное содержание водорода, отсутствие потерь, присущих, например, криогенным вариантам хранения и транспортировки;
- безопасность хранения, транспортировки и использования водорода.

*Недостатки метода:*

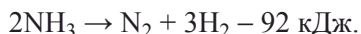
- сложность изготовления аккумуляторов водорода;
- необходимость сверхвысоких давлений (до 300 МПа) для насыщения аккумуляторов водородом, что сопряжено с высокими энергозатратами;
- исследования недостаточно достоверны и не вышли за рамки предварительных экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о предполагаемой структуре сорбентов.

## 4. Химические методы хранения водорода

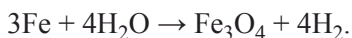
### 4.1. Химические гидриды

Водород можно хранить и транспортировать не только в свободном состоянии, но и в химически связанном. Все материалы, являющиеся средой хранения химически связанного водорода, можно разделить на две группы.

К первой относятся вещества, содержащие в своем составе химически связанный водород и способные в определенных условиях (повышенная температура и действие катализатора) выделять его. Например, разложения аммиака при 800–900 °С:



Ко второй группе относятся так называемые энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие химически связанный водород, но способные генерировать его в процессе гидролиза. Классический пример – губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при 550–600 °С:



Другие энергоаккумулирующие вещества – это алюминий, кремний и прочие элементы, гидролиз которых в слабощелочных растворах происходит в более мягких условиях – вплоть до комнатной температуры. Варьируя состав сплава и внешние условия в реакторе – генераторе водорода, можно добиться достаточно быстрой и легко управляемой кинетики выделения водорода в мягких условиях. Это делает данный метод весьма перспективным в ряде специфических применений, например в автономных генераторах водорода, работающих в полевых условиях [56, 57].

Возможен также гидролиз соединений, содержащих в своем составе химически связанный водород. Получение водорода из ковалентных соединений, например метанола, при повышенных температурах (~ 400 °С) в присутствии катализатора аналогично применению материалов первой группы.

Еще один способ – использование высоких давлений для синтеза необычных гидридов [58, 59]. Показано, что твердофазный синтез в условиях высоких квазигидростатических давлений (ВКГД) и синтез с использованием высоких газовых давлений (ВГД) водорода – эффективные способы получения новых гидридов с высоким содержанием водорода. Так, в условиях ВКГД был синтезирован гидрид  $\text{Mg}_3\text{MnH}_7$ , структура которого приведена на рис. 3.

В структуре этого гидрида впервые было обнаружено существование комплексного иона  $[\text{MnH}_6]^{5-}$ , изоэлектронного комплексу  $[\text{FeH}_6]^{5-}$  с 18-электронной оболочкой. Комплекс  $[\text{MnH}_6]^{5-}$  находится внутри куба, образованного атомами Mg, а дополнительный гидридный анион расположен в пирамидальной пустоте, образованной катионами магния. Соединение  $\text{Mg}_3\text{MnH}_7$  имеет содержание водорода 5,2 мас. %. При нормальном давлении он разлагается на металлические магний и марганец с выделением водорода при температуре выше 523 К.

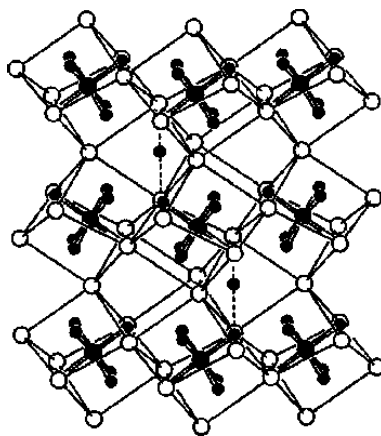


Рис. 3. Структура гидрида  $\text{Mg}_3\text{MnH}_7$  [60]

*Достоинствами* хранения водорода в виде гидридов металлов являются:  
 – основное преимущество хранения водорода в химически связанном состоянии – высокое массовое и объемное содержание водорода в некоторых гидридах;

– достаточно быстрая и легко управляемая кинетика выделения водорода в мягких условиях;

– экономичность хранения и транспортировки;

– безопасность хранения и транспортировки.

*Недостатки* метода хранения:

– основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии – трудность многократного использования аккумулятора водорода для хранения водорода в условиях циклирования;

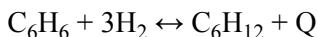
– процессы перезарядки водородом для некоторых гидридов могут быть реализованы только при высоких температуре (~400 °С) при давлении ~10 МПа, что сопряжено с высокими энергозатратами;

– в случае фуллеренов представляет проблему процесс полимеризации, снижающий обратимую водородоемкость системы в процессе циклической работы;

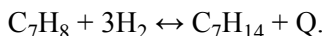
– высокая стоимость некоторых металлов и сплавов делает их использование малопривлекательным.

#### 4.2. Органические гидриды

Из органических жидких гидридов, которые можно использовать в качестве аккумуляторов водорода, следует назвать бензол-циклогексан [2]:



и толуол-метилциклогексан



Теоретически для проведения процесса дегидрирования циклогексана и метилгексана необходимо затратить тепло 206,2 и 204,9 кДж/моль соответственно. При этом в обоих случаях освобождаются по три моля водорода с теплотой сгорания 725,9 кДж/моль. Таким образом, теоретическая энергоемкость циклогексана и метилциклогексана (по хранимому водороду) составляет 518,3 кДж/моль, а КПД хранения составляет 72 %.

Основной проблемой использования жидких гидридов является подбор катализаторов для реакции гидрирования/дегидрирования [2].

*Достоинство* метода:

– высокое сдержание водорода.

*Недостатки* метода:

– сложность подбора эффективных катализаторов;

– процессы гидрирования/дегидрирования могут быть реализованы только при температуре ~ 400 °С и давлении водорода ~ 10 МПа, что вызывает высокие энергозатраты.

## 5. Абсорбция водорода в объеме материала

### 5.1. Металлические гидриды

Из известных методов хранения наиболее высокая степень плотности водорода достигается либо в твердофазном связанном состоянии, либо при адсорбции на поверхность емкости, либо при абсорбции в нее. Описанным выше методам хранения и транспортировки водорода серьезной альтернативой является металлогидридный способ, т. е. хранение водорода в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС) из-за уникального сочетания свойств систем «металл–водород», включая возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице металла (рис. 4), широкого диапазона рабочих давлений и температур, селективности процессов поглощения/выделения, значительных изменений физических свойств металла при его насыщении водородом, каталитической активности и целого ряда других нетривиальных особенностей [13].


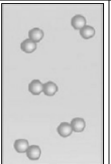
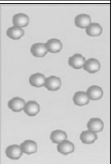
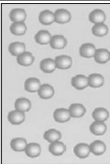
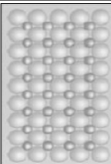
Состояние водорода	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в гидриде
Давление, атм	1	350	700	1	1
Температура, К	300	300	300	20	300
Расстояние $H_2-H_2$ или $H-H$ , нм	3,3	0,54	0,45	0,36	0,21
Концентрация атомов, ат./см <sup>3</sup>	$5,6 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{22}$	$2,3 \cdot 10^{22}$	$4,2 \cdot 10^{22}$	$10,7 \cdot 10^{22}$
Схема расположения молекул или атомов водорода					

Рис. 4. Условия и компактность различных систем хранения водорода (Тарасов Б. П.)

Основные направления исследований в области гидридов:

- разработка новых гидридных материалов;
- обратимость реакции поглощения и выделения водорода;
- роль катализаторов или примесей;
- термодинамика (влияние давления и температуры);
- кинетика сорбции-десорбции;
- нетепловые системы;
- производительность.

Исследования в области топливных элементов пробудили новый интерес к аланатам – сложным комплексным гидридам, содержащим алюминий, водород и другие элементы.

Исследования в области комплексных гидридов находятся на начальной стадии. Вот некоторые из направлений исследований [7]:

- поиск лучших добавок, чем титан, цирконий, железо и углерод (исследования до сих пор фокусировались на катализаторах из этих элементов);

- исследование поведения примеси титана после реакции дегидрирования;
- оптимизация процесса с целью обеспечения его обратимости до максимально возможной степени;
- определение оптимальной конструкции контейнеров для аланатов с учетом теплопроводности, характеристик расширения, потенциальной реакции водорода с материалами контейнера, замедляющими реакцию в случае аварий при мокрой погоде;
- улучшение параметров синтеза аланатов с целью большей доступности и снижения стоимости;
- поиск других сложных комплексных гидридов, помимо аланатов.

К *низкотемпературным* относят металлгидриды, имеющие равновесное давление водорода выше атмосферного при температурах до 100 °С [61]: соединения типа  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $AB$ , а также псевдобинарные гидриды некоторых ОЦК-сплавов на основе ванадия и системы Ti-Cr.

К *высокотемпературным* металлгидридам, главным образом относят сплавы и интерметаллиды на основе магния. Они имеют более высокую, чем низкотемпературные металлгидриды, водородоемкость – до 7,6 мас. % для  $MgH_2$ . Однако скорость абсорбции/десорбции водорода данными материалами более медленная.

Характеристика ряда металлгидридных систем хранения водорода приведена в табл. 7.

Таблица 7

Характеристики перспективных металлгидридных систем хранения водорода [1]

Металлическая фаза	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	Содержание водорода в гидриде, мас. %	Условия выделения водорода		$\Delta H_{\text{обр}}$ , кДж/моль $H_2$
			$T, \text{ К}$	$P_{H_2}, \text{ МПа}$	
$LaNi_5$	8,3(6,6)	1,4	293	0,12...0,15	31
$La_{0,7}Mm_{0,3}Ni_5$	8,2(6,5)	1,4	293	0,35...0,40	30
TiFe	6,9(5,5)	1,7	293	0,1...0,2	30...33
(Ti, Zr)(Mn, V, Fe, Gr) <sub>2</sub>	6...7(5...6)	1,8...2,2	293	0,1...1,0	30...40
$Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,43}$	–	2,63	303	0,1...1,0	38
$Mg_2Ni$	3,4(2,7)	3,7	523	0,12...0,15	65
Mg-Mm-Ni	2,5(2,1)	5...5,4	573	0,3 и 0,1	70

Примечания. 1) *Mm* – мишметалл – смесь редкоземельных элементов: Се – 50 %, La – 27 %, Nd – 16 %, Pr – 5 %, других РЗЭ – 2 мас. %. 2) В скобках указана плотность гидрида (сплава). 3)  $\Delta H_{\text{обр}}$  – количество тепла, выделяемого при образовании гидрида (соответственно поглощаемого при диссоциации гидрида).

*Преимущества* использования металлгидридов:

- компактность – основное преимущество гидридного метода хранения водорода;
- уникальное сочетание свойств систем «металл–водород»;

- возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей упаковки атомов водорода в матрице гидрида металла;
- в зависимости от типа гидридообразующего металла (интерметаллида, сплава) и внешних условий, абсорбция/десорбция водорода может быть реализована в чрезвычайно широких диапазонах рабочих давлений и температур;
- селективность процессов поглощения/выделения;
- высокая безопасность;
- металлгидридный способ хранения обеспечивает максимальную компактность;
- каталитическая активность и целый ряд других нетривиальных особенностей;
- из рассматриваемых классов металлгидридов гидриды интерметаллических соединений (ИМС) имеют наибольшее прикладное значение для создания систем хранения водорода;
- интерметаллические гидриды имеют подходящую кинетику поглощения/выделения водорода по реакциям, протекающим в мягких условиях;
- охрупчивание металлов и ИМС при поглощении водорода может быть эффективно использовано в некоторых приложениях, где требуется тонкодисперсное измельчение металлических материалов, например при производстве постоянных магнитов;
- особенностями низкотемпературных металлгидридов являются низкие тепловые эффекты реакции ( $Q < 45$  кДж/ моль  $H_2$ ), а также высокие скорости сорбции/десорбции водорода при давлениях, близких к атмосферному, и температурах вблизи комнатной;
- низкотемпературные металлгидриды перспективны в качестве материалов для создания систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами;
- высокотемпературные металлгидриды имеют более высокую, чем низкотемпературные металлгидриды, водородоемкость – до 7,6 мас. %;
- во многих металлических гидридах находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода;
- при этом гидридному аккумулятору можно придавать произвольную форму, что облегчает применение его в энергетических и технологических установках, работающих в условиях дефицита свободного объема;
- а значительные тепловые эффекты реакции ( $Q = 20..40$  кДж/моль) приводят к тому, что сорбция водорода сопровождается существенным нагревом, а десорбция – охлаждением металлгидридного материала;
- важное преимущество металлгидридного метода хранения водорода – высокая безопасность.

*Недостатки* использования металлгидридов:

- поглощение водорода металлами и ИМС сопровождается охрупчиванием исходного материала и образованием тонкодисперсных порошков металлгидридных фаз;
- данное обстоятельство усложняет технические решения при разработке металлгидридных аккумуляторов водорода – возникает необходимость

введения фильтров для газа либо создания непьюлящих металлогидридных композитов;

– низкотемпературные металлогидриды имеют слишком низкую водородоемкость с типичными значениями в пределах 1,5–3 мас. %;

– скорость абсорбции/десорбции водорода высокотемпературными металлогидридами более медленная, чем низкотемпературными металлогидридами;

– десорбция водорода из высокотемпературных металлогидридов может протекать только при повышенных (250–350 °С) температурах;

– высокотемпературные металлогидриды характеризуются высокими энергозатратами на обеспечение процессов выдачи и приема водорода как из-за более высокого (примерно в два раза, чем у низкотемпературных гидридов) теплового эффекта реакции, так и вследствие необходимости поддерживать повышенную температуру;

– по массе системы на основе низкотемпературных металлогидридов существенно больше традиционных, что делает проблематичным (за некоторыми исключениями) использование этих металлогидридов на автотранспорте;

– относительно высокая стоимость.

## **5.2. Аккумуляция водорода сплавами легких металлов и редкоземельных элементов**

### **5.2.1. Гидрид магния**

Среди абсорбентов водорода гидрид магния занимает особое положение. Это обусловлено двумя причинами: высоким количеством запасаемого водорода и возможностью проведения обратимого процесса  $Mg + H_2 \rightleftharpoons MgH_2$  [10]. Содержание водорода в гидриде магния  $MgH_2$  достигает 7,6 мас. %, что значительно превосходит соответствующие величины для наиболее известных гидридных интерметаллических соединений, редкоземельных элементов и титана (1,3–2,0 мас. %) [62].

Однако, несмотря на высокое содержание водорода гидрид магния не нашел практического применения в высокотемпературных системах аккумуляции водорода, так как скорость реакции магния с водородом даже при высоких температурах и давлениях очень мала и уменьшается в процессе гидрирования из-за образования на поверхности частиц магния плотной корки его гидрида. Кроме того, препятствиями использования магния в металлогидридных аккумуляторах являются: высокие температура выделения/поглощения водорода и чувствительность к примесям кислорода и влаги, склонность к спеканию, неудовлетворительная кинетика сорбции и десорбции. Указанные недостатки могут быть частично устранены введением катализаторов, таких как: Pd, V, Ti или ИМС  $LaNi_5$ ,  $TiFe$ ,  $MmNi_5$  [63–67].

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что гидриды РЗМ являются своеобразными катализаторами реакции гидрирования магния – донорами атомарного водорода. Магниевая составляющая в активированных образцах начинает абсорбировать водород уже при комнатной тем-

пературе. В общем виде механизм гидрирования магния в присутствии гидроксида лантаноида можно представить схемой, приведенной на рис. 5.

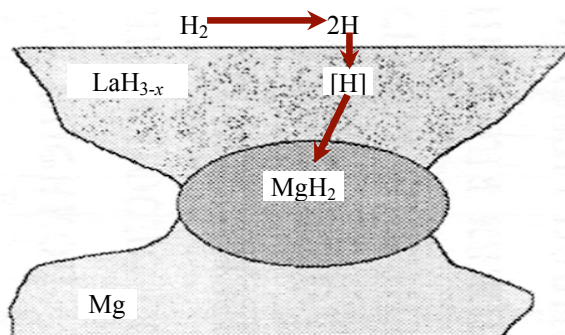


Рис. 5. Схема механизма гидрирования магния в присутствии гидроксида лантаноида [10]

Установлено [10], что кривые гидрирования для всех изученных образцов магниевых сплавов характеризуются максимальной начальной скоростью. Скорость реакции возрастает с увеличением температуры и давления водорода. Все изученные кинетические зависимости имеют двухстадийный характер. Определено, что на первой стадии скорость гидрирования лимитируется процессом зародышеобразования гидроксида магния на дисперсных зернах магния, на второй — процесс гидрирования лимитируется диффузией водорода. Переход к диффузионно-контролируемой стадии в рассматриваемых процессах обусловлен двумя факторами:

- образованием на границах раздела  $\text{Mg}/\text{LnH}_3$  слоя гидроксида магния с низкой водородопроницаемостью;
- перекрыванием внутренних пор и микротрещин в результате объемного расширения фаз при гидрировании.

На рис. 6 приведены кривые поглощения водорода магниевыми сплавами, прошедшими предварительную активацию и содержащими 7–23 % мишметалла и 22–26 % никеля. Видно, что степень поглощения достигает значений, близких к 1, за несколько минут даже при температуре 150–200 °С. С точки зрения оптимальных количества запасаемого водорода и температуры реакции наиболее перспективны эвтектические сплавы  $\text{Mg}-\text{Mm}(\text{Ce})-\text{Ni}$ . Суммарное влияние гидроксида РЗМ и  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  в условиях дисперсной эвтектической структуры дает возможность проводить абсорбцию водорода при 200–260 °С и его десорбцию с очень высокой скоростью при 340–350 °С. Обратимое количество запасаемого водорода в таком материале составляет 5,0–5,7 мас. %.

Реакция образования гидроксида магния является экзотермической и стандартное изменение энтальпии составляет 75 кДж/моль  $\text{H}_2$ , что соответствует равновесному давлению 0,1 МПа при температуре около 300 °С. Компактный магний не может быть полностью прогидрирован из-за образования на поверхности слоя гидроксида, который обладает очень низкой водородопроницаемостью и препятствует дальнейшему протеканию реакции. Последующая



циклическая сорбция/десорбция водорода протекает легче, однако остается слишком медленной для практического использования и требует применения катализаторов или кардинальных модификаций микроструктуры [62].

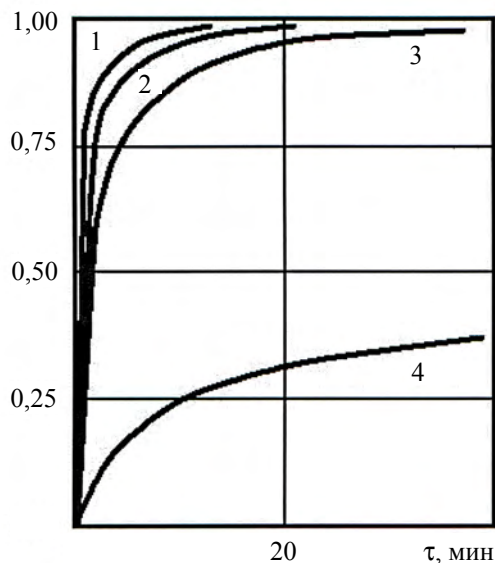


Рис. 6. Степень поглощения водорода сплавами Mg-Mm-Ni [10]:  
1, 2 – 200 °С; 3 – 150 °С и магнием (4 – 618 К)

Гидрид  $MgH_2$  совмещает высокую емкость хранения водорода (7,6 мас. %) с выгодной низкой стоимостью, а также распространенностью Mg [62, 67, 68] в природе и с хорошей обратимостью реакции [67, 69].

Главные недостатки  $MgH_2$  в качестве водородного аккумулятора для хранения водорода – высокая температура десорбции водорода, медленная кинетика десорбции и высокая реактивность к кислороду, воздуху и влаге [70, 71]. Высокая термодинамическая стабильность  $MgH_2$  приводит к относительно высокой энтальпии десорбции, которая соответствует температуре десорбции 300 °С при давлении водорода в 0,1 МПа, что является неблагоприятным для практического применения [72, 73].

*Достоинства* гидрида магния:

- высокое количество запасаемого водорода (до 7,6 мас. %);
- возможностью проведения обратимого процесса  $Mg + H_2 \rightleftharpoons MgH_2$ ;
- низкая стоимость;
- распространенность магния в природе.

*Недостатки* гидрида магния:

– скорость реакции магния с водородом даже при высоких температурах и давлениях очень мала и уменьшается в ходе процесса гидрирования из-за образования на поверхности частиц магния плотной корки его гидрида;

– препятствиями использования магния в качестве рабочего материала в металлгидридных генераторах водорода являются высокие температуры его выделения и поглощения;

- склонность к спеканию;
- высокая чувствительность к примесям кислорода и влаги;
- неудовлетворительная кинетика сорбции и десорбции водорода, что требует применения дорогостоящих катализаторов или кардинальных микроструктурных модификаций;
- высокая энтальпия десорбции, которая соответствует температуре 300 °С при давлении водорода в 0,1 МПа, что является неблагоприятным для практического применения.

### 5.2.2. Интерметаллидные соединения

Образование гидридов интерметаллидов сопровождается внедрением атомов водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы и значительным расширением кристаллической решетки. Типичным примером являются гидриды  $RNi_5H_6$  ( $R$  – РЗМ), где атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты  $R_2Ni_2$  и  $RNi_3$  структуры исходного интерметаллида (рис. 7).

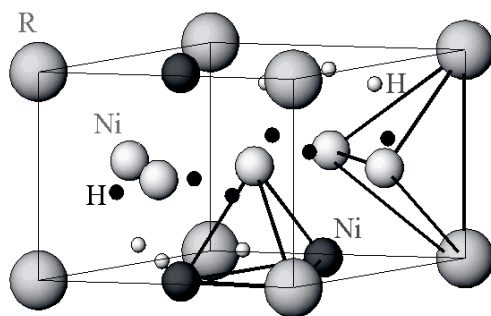


Рис. 7. Структура интерметаллического гидрида  $RNi_5H$  [13]

*Достоинства* интерметаллидных соединений:

- обратимая и селективная абсорбция водорода, т. е., наиболее удобный материал для обратимо действующих аккумуляторов водорода;
- поглощение водорода достигает равновесия за несколько минут;
- для разложения требуются более низкие температуры, а при регенерации – более низкие давления, чем для гидридов металлов;
- способность сорбировать водород в значительных количествах при температурах, близких к комнатной, и относительно небольших давлениях;
- плотность атомов водорода в гидридах некоторых ИМС почти в 1,5 раза выше, чем в жидком водороде;
- сплавы на основе Ti, Fe, Mg могут сорбировать до 400 см<sup>3</sup> водорода на 1 г гидрида и легко выделять его при сравнительно низких температурах;
- присутствие гидрида РЗЭ резко улучшает кинетику реакции и может уменьшить формирование оксидов на поверхности, следовательно, улучшить водородное поглощение;
- бинарные соединения Mg-РЗЭ (РЗЭ = La, Ce, Pr, Nd или Mm-мишметалл) поглощают до 5,5 мас. % H<sub>2</sub> в условиях более мягких, чем чистый магний;

– небольшие добавки никеля к магнию приводят к резкому улучшению кинетических параметров гидрирования;

– кинетика поглощения и выделения водорода соединением  $Mg_2Ni$  сравнима с лучшими металлгидридными системами, а водородосорбционная емкость достигает 3,62 мас. %, что существенно больше, чем у низкотемпературных интерметаллических гидридов ( $LaNi_5$ ,  $TiFe$ );

– сплавы с составами, близкими к эвтектическому, способны с высокой скоростью поглощать до 5,4–5,8 мас. % водорода при 250–280 °С и 1,0–1,5 МПа без изменения сорбционных характеристик при многократном проведении процесса;

– система  $Mg-Ni-Mm(La)$  и 10 мас. % активатора  $H_2$  на основе  $La_{0,67}Mm_{0,33}Ni_5$  обладает высокой водородоемкостью и удовлетворительной скоростью поглощения и выделения водорода, характерной для ИМС  $LaNi_5$ ,  $MmNi_5$ ;

– применение механического помола и механического сплавления к металлгидридным системам приводит к существенному улучшению кинетики процесса поглощения водорода, гидрирование при 300 °С и 1 МПа, дегидрирование происходит в течение 20 мин;

– частицы с нанокристаллической структурой обладают более легкой активацией;

– у нанокристаллического  $Mg_2Ni$  с добавкой  $Pd$  более быстрая кинетика десорбции при 200 °С, чем только после шарового помола материала без добавки в него  $Pd$ ;

– добавка мишметалла в ИМС увеличивает циклическую стабильность;

– при добавке  $Ni$  в  $Mg$  и  $Mg_2CoH_5$  они почти устойчивы даже после 800 циклов, а циклическая стабильность ИМС  $MgH_2$  – 5 мас. %  $V$  составляет до 2000 циклов;

– катализаторы, добавленные в ИМС даже в небольших количествах, улучшают формирование гидрида;

– плохая кинетика  $MgH_2$  сильно улучшается при добавлении различных оксидных катализаторов, которые увеличивают кинетику сорбции/десорбции при относительно низких температурах;

– система  $Mg_2FeH_6-MgH_2$  обладает многочисленными преимуществами и показывает высокую объемную водородную плотность (150 кг  $H_2/m^3$ ), что в два раза выше, чем для жидкого водорода;

– ИМС, содержащие  $Mg-Ti$  и  $Mg-V$ , показывают быструю кинетику поглощения водорода.

#### *Недостатки метода:*

– присутствие в ИМС значительного количества негидрируемого компонента существенно снижает общую водородную емкость;

– водородоемкость ИМС  $Mg_2Ni$  вдвое ниже емкости гидрида магния;

– увеличении концентрации мишметалла  $Mm$  в ИМС отрицательно воздействует на водородную емкость и на скорость реакции;

– относительно высокая стоимость ряда ИМС;

– с точки зрения практического использования бинарные интерметаллические соединения не всегда пригодны для целей аккумулярования водорода,

так как в большинстве случаев значения равновесного давления поглощения или выделения водорода не удовлетворяют условиям конкретной технической задачи.

### 5.2.3. Гидриды сплавов типа $AB_5H_x$

*Достоинства* интерметаллидов типа  $AB_5$  [2, 74–77]:

- реакция протекает с очень высокой скоростью при небольшом давлении и комнатной температуре;
- в единице объема  $LaNi_5H_{6,5}$  содержится в 1,5 раза больше водорода, чем в жидком водороде;
- чрезвычайно важным практическим свойством ИМС типа  $AB_5$  является их достаточно высокая стойкость по отношению к примесям, содержащимся в водороде;
- можно использовать для безопасного хранения водорода;
- отбор водорода можно производить при неизменном давлении, соответствующем заданной температуре;
- многие соединения имеют высокие давления диссоциации при комнатной температуре;
- преимущество гидридов соединений  $LaNi_5$  и  $FeTi$  в том, что насыщение водородом и отдача водорода могут быть достигнуты снижением давления без изменения температуры;
- диаграмма  $P-C$  показывает плоское плато и небольшой гистерезис;
- перспективен  $LaNi_5$ : легко активируется, достаточно стабилен и гидрируется при низких давлениях;
- соединение  $La(Ni_{0,80}Fe_{0,20})_5$  демонстрирует самую большую водородоемкость  $\sim 2,2$  мас. %, что приблизительно на 47 % выше, чем емкость исходного сплава  $LaNi_5$ ; плато давления находится приблизительно при 0,1 МПа, что почти совпадает с данными для исходного  $LaNi_5$ ;
- сплав  $La(Ni_{0,80}Fe_{0,20})$  показывает хорошую кинетику гидрирования, которое протекает со скоростью приблизительно на 46 % выше, чем скорость для исходного сплава  $LaNi_5$ .

*Недостатки* метода [2, 74–77]:

- следы кислорода и влаги при проведении многократных циклов «абсорбция-десорбция» водорода не отравляют активную поверхность ИМС, а приводят к постепенному уменьшению водородоемкости вследствие образования оксидов металлов;
- стоимость относительно высока, а плато давления низко;
- водородная емкость ухудшается после нескольких циклов;
- наибольшую емкость по водороду имеет сплав магния с 5 % никеля, но десорбция водорода из этого соединения связана с повышенными затратами тепла;
- применение  $FeTi$  (содержание водорода в гидриде составляет 1,75 мас. %) ограничивается трудностями его активации и необходимостью использования водорода высокой чистоты;

– процесс активации FeTi ухудшен из-за формирования слоя оксида титана и для достижения максимального количества водорода в процессе сорбции/десорбции водорода нужны очень высокие температуры;

– в целом, содержание водорода в интерметаллидах типа  $AB_5$  составляет от 1,1 до 1,5 % и любые сочетания элементов, входящих в интерметаллид, вряд ли существенно изменят полученные результаты;

– для хранения на борту автомобиля гидриды интерметаллидов типа  $AB_5$  остаются на стадии опытных образцов из-за их низкой водородной емкости.

#### 5.2.4. Гидриды сплавов типа $AB_2$ (фазы Лавеса)

*Достоинства* интерметаллидов типа  $AB_2$  [78–86]:

– довольно высокое содержание водорода;

– многообразие двойных металлических систем, в которых обнаружено существование фаз Лавеса, позволяет получать многокомпонентные металлические композиции, водородсорбционные свойства которых плавно изменяются с изменением соотношения составляющих атомов  $A$  и  $B$ ;

– сплав  $Fe_{20}V_{80}$  имеет высокую водородную сорбционную-десорбционную емкость, хорошие активационные характеристики и быструю кинетику абсорбции/десорбции;

– закалка этого сплава при температурах от 1673 К является эффективным способом увеличить емкость и сгладить плато давления из-за гомогенизации состава сплава и исчезновения фаз Лавеса после закалки: закаленный сплав может поглощать до 3,76 мас. % H при 298 К и может выделять 2,35 мас. % H при 298 К и 2,56 мас. % H при 373 К;

– увеличение содержания V в новых ОЦК сплавах эффективно при ускорении сорбции водорода, улучшении сорбционных свойств и выравнивании плато десорбции водорода;

– ряд составов фаз Лавеса имеет хорошую водородную емкость хранения, быструю кинетику, долгий срок службы и относительно низкую цену по сравнению с параметрами системы  $LaNi_5$ .

*Недостатки* метода [78–86]:

– недостатком ванадий-содержащих гидридов является высокая цена ванадия и низкое по сравнению с магнием содержание водорода в гидриде;

– у сплавов на основе ОЦК фазы Ti не смотря на их замечательные способности в отношении абсорбции водорода, высокая стоимость – один из критических недостатков, ограничивающих их успешное применение на практике;

– гидриды фаз Лавеса слишком устойчивы при комнатной температуре;

– составы типа  $AB_2$  более чувствительны к газообразным примесям, чем составы типа  $AB_5$  – даже небольшое количество кислорода может быть разрушительным для  $AB_2$ .

### 5.2.5. Комплексные гидриды

Комплексные гидриды: аланаты, содержащие ионы  $[\text{AlH}_4]^-$ , амиды, содержащие группы  $[\text{NH}_2]^-$  и имиды, боргидриды, содержащие ионы  $[\text{BH}_4]^-$  [87–91].

*Преимущества* при аккумулировании водорода:

– возможность достижения очень высокого содержания водорода (например, для  $\text{LiBH}_4$  – 18 мас. %);

– аланаты и борагидриды особенно интересны из-за их легкого веса и способности удержания большого количества водородных атомов, связанных с металлическими атомами;

– поскольку литий и бериллий – самые легкие гидридообразующие металлы, обратимое содержание водорода в этих комплексных гидридах высоко – почти 9 мас. %.

*Недостатки* метода:

– ограничения из-за кинетических и термодинамических недостатков;

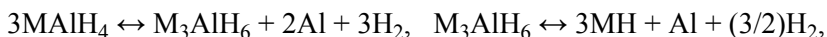
– борагидриды устойчивы и разлагаются только при повышенных температурах;

– аланаты замечательны из-за их высокой емкости хранения, однако они разлагаются только в два этапа дегидрирования;

– основное препятствие для широкого использования литий-бериллиевых гидридов в системах хранения водорода – слишком низкие скорости реакций «гидрирование/дегидрирование»: реакция протекает в течение нескольких часов даже при температурах свыше 300 °С.

### 5.2.6. Алюмогидриды лития и натрия

Алюмогидриды лития или натрия обратимо поглощают и десорбируют водород в две стадии [92–95]:



где  $\text{M} = \text{Li}$  и  $\text{Na}$ .

*Достоинства* комплексных гидридов для аккумулирования водорода:

– очень высокое общее расчетное содержание водорода – для разных реакций составляет до 8,0 мас. %;

– алюмогидрид натрия (аланат натрия)  $\text{NaAlH}_4$  был возможным кандидатом для практического применения для хранения в транспортных средствах из-за теоретически обратимой водородной емкости хранения 5,6 мас. %, низкой цены и его широкой распространенности;

– при использовании соответствующих катализаторов из переходных или редкоземельных металлов реакции гидрирования-дегидрирования для комплексных гидридов могут быть обратимыми;

– теоретически  $\text{NaAlH}_4$  и  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  содержат большое количество водорода: 7,4 и 5,9 мас. %, соответственно.

– скорость гидрирования и дегидрирования увеличивается с помощью легирования.

*Недостатки метода:*

– скорости данных реакций гидрирования-дегидрирования при умеренных температурах и давлениях слишком низки для их практического использования в системах хранения водорода;

– хотя у сложных алюминиевых гидридов хорошая водородная емкость хранения, они не рассматриваются как перспективные перезаряжаемые аккумуляторы из-за их необратимости и плохой кинетики;

– десорбция водорода не происходит за одну стадию реакции, т. е. обратимость двух реакций – критический фактор для практического применения;

– процесс характеризуется медленной кинетикой и обратимостью только при специальных условиях;

– разложение  $\text{NaNH}$  происходит при слишком высокой температуре ( $425\text{ }^\circ\text{C}$ ) для практического применения в системах хранения;

– при добавке 2 мол. %  $\text{TiN}$  достигается циклическая емкость хранения 5 мас. %  $\text{H}_2$  после 17 циклов, однако наблюдается уменьшение в скорости гидрирования-дегидрирования с числом циклов;

– хотя титан имеет положительное влияние как катализатор, кинетика увеличена не достаточно, в некоторых случаях время десорбции водорода может составлять до 4200 мин.

*5.2.7. Аккумуляция водорода в других сплавах и соединениях*

Аланаты лития ( $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ) и калия ( $\text{KAlH}_4$ ) [93, 96].

Соединение лития  $\text{Li}_3\text{NH}_4$  [96, 97].

Аминоборан  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  [5, 14].

Боргидрид магния  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  [98].

Боргидрид кальция  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  [99].

Литиевые боргидриды и литий-бериллийгидриды ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{Be}_2\text{H}_7$ ) [100, 101].

Система  $\text{Mg-Ca-Li-N-H}$  [102].

Соединения  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  и  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  [103].

Металлические оксидные структуры, силикаты, фосфаты (типа  $\text{MH}_2(\text{H}_2)_n$  или  $[\text{M}(\text{H}_2)_n]^{2+}$ ) [104].

Каждый способ хранения водорода имеет свои *достоинства и недостатки*, но оптимального материала в настоящее время не существует

**6. Новые методы сорбции/десорбции, передовые идеи**

• Механохимия (механическое сплавление, механическое воздействие и т. д.).

• Сонохимия (ультразвуковая активация – один из современных способов ускорения протекания химических реакций).

• Облучение (например, облучение углеродных наноструктур с целью улучшения их сорбционных свойств).

• Хранение в различных жидкостях.

- Трехмерные металлические сплавы с непрерывной наноструктурой.
- Нанопористые полимеры и твердые координированные нанопорошки.
- Органические и неорганические клатраты.

### Заключение

- Рассмотрены основные методы и системы хранения водорода.
- Дано описание современных материалов – аккумуляторов водорода и рассмотрены новые сорбционные/десорбционные механизмы.
- Сделан вывод, что наиболее перспективным на данный момент является хранение водорода в твердой фазе (в расчет принимались не только физические свойства материала-аккумулятора водорода, но и экономическая целесообразность, а также безопасность данного метода).
- Проанализированы и выявлены достоинства и недостатки каждого метода накопления и хранения водорода. Показано, что материал Mg-Mn-Ni является наиболее привлекательным для исследования, т. к. его емкость выше, чем у остальных сплавов, исследующихся на данный момент.
- Показано, что определенный интерес представляют обратимо поглощающие и десорбирующие водород алюмогидриды лития или натрия как наиболее легкие материалы с большой сорбционной способностью водорода.
- Показано, что для перехода к водородной энергетике необходимо решить серьезные научные, технологические и технические проблемы. Среди ряда проблем можно выделить создание эффективных материалов – аккумуляторов водорода, их всестороннее изучение для оптимизации эксплуатационных параметров.

### Список литературы

1. Ажажа В. М., Тихоновский М. А., Шепелев А. Г. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 145–152.
2. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник / Под ред. Д. Ю. Гамбурга и Н. Ф. Дубовкина. М.: Химия. 1989. 672 с.
3. Schlapbach L. // MRS Bulletin, September 2002. P. 675–679.
4. Züttel A. // Materials Today, September 2003. P. 24–33.
5. Yartys V. A., Lototsky M. V. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. by T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 75–104.
6. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program: Rationale, Structure, and Technology Roadmaps // Office of Power Delivery; Office of Power Technologies; Energy Efficiency and Renewable Energy; U.S. Department of Energy, August 1999.



7. Армстронг Т. Р., Хейр М. Дж. // *International Scientific J. for Alternative Energy and Ecology*. 2004. № 2 (10). P. 15–20.
8. Водородная энергетика и топливные элементы – взгляд в будущее: Заключительный отчет экспертной группы Евросоюза, 2003. ([www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf](http://www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf)).
9. Тарасов Б. П. // *Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2003. Спец. выпуск. С. 38–39.
10. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. // *Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2005. № 10 (30). С. 41–61.
11. Hart D. // *Financial Times Energy Publishing, a Division of Pearson Professional Limited*, 1997.
12. Irani R. S. // *MRS Bulletin*, September 2002. P. 680–682.
13. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. // *Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2005. № 12 (32). С. 14–37.
14. Shangzhao Shi, Jiann-Yang Hwang // *International J. of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. P. 224–228.
15. Talu O. // *The 2005 Annual DOE Hydrogen Program Merit Review Presentation (ST 7)*, Washington, DC; May 23–25, 2005.
16. Bulychev B. M. // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* / Ed. by T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 105–114.
17. Langmi H. W., Walton A., Al-Mamouri M. M., et al. // *J. Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. P. 710–715.
18. Rosi N. L., Eckert J., Eddaoudi M., et al. // *Science*. 2003. Vol. 300. P. 1127–1129.
19. Елецкий А. В. // *УФН*. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191–1131.
20. Dillon A. C. // *Nature*. 1997. Vol. 386. P. 377–379.
21. Dillon A. C. // *Fullerenes*. 1999. Vol. 3. P. 716–721.
22. Dillon A. C. // *Transactions of the Int. Conf. of the American Carbon Soc. «Carbon'2004»*. Brown University, Providence, RI, USA, 2004.
23. Zittel Z. et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2002. Vol. 27. P. 203–212.
24. Murata K. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 11132–11138.
25. Lueking A. // *Transactions of the VIII World Renewable Energy Congress*. Denver, CO, USA, 2004.
26. Williams K. A., Eklund P. C. // *Chem. Phys. Lett*. 2000. Vol. 320. P. 352–358.
27. Stan G., Cole M. W. // *J. Low Temp. Phys*. 1998. Vol. 110. P. 539–543.
28. Yang F. H., Yang R. T. // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 437–444.
29. Volpe M., Cleri F. // *Surface Science*. 2003. Vol. 544. P. 24–34.
30. Stojkovic D. et al. // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68. P. 195406-1–195406-5.
31. Нечаев Ю. С, Алексеева О. К. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 12. С. 1308–1337.

32. Park C. et al. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers // *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103. P. 10572–10581.
33. Bauschlicher C. W., So C. R. // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, N 2. P. 337–341.
34. Pimenova S. M. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 2127–2130.
35. Ichimura K. // *Physica. B*. 2002. Vol. 323. P. 137–139.
36. Hirscher M. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 330–332. P. 654–658.
37. Lee H. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 577–579.
38. Нечаев Ю. С. // *Международ. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2005. № 2(22). С. 64–73.
39. Shiraishi M. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 367. P. 633–636.
40. Башкин И. О. // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 79. № 5. С. 280–285.
41. Шульга Ю. М. // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 80. № 12. С. 884–888.
42. Pradhan B. K. // *Physica. B*. 2002. Vol. 323. P. 115–121.
43. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. // *Успехи химии*. 2001. Вып. 70 (2). С. 149–166.
44. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН (Изд-во АДЕФ-Украина), 2001.
45. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф. // *Международ. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2002. № 3. С. 20–39.
46. Schur D. V., Tarasov B. P., Zaginaichenko S. Yu. et al. // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2002. Vol. 27. N 10. P. 1063–1069.
47. Schur D. V., Tarasov B. P., Shul'ga Y. M. et al. // *Carbon*. 2003. Vol. 41. Iss. 7. P. 1331–1342.
48. Tarasov B. P., Maehlen J. P., Lototsky M. V. et al. // *J. of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. P. 510–514.
49. Тарасов Б. П., Мурадян В. Е., Шульга Ю. М. и др. // *Международ. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2002. № 6. С. 4–11.
50. Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. // *Международ. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. АЭЭ. 2004. Т. 10. С. 24–49.
51. Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al. // *J. Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. P. 433–437.
52. Panella B., Hirscher M., Roth S. // *Carbon*. 2005. Vol. 43. Is. 10. P. 2209–2214.
53. Hirscher M., Becher M. // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2003. Vol. 3. N 1/2. P. 3–17.
54. Клеперис Дж., Гринберга Л., Вайварс Г., Клавинс Дж. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2006. С. 69–71.
55. Чабак А. Ф. // *Международ. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2005. № 8 (40). С. 24–49.
56. Sarmurzina R. G., Sokolskii D. V., Kurapov G. G. et al. // *Hydrogen Energy Progress VII. Proc. of the 7th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, USSR, 25–29 September 1988. Vol. 2 / Ed. by T. N. Veziroglu, A. N. Protsenko. New York: Pergamon Press. P. 931–941.*

57. Трошенькин Б. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. Киев: Наукова думка, 1985.
58. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Калашников Я. А. и др. // Вестник МГУ. 1978. № 19. С. 718.
59. Lakner J. F., Urile F., Steward S. A. // *J. Less-Common Metals*. 1980. Vol. 72. P. 87.
60. Zotov T. A., Petrii O. A., Verbetsky V. N. // *NATO Science Series:II: Mathematics, Physics and Chemistry Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Alushta, Crimea, Ukraine, 16-22 September, 2001*. Vol. 82. P. 229–234.
61. Akiba E., Okada M. // *MRS Bulletin*. September 2002. P. 699–703.
62. Клямкин С. Н., Лукашев Р. В., Тарасов Б. П. и др. // *Материаловедение*. 2005. № 9. С. 53–56.
63. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Борисов Д. Н., и др // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. ISJAEЕ. 2004. № 1(9). С. 47–52.
64. Кулиев С. И., Клямкин С. Н., Вербецкий В. Н., Гасанзаде А. А., Семененко К. Н. Взаимодействие с водородом сплавов магний-мишметалл-никель // *Изв. АН СССР. Сер.: Металлы*. 1988. Т. 1. С. 173–176.
65. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. // В сб.: *Труды 7-й Всемирной конф. по водородной энергетике*, 25–29 сентября 1988 г. Т. 2. С. 1209–1216.
66. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. // В сб.: *Магниеые сплавы для современной технологии*. М.: Наука. 1992. С. 159–168.
67. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах / Под общ. ред. акад. РАН Н. П. Лякишева М.: Машиностроение. 1993. Т. 3. Кн. 1. С. 145.
68. Sandrock G. // *J. Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.
69. Yan Feng, Lifang Jiao, Huatang Yuan, Ming Zhao. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. P. 1–5.
70. Baum L., Meyer M., Mendoza-Zerlis L. // *Physica*. 2007. B 389. P. 189–192.
71. Yigang Yan, Yungui Chen., Chaoling Wu et al. // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 164. P. 799–802.
72. Cheetham A. K., Eckert J., Kubas G. J. // *The 2005 annual DOE hydrogen program merit review presentation (STP 50)*, Washington, DC; May 23–25, 2005.
73. Mills R. // *Fusion Technol*. 2000. Vol. 37. P. 157.
74. Семененко К. Н., Малышев В. П., Петрова Л. А. и др. // *Изв. АН СССР. Сер.: Неорганич. Материалы*. 1977. Т. 13 С. 2009.
75. Yartys V. A., Burnasheva V. V., Semenenko K. N. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy* 1982. Vol. 7. P. 957.
76. Lartigue C., Percheron-Guegan A., Achard J.-C., Soubeyroux J.-L. // *J. Less-Common Metals*. 1985. Vol. 113. P. 127.
77. <http://www.ergenics.com>
78. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В. // *Ж. Неорганич. Химии*. 1980. Т. 25. С. 1731.
79. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. // *J. Less-Common Metals*. 1977. Vol. 53. P. 117.

80. Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Снегов Е. Ю., Семененко К. Н. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1980, Т. 21. С. 606.
81. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Пильченко В. А. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1986. Т. 27. С. 332.
82. Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Семененко К. Н. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1981. Т. 22. С. 418.
83. Митрохин С. В., Зиневич С. Ю. // Изв. АН СССР. Сер.: Металлы. 1988. Т. 5. С. 182.
84. Вербецкий В. Н., Лотоцкий М. В., Митрохин С. В., Семененко К. Н. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1983. Т. 24. С. 414.
85. Яртысь В. А., Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Семененко К. Н. // Ж. Неорганич. Химии. 1992. Т. 37. С. 32.
86. Жураковский Е. А., Поруцкий С. Г., Митрохин С. В. и др. // Доклады АН СССР. 1985. Т. 283. С. 1347.
87. Kesavan T. R., Ramaprabhu S., Rama Rao et al. // J. of Alloys and Compounds. 1996. Vol. 244. P. 164.
88. Bell N. A., Coates G. E. // J. Chem. Soc. 1968. Vol. 19. P. 628.
89. Ashby E. C., Prasad H. S. // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14 (12). P. 2869.
90. Overhauser A. W. // Phys. Rev. 1987. Vol. B35. P. 411.
91. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J. O. // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 307. P. 157–166.
92. Bogdanović B., Brand R. A., Marjanovic A. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 302. P. 36–58.
93. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J. O. // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 290. P. 71–78.
94. Bogdanovic B., Schwickardi M. // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72. P. 221–223.
95. Bogdanovic B., Scwickardi M. // J Alloys Compounds. 1997. Vol. 253–254. P. 1–9.
96. Dafert F. W., Miklauz R. // Diese Sitzungsberichte Bd. CXVIII, July 1910. P. 981–996.
97. Chen P., Xiong Z., Luo J. et al. // Nature. 2002. Vol. 420. P. 302–304.
98. Grigorii L. Soloveichik, Yan Gao et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 916–928.
99. Jae-Hun Kim, Jae-Hyeok Shim, Young Whan Cho. // J. of Power Sources. 2008. Vol. 181. P. 140–143.
100. Fakioglu E., Yürüm Y., Veziroglu T. N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. Vol. 29. P. 1371–1376.
101. Züttel A., Rentsch S., Fischer P. et al. // J. Alloys Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 515–520.
102. Yongfeng Liu, Zhitao Xiong, Jianjiang Hu et al. // J. of Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 135–138.
103. Henrietta W. Langmi, Scott D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 8108–8114.
104. Shangzhao Shi, Jiann-Yang Hwang // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 224–228.