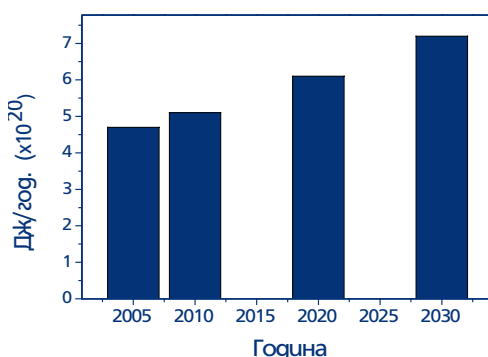


Наноструктури за съхранение на водород, екологично чисто и възобновимо гориво

Тони Спасов

Човечеството използва в момента огромно количество енергия, а прогнозите са за още по-бързо нарастване на енергийната консумация, за да може да се осигури необходимото развитие на световната икономика и да се поддържа или подобри качеството на живот на все повече хора. Една прогноза на демографското развитие на Земята „със“ и „без“ навлизането и все по-широкото използване на възобновимите енергийни източници (ВЕИ) в нашия живот показва, че човечеството няма алтернатива и трябва да утвърждава използването на възобновимата енергия, за да не се „стопи“ и изчезне след 100 – 200 години. Друга важна причина, налагаща търсенето на алтернативни енергийни източници, различни от класическите ископаеми горива, е замърся-

Макар все още да е трудно да се предскаже енергийното бъдеще на съвременния свят, със сигурност вече всички знаем, че минералните горива (въглища, петрол, природен газ) са на изчерпване и трябва да търсим нови, алтернативни източници на енергия.



Световна консумация на енергия

ването на околната среда и приносът им към парниковия ефект при тяхното изгаряне.

Използваните в момента възобновими източници на енергия, дялът на които сега заема около 15 %, са разнообразни по природа и са в различна степен на усъвършенстване и с различна ефективност. Подчертано най-голям е дялът на енергията, добивана от биомаса, следвана от геотермалната. Въпреки своята популярност вятърната и слънчевата енергия заемат малък относителен дял от общата, добивана от

възобновими източници.

Решенията за устойчиво енергийно бъдеще на Земята включват: Повишаване на ефективността на горивата (по-високи стандарти) за превозни средства и стационарни приложения; Данъчни и други финан-

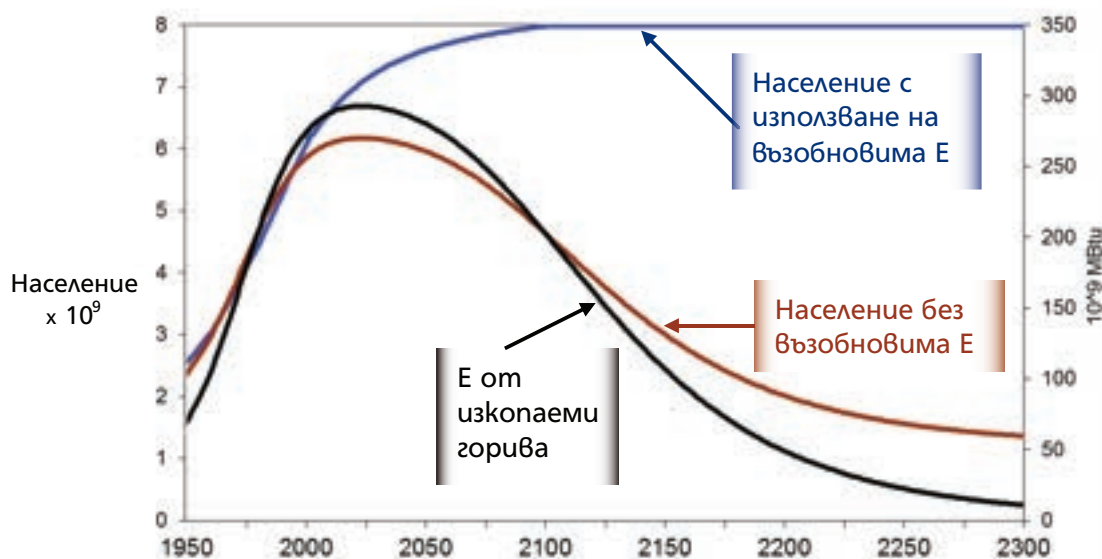
сови стимули за енергийна ефективност; Субсидиране на използването на възобновима енергия, на изследванията и иновациите в областта. Целта е до 2050 г. дялът на ВЕИ да достигне 50 %, а този на въглищата да се намали до под 50 %.

Един от основните проблеми на възобновимата енергия е нуждата от системи за нейното съхранение, идваща от непостоянството на енергийните източници и ограничения им потенциал, зависим от географското място. Водородът, най-разпространеният елемент на Земята, има може би най-голям потенциал за съхранение на енергия от достъпните в момента начини. В природата обаче само малка част от него (~ 1%) съществува в състояние на свободен молекулен газ. Голяма част от водорода е в свързано състояние, като вода и основните молекули на живота – въглеводородите.

Водородът може да бъде получен сравнително лесно по няколко начина – чрез електрохимично разлагане на вода, термично разлагане на въглеводороди и други водород-съдържащи съединения или чрез биотехнологични методи – съществуват бак-



Проф. д-р Тони Спасов е завършил СУ „Св. Климент Охридски“, специалност химия на твърдото тяло. Научните му интереси са в областта на материалознанието, метастабилни материали, водород в метали, метални хидриди, нови източници на енергия и др. Автор на учебника „Увод в химията на твърдото тяло“. Член на Хумболтовия съюз в България, декан на Химическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ от 2011 г. През 2012 г. е избран за чл.-кореспондент на БАН.



Прогноза на демографското развитие на Земята „със“ и „без“ използване на възобновими енергийни източници

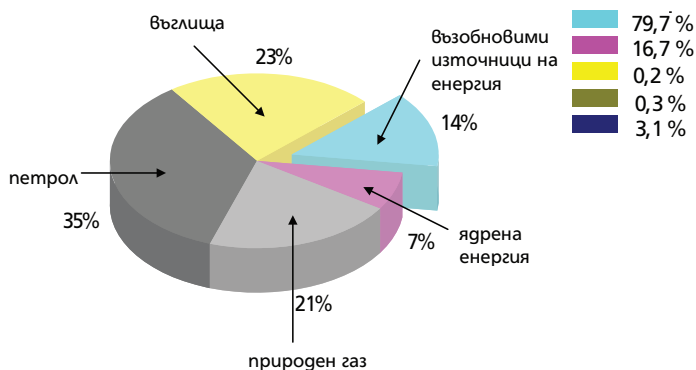
терици, които го отделят като резултат от жизнената си дейност. Отделената енергия за единица маса водород (143 MJ kg^{-1}) е поне три пъти по-голяма в сравнение с минералните горива. Тъй като при изгарянето му с чист кислород единственият продукт е вода, той може да се смята за екологично чисто гориво. Ако вместо чист кислород се използва атмосферен въздух, се получават и азотни оксиди и амоняк, но въпреки това вредните емисии са несравнимо по-малко, отколкото при което и да е от минералните горива, използвани в момента. Към горивото на съвременните транспортни средства има изисквания то да бъде леко, компактно, евтино и безопасно. Водородът е изключително ефективен, лек и евтин – за сравнение, на един модерен автомобил с вътрешно горене са му нужни приблизително 6 кг петрол за изминаването на 100 км. За изминаване на същото разстояние на автомобил с водороден двигател биха били нужни едва 2 кг водород, а ако енергията идва от горивна клетка – около 1 кг. Енергийното съдържание на 0,33 кг водород съответства на това на 1 кг петрол.

За усвояване енергията на водорода има два основни метода – единият е прякото изгаряне на водорода като газ, а другият – като електрохимична енергия, добивана чрез т.нар. горивни клетки. При директното изгаряне, например в двигателите с вътрешно горене, химичната енергия

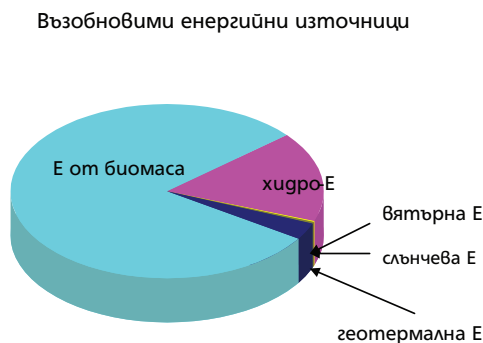
се преобразува през термична в механична енергия. Ефективността на този тип гориво е с около 25 % по-висок в сравнение с кое да е друго от масово използваните в момента, например петрол. При горивните клетки по електрохимичен път енергията на горивото се превръща в електричество, задвижващо електродвигател или друг тип устройство. В този случай ефективността може да достигне 50 – 60 % или дори 100 % в сравнение с термичния процес. При горивните клетки електрохимичното окисление на горивото (водород) от окислителя (кислород) в газообразно състояние се извършва в среда на електролит и подходящи електроди. Генерираните продукти са електричество и топлина, а единственият отпаден продукт е вода.

Най-големият проблем на водородните технологии остава съхранението на самия водород. Автомобилните компании харчат 2/3 от цялостните си инвестиции във водородните автомобили за развитието на технологии за водородно съхранение. За тази цел се инвестират и в момента огромни средства както в Европа, така и в САЩ.

Съществуват няколко начина за водородно съхранение – като газ (под високо налягане), като течност (при ниски температури) и в твърда фаза. Най-широко използваната технология за търговско съхранение на водород днес е в резервоари под налягане,



Относителен дял на различните енергийни източници



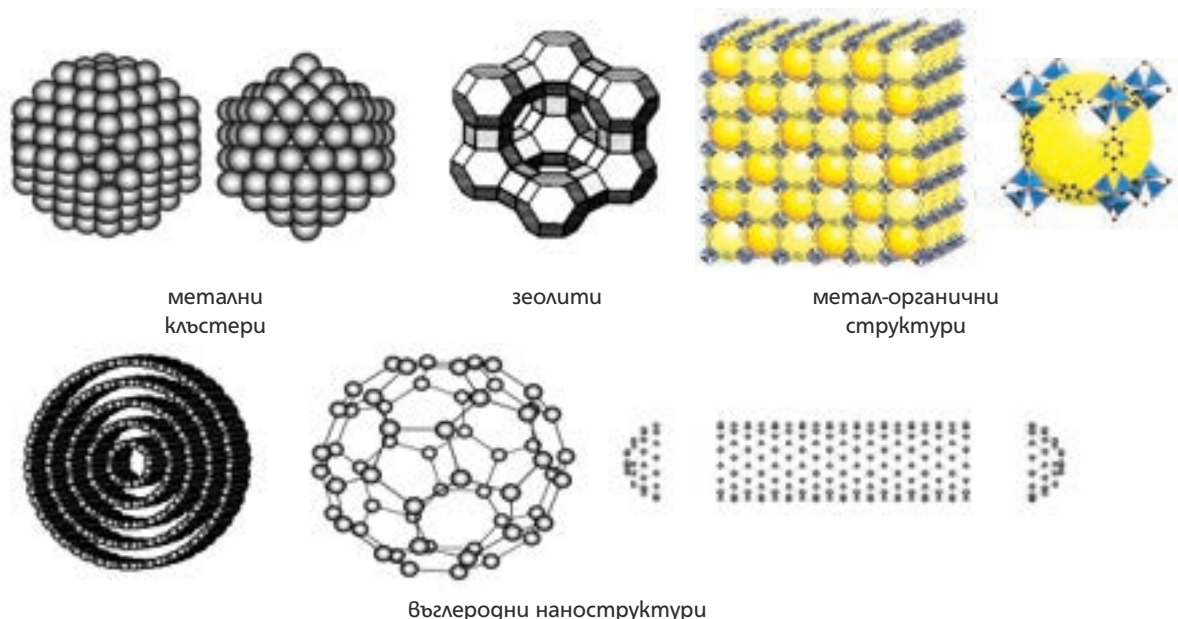
достигащо 200 – 250 атм. Сериозен недостатък на този метод е ниската плътност на енергията. Така например в сравнение с бензин с еквивалентно енергийно съдържание водородът заема около 30 пъти по-голям обем при налягане 100 атм. По-новите резервоари са със заздравена конструкция от композитен материал на въглеродна основа, като те могат да се пълнят с водород до 450 атм, но се нуждаят от специална инертна вътрешна обвивка, за да се избегне реакцията между водорода и полимера. Въпреки че тези резервоари могат да съхраняват по-голямо количество водород, те имат съществения недостатък, че горивото се подава под високо налягане и е необходим строг контрол при изравняването на наляганията в хода на подаване на горивото. Също така компресията на газа сама по себе си е сложен и рисков процес. В Япония например употребата на този тип резервоари в автомобили е забранена.

Течният водород може да съществува само при температури под 33°K (-240°С) – „критичната температура“ на водорода. Плътността на течния водород е 70 kg/m³.

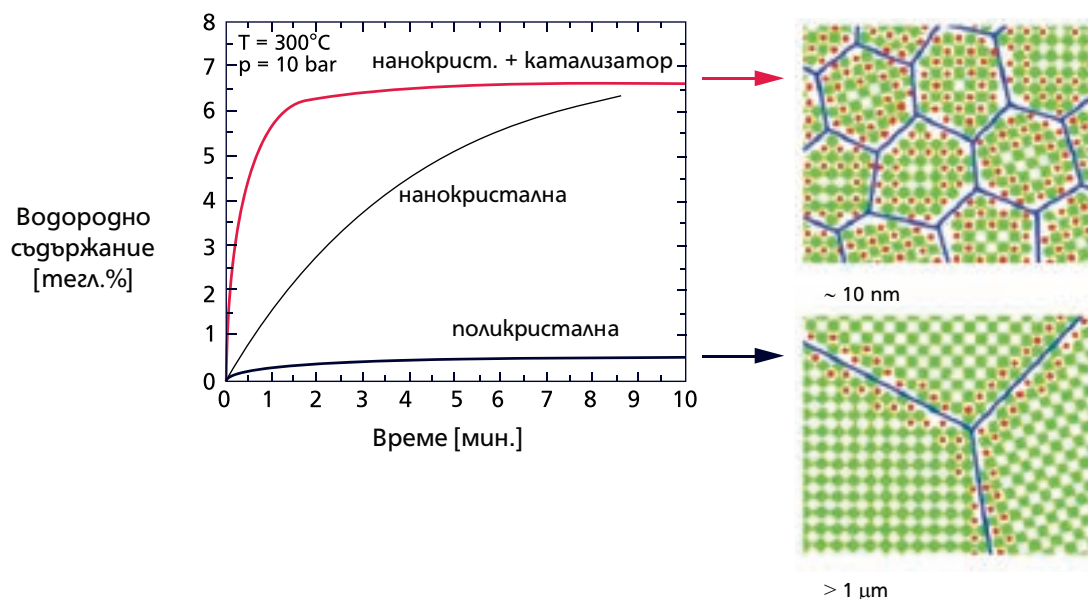
Въпреки че това е много ниска плътност за течност, тя все още е по-висока от плътността на газообразен водород при 200 атм. По-високата плътност на течния водород и фактът, че той може да бъде използван при атмосферно налягане, го прави предпочитан в много от големите промишлени мрежи за разпространение. От друга страна, втечняването е интензивно-енергиен процес и консумира 25 – 35 % от цялото енергийно съдържание на водород. Течният водород успешно се използва като гориво за целите на космическите технологии.

В твърда фаза материалите адсорбират/абсорбират водород, чието количество зависи от налягането, температурата и структурата на повърхността и/или обема. Основните групи вещества, които могат да се използват като материали за съхранение на водород, са:

- метали, в които водородът се съхранява
- като твърд разтвор или метален хидрид
- въглеродни наноструктурирани материали



Материали за съхранение на водород



Скорост на водородно поглъщане в поликристален и нанокристален материал с един и същ състав. Ефект при използване на катализатор

- зеолити
- метал-органични микропорести структури.

Много метали и сплави могат обратимо и селективно да погълнат големи количества водород. Водородът може да бъде въведен в метала както от газова фаза, така и по електрохимичен път. Молекулите на водорода се разлагат на повърхността преди навлизане в кристалната решетка; при десорбцията отделените атоми водород рекомбинират и формират H_2 . Съхранението на водород под формата на твърд разтвор в метал или метален хидрид има редица предимства пред съхранението в газова или течна фаза. Основното е повишената плътност на съхранение на енергията, но също така важна е и значително по-добрата безопасност при работа. Недостатъкът на тази форма е, че за освобождаването на погълнатия водород може да бъдат необходими значителни количества енергия и/или понижено налягане. Въпреки това на тези системи се гледа като на едни от най-обещаващите кандидати за практическо приложение.

Съществуват няколко групи метали и метални сплави, които са широко изследвани

като материали за водородно съхранение. Такива са например интерметалните съединения $LaNi_5$, $TiFe$, ZrV_2 , които имат както подходящ състав, така и кристална структура, позволяваща разполагането на водородни атоми в определени празнини на кристалната решетка. Всяко от тези съединения има своите предимства и недостатъци. За целите на практическото приложение материалът трябва да е лек, евтин, с висок капацитет на водородно съхранение и способност да запазва тези качества при многократно циклиране, както и да може да абсорбира и десорбира водород при меки условия (налягания, близки до атмосферното, и температури в интервала $0 - 100^\circ C$). Досега обаче не е намерен материал, отговарящ в достатъчна степен на горните изисквания.

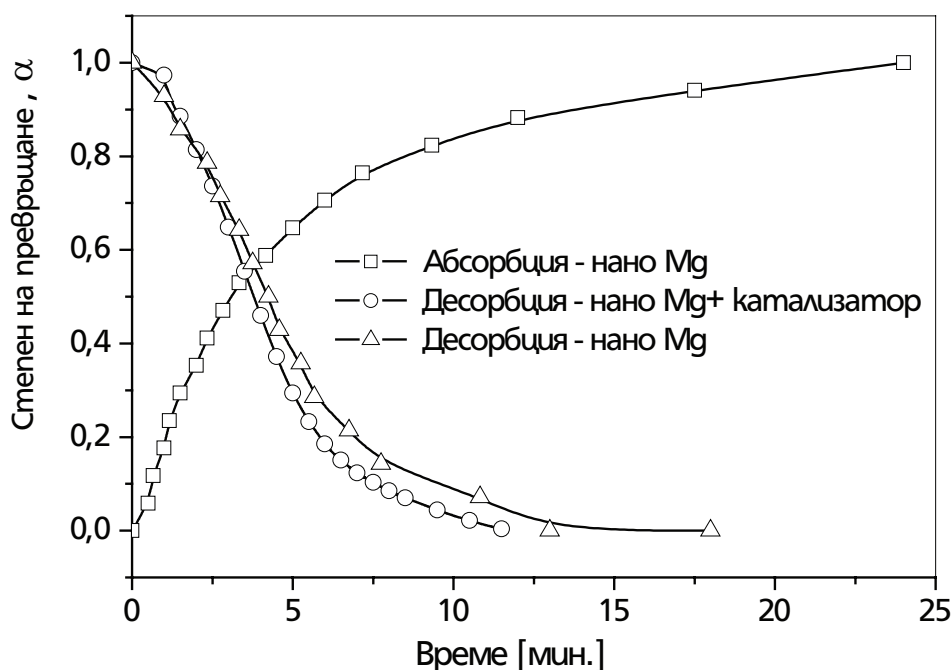
Друг принцип на водородно съхранение е чрез физисорбция (слабо взаимодействие на водородните молекули с повърхностните атоми на адсорбента) на цели молекули водород. Физисорбцията върху порести твърди материали освен за съхранение на газове има значение в процесите на разделяне и пречистване на газове, като например

пречистване на водород и метан, улавяне и съхранение на въглероден диоксид, пречистване на газове от CO в технологиите на горивните клетки, пречистване на горива от сяра-съдържащи газове и гр.

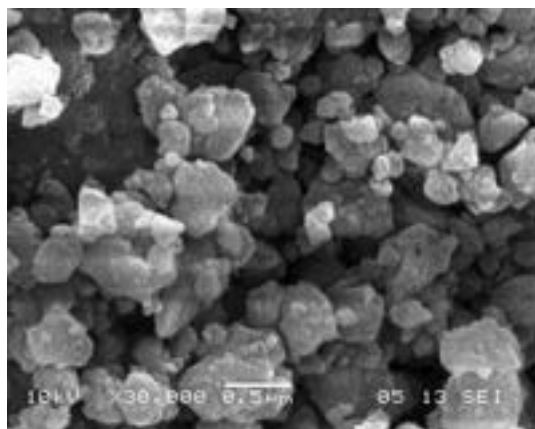
През последните години нов тип хибридни микропорести материали – MOFs (Metal–Organic Frameworks), привличат вниманието като обещаващи сорбенти за съхранение и разделяне на газове. MOFs представляват леки, кристални вещества, в които метални йони или металоксидни клъстери се свързват посредством полифункционални органични молекули-линкери в устойчива скелетна структура, съдържаща характерни канали и/или пори, обикновено по-малки от 2 nm. В сравнение с други твърди сорбенти като зеолити, активиран алумиев оксид и активиран силициев диоксид микропорестите MOFs материали показват преимущества в няколко насоки: получават се при сравнително евтин, лесен, най-често солво(хидро)термичен синтез, в резултат на който продуктът е с достатъчно висока химична чистота; наличието на голямо разнообразие от ор-

ганични линкери с различни функционални групи позволява чрез внимателен подбор и комбиниране с металните йони да се моделират и контролират структурата, размерът и топологията на порите на материала; MOFs имат стабилна структура дори след отделяне на разтворителя от порите и висока скелетна плътност; изградени са от леки елементи, което предполага висок тегловен капацитет. В сравнение с други порести материали като зеолити и активен въглен, MOFs показват много по-високо развита специфична повърхност, достигаща $6000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ за някои метал-органични комплекси.

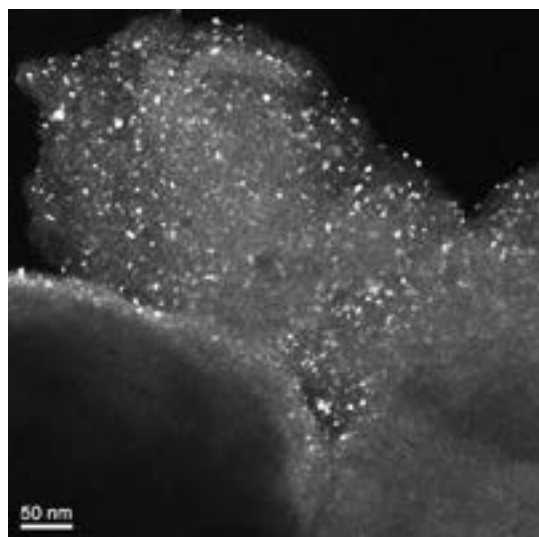
Както подчертахме по-горе, едни от най-важните характеристики на един материал за водородно съхранение са неговият капацитет и скоростта, с която протичат процесите на поглъщане и отделяне на водород. Изследването на частиците на един прахообразен материал и/или на кристалитите на един поликристален образец до нанометричен размер има най-силен ефект върху кинетиката на тези процеси. Регулирането на размера на крис-



Скорост на водородна абсорбция (поглъщане) и десорбция (отделяне) при 300°C



Прахообразен композит Mg-LaNi₅ с размер на частиците в нанометричната област, получен чрез смилане в планетарен тип топкова мелница



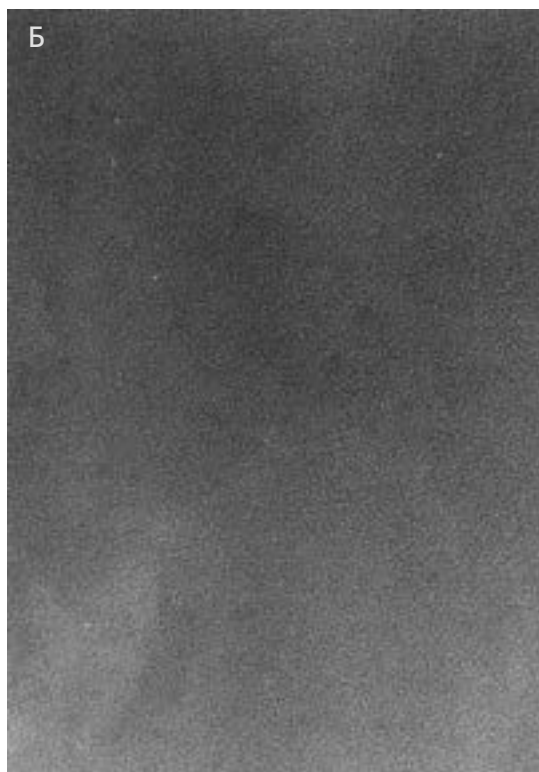
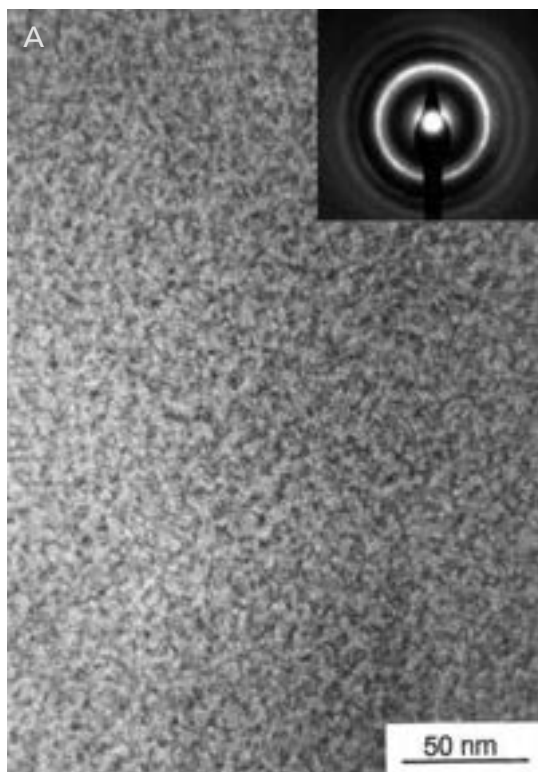
Композит за съхранение на водород с размери на кристалитите под 10 нм

малитите до 10 – 20 nm води до драстично ускоряване на водородната абсорбция, дори и без използването на катализатор. Това е причината през последните 10 – 15 години да се работи интензивно по създаването на наноматериали за съхранение на водород.

Повечето класически водород-погъл-

щащи материали като съединенията AB₅, AB, AB₂ са получени успешно в нанокристално състояние чрез механично смилане и/или сплавяване. Нашата група във Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Кл. Охридски“ от години вече синтезира и комплексно характеризира свойствата на голям брой разнообразни по химична природа и структура наноматериали, способни обратимо да поглъщат големи количества водород, при това с висока скорост. Особено важни от фундаментална и практическа гледна точка са разработените от нас сплави и интерметални съединения на основата на Mg, както и на чист магнезий с добавен ефективен катализатор. Получени са разнообразни по химична природа материали както в аморфно, така и в нанокристално състояние. По-наголу ще бъдат показани като примери някои от по-интересните за практиката наноматериали, синтезирани и изследвани в нашите лаборатории през последните години. Прахообразен композит Mg-LaNi₅ с размер на частиците в нанометричната област е получен чрез смилане в планетарен тип топкова мелница. Поради силно развитата външна повърхност на частиците скоростта на водородна абсорбция (поглъщане) и десорбция (отделяне) при 300°C е извънредно висока. Композитът постига пълния си водороден капацитет (около 7 тегл. %) за около 5 мин. Особено силен е ефектът на ускоряване на тези процеси, когато самите наночастици (100 – 200 nm) са изградени от значително по-малки нанокристалити (5 – 20 nm).

Интересен е въпросът, какво би станало с кинетиката на процесите на водородно поглъщане и отделяне, ако драстично изситним кристалитите до размери около и под 1 nm или постигнем аморфно (стъклообразно) състояние на материала. Такава възможност предлага методът, основаващ се на стапяне на сплавта и последващо ултра-бързо охлаждане до втвърдяването ѝ. По-големият свободен обем на атомите или наличието на междукристалитни граници с „по-рехава“ структура при тези



Микроструктури, получени чрез стапяне на сплавта и последващо ултрабързо охлаждане до втвърдяване: А – свръхфино нанокристална (2 – 3 нт); Б – аморфна

материали силно подобрява скоростта на процесите на водородно поглъщане и отделяне.

Въпреки силно положителното въздействие на намаляването на размера върху скоростта на процесите на водородна абсорбция трябва да се имат предвид и някои проблеми при използването на този подход за практически цели. На първо място, в повечето материали редуцирането на размера на кристалитите води до известно намаляване на водородния капацитет поради намаляването на количеството на местата в кристалната решетка, способни да настаят водородни атоми. Друг ненапълно решен проблем с фините наноструктури и аморфни материали, използвани за водородно съхранение, е тяхната понякога невисока термична стабилност. Тези материали, бидейки метастабилни или неравновесни, при подходящи

условия (напр. повишена температура) се стремят към по-устойчива структура, която е едрокристалната.

Поради важността на задачата за намиране на подходящи за водородно съхранение материали и в момента се провеждат интензивни изследвания в цял свят, целящи постигане на висок водороден капацитет, високи скорости на водородно поглъщане и отделяне, устойчивост на материалите, ниска цена. Български изследователи от Софийския университет и БАН имат също немалък принос както в изясняването на редица фундаментални въпроси, свързани с термодинамиката и кинетиката на водородно съхранение в материали с различна природа и структура, така и в разработаването на практически системи (резервоари) за водородно съхранение и на метал-хидридни акумулаторни батерии. ■