

УДК 621.355

ПРОБЛЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

¹В.Н. Фатеев, ¹О.К. Алексеева, ¹С.В. Коробцев, ¹Е.А. Серегина, ¹Т.В. Фатеева
¹А.С. Григорьев, ²А.Ш. Алиев

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1. E-mail: Fateev_VN@nrcki.ru

²Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад. М. Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, пр. Г. Джавида 113, Баку, Азербайджан, e-mail: akifaliyev55@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2018

Привлекательность водорода как универсального энергоносителя определяется экологической чистотой, гибкостью и эффективностью процессов преобразования энергии с его участием. Технологии разномасштабного производства водорода достаточно хорошо освоены и имеют практически неограниченную сырьевую базу. Однако низкая плотность газообразного водорода, низкая температура его сжижения, а также высокая взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов ставят на первый план проблемы разработки экономически и технически эффективных и безопасных систем хранения водорода. Именно эти проблемы сдерживают развитие водородной энергетики и технологии в настоящее время. Предлагаемый обзор посвящен современным системам хранения водорода. Рассмотрены существующие технологии хранения водорода: физические и «химические» методы.

Ключевые слова: хранение водорода, гидриды, капилляры, водородная энергетика.

Современные системы хранения водорода

Проблема хранения/аккумуляции водорода является одной из ключевых проблем развития водородной энергетики [1]. Следует особо подчеркнуть, что системы водородного аккумуляирования энергии, в отличие от других электрохимических систем (аккумуляторы и т.п.), обеспечивают длительное хранение запасенной энергии, т.к. для них не характерен саморазряд при хранении, и отсутствует зависимость энергетической емкости от температуры [2].

Различают крупномасштабные и мелкомасштабные системы хранения. Важнейшей характеристикой, определяющей эффективность хранения, является плотность (как гравиметрическая, так и объемная).

Необходимо отметить, что хранение водорода отличается от хранения других

видов топлива, например, бензина, поскольку системы хранения должны работать в неблагоприятных условиях – или при криогенных температурах, или при очень высоком давлении, или же при использовании материала, активного на воздухе или в присутствии воды. Следовательно, необходимо обеспечить надежность и безопасность, а также возможность проверки в течение всего срока службы системы хранения.

В данном обзоре проанализируем следующие технологии хранения водорода:

- хранение сжатого газообразного водорода в резервуарах высокого давления;
- хранение газообразного водорода при обычном и повышенном давлении в подземных хранилищах;
- хранение жидкого водорода;

- хранение водорода в виде гидридов;
- хранение водорода в носителях;
- хранение водорода в микросферах;
- хранение водорода в капиллярных структурах.

1. Хранение газообразного водорода под давлением

Это достаточно простой и недорогой способ, технология хорошо отработана, отсутствуют энергозатраты на отбор газа, однако требуются высокопрочные баллоны. При атмосферном давлении и комнатной температуре 1 кг водорода в свободном состоянии занимает объем 11,2 м³, поэтому для хранения он должен быть сжат. Чем больше давление газа, тем меньше требуется объем V в соответствии с уравнением состояния идеального газа

$$PV=nRT \quad (1),$$

где n – количество водорода в молях, T – температура, R – газовая постоянная.

На практике технология хранения водорода под давлением в резервуарах используется уже много лет, она аналогична технологии хранения природного газа. Как правило, используются баллоны цилиндрического типа или контейнеры в виде труб большого объема. При использовании обычных стальных баллонов, заполненных водородом с давлением до 20 МПа, 4 кг водорода занимают объем 225 литров. Гравиметрическая плотность по разным данным при давлении ~35 МПа составляет 6.7-8.7 % масс. Использование специальных баллонов позволяет увеличить это значение. В России созданы системы газобаллонного хранения водорода под давлением до 40 МПа, в том числе криволинейные титановые баллоны [3].

Для хранения водорода на борту **транспортных средств** наиболее перспективными являются композитные баллоны, которые состоят из внутреннего лайнера с обмоткой из углеродного волокна. Для предотвращения взаимодействия водорода с композитом требуется инертное внутреннее покрытие. Лайнер может быть сделан из алюминиевого сплава или полимера высокой плотности. Он является проницаемым барьером для газа и в то же время служит основой для намотки

волокна. Волокно затем пропитывается эпоксидной смолой; формируется также внешний защитный слой. Такая конструкция может служить основой для контейнеров общего назначения, применяться для систем хранения сжатого водорода, жидкого водорода, хранения в носителях, в том числе и криогенного хранения в адсорбентах.

Однако даже для баллонов из новых композитных материалов плотность хранимой энергии при 20 МПа составляет 0.5-2.0 кВт·ч/кг, что существенно меньше значения для жидкого водорода, равного ~6 кВт·ч/кг [4]. Из композитных материалов, упрочненных углеродными волокнами, разработаны баллоны, выдерживающие до 70 МПа, продолжается работа по оптимизации материалов и снижению стоимости [5]. Даже при таком высоком давлении энергетическая плотность низка по сравнению с бензином (4.4 МДж/л для баллона с водородом при 70 МПа, что составляет только 14 % от 31.6 МДж/л для бензина) [5].

В настоящее время водородные баллоны на 35 МПа и 70 МПа сертифицированы в соответствии со стандартами ISO 11439 (Европа), NGV-2 (США), и Reijikijun Betten (Исландия) и одобрены TUV (Германия) и КНК (Япония). Баллоны были продемонстрированы на нескольких опытных образцах автомобилей на топливных элементах и имеются в продаже. Исходя из требований European Integrated Hydrogen Project (EIHDP) фактор безопасности для композитных баллонов на 70 МПа определен и равен 2.35 (давление разрыва ~ 165 МПа) [6].

Для **стационарных условий** широко используются цилиндрические баллоны и контейнеры – трубы. Так, в работе [5] приведены примеры баллонов объемом 54 л на 0.61 кг водорода (давление ~ 16 МПа при 21°C), которые хранятся

вертикально и могут использоваться по отдельности или в связках.

Контейнеры-трубы объединяют от 3 до 18 труб, что позволяет достичь емкости 700 кг водорода при ~ 16.5 МПа. В стационарных модулях может храниться большее количество водорода. Количество

водорода в каждой трубе зависит от ее длины, диаметра и давления. Мобильные и стационарные трубы имеют индивидуальные вентили и системы контроля, но объединены в коллектор, так что водород может подаваться из отдельной трубы или сразу из нескольких.

2. Хранение водорода на ветроэнергетических установках

В настоящее время в мире динамично развивается ветроэнергетика. В работе [7] предлагается хранить водород, полученный путем электролиза воды с использованием ветровой электростанции, в выработанных газовых месторождениях и использовать его в период ветрового затишья (летом). Объем газохранилища допускает возможность сезонного регулирования потребления газа.

Другая концепция хранения водорода - в башне турбины - предложена в работе [8]. Впервые такую идею хранения водорода предложил в 2003 г. L.J. Fingersh. Современные промышленные ветряки обычно представляют собой конические стальные конструкции, в которых находится ротор. Практически все свободное пространство может быть использовано для хранения водорода

3. Хранение жидкого водорода

Достоинствами этого метода хранения являются большие величины емкости по весу и объему (плотность жидкого водорода 70.8 кг/м^3). Жидкий водород, производство которого растет в мире ежегодно на 5%, является важным элементом инфраструктуры снабжения потребителей. Например, в США производственные мощности позволяют в год получать до 120 тыс.т жидкого водорода, из которых 15% расходуется на ракетно-космическую технику, остальное – в химической промышленности (37%), металлургии (21%), электронике (16%) и стекольной промышленности (4%) [9]. Однако имеются жесткие требования к материалам по хладостойкости, требуется постоянное охлаждение (20 К) и эффективная изоляция. Чтобы не допустить местных перегревов, сосуды, заполняемые жидким водородом, следует предварительно охладить, что приводит к большим расходам водорода на захлаживание емкости. Вторая возникающая проблема - потери на испарение. Кроме того, хранение сжиженного газа небезопасно: испаряющийся водород должен или каталити-

чески дожигаться в специальном объеме или собираться в металлическом гидриде.

Процесс ожижения водорода весьма энергоёмкий: на ожижение расходуется от 25 до 45 % энергии сжиженного водорода. Затраты электроэнергии составляют 10-14 кВт·ч на 1 кг H_2 и выше [10,11]. Установленные капитальные затраты на ожижитель, исключая землю и оборотные средства, по оценкам AirProducts, составляют 1125 долл. США на один кг в день [7].

Для сжижения могут использоваться различные холодильные циклы. Простейший цикл – цикл Линде, или цикл изохэнтальпийного расширения Джоуля – Томпсона, основан на эффекте дросселирования. Другие циклы основаны на изохэнтропном расширении водорода с производством внешней работы в расширительной машине - детандере. Концепция комбинированного изохэнтропного и изохэнтальпийного цикла ожижения, предложенная в работах [12,13], снизит вклад менее эффективного изохэнтальпийного расширения ($8 - 12 \text{ кВт·ч/кг}$) и позволит приблизиться к идеальной работе ожижения.

Технологические схемы жидководородных резервуаров являются более сложными и многоэлементными по сравнению со схемами других типов криогенных резервуаров. Они обеспечивают заправку жидким водородом и его выдачу, безопасную эксплуатацию резервуара, замещение в нём газовой среды и др. функции. Система предохранительных клапанов и разрывных мембран позволяет безопасно эксплуатировать резервуар в соответствии с требованиями отечественных и европейских норм. Для производства используются высококачественные стали, предназначенные для требуемых температурных диапазонов. Резервуары оснащены фильтрами тонкой очистки жидкого водорода и пробоотборником специальной конструкции, имеют высокоэффективную теплоизоляционную систему.

Какой бы хорошей ни была изоляция, потери на испарение водорода существуют. Они особенно заметны для небольших резервуаров с высоким отношением поверхности к объёму [5]. Оценки потерь водорода на испарение в стоимостном выражении сделаны в работе [14] на примере резервуара РЦГВ-250/0.25, показано, что годовые потери могут достигнуть 5 тыс. евро для одного резервуара. Специалисты BMW разработали и испытали несколько автомобилей с водородным топливом, хранящимся в жидком виде в специальных баллонах. Им удалось уменьшить потери на испарение до 1.5 % масс. в день [15].

Криогенная система хранения водорода на **борту транспортных средств**, благодаря своим массовым и объёмным характеристикам считается во многих автомобильных концернах более предпочтительной, чем система хранения в гидридах или газообразного водорода под давлением [16]. Так, для модели «FordU» семи килограммов водорода, хранящихся в двух криогенных емкостях, расположенных под задними сиденьями автомобиля, хватает на 500 км пробега. Габариты багажного отсека не изменились, мощность двигателя при этом составляет 118 л.с.. С

2004 года «GeneralMotorsCorp» и «BMWGroup» - совместно занимаются разработкой оборудования, предназначенного для заправки автомобилей жидким водородом.

Конструкция контейнера криогенной системы отличается от конструкции композитного баллона для хранения газообразного водорода под давлением. Процесс производства таких контейнеров тоже другой. Внутренний контейнер содержит жидкий водород, важную часть конструкции составляют теплоизолирующие барьеры, которые должны быть очень эффективными.

В работах [17,18] приведены оценки стоимости систем хранения жидкого водорода в контейнерах. Интересно отметить, что стоимость системы хранения емкостью 270 кг водорода равна 142476 долл. США (или 527 долл. США за кг), а системы емкостью 3288 кг - 155000 долл. США (или 47 долл. США за кг). То есть стоимости систем, отличающихся по емкости на порядок, примерно равны.

Новые разработки криогенных баллонов высокого давления (сгуо-сжатый) представлены в работе [19]. Баллоны имеют внутренний объем 151 л и могут хранить 10.7 кг жидкого водорода (что эквивалентно 356 кВт·ч). Они рассчитаны на давление 34.5 МПа. Вес и объем всей системы 176 кг и 323 л, то есть эта система хранения имеет гравиметрическую емкость, превосходящую заявленную министерством энергетики США на 2007 г. (6 %масс. против 4.5 % масс) и объемную ненамного меньше (33 кг/м³ против 35 кг/м³). Такой баллон был помещен в гибридный автомобиль ToyotaPrius, переоборудованный на водород [19]. Автомобиль проехал ~ 1000 км без заправки, это самый большой пробег для водородного автомобиля. Однако скорость была низкой, и движение не интенсивное, по-видимому, в более типичных условиях пробег будет равен примерно 800 км.

Баллоны такого типа допускают разные варианты хранения водорода в зависимости от условий заполнения. Они

могут быть заполнены жидким водородом при высоком или низком давлении, сжатым газообразным водородом при низкой или комнатной температуре, возможны и комбинации этих опций (если исходная температура баллона (лейнера и углеродных волокон) в диапазоне от 180 до 300 К, то при заполнении жидким водородом его емкость будет составлять от 10.7 до 6.2 кг). В этом случае водород хранится не в жидком состоянии, а, в зависимости от условий, как сжатый криогаз или смесь

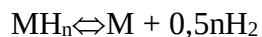
жидкого и газообразного водорода. Кроме того, в таких системах могут использоваться сорбенты с большой удельной поверхностью. При заполнении жидким водородом обеспечивается высокая плотность и малые потери на испарение.

Хранение водорода в герметичных емкостях в жидком виде нерационально для небольших количеств водорода (менее 1 кг), так как утечка жидкого водорода для небольших количеств очень велика, а оборудование слишком дорого.

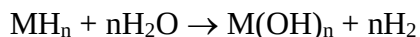
4. Хранение водорода в твердых носителях - гидридах металлов

Хранение водорода в гидридах имеет ряд преимуществ по отношению к хранению под давлением или в сжиженном виде, а именно: энергозатраты снижаются, транспортировка упрощается, повышается безопасность хранения. Гидриды обеспечивают высокую объемную плотность 100-150 г/л, сравнимую с жидким водородом, но не требуют поддержания низкой температуры. В ряде случаев может быть достигнута и высокая массовая плотность. Эта технология хранения используется и для **стационарных устройств**, и для **транспортных систем**, и для **переносных устройств**.

Основные типы гидридов металлов – это простые (бинарные) гидриды металлов, гидриды интерметаллических соединений (сплавов) и комплексные гидриды. Выделение водорода может быть обратимым:



или происходить при необратимом процессе, например, гидролизе:



(где М – металл или интерметаллид)

Из **бинарных гидридов** с точки зрения хранения водорода представляет интерес гидрид магния MgH_2 , исследовать который начали более 40 лет назад [20]. Он отличается высокой массовой (7.6 масс.%) и объемной (109 г H_2 /л) плотностью. Магний достаточно доступный и недорогой

материал. Однако имеются и термодинамические, и кинетические ограничения применения MgH_2 . При температурах ниже 473К не происходит поглощения водорода, десорбция также происходит при высокой температуре (~673К) [21-23]. Скорости сорбции и десорбции недостаточно высокие, требуется активация. Эти особенности связаны с наличием оксидного слоя MgO , ограниченной скоростью диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижностью водорода в фазе MgH_2 [23].

В последнее десятилетие были предложены некоторые эффективные способы оптимизации системы магний-водород. Использование наноструктурных материалов улучшает кинетические свойства Mg/MgH_2 , также положительный эффект оказывает добавление катализаторов (переходных металлов или их оксидов и редкоземельных металлов) [24-30]. Снижение температуры дегидрирования может быть достигнуто путем добавления дестабилизирующих агентов, например, Si. В реакции Si с MgH_2 образуется стабильный $MgSi_2$, а не Mg, и энтальпия процесса с 75 кДж/моль снижается до 36.4 кДж/моль [31].

Гидриды интерметаллических соединений достаточно хорошо изучены и уже широко применяются на практике. Для хранения водорода интерес представляют интерметаллиды типа AB_5 (например, $LaNi_5$), AB_2 (например, ZrV_2), A_2B (например, Ti_2Ni), и AB (например, $TiFe$),

содержащие атомы редкоземельных и/или переходных металлов. Гидриды обычно легко образуются при взаимодействии этих соединений с водородом при 290-475K и давлениях 0.1-1.0 МПа. Десорбция водорода для ряда соединений происходит при 475-775K (и даже при температурах, близких к комнатной) и давлениях 0.01-0.2 МПа. Гидриды имеют высокую объемную плотность по водороду, но массовая

емкость не превышает 3%. Частичная замена основных составляющих А и В различными элементами (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Fe, Co, Y, Ce, Cu, Zn и др.) и даже такие добавки, как кислород, азот, углерод (например, к Ti_2Ni) позволяют несколько повысить сорбционную емкость, улучшить характеристики и снизить стоимость. Некоторые примеры приведены на **рисунке 1** [32] и в **таблице 1**.

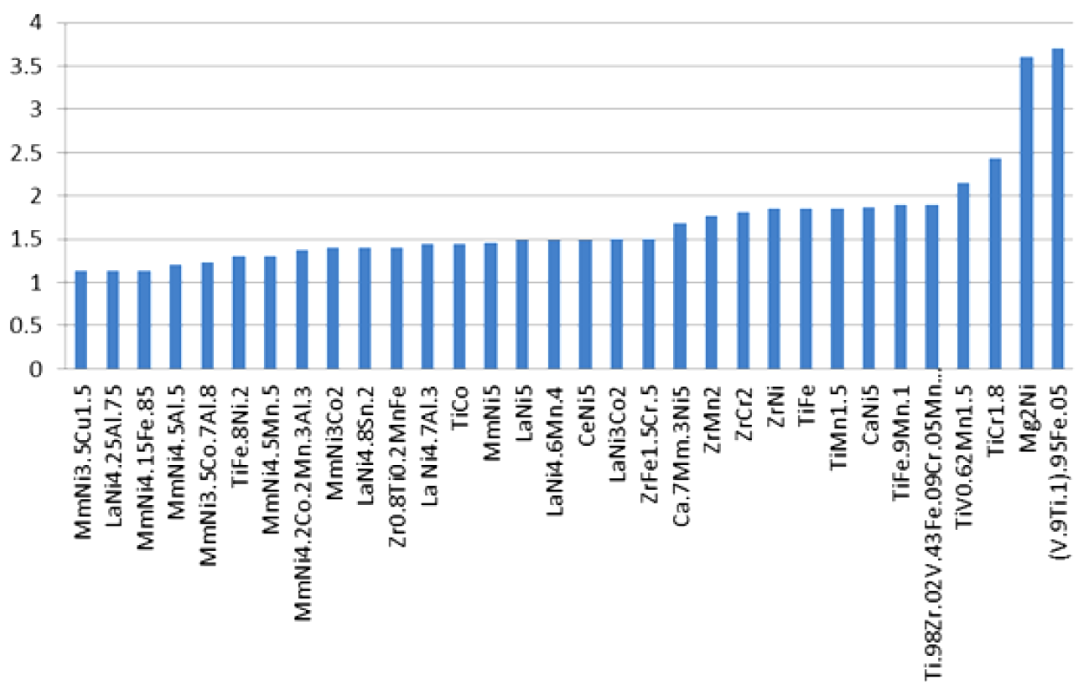


Рис.1. Водородная емкость гидридов интерметаллидов (масс.%) [32]

Fig. 1. Hydrogen capacity of metal hydrides [32]

Таблица 1. Характеристики сорбции-десорбции некоторых гидридов интерметаллидов [33-36].

Table 1. Hydrogen absorption-desorption properties of several intermetallic hydrides [33-36]

Интерметаллид	Температура (К)	Давление (МПа)	Ёмкость (масс.%)
CeNi ₄ Zr	Т десорбции 293-333	3.200	4.00
CeNi ₄ Cr	Т десорбции 293-333	3.100	4.30
LaNi _{4.5} Sn _{0.5}	Т сорбции 298	0.750	0.95
CeNi ₃ Cr ₂	Т десорбции 293-333	3.250	3.80

Для хранения гидридов разработаны различные типы контейнеров. В качестве примера приведем изображения легких

контейнеров для гидридов AB₅ интерметаллидов (**Рисунок 2**).



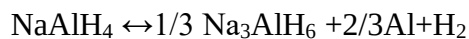
Рис. 2. Контейнеры фирмы Pragma Industries для хранения водорода в AB_5 интерметаллидах на 10 л, вес контейнера 112 г, (слева) и 20 л вес контейнера 350 г, (справа). Загрузка при 1 МПа, разгрузка при 0,2 МПа и 20°C. [37]

Fig. 2. Pragma Industries hydrogen vessels in AB_5 intermetallides for 10 L, the weight of vessel is 112 g (left) and for 20 L, the weight of vessel is 350 g (right). Charging pressure 1 MPa, discharge pressure 0.2 MPa and 20 °C. [37]

Такое компактное, эффективное и безопасное хранение водорода особенно перспективно для систем, использующих топливные элементы [38-40].

Комплексные гидриды легких металлов, к которым относятся алюмогидриды, борогидриды, гидриды на базе амидов, в отличие от рассмотренных выше гидридов металлов/интерметаллидов имеют как высокую объемную, так и высокую массовую плотность (например, 10.6 масс.% для $LiAlH_4$, 18.5 масс.% для $LiBH_4$, 14.9 масс.% для $Mg(BH_4)_2$).

Десорбция водорода из **алюмогидридов** (аланатов), состав которых MAH_4 (где $M = Li, Na, K$), происходит в несколько стадий путем химического разложения с образованием промежуточного продукта M_3AlH_6 . Для $NaAlH_4$ может быть достигнуто обратимое поглощение водорода по реакциям:

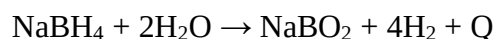


В первой реакции выделяется 3.70 масс.% водорода, а во второй – 1.85 масс. % водорода [41], т.е. реальная массовая плотность ~ 5.6 масс.%.

Скорости поглощения и десорбции водорода для этой системы низкие, поэтому

используются катализаторы на основе Ti [41-44]. Другие варианты улучшения кинетики и обратимости поглощения будут рассмотрены ниже. Отметим, что пока аланаты не находят широкого практического применения, отчасти из-за проблем, связанных с небезопасностью их использования.

Борогидриды $NaBH_4$, $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$ и $Ca(BH_4)_2$ также имеют высокое расчетное содержание водорода. Одним из лучших источников водорода является $NaBH_4$ (10.8 масс.% водорода). Образование водорода происходит при температуре около 350K по реакции гидролиза:



$LiBH_4$ имеет расчетную массовую плотность 18.5 масс.% и выделяет водород при термоллизе. Однако энергия активации десорбции очень большая (180-200 кДж/моль), энтальпия процесса выделения водорода и, соответственно, температура также высоки (-67 кДж/моль и 673-873 K). Термодинамические параметры и условия десорбции можно несколько улучшить с помощью катализаторов на основе Mg, Ti, SiO_2 [22], (некоторые примеры приведены в **таблице 2**).

Таблица 2. Характеристики сорбции-десорбции некоторых комплексных гидридов [45-47].**Table 2.** Hydrogen absorption-desorption properties of several complex hydrides [45-47].

Комплексный гидрид	Температура (К)	Давление (МПа)	Ёмкость (масс.%)
LiBH ₄ + SiO ₂	Т десорбции 373	5.0	13.5
NaAlH ₄ +1.0 мол% TiCl ₃	Т сорбции 323-383	-	5.6
NaAlH ₄ +1.0 мол% Ti	Т сорбции 443	15.4	5.6
NaAlH ₄ +4.0 мол% Ti	Т десорбции 373	-	4.8

Недостатком всех борогидридов является термодинамическая стабильность и возможность образования токсичных летучих бороводородов. Кроме того, больших затрат требует регенерация продуктов. Эти соединения не рекомендуется использовать для обратимого хранения водорода [21,48].

Значения объемной и массовой плотности водорода в рассмотренных выше гидридах представлены на **рисунке 3** [49]. Показаны также цели, заявленные в программах Министерства энергетики США для бортового хранения водорода.

Заметим, что недавно эти цели были несколько скорректированы – к 2020 г. должны быть достигнуты значения 4.5 масс.% и 30 кг/м³ (ранее было заявлено 5.5 масс.% и 40 кг/м³), к 2025 г. – 5.5 масс.% и 40 кг/м³, а конечные цели – 6.5 масс.% и 50 кг/м³ (вместо объявленных ранее 7.5 масс.% и 70 кг/м³) [50] (**таблица 3**). К сожалению, даже те гидриды, которые имеют достаточно хорошие расчетные параметры, на практике не используются (практически все они не могут быть эффективно использованы на транспорте).

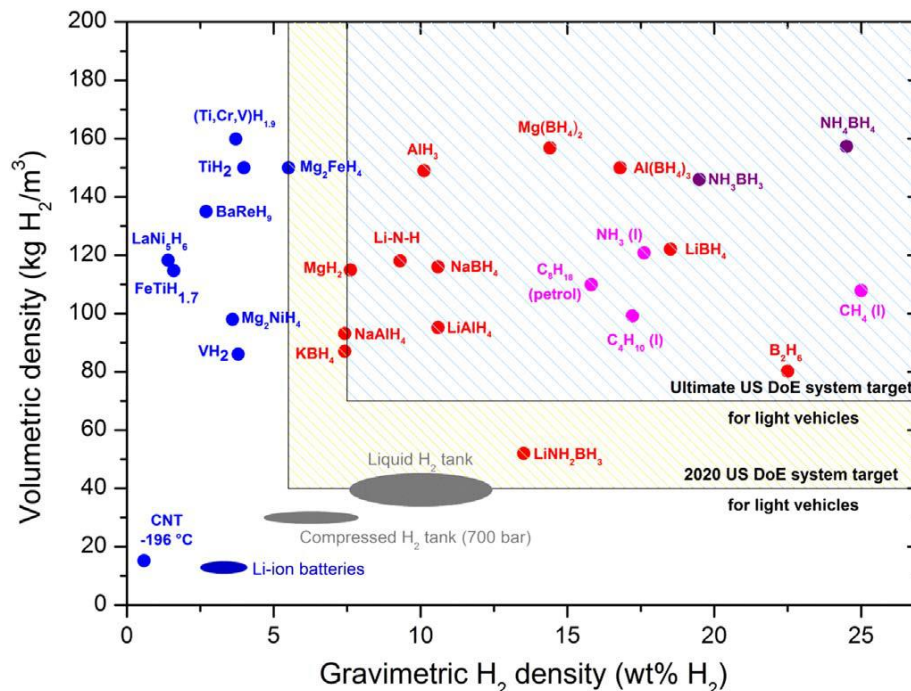
**Рис. 3.** Значения объемной и массовой плотности водорода в различных гидридах, а также для некоторых других систем хранения (сжиженный водород, водород под давлением, бензин и др.) [49].**Fig. 3** Volumetric and gravimetric hydrogen density of various hydrides and for selected storage system (liquid hydrogen, compressed hydrogen tank, petrol et al.) [49].

Таблица 3. Корректировка целей Министерства энергетики США для бортового хранения водорода (данные 2017 г.) [50]**Table 3.** Revised DOE system targets for onboard hydrogen storage (2017 data) [50]

Параметр системы хранения	2020 г. (ранее заявлено)	2020 г. коррекция	2025 г. коррекция	Конечные цели (ранее заявлено)	Конечные цели Коррекция
Массовая плотность (кг H ₂ /кг системы)	0.055	0.045	0.055	0.075	0.065
Объемная плотность (кг H ₂ /л)	0.040	0.030	0.040	0.070	0.050

4.1. Перспективные способы оптимизации гидридов

Последние исследования выявили перспективные способы модификации для улучшения термодинамических и кинетических характеристик гидридов. Рассмотрим их подробнее.

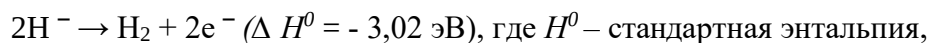
Для снижения температуры десорбции важно изменить термодинамику десорбции. Первый подход – это добавление **дестабилизирующих агентов**. Как уже говорилось выше, температуру дегидрирования MgH₂ удалось снизить, добавив Si. Благодаря образованию MgSi₂

энтальпия процесса снижается почти на 40 кДж/моль. Еще более резкое снижение энтальпии – на 70 кДж/моль – наблюдали при дестабилизации LiH добавлением Si (образовался Li₄Si) [31]. Эту стратегию успешно применили и к комплексным гидридам. Для LiBH₄ найдены эффективные дестабилизирующие агенты. Это Mg, Al, Ca или Ce. Так, энтальпия системы LiBH₄/MgH₂ снижается с 67 до 41 кДж/моль благодаря образованию MgB₂, более стабильного по отношению к В:



Второй подход – использование **комбинации Н⁻ источника** (например, гидриды или комплексные гидриды) и **Н⁺**

источника (обычно амиды или имиды). То есть дегидрирование будет проходить не по реакции (как для большинства гидридов):



а по реакции:



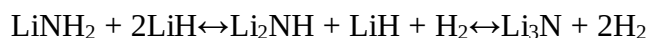
Такие **металл-N-H системы**, состоящие из амидов металла и гидридов, в последнее десятилетие привлекли внимание исследователей как возможные

материалы для хранения водорода на борту транспортного средства [22, 31]. Например,



По сравнению с MgH_2 энтальпия процесса снижается с 75.3 кДж/моль до ~ 40 кДж/моль [51].

Система $(\text{LiNH}_2 + \text{LiH})$ имеет



Также в ряде работ было показано, что Li_3N может обратимо поглощать и десорбировать водород (9.4 масс.%) при



Улучшения термодинамики недостаточно, необходимо преодолеть кинетические ограничения. Для этого в первую очередь используют **катализаторы**.

Об активации с помощью катализаторов уже было упомянуто выше. Небольшое количество катализатора приводит к значительному улучшению кинетики без заметного снижения емкости. Как известно, наилучшими катализаторами диссоциации или рекомбинации водорода являются благородные/переходные металлы. Однако изучение механизма катализа привело к обнаружению совершенно новых катализаторов, способных улучшить кинетику, таких как наноструктурный углерод, комплексные гидриды, ионные жидкости и др. [31,52-56]. Неожиданно, LiBH_4 оказался эффективным катализатором для Li-Mg-N-H системы, добавление 0.05 моль LiBH_4 привело к заметному дегидрированию при 140°C [55]. Катализатор $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ улучшил дегидрирование MgH_2 [52].

Каталитическое действие наночастиц $\text{Co}@C$ также улучшает сорбцию/десорбцию MgH_2 : начальная температура десорбции для $\text{MgH}_2\text{-Co}@C$ снижается на 99°C , в течение 60 мин десорбции при 300°C выделяется 6.08 масс. % H_2 [56]. Добавление углеродных нанотрубок приводит к улучшению кинетики как для простых гидридов металлов (например, MgH_2), так и для комплексных гидридов (NaAlH_4 , Li-Mg-N-H , LiBH_4 , Li-Mg-B-H) [31,54]. Это связано и с их уникальной структурой, создающей

большую емкость по массе, но энтальпия дегидрирования ~ 66 кДж/моль водорода. Выделяется ~ 5.2 масс.% водорода в соответствии с реакциями:

умеренных температурах и давлении по реакции:

диффузионные каналы для водорода, наличием примесных металлических наночастиц, и с электронными характеристиками. Следует отметить, что необходимо дальнейшее изучение механизма каталитического действия этих новых материалов.

Еще один способ преодоления кинетических барьеров, связанных с диффузией, переход к **наноструктурным/наноразмерным материалам** [30,57,58]. Одним из наиболее эффективных методов является применение шаровых мельниц, которое позволяет не только измельчать/активировать исходный материал в контролируемой атмосфере, но и получать наноструктурные твердые растворы и сплавы различных составов. Так, например, при обработке с помощью шаровой мельницы сплавов Mg-Ni-Ce образовались нанокристаллы Mg , Mg_2Ni и Mg_{12}Ce с размером зерна 3-5 нм [30], что в процессе гидрирования привело к улучшению антиокислительных свойств исходного сплава (к подавлению образования оксида Mg).

Помимо наночастиц перспективным может оказаться применение 2D и 1D материалов, например, тонких пленок и нанопроволоки. Такие наноструктурные материалы, могут быть получены различными способами [57]. Теоретические и некоторые экспериментальные данные показывают, что структура в форме нанопроволоки может значительно улучшать не только кинетические, но и термодинамические характеристики Mg/MgH_2 . Так, для нанопроволоки

диаметром 30-50 нм энергии активации сорбции/десорбции равны 33.5/38.8 кДж/моль (120-140 кДж/моль для Mg после шаровой мельницы), а энтальпия процесса дегидрирования равна 65.3 кДж/моль, в отличие от 75 кДж/моль для обычного 3D материала [57]. Для наночастиц NaAlH₄ на носителе из углеродных нановолокон энергия активации дегидрирования снизилась со 116 до 58 кДж/моль (размер частиц гидрида уменьшился от 1-10 мкм до 2-10 нм).

Рассматриваются варианты формирования нанокристаллов (например, Mg) в полимерной матрице [59].

К сожалению, наноразмерные материалы подвержены агломерации и даже спеканию при повышенных температурах. Для некоторых гидридов синтез наночастиц в принципе очень сложно осуществить. Для преодоления этих препятствий были разработаны методы синтеза материалов в условиях **наноконфайнмента**, то есть с

ограничением размеров вследствие нахождения в замкнутом наноразмерном объеме. Наноконфайнмент впервые был использован для улучшения кинетики NaAlH₄ путем размещения гидрида в углеродных аэрогелях [60]. Для LiBH₄ наноконфайнмент в таких аэрогелях снизил температуру десорбции до 70°C [61]. В качестве ограничивающего «нанокаркаса» используют также микропористый активированный уголь, графен, полимерные и углеродные нанотрубки, полые углеродные наносферы, металлоорганические каркасные материалы и др. [62]. Используя теоретические и экспериментальные методы, авторы [63] исследовали систему Li₃N/[LiNH₂ + 2LiH] в условиях наноконфайнмента в нанопористом углероде с размером пор ~ 3 нм и показали, что процессы поглощения и выделения водорода радикально меняются из-за наличия наноповерхностей раздела. Подавляется образование нежелательной промежуточной фазы (Li₂NH), и кинетика и обратимость резко улучшаются.

5. Хранение водорода в носителях на основе наноматериалов

Наноструктурные пористые материалы могут быть использованы не только для создания условий наноконфайнмента, но и для хранения водорода в молекулярной форме. Основные материалы, способные обеспечить эффективную физическую сорбцию водорода – это углеродные наноструктуры,

BN наноструктуры, металл-органические каркасные системы (MOF), пористые органические полимеры (**Рисунок 4**). Сорбенты должны иметь большую удельную поверхность, упорядоченную систему пор и быть достаточно легкими, но стабильными.

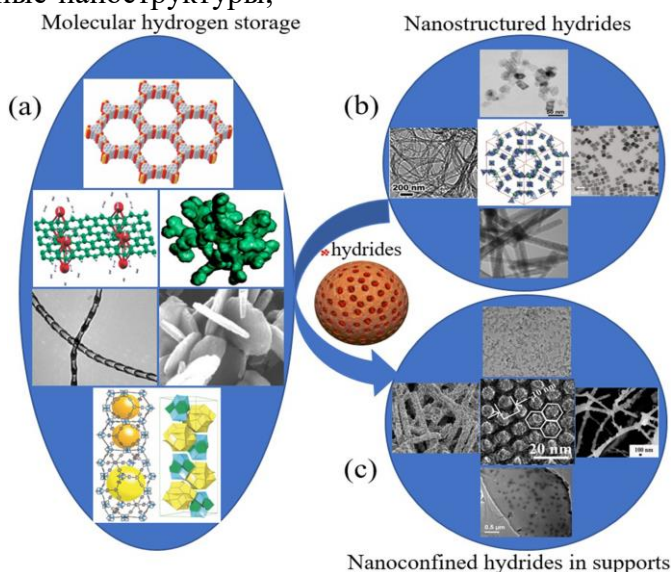


Рис. 4. Схема вариантов использования наноструктурных материалов для хранения водорода: (а) молекулярное хранение в пористом углероде, графене, BN нанотрубках, MOF и пористых полимерах, (b) различные наноразмерные гидриды (MgH_2 , $\text{Mg(BH}_4)_2$, Pd, Li_2NH), (с) гидриды в условиях наноконфайнмента в MOF, графене, цеолитах, пористом углероде [58].

Fig. 4 . Scheme of different approaches of nanostructured materials application for hydrogen storage. (a) molecular hydrogen storage in nanoporous carbon, graphene, BN nanotube, MOF and nanoporous polymers, (b) several nanosized hydrides (MgH_2 , $\text{Mg(BH}_4)_2$, Pd, Li_2NH), (c) several hydrides nanoconfined in MOF, graphene, zeolites, nanoporous carbon [58].

Металл-органические каркасы (MOF), или металл-органические координационные полимеры, состоящие из ионов или малых кластеров металлов (ионы Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), соединённых между собой жесткими органическими молекулами, имеют высокую пористость и удельную поверхность. Плотность водорода в лучших образцах с удельной поверхностью $\sim 5000\text{--}7000\text{ м}^2/\text{г}$ достигает 6-7 масс.% при 77К и $\sim 5\text{ МПа}$ [58]. Специальные условия синтеза позволили авторам [64] получить MOF (NU-100) с емкостью по водороду до 16.4 масс.% водорода при 77К и 7.7 МПа (удельная поверхность $6143\text{ м}^2/\text{г}$). Недавно для NU-110 достигнута емкость 12.6 масс.% (43.2 г/л) при 77 К и 10 МПа [65], а для IRMOF-20 получены значения 9.3 масс.% (51 г/л) [66].

Применение легких сорбентов на основе пористого углерода изучалось с 1960-х гг. После опубликования в 1997 году экспериментальных данных, указывающих на высокую сорбцию водорода углеродными нанотрубками (5-10 % масс. при комнатной температуре) [67] начались активные исследования различных углеродных наноматериалов (нанотрубок, нановолокон, фуллеренов, а позднее и графена) как материалов для хранения водорода. Хотя результаты [67] воспроизвести не удалось, дальнейшие экспериментальные и теоретические работы подсказали возможные подходы к созданию систем, обеспечивающих эффективную сорбцию водорода. Одно из очевидных направлений – темплатный синтез углеродных материалов с высокой удельной поверхностью и упорядоченной структурой пор (темплатами служат

различные цеолиты, оксиды кремния и др.). Используя в качестве темплата цеолит, авторами [68] получен пористый углерод, сорбирующий 6 масс.% водорода при 2 МПа и 77 К. Химическая активация также помогает синтезировать углеродные материалы с довольно высокой сорбционной емкостью – под воздействием КОН из полипиррола получили углеродный материал с очень высокой удельной поверхностью – $3000\text{--}3500\text{ м}^2/\text{г}$. Сорбционная емкость достигла 7.03 масс.% при 2 МПа и 77 К [69].

Как видно, для достижения приемлемых значений емкости необходимы либо относительно низкие температуры, либо высокое давление (но менее высокое, чем для хранения газообразного водорода в баллонах под давлением).

Продолжаются активные теоретические исследования систем на основе углеродных наноматериалов – нанотрубок, фуллеренов, графена и их комбинаций, в том числе модифицированных щелочными или переходными металлами [70-73]. В работе [71] показано, что декорированный литием пористый графен может при нормальных условиях сорбировать до 11 масс.% водорода. Емкость нанотора C_{120} , декорированного титаном, около 5.6 масс.% [72]. К сожалению, сложность синтеза таких материалов пока ограничивает их широкое применение.

Экспериментальные и теоретические работы показывают, что сорбционная емкость углеродных наноматериалов (и в меньшей степени цеолитов и металл-органических каркасов) может быть увеличена благодаря т.н. спилловер-эффекту, возникающему при добавлении дисперсных металлов – катализаторов

диссоциации водорода [58,62,74], при этом наилучшим катализатором является Pd. При комнатной температуре массовая плотность для углеродных нанотрубок или графитовых нановолокон по данным разных экспериментальных исследований находится в диапазоне 0.5-4.5 масс.% при давлениях 3-11 МПа (максимальное значение 4.5 масс.% получено при ~ 11 МПа) [75]. Очевидно, что для создания эффективных систем хранения водорода необходимо продолжать изучение характеристик взаимодействия водорода с углеродными наноструктурами – механизм спилловера и связанный с ним эффект интеркаляции молекулярного водорода в многослойный графен, графитовые нановолокна и структуры на основе графена [74,76,77].

BN-наноматериалы (нанотрубки, нанослои, наноклетки), как и углеродные аналоги, имеют развитую поверхность и высокую пористость, но обладают большей

стабильностью и химической стойкостью, и, следовательно, системы хранения водорода на основе нано-BN могут обеспечить лучшие рабочие характеристики (цикличность, регенерацию). Как в теоретических, так и в экспериментальных работах последних лет показана возможность достижения достаточно высокой емкости по водороду [59,78-80]. В соответствии с расчетами методом DFT [79], добавление 6.25% C–O к нанослоям BN обеспечивает сорбцию 7.4% H₂. Авторы [80] с помощью компьютерного моделирования разработали эффективную 3D систему – монослой BN, ковалентным образом связанные с одностенными BN-нанотрубками (Рисунок 5). Подбирая расстояния между нанотрубками и длину нанотрубок, можно при комнатной температуре получить массовую плотность ~ 5.5 масс.%, а при добавлении незначительного количества Li⁺ – даже 8 масс.%.

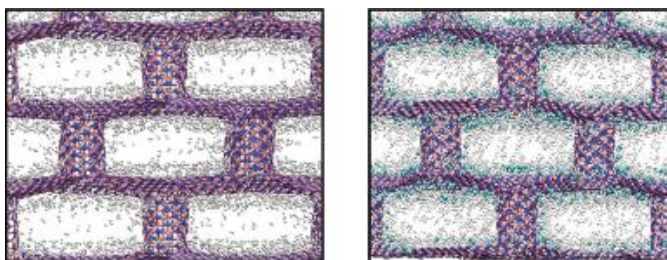


Рис. 5. Результаты моделирования 3DBN системы. Слева – BN, справа – BN, допированный Li⁺. Белые сферы - водород, зеленые - Li⁺ [80].

Fig. 5. Results of 3D BN system simulations. BN system – left, Li⁺ doped BN system – right. White spheres - adsorbed H₂, green spheres denote Li⁺ doping [80].

Ёмкость по водороду для синтезированной системы из 2-6 нанослоев BN, допированных кислородом, достигла 5.7 масс.% при 5 МПа при комнатной температуре [78]. Важно, что при снижении давления до нормального выделяется 89% запасенного водорода. Стабильность этой двумерной структуры обеспечивает цикличность процесса.

Продолжаются исследования водородной сорбции в нанопористых

органических полимерах, однако лучшие результаты пока не превышают 7.2 масс.% водорода при 77 К и 3.5 МПа [59]. Недавно на основе полиолефинов, материалов, получаемых из доступного нефтехимического сырья, был синтезирован суперадсорбент «I-Petrogel» [81]. Этот материал состоит из двух разных взаимопроникающих полимерных сеток. Его сорбционная способность по отношению к сырой нефти достигает 40 г/г

как при 0°C, так и при 25 °C. Разработчик М. Chung уверен, что водород может эффективно храниться в порах этого материала в условиях комнатной темпе-

ратуры и низкого давления. В 2017г. на разработку системы хранения водорода получен грант Министерства Энергетики США в размере \$682000 на 2 года.

6. Жидкие носители

Жидкие (жидкофазные) носители можно обратимо гидрировать (например, в местах, где производится или имеется недорогой водород). Эффективность будет высокой, так как при выделении водорода будет использоваться и теплота, затраченная на гидрирование. При гравиметрической емкости $\sim 7\%$ масс. и плотности 1 г/см^3 , 5 кг водорода будет содержаться всего в 18.9 галлонах жидкого носителя.

В целом, потенциальные кандидаты этого типа для промышленного хранения водорода могут быть разделены на три группы: циклоалканы, азотсодержащие гетероциклические соединения и прочие. К последней группе относится, например, муравьиная кислота (4.4 масс% водорода), разложение которой в присутствии катализаторов (например, AgPd/C) может протекать при небольших температурах (ниже 100°C). Конкурирующий процесс дегидратации уменьшает выход водорода и требует жесткого контроля [82].

Среди традиционных циклоалканов наиболее перспективны пары метилциклогексан - толуол ($\text{C}_7\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14} + 3\text{H}_2$, 6.1% масс. и 43 кг/м^3) и бензол - циклогексан (из циклогексана обратимо десорбируется 7.1 % масс. водорода). Основная проблема - подбор катализаторов гидрирования-дегидрирования. Эти процессы успешно внедрены на многих химических предприятиях, однако для реализации их, например, на борту автомобиля надо решить много дополнительных задач. Следует отметить, что при использовании этого метода сохраняется проблема отравления топливных элементов выделяющимся СО. В 2014 получен патент [19] на метод, в котором из толуола сначала получают гидрогенизированное ароматическое соединение (метилциклогексан) в

присутствии катализатора гидрогенизации; затем отделяют полученное соединение от реакционной смеси и очищают его. Для производства водорода проводят дегидрогенизацию гидрогенизированного ароматического соединения в присутствии катализатора дегидрогенизации. В качестве возможного носителя водорода также рассматривается фенантрен (катализатор NiMo, конверсия 60%) [83]. В [84] в одной ячейке происходит электролитическое образование водорода из КОН и последующее его введение в реакцию с толуолом в присутствии $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ с образованием метилциклогексана с выходом 95 % при 373K. Однако большинство описываемых процессов требует достаточно высоких температур.

Для гетероциклических соединений определено, что замещение одного или нескольких атомов водорода в цикле атомами азота существенно снижает температуру реакции дегидрирования. Додекагидрокарбазол, пергидродибензофуран вступают в реакцию с выделением 6.7 масс% водорода при каталитическом разложении и температуре 170°C и 200°C, соответственно. Среди возможных кандидатов рассматриваются также имидазолидин и 1-метилимидазолин. В работах [85 и 86] подробно рассмотрены различные аспекты использования и транспортировки водорода в виде жидких носителей и в сжиженном состоянии. Показано, что КПД жидких органических носителей водорода достигает значений 69.17% без использования теплоты, образующейся при гидрогенизации, и 88.74% при рециркуляции теплоты гидрогенизации, хотя и будет уменьшаться с ослаблением способности дегидрирования. Учитывая неполное дегидрирование (80% носителя отдает водород), значения КПД незначительно снижаются –

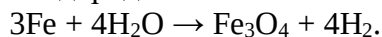
до 67.76 и 86.69%, соответственно. При этом КПД данной системы немного ниже, чем в случае использования систем хранения под давлением 70 МПа (88.78%) и 35 МПа (90.1%). Результаты теоретических исследований показывают, что внимание будущих исследований будет сосредоточено на процессе дегидрирования, условиях реакции и методе рециркуляции теплоты для повышения эффективности процесса. Между тем, для практического применения решающее значение также имеют разработки «бортовых» систем – газожидкостного сепаратора и реактора дегидрирования. Анализ крупномасштаб-

ной производственной площадки, для которой была специально разработана водородная система аккумулирования показал, что такая система является оптимальной с точки зрения затрат при самообеспеченности в 60%. Ее стоимость на 33% ниже (103.7 €/МВт*ч), чем питание только от сети (153.7 €/МВт*ч) и позволяет сэкономить около 5.8 млн. €/год.

В работе [81] разработаны новые жидкие носители на основе β -карболина. Средняя теплота гидрирования 10.4 ккал/моль водорода. Однако для снижения температуры дегидрирования необходимо подобрать катализаторы.

7. Энергоаккумулирующие вещества

Классическим примером энергоаккумулирующих веществ, не содержащих водорода, но способствующих его образованию посредством гидролиза, является губчатое железо. Реакция взаимодействия губчатого железа с водяным паром при 550-600°C позволяет получить водород:



Видно, что в данном случае губчатое железо косвенным образом может быть использовано для хранения и генерирования водорода, реакции протекает в присутствии воды. На получение 1 моля (2 г) водорода расходуется 42 г железа и «содержание» водорода в пересчете на железо (без учета веса воды) лишь 4.8 % масс. Кроме железа, к веществам, не содержащим водород, но вступающих в реакцию с водой с выделением водорода, относятся алюминий, магний, кремний и др. элементы и их сплавы. Их гидролиз в слабощелочных растворах происходит в более мягких условиях. Общим недостатком этих способов получения водорода является большой расход энергии для регенерации исходных веществ.

Наиболее перспективными считаются магний и алюминий. Молярная масса Mg составляет 24 г и при реакции с водой на получение 1 моля H_2 расходуется 24 г Mg и 36 г воды, соответственно: $\text{Mg} +$

$\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$. В случае алюминия (молекулярная масса 27 г) по стехиометрии ($\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 1.5\text{H}_2$) на один моль водорода требуется 18 г Al + и 36 г H_2O . Таким образом, Al является наиболее эффективным источником водорода («содержание» водорода в пересчете на Al составляет 11%). Реакция Al с H_2O является экзотермической, $\Delta H^\circ = -418$ кДж/моль, то есть подвода энергии извне не требуется. Транспортировка Al потребителю существенно проще, чем транспортировка водорода. В связи с этим алюминий стал фигурировать, как один из возможных наиболее эффективных «аккумуляторов водорода». Однако следует отметить, что выпускаемые промышленностью порошки Al взаимодействуют с H_2O очень медленно, причем реагирует всего 20-30 % масс., после чего скорость процесса падает почти до нуля. Для повышения активности Al в реакции с водой возможно его легирование некоторыми добавками, но наибольший интерес представляют высокоактивные нанопорошки, получаемые, например, по электровзрывной технологии. Полученный с помощью электрического взрыва в среде аргона и непассивированный нанопорошок Al полностью реагирует с водой за несколько секунд [87]. Однако Al получают электролизом при температуре более 950°C, а напряжение на ячейке 1.2-1.6 В для

промышленных электролизеров соизмеримо с напряжением для высокотемпературных электролизеров, хотя и ниже напряжения на ячейке для низкотемпературного электролиза воды (1.7-1.9 В). Очевидно, что для переработки больших количеств Al в водород потребуется деионизованная вода, чтобы исключить пассивацию поверхности примесями. Это требует дополнительного использования электроэнергии или источника тепла, а также дополнительного оборудования для получения водорода. Стоимость активных порошков Al также снижает экономическую эффективность процесса в целом, что делает суммарную эффективность не столь привлекательной.

Дополнительный интерес именно к алюминию обусловлен еще и тем, что получаемые в этом процессе особо чистые нанокристаллические гидроксиды или оксиды алюминия имеют собственную

коммерческую стоимость, однако при крупномасштабном производстве водорода по этому методу их стоимость резко упадет. Кроме того, особого внимания требуют вопросы безопасности: необходимо контролировать протекание реакции.

Возможно, данная технология окажется менее безопасной, чем баллонное под давлением или криогенное хранение водорода. Алюминий (порошок или сплав) должен будет помещаться в специальные резервуары. Тем не менее, этот способ «хранения» водорода может найти применение в **портативных топливных элементах** [88]. Следует отметить, что с учетом используемой воды содержание водорода в реакционной смеси алюминий + вода всего 3.7 % масс., а использование воды из природных источников не всегда возможно.

8. Водород в микросферах и адсорбентах

Предлагается также способ хранения водорода в стеклянных микросферах. Микросферы под давлением и температуре 473-673К заполняются водородом. После охлаждения водород «запирается» и хранится в микросферах под давлением. Выделение водорода происходит при нагревании до 473-623К. Достижимая гравиметрическая плотность 11-12 масс.%, плотность хранимой энергии 2-5 кВт·ч/л [10] и 1.2 кВт·ч/кг [4]. Метод потенциально безопасный, давление водорода невысокое. Однако метод требует энергозатрат, связанных с нагревом микросфер при заправке и отборе водорода. Недостатком метода являются потери водорода, связанные с механическим разрушением стеклянных микросфер в процессе транспортировки.

В настоящее время работы по получению микросфер из стекла с

добавками Co, позволяющих значительно увеличить диффузию водорода при использовании света в ближнем ИК диапазоне, ведутся в США [89, 90]. Такие микросферы могут быть перспективны как система хранения водорода для топливных элементов. Продемонстрировано, что заполнение водородом до 10.35МПа не приводит к заметному разрушению сфер. Водород может храниться при комнатной температуре, по крайней мере, месяц без снижения давления. В экспериментах было получено 2.2 масс.% (по отношению к массе материала с водородом) [90]. Предварительные результаты показывают, что давление заполнения может быть увеличено до 69 МПа.

Рассматриваются также варианты хранения водорода в инкапсулированном виде в цеолитах.

8.1. Адсорбенты

Специфика применяемых для хранения водорода сорбентов заключается

в том, что они должны иметь большую удельную поверхность и быть достаточно

легкими. Применение таких сорбентов позволяет получить системы хранения с объемными и гравиметрическими плотностями, превышающими эти характеристики для систем хранения сжатого водорода при тех же значениях давления [91].

Применение легких сорбентов на основе углерода изучалось, начиная с 1960-х гг. прошлого века. Лучшим среди пористых сорбентов признан активированный уголь. Для активированного угля AX-21 ($S_{уд}=3000 \text{ м}^2/\text{г}$) при 5 МПа были получены значения гравиметрической (10 %масс.) и объемной плотности ($32 \text{ кг}/\text{м}^3$), но при низкой (77К) температуре. Взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом имеет физическую природу, соответственно требуется система охлаждения. Тем не менее, метод существенно более дешевый, чем использование жидкого водорода, и имеет более высокую плотность энергии ($1 \text{ кВт ч}/\text{кг}$) [4].

Криосорбция на активированном угле при 4.2 МПа и 65К экономически более выгодна для объемного хранения водорода, чем использование FeTi сплавов, баллонов под давлением 1.1 МПа при комнатной температуре или сжиженного водорода [91]. Различные группы исследователей изучали вопрос, насколько и при каких условиях (давление, температура) выгодно введение активированного углеродного материала в емкость для хранения водорода [93]. Отметим, что общая емкость хранилища максимальна в условиях высокого давления и низких температур. Результаты исследований различных углеродных сорбентов [94] показали, что при давлениях, типичных для хранения сжатого водорода на транспортных средствах (~20 МПа), только один из десяти изученных материалов повысил емкость хранилища при 190 и 300К (при 80К эффекта не было). В [95] рассмотрены 4 типа активированных угольных (aC) электродов из бурого угля. С помощью электрохимической импедансной

спектроскопии была измерена протонная проводимость, а также емкость по водороду гальваностатически при комнатной температуре и атмосферном давлении. Наивысшая полученная емкость – 1.29 масс% достигнута при активации KOH, что сравнимо с металлгидридами.

Получены теоретические результаты исследований по хранению нового перспективного топлива – **водородно-метановой смеси hythane** (хитан, или вотан) в нанопористом углероде. Водородно-метановая смесь hythane обычно содержит 10-20 %об. водорода (5-7 % по энергии). Американская компания Hythane запатентовала 20 % смесь водорода и природного газа и эксплуатирует транспорт на этой смеси в ряде штатов, а также в Китае и Индии.

Hythane можно назвать мостиком между обычным бензином и водородом для будущих автомобилей на топливных элементах. Добавка водорода существенно улучшает сгорание метана в двигателе и заметно снижает содержание вредных примесей в выхлопных газах. Обеспечение эффективного хранения такой смеси на борту является важной задачей.

Результаты моделирования методом Монте-Карло показали, что углерод со щелевидными порами позволяет хранить hythane при температурах, близких к комнатной и давлениях смеси ~ от 0.4 до 2 МПа [96]. Оптимальная ширина пор составляет 0.7 нм. При этих мягких условиях запасенная объемная энергия превышает величину $5.4 \text{ МДж}/\text{дм}^3$, установленную FreedomCAR как цель 2010 г. и приближается к цели 2015 г. ($9.7 \text{ МДж}/\text{дм}^3$). Более того, показано, что такой метод хранения гораздо эффективнее, чем хранение в баллонах под давлением. Предложена простая система хранения, состоящая из основного баллона с углеродным наноматериалом, в порах которого находится физически адсорбированная смесь, и дополнительного небольшого контейнера с метаном (также возможно использование адсорбента).

9. Капиллярные структуры

Один из перспективных вариантов хранения водорода в газообразном виде под давлением является технология хранения в капиллярных или мультикапиллярных структурах из стекла, кварца, базальта и ряда других материалов [97-99].

Стекло обладает теоретической прочностью на растяжение, превышающую прочность легированных сталей, а плотность большинства стекол в несколько раз меньше плотности стали. Стекло химически инертно по отношению к водороду, при понижении температуры его

прочность и плотность водорода (при заданном давлении) растут, а проницаемость стенок для водорода падает, что способствует ещё более эффективному хранению водорода.

Капиллярные емкости из высокопрочных сортов стекла и кварца могут быть созданы как на основе единичных гибких капилляров диаметром порядка 100 мкм большой длины (**Рисунок 6**), так и на основе мультикапиллярных структур, содержащих тысячи капилляров диаметром 10 мкм и менее (**Рисунок 7**).

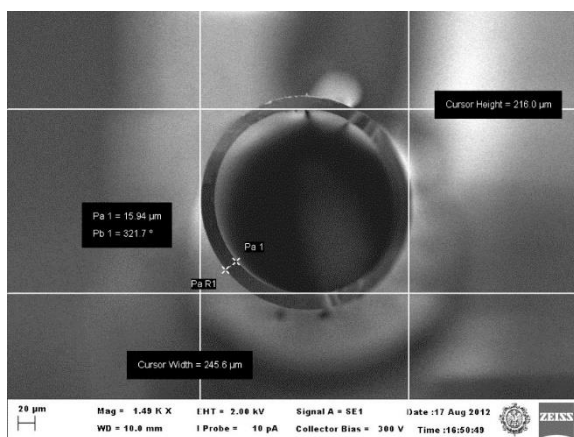


Рис. 6. Изображение сечения единичного стеклянного капилляра (сканирующий электронный микроскоп)

Fig. 6. Cross-sectional image of a single glass capillary (scanning electron microscope)

Технология производства мультикапиллярных структур из стекла достаточно хорошо разработана применительно к созданию элементов для хроматографии, оптических световодов, фотонных кристаллов и рентгеновской оптики скользящего падения и позволяет, в принципе, получать мультикапилляры с диаметром отдельных капилляров вплоть до нескольких микрон и субмикронной толщиной стенок.

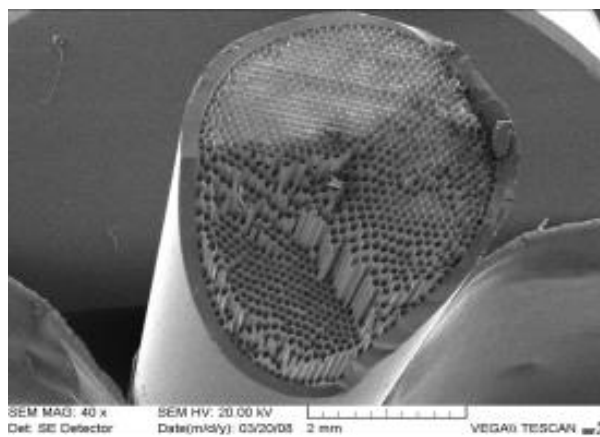


Рис. 7. Изображение сечения стеклянного мультикапилляра (сканирующий электронный микроскоп)

Fig. 7. Cross-sectional image of a glass multi-capillary (scanning electron microscope)

Основные требования к мультикапиллярным структурам, предназначенным для хранения топливных и других газов при высоких давлениях, формулируются на основе расчётов прочности и необходимости высокого весового и объёмного содержания газов в таких структурах. В случае водорода необходимо также обеспечить приемлемый уровень утечки газа за счёт диффузии через стенки капилляров при рабочих температурах.

9.1. Прочность капиллярных структур

Потенциальные возможности капилляров для хранения сжатого газа можно оценить с помощью приведённых ниже расчётов.

Предельное давление p_u , которое выдерживает единичный капилляр без разрушения оболочки, определяется по формуле [100]:

$$p_u = \sigma \frac{(r+h)^2 - r^2}{[r^2 + (r+h)^2]} \quad (2)$$

где σ – предел прочности материала оболочки цилиндра.

Если цилиндр с внешним радиусом r тонкостенный, то есть толщина стенки $h \ll r$, формула упрощается

$$p_u = \sigma h / r \quad (3)$$

Теоретическая прочность стекла, определяемая силой связи атомов, весьма велика и может превосходить 70 ГПа. Однако большинство стеклянных изделий на практике обладает существенно более низкой прочностью: предел прочности на растяжение 30-100 МПа. Снижение прочности стекол по сравнению с теоретической объясняется гипотезой микротрещин Гриффита [101]. Постулируется, что на поверхности стеклянного образца существуют нанотрещины, которые можно обнаружить лишь методами сканирующей электронной микроскопии. Приложенное к образцу растягивающее напряжение концентрируется у вершины наиболее глубокой трещины, при этом локальная величина напряжения может стать равной теоретической прочности стекла и происходит разрыв атомных связей, хотя среднее напряжение в образце остается еще ниже порога разрушения. Справедливость гипотезы Гриффита подтверждается несколькими фактами. Например, свежеизготовленные стеклянные капилляры имеют на порядок более высокую

прочность, чем капилляры, пролежавшие несколько дней в лабораторных условиях без защиты от воздействия водяных паров воздуха. Травление поверхности может устранить относительно глубокие трещины и увеличить реальную прочность стекла. Тонкие стеклянные нити, вытянутые в вакууме, имеют прочность около 14 ГПа, сопоставимую по порядку величины с теоретической. Чем тоньше образцы из стекла, тем выше их реальная прочность, что связано с уменьшением вероятности образования трещин с критической глубиной. В капиллярах с полимерными покрытиями микротрещины частично или полностью заполняются материалом покрытия, скрепляющим противоположные края трещин. Это приводит к уменьшению концентрации напряжений в стекле, поскольку часть напряжения передаётся материалу покрытия. Гипотезой Гриффита объясняется и тот факт, что прочность стекла на сжатие, как правило, значительно выше, чем на растяжение. Так как распределение трещин по размерам является случайной величиной, то и реальная прочность стекла является по своей природе статистической характеристикой. При дальнейших оценках капилляров как ёмкостей для сжатого газа мы будем использовать среднестатистическую прочность стекла σ , полученную для тонких (10 - 15 мкм) нитей, предполагая, что капилляры с толщиной стенок порядка 10 мкм могут иметь такую же прочность.

Для высокоэффективных и безопасных аккумуляторов водорода на базе капиллярных и/или мультикапиллярных структур важен подбор конструкционного материала. Для создания капиллярных структур представляют интерес материалы, имеющие высокие значения σ и низкую плотность ρ . Это, прежде всего кварц, стекла и некоторые полимерные материалы. Ниже в **Таблице 4** приведены реальная прочность нитей толщиной 10-20 мкм из перспективных

типов стекла и сверх-высокомолекулярного полиэтилена (УНМВРЕ), их удельный вес и соответствующая величина критического давления в капилляре с аспектным

отношением $A=10$ (отношение толщины стенки к радиусу) из соответствующего материала [98].

Таблица 4. Характеристики капилляров с аспектным отношением $A=10$ из различных материалов

Table 4. Characteristics of capillaries with aspect ratio $A = 10$ from various materials

№	Материал капилляра	ρ , г/см ³	σ , МПа	$p_{\max}$, МПа
1	УНМВРЕ	0.97	3500	350
2	Кварц	2.2	7000	700
3	Стекло S-тип	2.48	4710	471
4	Стекло Е-тип	2.57	3450	345
5	Базальт	2.7	4840	484

9.2. Весовое и объёмное содержание водорода в капиллярах

Весовое содержание водорода или другого газа G_c определяется как отношение массы хранимого газа к весу хранилища вместе с газом, а объёмное содержание V_c – как отношение массы хранимого газа к объёму хранилища (гравиметрическая и объёмная плотность хранения).

Для оценки весового и объёмного содержания сжатого водорода в капиллярных структурах из материалов, приведённых в **Таблице 4**, необходимо предварительно провести расчёты зависимости плотности водорода от давления и температуры. При давлениях

свыше 50 МПа поведение водорода отличается от модели идеального газа, поэтому далее используется более сложное уравнение состояния водорода, учитывающие фактор уменьшения сжимаемости водорода при относительно высоких давлениях [102].

Рассчитанные значения весового и объёмного содержания водорода в гибком капилляре с оптимальным аспектным отношением $A=10$ в зависимости от давления водорода при нормальной температуре 20°C иллюстрируются графиками на **Рисунках 8 и 9**.

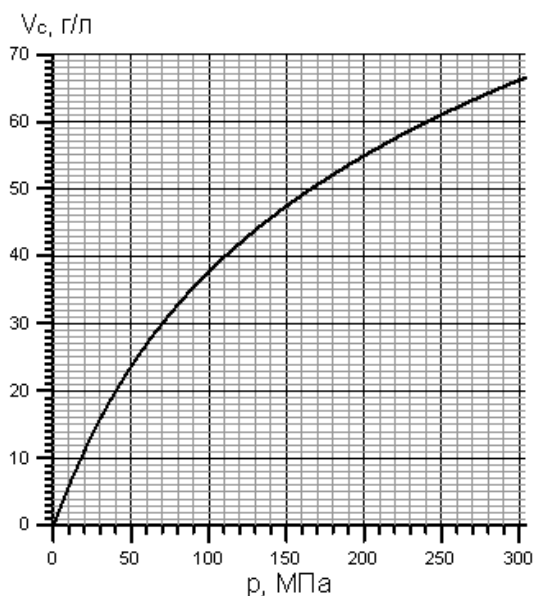
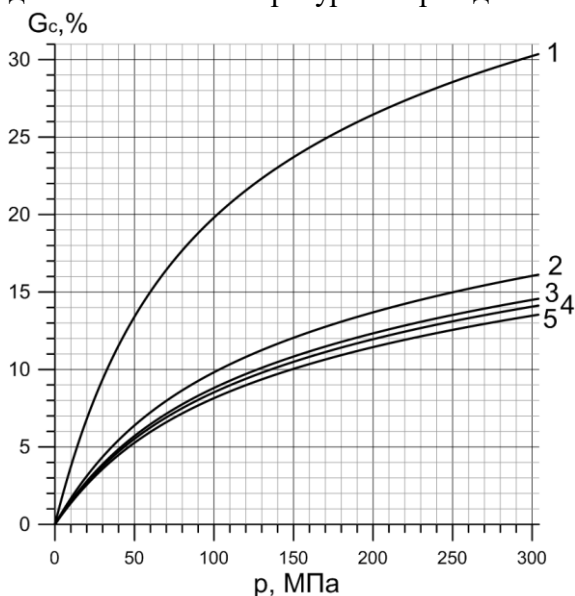


Рис. 8. Зависимость весового содержания водорода от давления.

Fig. 8. The dependence of the weight content of hydrogen from pressure.

Кривые на рисунках 8 и 9 соответствуют материалам капилляра, приведённым в Таблице 4. Объёмное содержание водорода в капилляре V_c при фиксированном аспектном отношении не зависит от материала капилляра, однако ограничено величиной критического давления для данного материала. Согласно расчётам, чтобы достичь величины 45 г/л для объёмного содержания водорода при нормальной температуре 20°C в плотно намотанном капилляре с аспектным отношением $A=10$, необходимо давление 140 МПа. При таких давлениях весовое содержание составляет от 8% для капилляров из базальта до 21% из UHMWPE, причём необходимое для этих показателей давление оказывается ниже (более чем в 2.4 раза) рассчитанного критического давления, приводящего к разрушению капилляров [102].

Капилляры из стекла имеют значительные преимущества перед другими материалами, если хранить водород при пониженных температурах [103].

Рис. 9. Зависимость объёмного содержания водорода от давления.

Fig. 9. The dependence of the volume content of hydrogen from pressure.

Прочность на растяжение стеклянных нитей возрастает на величину от 40% до 80% при охлаждении до температуры жидкого азота (77°K) [104]. Например, нити из стекла S-типа при температуре жидкого азота имеют прочность на растяжение 8275 МПа и выше. При понижении температуры и постоянстве давления в капилляре плотность водорода растёт. В совокупности эти факторы значительно повышают весовое и объёмное содержание водорода в капиллярной ёмкости и при неизменном аспектном отношении капилляра увеличивают безопасность хранения. С другой стороны, поскольку прочность стекла возрастает, то, сохраняя достаточный коэффициент запаса прочности, можно увеличить аспектное отношение капилляра и тем самым ещё до 80% увеличить весовое содержание водорода.

На рисунке 10 приведены расчёты весового G_c содержания водорода в капилляре из стекла S-типа с аспектным отношением $A=10$ при различных температурах.

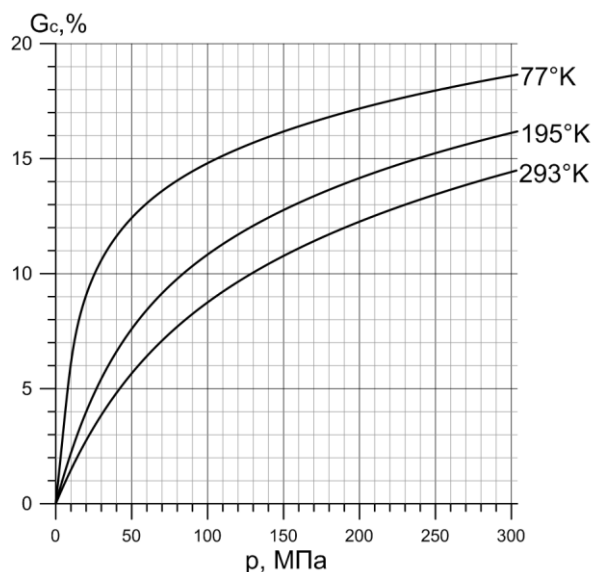


Рис. 10. Весовое содержание водорода в капилляре из стекла S-типа ($A=10$)с при различных температурах.

Fig. 10. The weight content of hydrogen in the capillary of S-type glass ($A = 10$) at various temperatures.

Согласно расчётам в капилляре с $A=10$ при 195°K значение 45 г/л для объёмного содержания водорода может быть достигнуто уже при давлении 90 МПа,

а при 77°K - при ещё более умеренном давлении в 30 МПа, причём весовое содержание водорода в этих случаях составляет более 10%.

9.2. Потери водорода за счет диффузии через стенку капилляра

Закачанный в капилляры водород может просачиваться через стенки капилляров или мультикапиллярной структуры, что приводит к нежелательным потерям.

Полагая коэффициенты диффузии и растворимости водорода не зависящими от концентрации, количество водорода M (количество молей), проходящего через тонкую стеклянную мембрану в единицу

времени, может быть выражено следующим образом [105]:

$$\frac{dM}{dt} = K \cdot \frac{s(P_2 - P_1)}{h} \quad (4)$$

Здесь s – площадь мембраны, $P_2 - P_1$ – разность парциальных давлений водорода, h – толщина мембраны. Коэффициент K может быть выражен следующей эмпирической формулой:

$$K = 8.10 \times 10^{-14} \exp\left[(-1/T)(4550 + 127.80 \cdot \kappa)\right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{m} \times \text{s} \times \text{Pa}}\right] \quad (5)$$

где κ выражается в %. Плавленый кварц ($\kappa=0$) имеет самую высокую проницаемость среди всех видов из стекла. Для стекла S-типа κ изменяется от 14 до 17. Проницаемость сильно зависит от температуры.

На рисунке 11 представлены результаты расчётов скорости потерь

водорода из сотовой мультикапиллярной структуры из кварца и боросиликатного стекла при начальном давлении 70 МПа и температуре окружающей среды 60°C . Диаметр капилляра 100 мкм, толщина стенки 5 мкм, диаметр мультикапиллярной структуры 7.5 мм, толщина оболочки 350 мкм.

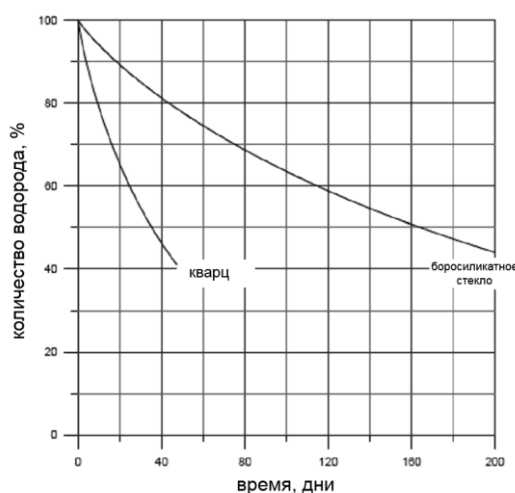


Рис. 11. Зависимость количества водорода, оставшегося в мультикапиллярной структуре от времени. Начальное давление 70 МПа.

Fig. 11. Dependence of the amount of hydrogen remaining in the multi-capillary structure on time. Initial pressure 70 MPa.

Видно, что наиболее быстрая потеря водорода (10% за несколько дней) происходит в случае, если мультикапиллярная структура изготовлена из кварца. В случае боросиликатного стекла (типа Pyrex) скорость потерь в оказывается в несколько раз меньшей.

Следует отметить, что для заправки стеклянных микросфер (другой перспективный метод хранения газообразного водорода) используется диффузия водорода через стенку при повышенных температурах.

9.3. Экспериментальные результаты и прототипы капиллярных баллонов

В экспериментах с капиллярными структурами из кварца были одновременно достигнуты значения 10.2% и 48.3 г/л при комнатной температуре и давлении 171 МПа [106]. Близкие значения предельного давления в единичных стеклянных капиллярах были получены группой немецких исследователей [107]. К настоящему времени рядом организаций (НИЦ “Курчатовский Институт”, компания

«INCOM», BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, компания C.En и др.) созданы экспериментальные образцы и рабочие прототипы системы хранения водорода при высоких и сверхвысоких давлениях с рекордным удельным объемным и весовым содержанием газа по сравнению с существующими технологиями (рисунки 12 и рисунок 13).

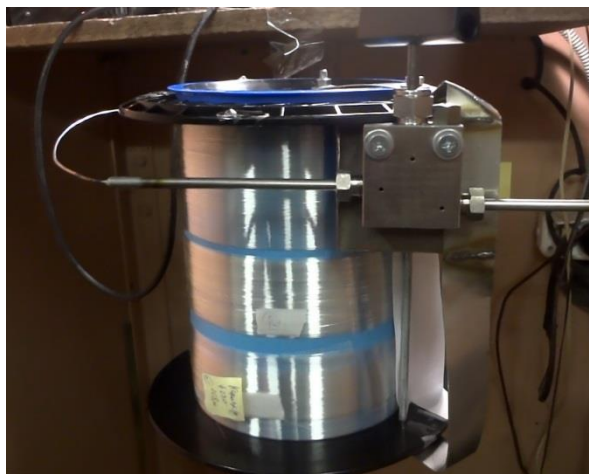


Рис. 12. Капиллярный модуль НИЦ “Курчатовский Институт” на испытательном стенде [108].

Fig. 12. The capillary module of the Research Centre "Kurchatov Institute" on the test bench [108].



Рис. 13. Водородный контейнер на основе стеклянных мультикапилляров компании INCOM (США), максимальное давление 150 МПа [109].

Fig. 13. A hydrogen container based on glass multicapillaries from INCOM (USA), maximum pressure 150 MPa [109].

В принципе возможно также использование энергии сжатого водорода (что составляет при давлении 100 МПа ~ 20% от химической энергии водорода в баллоне).

К настоящему времени рядом организаций (НИЦ “Курчатовский Институт”, компания «INCOM», BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, компания C.En и др.) созданы экспериментальные образцы и рабочие прототипы системы хранения водорода при

высоких и сверхвысоких давлениях с рекордным удельным объемным и весовым содержанием газа по сравнению с существующими технологиями. Однако для широкого распространения таких систем аккумуляции водорода и создания больших водородных баллонов (на этом принципе) потребуется многократно увеличить существующий объем производства капиллярных и/или мультикапиллярных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя все вышеизложенное, сравнительный анализ различных способов хранения позволяет сделать следующие выводы:

1. Системы хранения водорода в жидком виде:

- относительно высокая стоимость оборудования;
- трудоемкость процесса поддержания неперiodично следующих друг за другом циклов зарядки – разрядки;
- высокий уровень утечки жидкого водорода для небольших количеств, особенно в случае длительного времени хранения.

2. Системы хранения водорода в виде различного типа носителей (гидриды металлов, аланаты, борогидриды, амиды):

- очень низкая скорость зарядки перезарядки носителей.

- цикличность процесса зарядки – разрядки приводит к быстрому разрушению структуры носителей, и, как следствие к снижению их емкости и скорости зарядки – разрядки.

- металлогидридные системы весьма перспективны для компактного, стационарного и длительного хранения водорода, стоит учитывать достаточно высокий уровень их безопасности.

3. Системы хранения водорода в микросферах и адсорбентах:

- метод хранения водорода в микросферах характерен низкой скоростью зарядки – разрядки;

- анализ перспектив использования углеродных и других наноструктур показывает, что говорить об их практическом применении пока рано. Основные проблемы связаны с недостатком фундаментальных знаний о природе и

характеристиках взаимодействия водорода с углеродными структурами.

4. *Хранение водорода в мультикапиллярных структурах:*

Капиллярные емкости из высокопрочных сортов стекла и кварца являются практической альтернативой баллонам из стали и композитных материалов для хранения водорода высокого давления, в особенности при их умеренном охлаждении.

Преимущества капиллярных емкостей обусловлены тем, что:

- в тонких капиллярах прочность стекла приближается к теоретической, которая в несколько раз выше прочности стали;
- стекло химически инертно по отношению к водороду;
- объем хранящегося водорода может быть разбит на множество мелких объемов, соответствующее числу капилляров в системе, что уменьшает вероятность мгновенного выброса большого количества газа при аварийном разрушении части

емкости и тем самым делает хранение газа более безопасным;

- полимерная связка капилляров увеличивает реальную прочность стекла за счёт нейтрализации нано-трещин на его поверхности, которые могут возникать в процессе изготовления и эксплуатации капилляров;

- при понижении температуры прочность стекла и плотность водорода (при заданном давлении) растут, а проницаемость стенок для водорода падает, что способствует ещё более эффективному хранению водорода. Например, снижение температуры до -50°C позволит увеличить емкость контейнера на 15-20 %.

Применение капиллярных систем для хранения водорода оправданно только при высоких и сверхвысоких давлениях. Это означает, что необходимо применение компрессоров, вентилей и клапанов высокого давления. Это приводит к высокой стоимости системы и большим энергозатратам на сжатие водорода, особенно в автономных системах.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171).

REFERENCES

1. Kozlov S.I., Fateyev V.N. Hydrogen energy: current state, problems, prospects. Moscow: Gazprom BNIGAZ, 2009, 518 p.
2. Kulova T.L., Nikolayev I.I., Fateyev V.N., Aliyev A.Sh. Modern Electrochemical Systems of Energy Accumulation. *Kimya Problemleri - Chemical problems*. 2018, vol.16, no. 1, pp. 9-34. (In Azerbaijan).
3. DOE Hydrogen Website. high-pressure hydrogen tank testing. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f10/hydrogentank_testing_ostw.pdf Presented by Joe Wong, P.Eng, 2010.
4. Manufacturing for the Hydrogen Economy. Background Material for the Manufacturing R&D Workshop Washington, DC July 7, 2005 http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/mfg_wkshp_storage.pdf
5. Weinert J. A Near-Term Economic Analysis of Hydrogen Fueling Stations 2005 UCD-ITS-RR-05-04 <http://its.ucdavis.edu/>
6. Todorovic R., Hydrogen Storage Technologies for Transportation Application, *Journal of Undergraduate Research*. 2015, vol.5, no.1, pp. 56-59.
7. Joseph T. Hydrogen Fuel Air Products and Chemicals, Inc. Allentown, PA NGV TF Washington D.C. August 4, 2005.

8. Amos W. A. Costs of Storing and Transporting Hydrogen National Renewable Energy Laboratories, NREL/TP-570-25106, November 1998.
9. Matsuda H, Nagami M. Study of large hydrogen liquefaction process. Kanagawa, Japan: Nippon Sanso Corp. WE-NET:summary of annual reports. Available from: <http://www.ena.or.jp/WE-NET/ronbun/1997/e5/sanso1997.html>; 1998
10. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/liquefaction_comp_pres_praxair.pdf
11. Shimko M.A. Innovative Hydrogen Liquefaction Cycle. Annual Progress Report DOE Hydrogen Program. 2007, pp. 294-297.
12. Domashenko A.M. Prospects of the creation of infrastructure to supply power engineering and transport with cryogenic fuels. Proceedings of the international forum «High technologies of the 21 century». Moscow, 2005.
13. Domashenko A.M., Gorbatskiy Yu.V. Conditions, problems and prospects for further development of liquid hydrogen infrastructure in Russia. *Proceedings of the international forum "Hydrogen Technologies for Energy Production"*. Moscow, 2006, p. 29.
14. Weinert J.X., Lipman T.E. An assessment of the near-term costs of hydrogen refueling stations and station components final report. *UCD-ITS-RR-06-03*. - January 13, 2006.
15. Aceves S. M., Berry G., Espinosa-Loza F., Ross T., Weisber A. Storage of hydrogen in cryo-compressed vessels. *Annual Progress Report DOE Hydrogen Program*. 2007, pp.1075-1077.
16. Kirillov N.G. When «hydrogen economy» is due? *Neft'GazPromyshlennost'*. 2008, vol. 37, no.1, pp. 46-51. (In Russian).
17. Kottenstette R., Cotrell J. September 2003 • NREL/CP-500-34851. Hydrogen Storage in Wind Turbine Towers: Cost Analysis and Conceptual Design.
18. Semenenko K.N. Hydrides / Chemical Encyclopedia. Moscow : Soviet Encyclopedia Publ., 1988, part.1, pp.1079-1082.
19. HFCIT hydrogen storage.
20. Barthelemy H., Weber M., Barbier F. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, pp. 7254–7262.
21. Morten B.L. et al. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Materials Today*. 2014, vol. 17, pp. 122-128
22. Rusman N.A.A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, pp. 12108-12126.
23. Kljamkin S.N. Metal hydride compositions on the basis of magnesium as materials for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry*. 2006, vol. L, pp. 49-55.
24. Chen H-x. et al. Hydrogen storage properties and thermal stability of amorphous $\text{Mg}_{70}(\text{Re}_{25}\text{Ni}_{75})_{30}$ alloys. *J Alloys Compd*. 2013, vol. 563, pp. 1-5.
25. Liu T. et.al. Improved hydrogen storage properties of Mg-based nanocomposite by addition of LaNi_5 nanoparticles. *Int J Hydrogen Energy*. 2014, vol. 39, pp. 18273-18279.
26. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg based materials. *J Alloys Compd*. 2001, vol. 315, pp. 237-242.
27. Mirabile Gattia D., Girolamo G. Di, Montone A. Microstructure and kinetics evolution in MgH_2 - TiO_2 pellets after hydrogen cycling. *J Alloys Compd*. 2014, vol. 615, pp. S689-692.
28. Milanese C., Girella A., Bruni G., Cofrancesco P., Berbenni V., Matteazzi P., Marini A. Mg-Ni-Cu mixtures for hydrogen storage: a kinetic study. *Intermetallics*. 2010, vol. 18, pp. 203-211.
29. Molinas B. Et.al. Scaled-up production of a promising Mg-based hydride for hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*. 2009, vol. 34, pp. 4597-4601.

30. Lishuai Xie, Jinshan Li, Tiebang Zhang. Microstructure and hydrogen storage properties of Mg-Ni-Ce alloys with a long-period ordered phase. *J. Power Sources*. 2017, vol. 338, pp. 91-102.
31. Liu C. et al. Advanced materials for energy storage. *Adv. Mater.* 2010, vol. 22, pp. E28–E62.
32. Motyka T. DOE materials-based hydrogen storage summit: defining pathways to onboard automotive applications. January 27-28, 2015. Golden, Colorado, http://energy.gov/sites/prod/files/2015/02/f19/fcto_h2_storage_summit_motyka.pdf.
33. Shashikala K. 15-Hydrogen storage materials. In: Tyagi SBK, editor. Functional materials. London: Elsevier. 2012, pp. 607-637.
34. Jain R.K. et al. Hydrogenation behaviour of Ce-based AB₅ intermetallic compounds. *J Alloys Compd.* 2007, vol. 440, pp. 84-88.
35. Borzone E.M. et al. Dynamic measurements of hydrogen reaction with LaNi_{5-x}Sn_x alloys. *Int J Hydrogen Energy*. 2013, vol. 38, pp. 7335-7343.
36. Jain R.K. et al. Characterization and hydrogenation of CeNi_{5-x}Cr_x (x=0, 1, 2) alloys. *J Alloys Compd.* 2007, vol. 430, pp. 165-169.
37. Pragma Industries <https://www.pragma-industries.com/.../hydrogen-storage/>
38. Lototskyy M.V. et al. The use of metal hydrides in fuel cell applications. *Progress in Natural Sci.: Mater. Int.* 2017, vol. 27, pp. 3-20.
39. Lototskyy M.V. et al. Metal hydride systems for hydrogen storage and supply for stationary and automotive low temperature PEM fuel cell power modules. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015, vol. 40, pp. 11491-11497.
40. Lototskyy M.V. et al. Metal hydride hydrogen storage and supply systems for electric forklift with low-temperature proton exchange membrane fuel cell power module. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, pp. 13831-13842.
41. Thomas G.J. et al. Microstructural characterization of catalyzed NaAlH₄. *J Alloys Compd.* 2002, vol. 330-332, pp. 702-707.
42. Srinivasan S.S. et al. Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH₄ prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors. *J Alloys Compd.* 2004, vol. 377, pp. 283-289.
43. Urbanczyk R. et al. Aluminium alloy based hydrogen storage tank operated with sodium aluminium hexahydride Na₃AlH₆. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014, vol. 39, pp. 17118-17128.
44. Callini E. et al. The role of Ti in alanates and borohydrides: catalysis and metathesis. *J. Phys. Chem. C*. 2013, vol. 118, pp. 77-84.
45. Züttel A, Wenger P, Rentsch S, Sudan P, Mauron P, Emmenegger C. LiBH₄ a new hydrogen storage material. *J. Power Sources*. 2003, vol. 118, pp. 1-7.
46. Gross K.J., Sandrock G, Thomas GJ. Dynamic in situ X-ray diffraction of catalyzed alanates. *J Alloys Compd.* 2002, vol. 330-332, pp. 691-695.
47. Jensen C.M., Gross K.J. Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material. *Appl. Phys.* 2001, vol. 72, pp. 213-209.
48. Whorter, S.M. et al. Moderate temperature dense phase hydrogen storage materials within the US Department of Energy (DOE) H₂ storage Program: Trends toward future development. *Crystals*. 2012, vol. 2, pp. 413-445.
49. Møller K.T. Hydrogen - A sustainable energy carrier [Text] / K.T. Møller [et al]. *Progress in Natural Sci.: Mater. Int.* 2017, vol. 27, pp. 34-40.
50. Stetson N.T. Hydrogen Storage Program Area -Plenary Presentation / N.T. Stetson. *Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting*. June 5-9, 2017.

51. Xiong Z.T. et al. Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li–Mg–N–H system. *J Alloys Compd.* 2005, vol. 398, pp. 235-239.
52. Tai Yang, Qiang Li, Chunyong Liang, Xinghua Wang, Chaoqun Xia, Hongshui Wang, Fuxing Yin, Yanghuan Zhang. Microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of $Mg_{24}Y_3M$ ($M = Ni, Co, Cu, Al$) alloys [Text] / Yang T. [et al]. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.199>
53. Youn J-S. et al. Enhancement of hydrogen sorption properties of MgH_2 with a MgF_2 catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017, vol. 42, pp. 20120-20124.
54. Wang P. J. et al. Effect of SWNTs on the reversible hydrogen storage properties of $LiBH_4$ – MgH_2 composite. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008, vol. 33, pp. 5611-5616.
55. Yang J. et al. A Self - Catalyzing Hydrogen - Storage. *Angew. Chem.* 2008, vol. 47, pp. 882-887.
56. Li L. Effect of the hierarchical Co@C nanoflowers on the hydrogen storage properties of MgH_2 [Text] / L. Li [et al]. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017, vol. 42, pp. 28464-28472.
57. Sadhasivama T. et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/ MgH_2 for hydrogen storage applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017, vol. 72, pp. 523-534.
58. Yu X. et al. Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. *Progress in Mater. Sci.* 2017, vol. 88, pp. 1-48.
59. Cho E.S., Qiu F., Urban J.J. Tailoring polymer conformation for nanocrystal growth: the role of chain length and solvent Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. *Small.* 2017, vol. 13, pp. 1602572.
60. Schuth F., Bogdanovic B. Taguchi A. Materials encapsulated in porous matrices for the reversible storage of hydrogen. 2003. Patent Application WO2005014469.
61. Gross A.F. et al. Enhanced hydrogen storage kinetics of $LiBH_4$ in nanoporous carbon scaffolds. *J. Phys. Chem.* 2008, vol. 112, pp. 5651–5657.
62. Ren J. et al. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017, vol. 42, pp. 289-311.
63. Wood B.C. et al. Nanointerface-driven reversible hydrogen storage in the nanoconfined Li–N–H system. *Adv. Mater. Interfaces.* 2017, vol. 4, pp. 1600803 (7).
64. Farha O.K. et al. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* 2010, vol. 2, pp. 944-948.
65. Gómez-Gualdrón D.A. et al. Understanding volumetric and gravimetric hydrogen adsorption trade-off in metal–organic frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017, vol. 9, pp. 33419-33428.
66. Ahmed A. et al. Balancing gravimetric and volumetric hydrogen density in MOFs. *Energy and Environ. Sci.* 2017, vol. 10, pp. 2459-2471.
67. Dillon A.C., Jones, K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature.* 1997, vol. 386, issue 6623, pp. 377-379.
68. Xia Y.D. et al. A simplified synthesis of N-doped zeolite-templated carbons, the control of the level of zeolite-like ordering and its effect on hydrogen storage properties. *Carbon.* 2011, vol. 49, pp. 844-853.
69. Sevilla M., Mokaya R., Fuertes A.B. Ultrahigh surface area polypyrrole-based carbons with superior performance for hydrogen storage *Energy Environ Sci.* 2011, vol. 4, pp. 2930.

70. Yadav S., Chandra J.T., Singh V. A first principles study of hydrogen storage on lithium decorated two dimensional carbon allotropes. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, pp. 28464-28472.
71. Wang F. et al. Li-decorated porous graphene as a high-performance hydrogen storage material: A first-principles study. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, pp. 10099-10108.
72. López-Chavéza E. et al. A new molecular structure for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, pp. 30237-30241.
73. Beznosyuk S.A., Maslova O.A., Zhukovsky M.S. Convertible hydrogen biradicals storage by graphene nanosheets. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, pp. 7590-7599.
74. Nechaev Y.S. On the Spillover Effect of the Solid H₂ Intercalation into Graphite Nanofibers [Text] / Y.S. Nechaev [et al]. *Nanosystems : Phys., Chem. , Mathem.* 2016, vol. 7, pp. 204-209.
75. Konda S.K. , Chen A. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage. *Materials Today*. 2016, vol. 19, no. 2, pp. 434-444.
76. Nechaev Yu.S., Alekseeva O.K. Methodological, Applied and Thermodynamic Aspects of Hydrogen Sorption by Graphite and Related Carbon Nanostructures. *Uspekhi himii - Russ chem rev.* 2004, vol. 73, pp. 1308-1337.
77. Nechaev Yu.S., Alexeeva O.K., Öchsner A. Analytical Review on the Hydrogen Multilayer Intercalation in Carbonaceous Nanostructures: Relevance for Development of Super-Adsorbents for Fuel-Cell-Powered Vehicles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, vol. 8, pp. 1-10.
78. Lei W.W. et al. Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage. *Nano Energy*. 2014, vol. 6, pp. 219-224.
79. Kumar E.M., Sinthika S., Thapa R. First principles guide to tune h-BN nanostructures as superior light-element-based hydrogen storage materials: role of the bond exchange spillover mechanism *J. Mater. Chem. A*. 2015, vol. 3, pp. 304-313.
80. Shahsavari R. Merger of energetic affinity and optimal geometry provides new class of boron nitride based sorbents with unprecedented hydrogen storage capacity / R. Shahsavari, S. Zhao. *Small*. 2018, vol. 14, pp. 1702863.
81. Nam C., Zhang G., Chung T.C.M. Polyolefin-based interpenetrating polymer network absorbent for crude oil entrapment and recovery in aqueous system. *J. Hazard. Mater.* 2018, vol. 351, pp. 285-292.
82. Wang H.W, Zhou X, Ouyang M.G. Efficiency analysis of novel Liquid Organic Hydrogen Carrier technology and comparison with high pressure storage pathway, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, no.40, pp. 18062-18071, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.003
83. Cooper A., Scott A., Fowler D., Cunningham J., Ford M., Wilhelm F., Monk V., Cheng H., Pez G. Hydrogen storage by reversible hydrogenation of liquid-phase hydrogen carriers. *Annual Progress Report DOE Hydrogen Program*. 2007, p. 445-449.
84. Dexiang Zhang, Jing Zhao, Yuanyuan Zhang, Xilan Lu. Catalytic hydrogenation of phenanthrene over NiMo/Al₂O₃ catalysts as hydrogen storage intermediate. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, issue 27, pp. 11675-11681.
85. Reub M., Grube T., Robinius M., Preuster P., Wasserscheid P., Stolten D. Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model. *Applied Energy*. 2017, vol. 200, pp. 290-302.
86. Eypasch M., Schimpe M., Kanwar A., Hartmann T., Herzog S., Frank T., Hamacher T. Model-based techno-economic evaluation of an electricity storage system based on *Liquid Organic Hydrogen Carriers Applied Energy*. 2017, vol.185, pp. 320-330, DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.10.068.

87. Takafumi Sato, Shuhei Sato, Naotsugu Itoh. Using a hydrogen-permeable palladium membrane electrode to produce hydrogen from water and hydrogenate toluene. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, issue 12, pp. 5419-5427.
88. Proskurovskaya L.T. Physical-chemical properties of electro-explosive ultra-disperse alumina powder. PhD thesis. Tomsk, 1988, 155 p.
89. Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S., Lalande G., Denis M.C., Dodelet J.P. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Mater. Sci. Eng.* 1999, vol. A267, pp. 240–245.
90. Schmitt M.L., Shelby E.J., Hall M.M. Preparation of hollow glass microspheres from sol–gel derived glass for application in hydrogen gas storage. *J.Non-Cryst. Solids*. 2006, vol. 352, pp. 626-631.
91. Shellby J.E. Glass Microspheres for Hydrogen Storage. *Annual Progress Report DOE Hydrogen Program*. 2007, pp. 602-604.
92. Poirier E., Chanine R., Benard P. et al. Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. *Appl.Phys.A*. 2004, vol. 78, pp. 961-967.
93. Carpetis C., Peschka W. A study on hydrogen storage by use of cryoadsorbents. *Int.J. Hydrogen Energy*. 1980, vol. 5, pp.539-554.
94. Dillon A.C., Heben M.J. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl.Phys.A*. 2001, vol. 72, pp. 133-142.
95. Hynek S., Fuller W., J. Bentley. Hydrogen storage by carbon sorption. *Int.J. Hydrogen Energy*. 1997, vol. 22. p. 601-610.
96. Amandeep Singh Oberoia, John Andrews, Alan. L. Chaffee, Lachlan Ciddor. Hydrogen storage capacity of selected activated carbon electrodes made from brown coal. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, issue 48, pp. 23099-23108.
97. Kowalczyk P., Bhatia S.K. Optimization of slitlike carbon nanopores for storage of hythane fuel at ambient temperatures. *J.Phys.Chem.B*. 2006, vol. 110(47), pp. 23770-23776.
98. Zhevago N.K, Glebov V.I. Hydrogen storage in capillary arrays. *Energy Convers Manage*, 2007, no. 48, pp. 1554-9.
99. Zhevago N.K., Glebov V.I., Denisov E.I., Koroptsev S.V., Chabak A.F. Micro-capillary Vessels for Hydrogen Storage. *Al'ternativnaja jenergetika i jekologija - International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2012, no. 9 (113), pp. 106-116. (In Russian).
100. Zhevago N.K., Koroptsev S.V., Chabak A.F. Mobile storage of fuel gases in glass capillaries *Transport na al'ternativnom toplive - Alternative Fuel Transport*. 2012, no. 5 (29), pp. 57-60. (In Russian).
101. Fryer D.M., Harvey J.F., 1998. High Pressure Vessels. Chapman & Hall, New York, NY.
102. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil. Trans. R. Soc.* London. 1921, vol. A221, pp.163-198.
103. Hemme H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1Mbar and temperatures between 100 and 1000K. *J. Phys. C*. 1986, vol. 19, pp. 3571-3585.
104. Zhevago N.K., Chabak A.F., Denisov E.I., Glebov V.I., Korobtsev S.V. Storage of cryo-compressed hydrogen in flexible glass capillaries. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, vol. 38, pp. 6694-6703.
105. Aslanova M.S., Khazanov V.E. The Effect of the high strength of glass and quartz fibers at –196°C. *Doklady Chemistry*. 1965, vol.164, no. 3, pp.1277-1279. (In Russian).
106. Zhevago N.K. Other methods for the physical storage of hydrogen. *Compendium of Hydrogen Energy*. Woodhead Publishing. 2016, ISBN 978-1-78242-362-1.

107. Zhevago N.K., Denisov E.I., Glebov V.I. Experimental investigation of hydrogen storage in capillary arrays. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, vol. 35, pp. 169-175.
108. Holtappels K, Beckmann-Kluge M, Gebauer M, Grüneberg M, Eliezer D. Hydrogen storage in glass capillary arrays for portable and mobile systems. *3rd International Conference on Hydrogen Safety*, Corsica, France, 2009, Paper 242.
109. Zhevago N.K., Chabak A.F., Denisov E.I., Fateev V.N., Glebov VI, Korobtsev SV. Safe storage of compressed hydrogen at ambient and cryogenic temperatures in flexible glass capillaries. *International Conference on Hydrogen Safety ICHS 2013*, Brussels, Belgium, 2013, Paper 157. <http://www.ichs2013.com/images/papers/157.pdf>

PROBLEMS OF ACCUMULATION AND STORAGE OF HYDROGEN

¹V.N. Fateev, ¹O.K. Alexeeva, ¹S.V. Korobtsev, ¹E.A. Seregina, ¹T.V. Fateeva
¹A.S. Grigoriev, ²A.Sh. Aliyev

“Kurchatov Institute” National Research Center¹

pl. Akademika Kurchatova, 1, 123182 Moscow, Russia, e-mail: nrcki@nrcki.ru

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad. M. Nagiyev

H. Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: akifaliyev55@mail.ru

The attractiveness of hydrogen as a universal energy carrier is determined by the ecological purity, flexibility and efficiency of energy conversion processes with its participation. Technologies of a multiscale production of hydrogen are well developed and have an almost unlimited raw material base. However, the low density of gaseous hydrogen, the low temperature of its liquefaction, and also the high explosive danger combined with the negative impact on the properties of structural materials put the problems of developing economically and technically effective and safe hydrogen storage systems at the forefront. It is these problems that hinder the development of hydrogen energy and technology at the present time. The proposed review is devoted to modern hydrogen storage systems. Existing technologies of hydrogen storage are considered: physical and "chemical" methods.

Keywords: storage of hydrogen, hydrides, capillaries, hydrogen energy.

HİDROGENİN AKKUMULYASIYASI VƏ SAXLANMASI PROBLEMLƏRİ

¹V.N. Fateyev, ¹O.K. Alekseyeva, ¹S.V. Korobtsev, ¹E.A. Sereqina, ¹T.V. Fateyeva
¹A.S. Qriqoryev, ²A.Ş. Əliyev

“Kurçatov İnstitutu” Milli Tədqiqat Mərkəzi

123182 Rusiya, Moskva, akad. Kurçatov meydanı, ev. 1; e-mail: Fateev_VN@nrcki.ru

Hidrogenin universal enerji daşıyıcısı kimi cazibədarlığı onun iştirakı ilə enerji çevrilmə proseslərinin ekoloji cəhətdən təmizliyi, rahatlığı və effektivliyi ilə müəyyən edilir. Hidrogenin çoxşaxəli istehsal texnologiyası kifayət qədər yaxşı öyrənilmiş və praktiki cəhətdən demək olar ki, qeyri-məhdud xammal bazasına malikdir. Bununla yanaşı, hidrogen qazının aşağı sıxlığa, mayeləşmə temperaturuna, eləcə də yüksək partlayış təhlükəsinə malik olması, struktur materiallarının xassələrinə mənfi təsir göstərərək, iqtisadi və texniki cəhətdən səmərəli və təhlükəsiz hidrogen saxlama sistemlərinin inkişafı problemlərini ön plana çıxarır. Məhz, bu problemlər hazırkı dövrdə hidrogen energetika və texnologiyasının inkişafını ləngidir. Təqdim olunan icmal hidrogenin müasir saxlanma sistemlərinə həsr edilmişdir. Hidrogenin saxlanması üçün mövcud texnologiyalar - fiziki və "kimyəvi" üsullar nəzərdən keçirilmişdir.

Açar sözlər: hidrogenin saxlanması, hidridlər, hidrogen energetikası