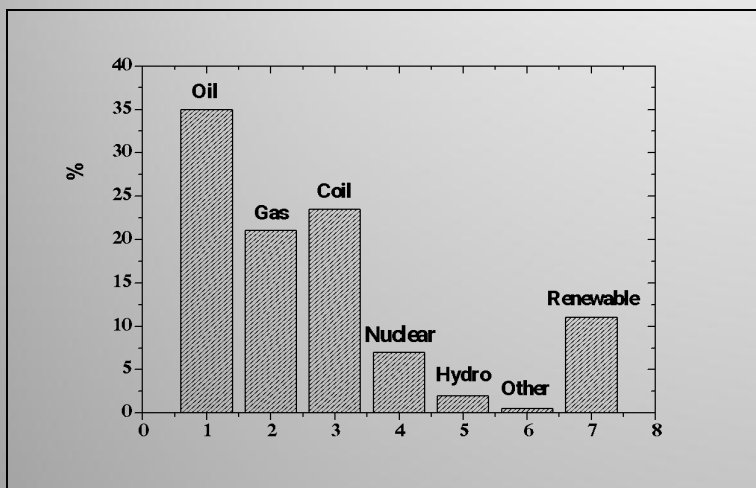


THE DEVELOPMENT OF NANOPOROUS HYDROGEN STORAGE

2010 год

Мировое потребление энергоресурсов



2008 год

97% сырой нефти потребляется
автомобилями

25% загрязнений создается автомобилями

Количество автомобилей - 750 млн.шт.

2050 год

Количество автомобилей - 2.2 млрд.шт.

Нефть закончилась

Альтернативный источник энергии
для автомобилей - **водород**

Почему водород?

Для того, чтобы проехать 400 км на
автомобиле, использующем двигатель
внутреннего сгорания, нужно сжечь
24 кг бензина или 8 кг водорода.

Если водород использовать для
производства электричества в
электромобилях по реакции



то потребуется лишь **4 кг** водорода

В чем проблема?

При давлении 1 атм и температуре 20°C
4 кг водорода занимают объем **45 м³**.

Каким способом разместить в
автомобиле 4 кг водорода?

Каковы сегодня существуют способы накопления большого количества водорода в ограниченных объемах?

Хранение в баллонах высокого давления – до 700 атм.

Недостатки – самопроизвольная утечка водорода и высокая опасность разгерметизации.

Хранение в жидком состоянии – (-252°C).

Недостатки – высокая стоимость оборудования для хранения и охлаждения водорода, испарение и высокая опасность разгерметизации.

Хранение водорода в твердом теле.

Требования.

Гравиметрическая емкость - > 6 весовых % H₂, Давление водорода при его насыщении - < 3 МПа, Время насыщения - < 5 мин, Температура десорбции водорода - < 85°C

Пористые (физическая адсорбция)

1. Углеродные наноструктуры

Нанотрубки (одностенные, многостенные), нановолокна, фуллерены, графен, активированный углерод.

2. Металл - органические каркасные структуры

MOF-5,177 (Zn₄O-[O₂C-C₆H₄-CO₂]₂),
MIL-53,101(Cr,Al,O [O₂C-C₆H₄-CO₂]₂),
IMOF-1,3,12 (Zn₄O-C_xH_y(CO₂)₂)

Плотные (химическая адсорбция)

1. Гидриды на основе Mg

MgH₂ – (Ti, V, Ni, Cu, Fe, Mn),
MgH₂ – (V₂O₅, Nb₂O₅, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂)

2. Комплексные гидриды

NaAlH₆, LiAlH₄, KAlH₄

3. Гидриды на основе Li

LiNH₂, Li₂NH, Li₂MgN₂H₂, Li₃BN₂H₈

4. Интерметаллиды

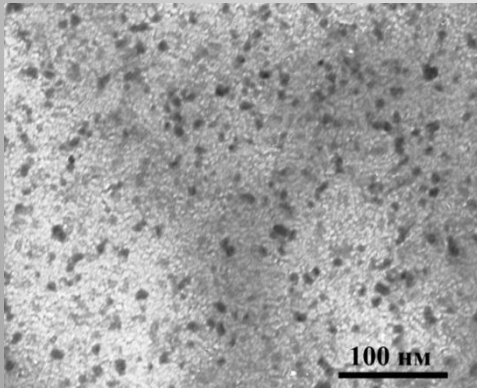
LaNi₅, FeTi, TiVCr, TiZrNi, TiCrMn

Пока ни один из твердотельных накопителей водорода не удовлетворяет необходимым требованиям

Наша идея

Создать материал, который накапливал бы водород как атомаром, так и молекулярном состояниях.

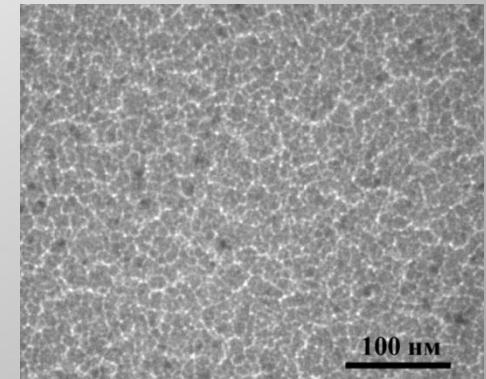
Complex hydrides (V, Ti, Mg) N_y



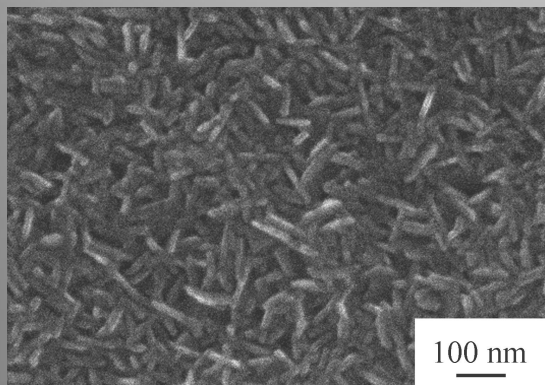
d=5-8 nm,
D=8-10 nm

d=3-5 nm,
D=5-7 nm

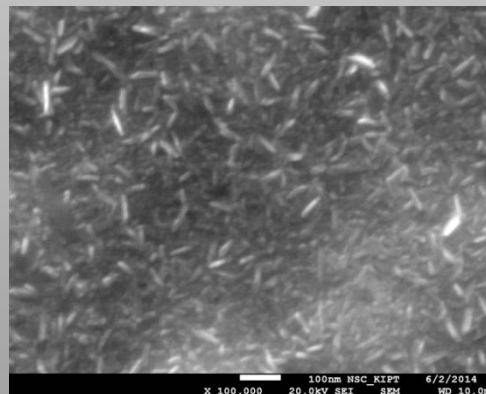
The initial stage
of film deposition.
The thickness – 10 nm



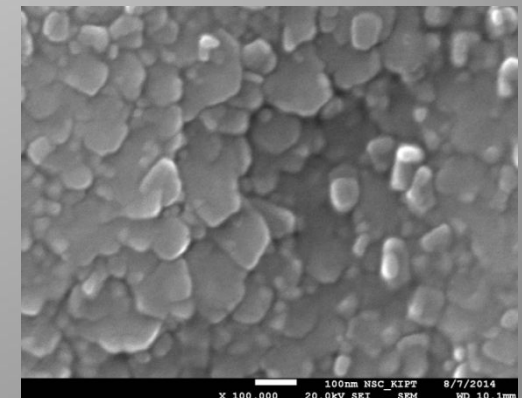
The thickness – 1 μ m



Porosity – 32%

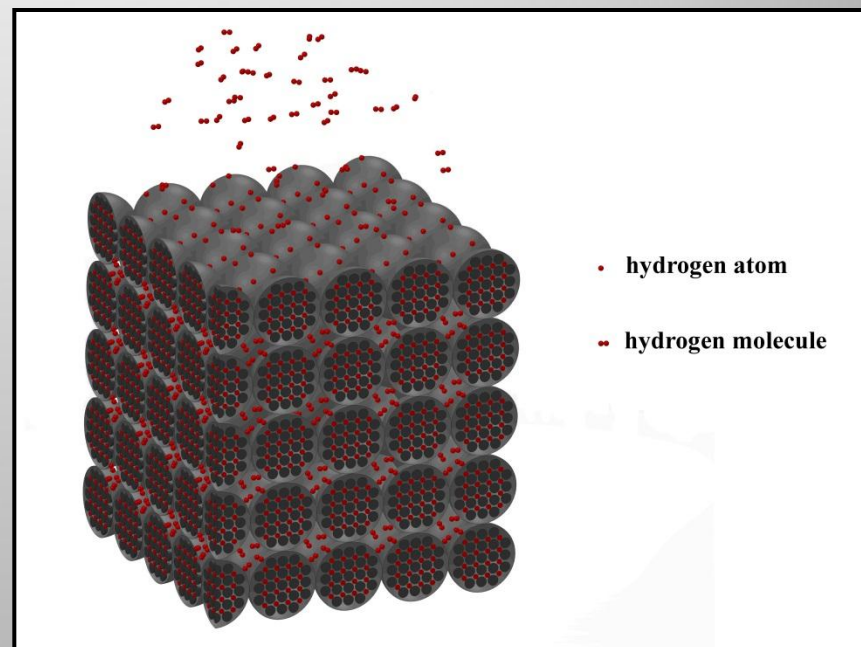
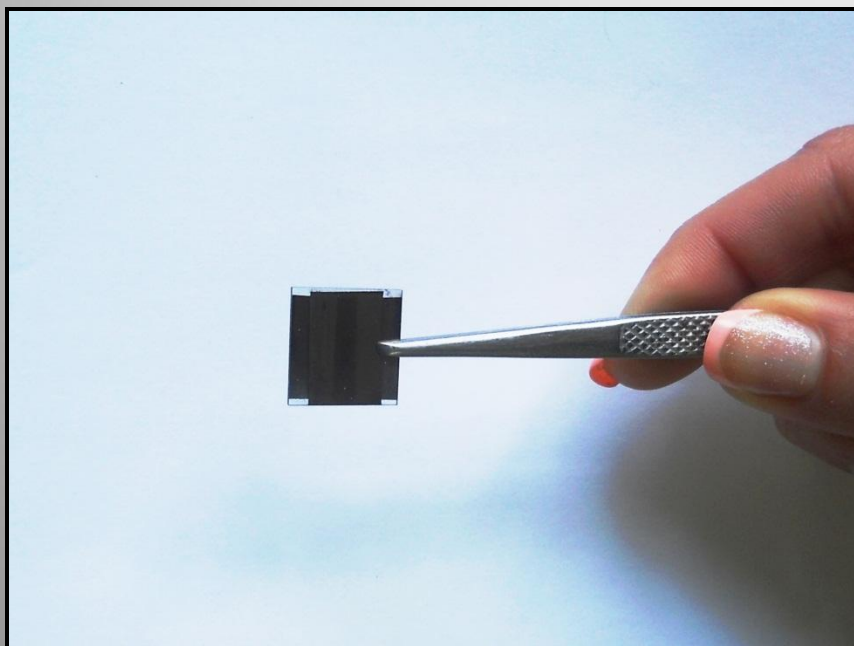


Porosity – 20%

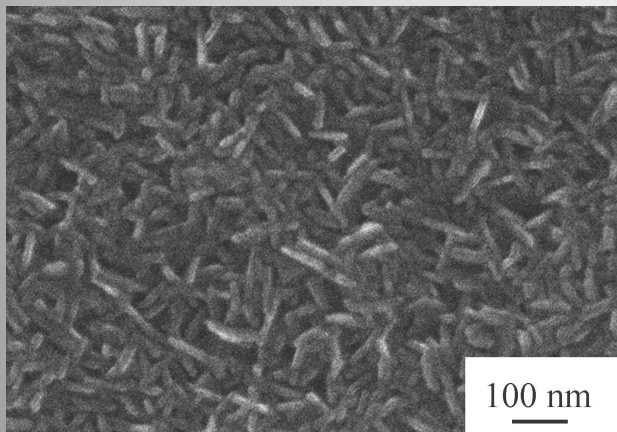


Porosity – 9%

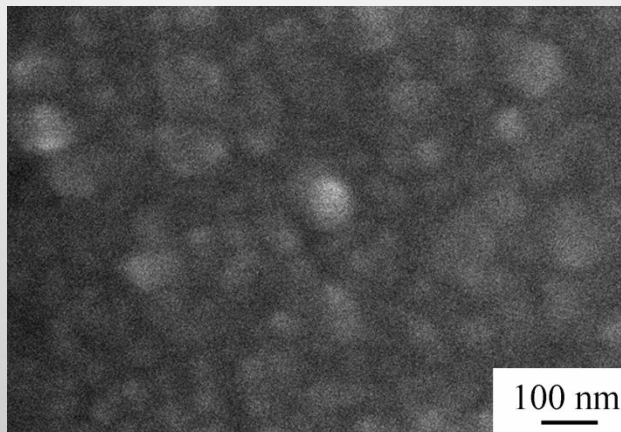
Nanocrystalline porous complex hydrides $(V, Ti)N_xH_y$



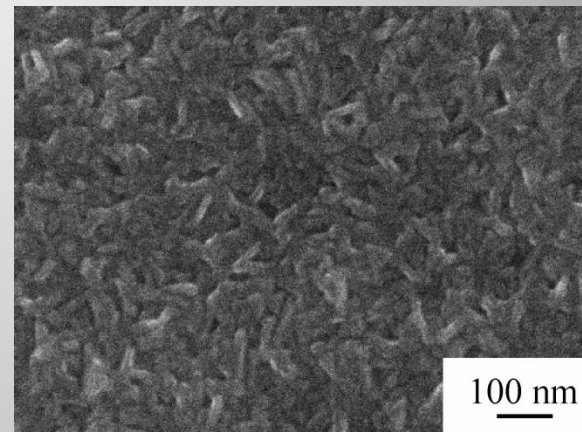
Структурные изменения в VN_x пленках при абсорбции и десорбции водорода.



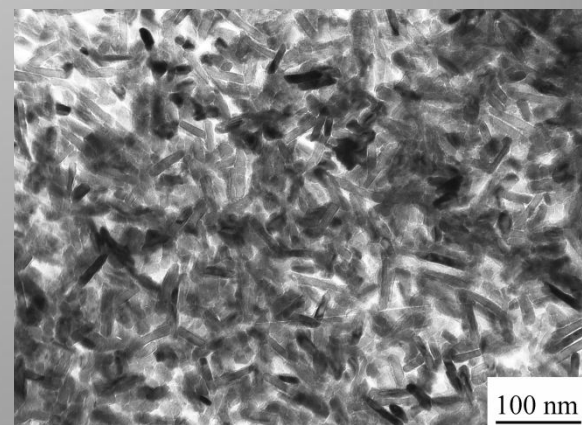
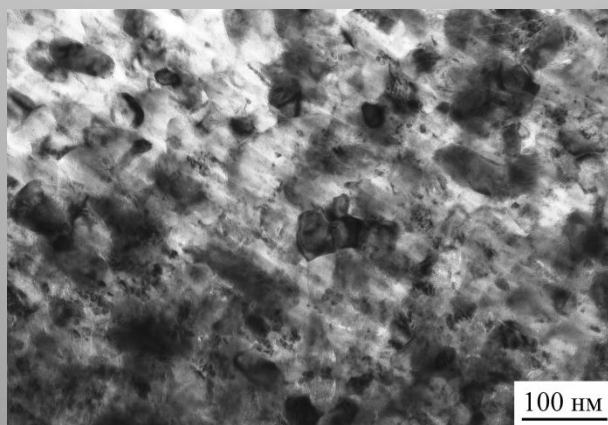
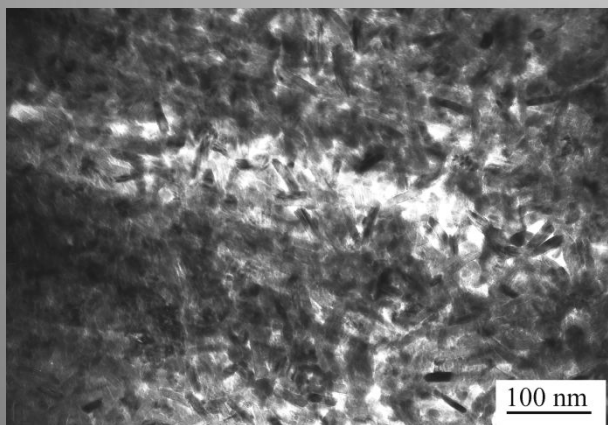
Initial state



H_2 , 0,3 MPa, 1 hour, 20°C

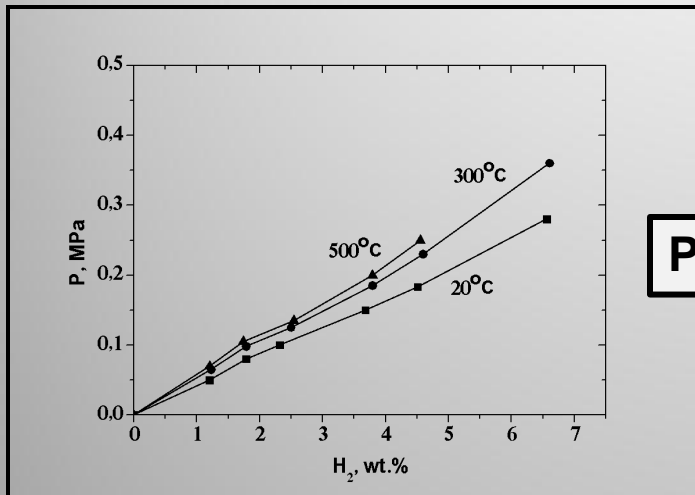


Annealing 250°C

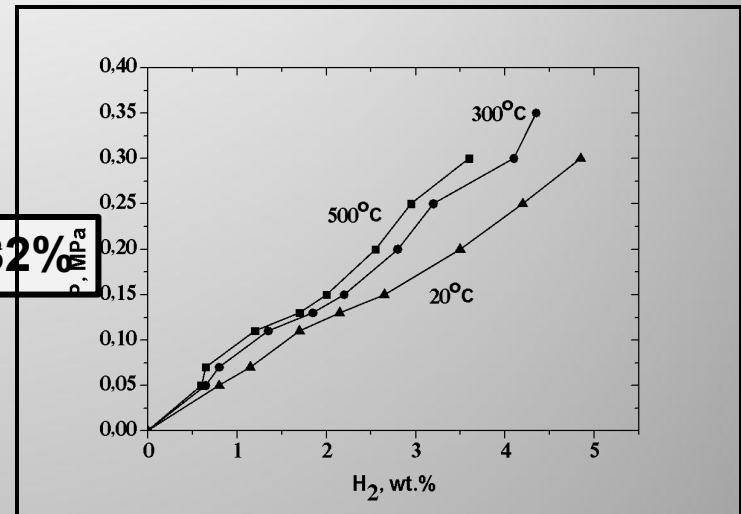


Абсорбция водорода TiN_x , $(V, 0,1Ti)N_x$ пленками

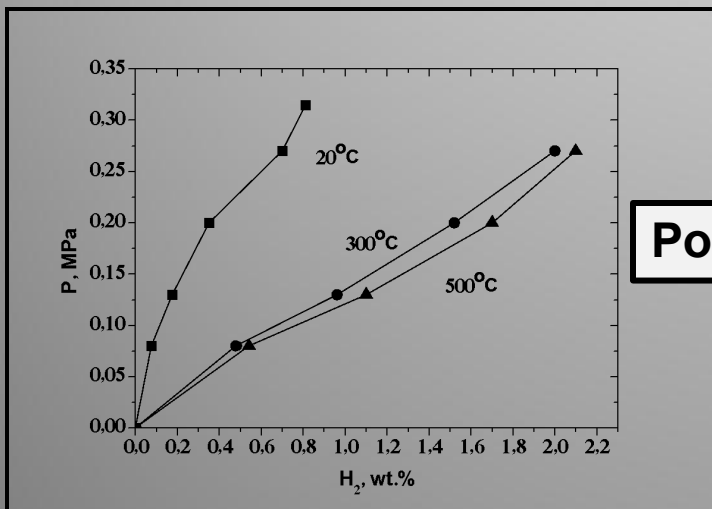
$(V, 0,1Ti)N_x$



TiN_x



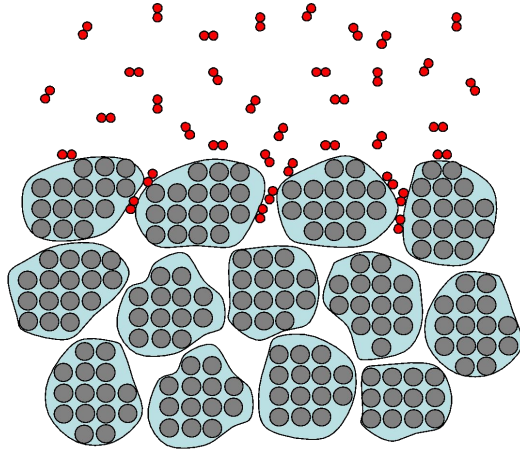
Porosity → 32%



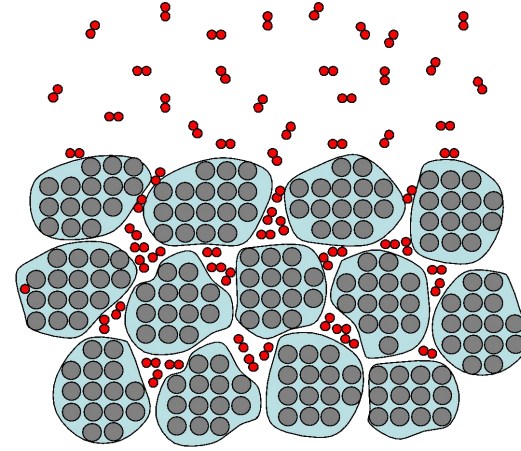
Porosity – 9%

1. Гравиметрическая емкость нанопористых структур определяется не только величиной пористости, но и средним размером пор.
2. Относительно крупные поры (>8-10 нм) не удерживают водород при атмосферном давлении. Основная его часть накапливается внутри нано зерен.

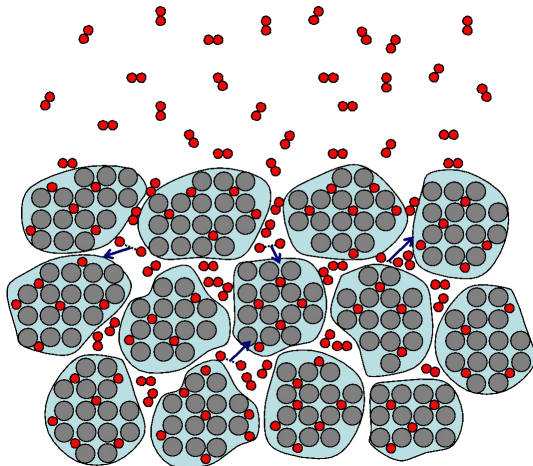
Схема абсорбции водорода нанопористыми структурами



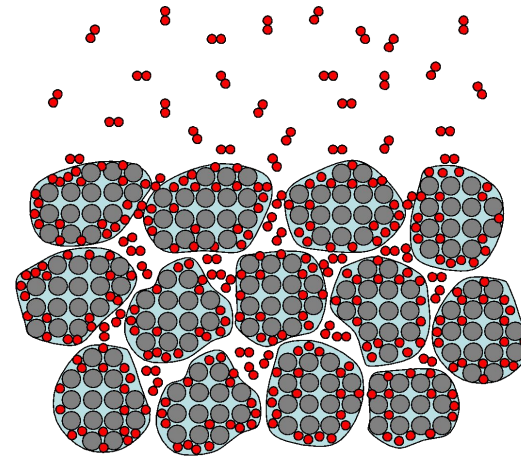
Adsorption & diffusion



Nano pores filling

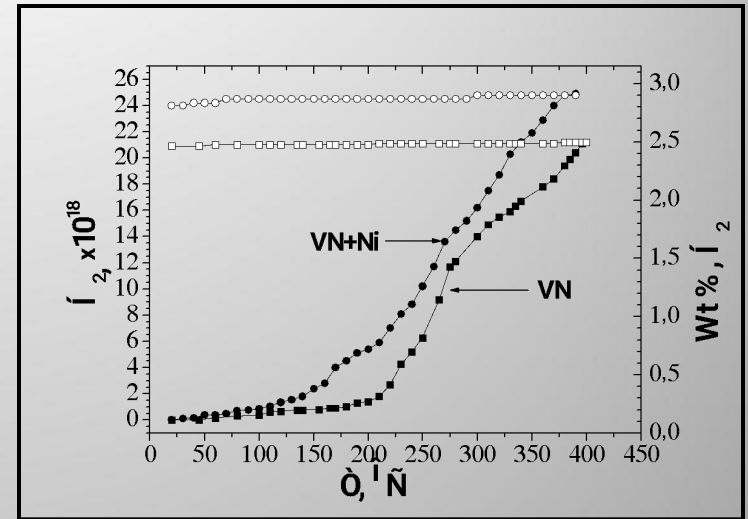
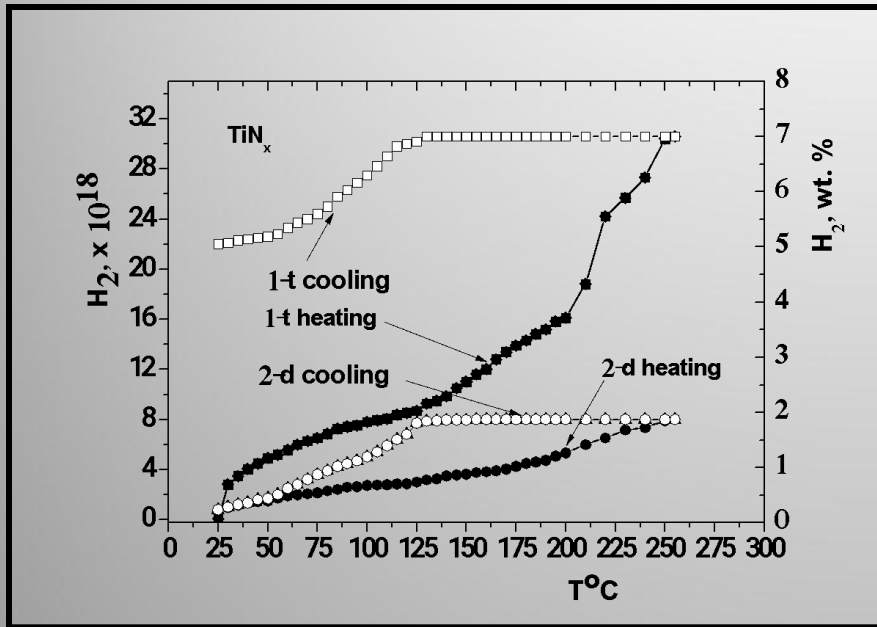


Hydrogen dissociation



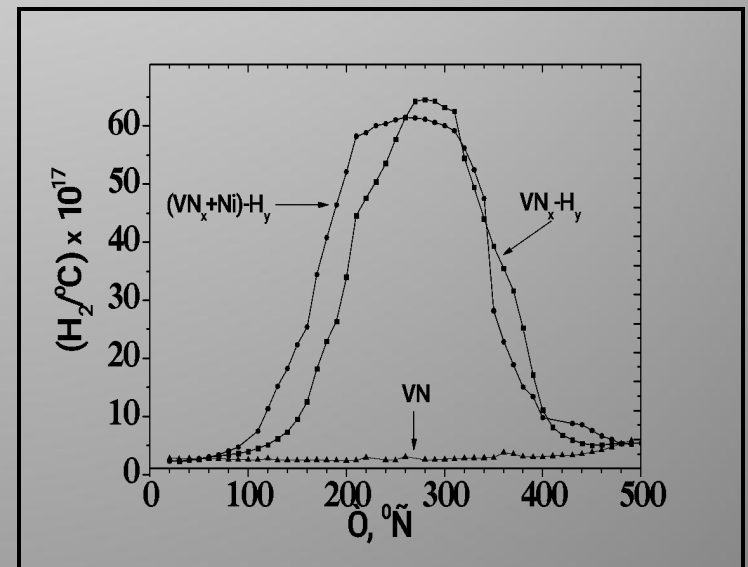
Vacancy traps filling

Десорбция водорода TiN, VN и VN+Ni пленками



1. Десорбция водорода начинается при 50°C. Максимальная скорость выделения водорода наблюдается при 250°C.

2. Нанесение защитного никелевого покрытия толщиной 10 нм понижает на 50°C температуру максимума выделения водорода и на 10% увеличивает общее его количество, абсорбированное данным материалом.



ВЫВОДЫ

Нанокристаллические тонкопленочные структуры на основе ванадия, титана и магния (VN , TiN , Mg_3N_2) могут успешно использоваться в качестве твердотельных накопителей водорода.

Ионно-стимулированная технология является эффективным методом получения такого рода тонкопленочных нанокристаллических материалов.

Высокая степень неравновесности данного метода в сочетании возможностью независимого регулирования основных его параметров создает условия для формирования наноструктур (5-10 нм), межзеренные пространства в которых могут содержать нанопоры (3-5 нм). Такие структуры способны накапливать более 7 вес.% водорода.

Важная роль открытой нанопористости (ансамбля пор, объединенных межзеренными границами) заключается в создании системы каналов, по которым водород при низком давлении (< 0,5 МПа) и за короткий (~2-5 мин) промежуток времени проникает внутрь объема накопителя.