

#### PROJECT AZ-02

# "РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБРАТИМОГО ВЫСОКОЕМКОГО НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРНОГО УГЛЕРОДА"

AZERBAIJAN NATIONAL AEROSPACE AGENCY

## Водородная энергетика и проблемы окружающей среды

В настоящее время человечество подходит к такой стадии развития, что запасы ископаемых топлив нефти, природного газа и угля на которых базируется мировая энергетика быстро истощаются. У ископаемых топлив есть, также, еще один недостаток – продукты их сгорания вызывают такие глобальные проблемы, как парниковый эффект, деградацию озонового слоя, кислотные дожди и загрязнения, которые приводят к изменению климата, экологическим бедствиям – частым ураганам, наводнениям и засухам.

## Водородная энергетика и проблемы окружающей среды

Для решения взаимосвязанных энергетических и экологических проблем во всем мире ведется разработка Водородной Энергетической Системы. Водород абсолютно безвреден для окружающей среды, так как при сгорании водорода образуется практически водяной пар. С другой стороны запасы водорода не ограничены. Многолетний мониторинг показал, что мировая энергетика в будущем должна базироваться на водородном преобразовании возобновляемых, экологически безопасных видах энергии.



## Водородная энергетика и проблемы окружающей среды

В настоящее время ведутся исследования по разработке новых методов получения водорода, его безопасному и энергоемкому хранению, а также разработке систем — преобразователей энергии водородного топлива в другие виды энергии (электрохимические генераторы или топливные элементы).



#### **Project AZ-02**

• Работа проводимая в рамках проекта относится к созданию систем по безопасному и энергоемкому хранению водорода, так называемых накопителей – аккумуляторов водорода. Работа над проектом состояла из 2-х частей: получение наноуглеродметаллогидридных сорбентов водорода с высокой сорбционной емкостью, улучшенными сорбционными характеристиками и разработка оптимальной конструкции эффективного аккумулятора водорода.

### **Аккумулирование водорода в металлогидридах**

В основу металлогидридного способа аккумулирования водорода положена способность ряда интерметаллических соединений обратимо и избирательно поглощать водород по реакции:

$$Arr Padc$$
,  $Tadc$ 
 $Rn\ Tm\ + x\ H2$ 
 $=========Rn\ Tm\ H2x\ + Q$ ,
 $\leftarrow Pdec$ ,  $Tdec$ 

где R — гидридообразующий металл, T — Ni или его сплавы с другими металлами, n, m = 1 - 5; Q — теплота реакции. Выделяющийся из гидридных фаз водород содержит менее 0.001% газообразных примесей.



## **Аккумулирование водорода в металлогидридах**

 Как видно, реакция может идти в двух направлениях: повышение давления газообразного водорода и понижение температуры смещают равновесие реакции в сторону образования гидрида, а понижение давления и повышение температуры вызывают разложение гидрида.



## **Аккумулирование водорода в металлогидридах**

• К металлогидридам предъявляются следующие требования: большая сорбционная емкость; поглощение и выделение водорода при относительно невысоких температурах при давлениях водорода равных атмосферному; максимальное выделение поглощенного водорода при десорбции; сравнительно мягкие условия активации; сохранение рабочих характеристик в процессе эксплуатации.

#### Наноуглеродметаллические композиции

Наиболее актуальными сорбентами водорода считаются углеродные наноматериалы. Известно, что фуллерены и углеродные наноструктуры обладают высокой сорбционной емкостью по водороду, однако они гидрируются при высоких давлениях и температурах. Для смягчения условий гидрирования были получены наноуглеродметаллические композиции методом дугового испарения в инертной атмосфере.

#### Наноуглеродметаллические композиции

Благодаря высокой степени диспергирования материала метод дугового испарения позволяет получать наноструктурные композиции в виде металлических частиц содержащих углеродные наноструктуры. При этом они обладают высокой сорбционной емкостью, а металлы входящие в состав композиций могут выполнять роль как сорбентов водорода, так и катализаторов диссоциации молекул водорода.



 Для исследования структурных характеристик нанокомпозиций были использованы рентгенофазовый, дифференциальнотермический анализы, а также методы инфракрасной спектроскопии. На рис.1 представлены рентгеновские спектры рассеяния композиций LaMnNi свободных от углерода (1), полученных совместным испарением металлов с углеродом (2) и наноуглеродметаллической композиции LaMnNi после измельчения (3).

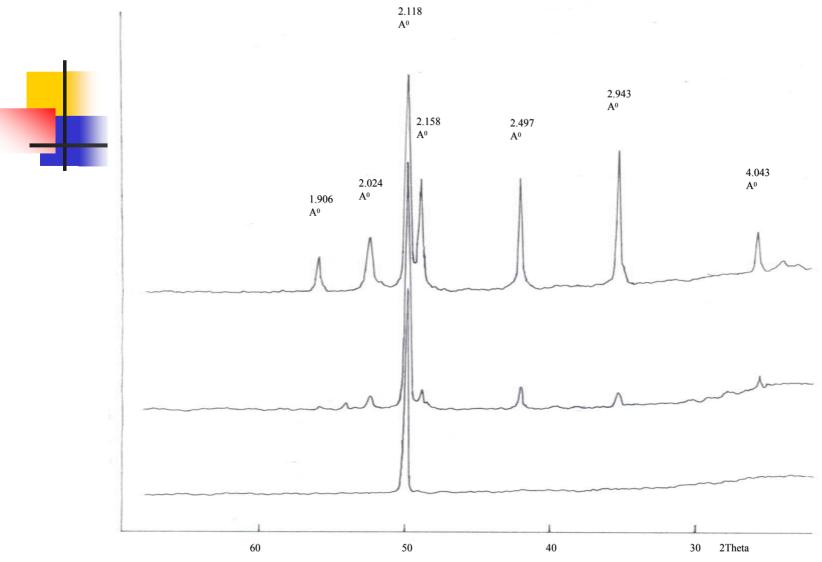


Рис.1. Дифрактограммы нанокомпозиций LaMnNi: 1 — свободных от углерода; 2 — полученных совместным испарением с углеродом; 3 — после измельчения.



• Как видно, в дифрактограммах наблюдаются интенсивные линии, соответствующие межплоскостному расстоянию d=2.118 Å И отнесенные Ni. В дифрактограммах наноуглеродметаллической композиции (рис.1.2) имеется слабая линия с d=2.024 Å отнесенная LaNi5 и линии с d=1.906, 2.158, 2.497, 2.943, 4.043 Å, которые были отнесены наноструктурному углероду.

## **Структурные характеристики наноуглеродметаллических** композиций

■ При измельчении образцов (рис.1с) наблюдается изменение соотношения интенсивностей наблюдаемых линий: интенсивность линий соответствующих наноструктурному углероду увеличивается примерно на порядок, а интенсивность линии соответствующая Ni заметно уменьшается. Такое изменение дифрактограмм после измельчения образцов можно объяснить двухфазной структурой полученных композиций, состоящих из интерметаллической фазы и фазы наноструктурного углерода.



На рис.2 представлены дериватограммы композиций LaMnNi и композиций полученных совместным испарением металлов с углеродом. Как видно в обоих типах композиций наблюдается экзотермическое окисление начинающееся с 450°С и сопровождающееся приращением на кривых TG (c).

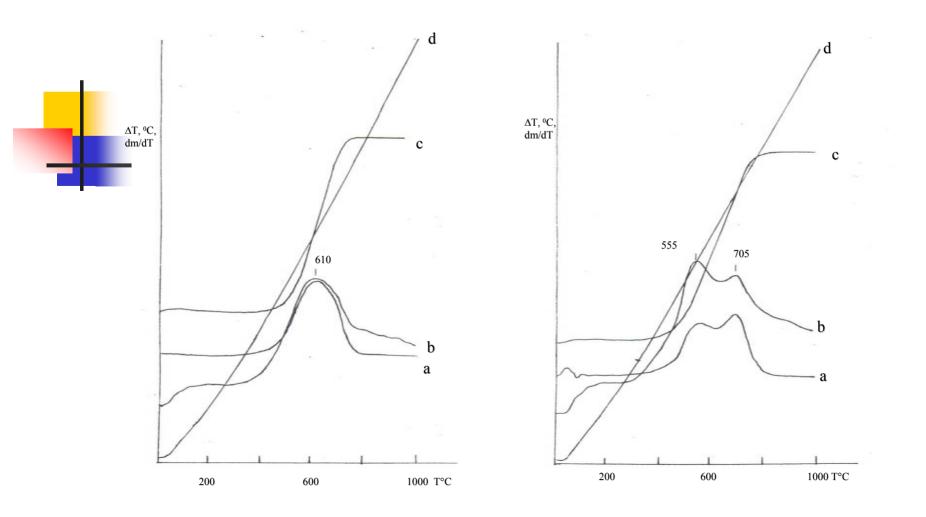


Рис.2. Дериватограммы окисления нанокомпозиций LaMnNi:
1 - свободных от углерода; 2 – полученных совместным испарением с углеродом



В случае LaMnNi композиции (рис.2.1) имеет место четковыраженный максимум на кривых DTG (а) и DTA (b) при температуре 610°C, в случае же наноуглеродметаллической композиции (рис.2.2) на кривых DTG и DTA наблюдаются два четко разрешенных максимума соответственно при T=555° и T=705°C, что указывает на двухфазную структуру композиций.



■ Максимум при T=555°C следует отнести окислению частиц углерода нанометровых размеров. Смещение температуры окисления металлической компоненты в высокотемпературную область (705°C) можно объяснить наличием в них различных углеродсодержащих соединений этих металлов, либо углеродных наночастиц различной формы.



■ В дифрактограммах окисленных образцов появляются пики с d=2.086 и 2.408 Å отнесенные к оксиду никеля. Также появляются линии с d=2.68 и 3.099 Å соответствующие бесструктурной саже.



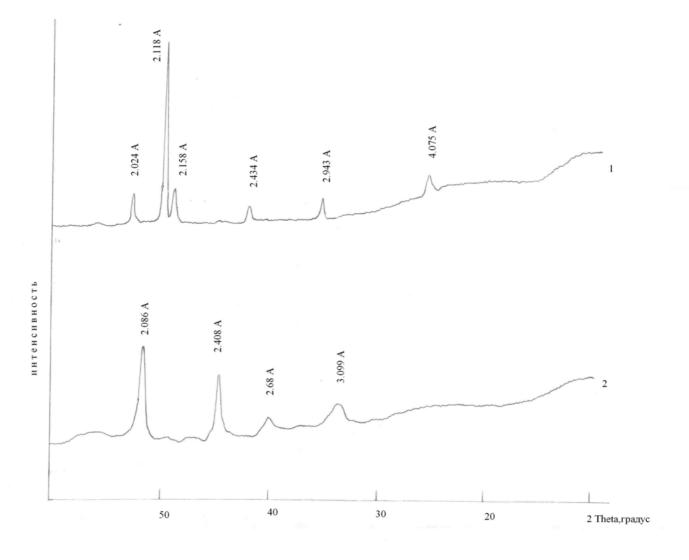


Рис.3 Дифрактограммы нанокомпозиций LaMnNi: 1 – после сорбирования водорода, 2- после десорбции и термического воздействия



■ В ИК-спектре нанокомпозиции после сорбирования водорода имеются полосы 1620, 1450 и 1100 см-1 отнесенные к фуллеренам. Полосы 1450 и 1100 см-1 были отнесены к колебаниям поверхностных углеводородных групп С=СН2 и С=СН, соответственно, которые исчезают при окислении. Полоса 1620 см-1 отнесена С=С непредельным связям в фуллереноподобных структурах.



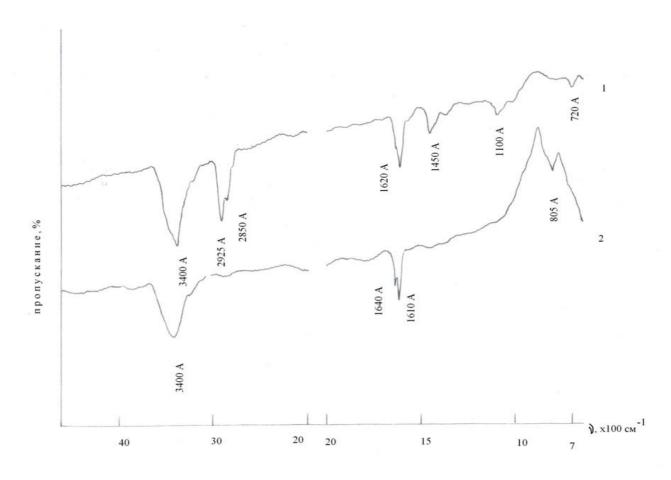


Рис.4 ИК-спектры нанокомпозиций LaMnNi: 1 – после сорбирования водорода, 2- после десорбции и термического воздействия



В окисленных образцах появляется полоса при 805 см -1 отнесенная колебанию Ni-O связи, полоса 1620 см-1 расщепляется на 1640 и 1610 см-1. Такое расщепление можно объяснить разложением фуллереноподобных структур на линейные непредельные углеродные составляющие.



• Исследования водородосорбционных характеристик полученных LaMnNi композиций показали увеличение сорбционной емкости в случае композиций содержащих наноструктурный углерод, что можно объяснить дополнительной сорбцией водорода углеродными нанотрубками. Сорбционная емкость нанокомпозиций измеренная методом Сивертса оказалась равной ~ 150 нсм3/г.

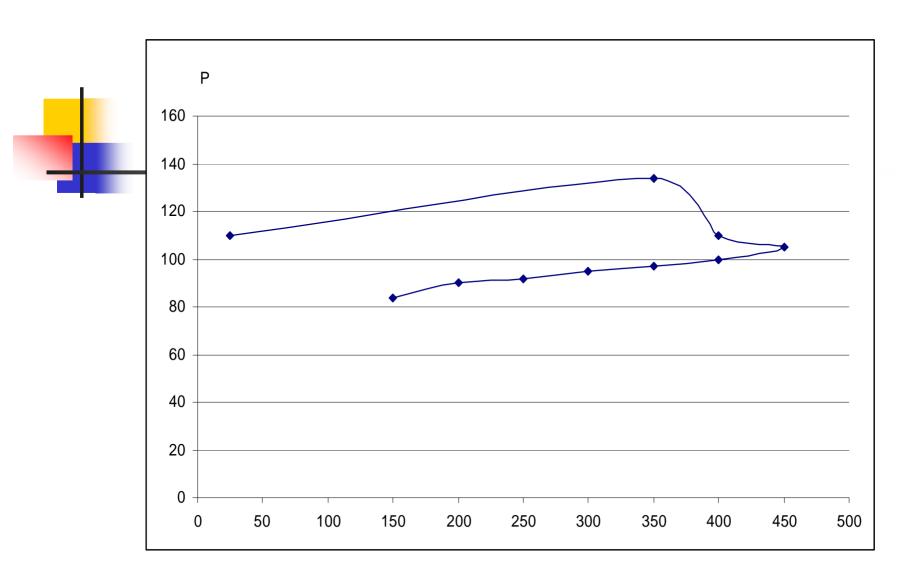
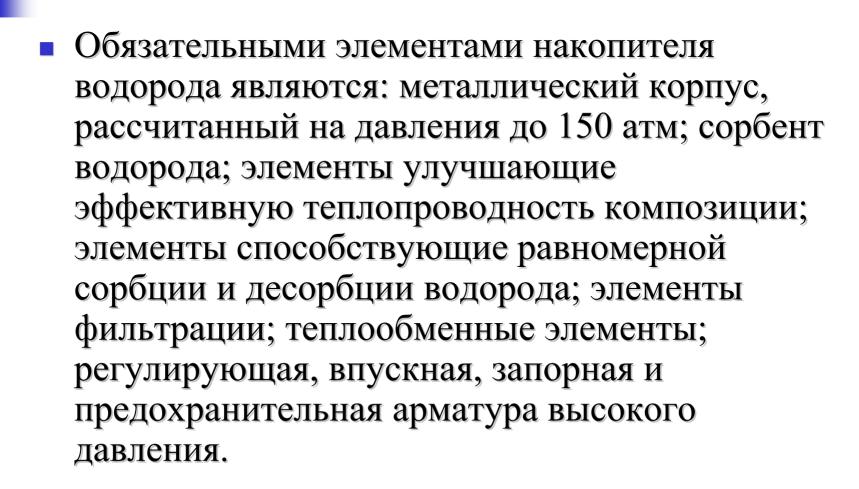


Рис.5. Водородосорбционная характеристика для наноуглеродметаллической композиции LaMnNi.



• Исследования процессов тепломассообмена в металлогидридном накопителе водорода показали, что наиболее оптимальной конструкцией корпуса накопителя является трубчатая секционная структура. Размеры полости одной секции были выбраны Ø50x110. Двухсекционный гидридный контейнер выполнен из нержавеющей стали (ГОСТ 12X18H10T) и представляет трубчатый корпус толщиной 10мм.

 Наружную поверхность трубчатого контейнера охватывает нагревательный элемент. На боковой поверхности накопителя установлен электрический разъем для подключения электронагревателя к электросети. Согласно проведенным прочностным расчетам

$$dH = deH\sqrt{(\sigma\partial on)} / (\sigma pab - 2P)$$

где d = dh - dgh толщина стенки реактора,  $\sigma$  — запас прочности для стали 12 X18H10T = 1.5, поправка на прочность сварного шва 0.8, P — рабочее давление в накопителе может достигать до 15 МПа при максимальной температуре нагрева накопителя равной 300°C.

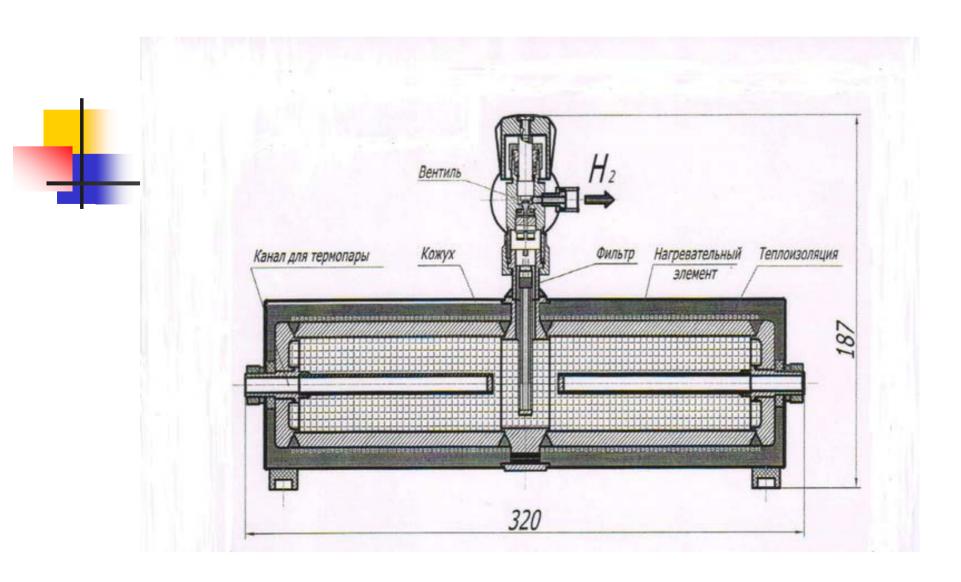


Рис. ба. Портативный металлогидридный накопитель водорода (общий вид)

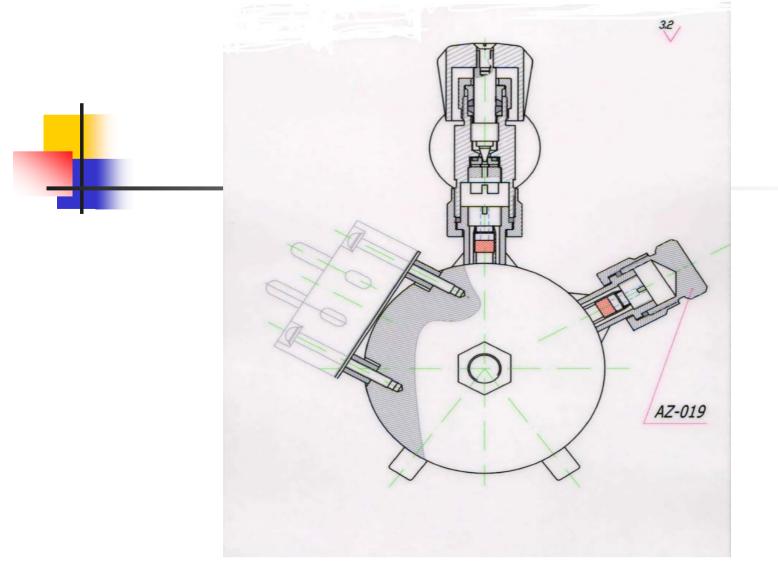
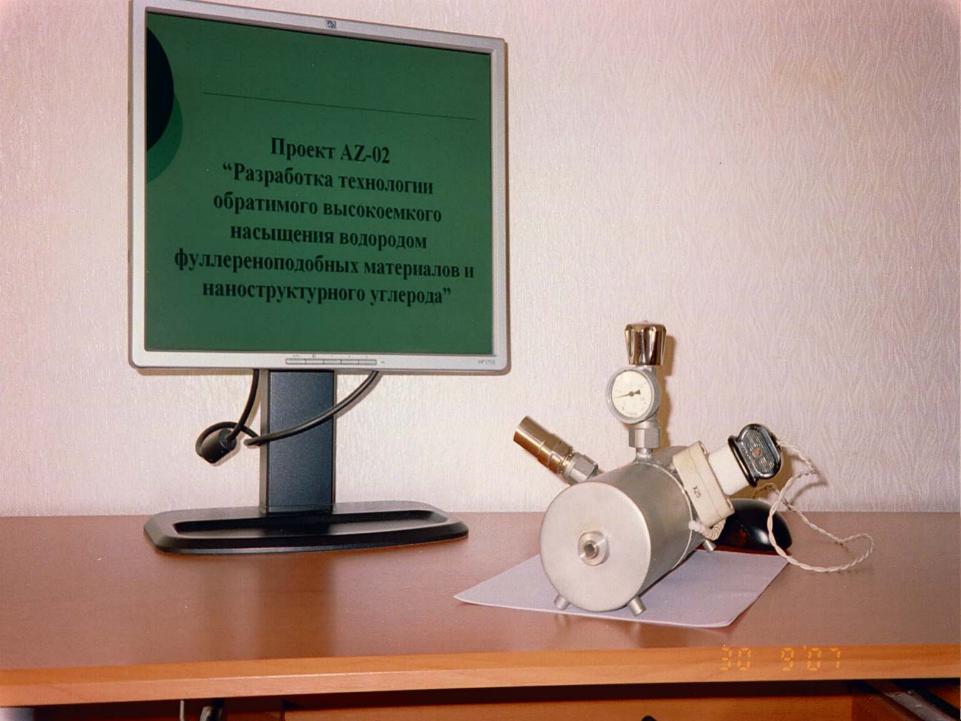


Рис. 6б. Портативный металлогидридный накопитель водорода (вид с боку)

#### Технические характеристики:

- Количество обратимого водорода ~ 200 л
- Время насыщения водородом (при 2 МПа и 20°C) 20 мин
- Рабочий интервал давлений (без нагрева  $t = 10 \dots 40^{\circ} C$ ) 0.1-0.3 МПа
- Допустимая температура нагрева накопителя (max) 300°C
- Допустимое (max) давление при нагреве 15 МПа
- Мощность нагревателя 0.5 кВт
- Масса накопителя 4.5 кг
- Масса металлогидрида 1.35 кг
- Габаритные размеры:
  - диаметр цилиндрической части 85 мм
  - длина цилиндрической части 318 мм
  - общая высота с вентилем 186 мм





#### Поддержка

 Работа выполнена при поддержке Украинского Научно-Технологического Центра в рамках проекта, проводимого совместно с лабораторией №67 Института Проблем Материаловедения АН Украины.



#### DİQQƏTİNİZƏ GÖRƏ TƏŞƏKKÜRLƏR!

THANKS FOR ATTENTION!

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!