

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ И ДАЛЬНЕЙШАЯ РАЗРАБОТКА НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА ДЛЯ БЕСПЕРЕБОЙНОГО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Звягинцева А.В., Артемьева А.О.

(Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия)

E-mail: zvygincevaav@mail.ru, nastya.art.94@mail.ru

Abstract: A comparative analysis of methods of storing hydrogen in alternative energy sources, such as: physical, chemical, adsorption, MH. The advantages and disadvantages of each method of hydrogen storage. Substantiates the main advantages of metal-hydride hydrogen storage systems bound hydrogen. Research shows the possibility of using electrochemical systems for hydrogen storage. For the first time studied the possibility of electrochemical systems to absorb hydrogen in two ways: 1. Formation of the structure of metals and alloys with a certain degree of imperfection; 2. The addition of hydrogen in metal matrix prepared by the method of ion implantation. A scheme for the installation of uninterruptible power electronic devices based on fuel cells using hydrogen storage discussed.

Keywords: electrochemical system, given the structure defects, screw dislocations, connections metal-hydrogen.

Водородная энергетика — развивающаяся отрасль энергетики, направление выработки и потребления энергии человечеством, основанное на использовании водорода в качестве средства для аккумулирования, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями.

Водород выбран как наиболее распространенный элемент на поверхности Земли и в космосе, теплота сгорания водорода наиболее высока, а продуктом сгорания в кислороде является вода (которая вновь вводится в оборот водородной энергетике). Водородная энергетика относится к нетрадиционным видам энергии. На рис. 1 представлен прогноз потребления энергии до 2100 года. Из графика видно, что потребление растёт, и, следовательно, стоит вопрос о необходимости промежуточных средств аккумулирования энергии.

В понятие возобновляемые источники энергии (ВИЭ) включаются следующие формы энергии: солнечная, геотермальная, ветровая, энергия морских волн, течений, приливов и океана, энергия биомассы, гидроэнергия, низкая потенциальная тепловая энергия и другие «новые» виды возобновляемой энергии. Принято условно разделять ВИЭ на две группы:

Традиционные: гидравлическая энергия, преобразуемая в используемый вид энергии ГЭС мощностью более 30 МВт; энергия биомассы, используемая для получения тепла традиционными способами сжигания (дрова, торф и некоторые другие виды печного топлива); геотермальная энергия.

Нетрадиционные: солнечная, ветровая, энергия морских волн, течений, приливов и океана, гидравлическая энергия, преобразуемая в используемый вид энергии малыми и микроГЭС, энергия биомассы, не используемая для получения тепла традиционными методами, низкопотенциальная тепловая энергия и другие «новые» виды возобновляемой энергии к которым и относится водородная энергетика.

Один из перспективных вариантов — использование в качестве энергоносителя водорода, который производится электролизом, обратимо хранится в виде металлгидридов и преобразуется в электрическую энергию с помощью топливного элемента. Основной целью работы является произвести сравнительный анализ

существующих способов хранения водорода и выявить наиболее практичный и энергоемкий.

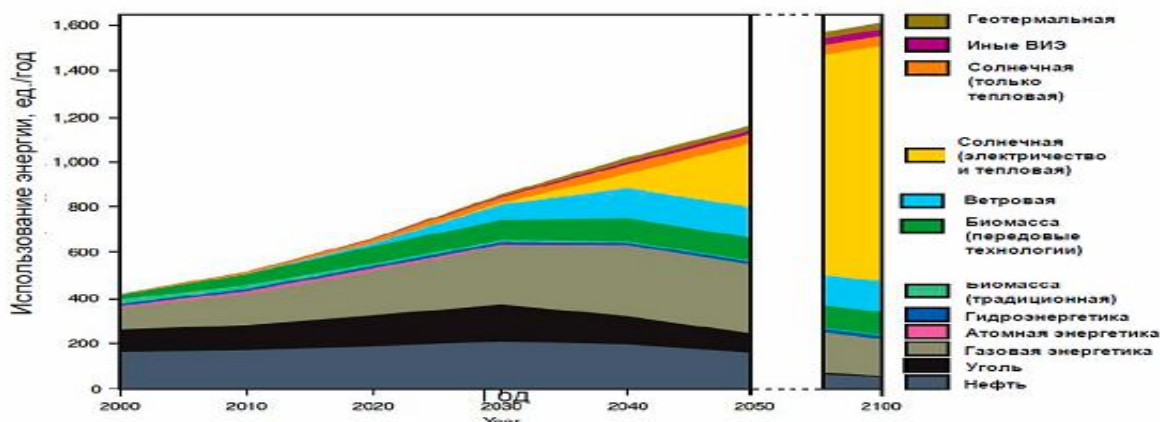


Рис. 1. Тенденции потребления энергии

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение и возможность использования при относительно малых затратах энергии. На данный момент существует 4 метода хранения водорода:

- физические;
- химические;
- адсорбционные;
- металлгидридная среда.

Физические методы хранения водорода характеризуются предельным (100 %) содержанием водорода и объемной плотностью, определяемой уравнением состояния. Основными преимуществами такого хранения является простота использования и отсутствие энергетических затрат на выдачу газа. Существенными недостатками являются проблемы безопасности (газ взрывоопасен при высоком давлении).

Химические методы хранения водорода: водород можно хранить и транспортировать не только в свободном состоянии, но и в химически связанном. Основным преимуществом хранения и транспортировки водорода в связанном химическом состоянии, например, в виде аммиака, метанола, этанола, является высокая плотность объемного содержания водорода, экономичность. Недостатками являются трудность многократного использования среды хранения водорода, высокая стоимость некоторых сред.

Адсорбционные методы хранения водорода: водород состоит из неполярных молекул, атомы связаны ковалентной связью, он способен взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных Ван-дер-ваальсовых сил. Указанное взаимодействие является достаточно слабым, а значит, материалы для хранения адсорбированного водорода должны характеризоваться высокой удельной поверхностью.

Металлогидридное хранение: химическое соединение водорода в форме металлических гидридов представляет привлекательную альтернативу традиционным способам хранения (криогенный и баллонный), которые небезопасны и энергоемки.

Основными достоинствами металлогидридных систем хранения связанного водорода являются: высокая объемная плотность водорода, приемлемый интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и

дегидрировании, возможность регулирования давления и скорости выделения водорода, высокая чистота выделяемого водорода, компактность и безопасность в работе. Полная сравнительная характеристика способов хранения водорода приведена в таблице [1-6].

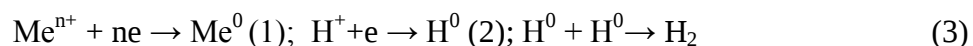
Из таблицы видно, что лёгкие металлы и их гидриды самый перспективный способ хранения водорода. Гидридный способ хранения пока не нашел широкого распространения, вследствие недостаточной изученности этого вопроса. Гидридные аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов редкоземельных элементов и металлов платиновой группы эффективны как накопители, но требуют больших финансовых затрат [1-7]. В последнее время особый интерес за рубежом и в России вызывают работы по использованию для хранения водорода на основе сплавов алюминия и некоторых переходных металлов [1]. Дальнейшее развитие работ в этом направлении позволит надеяться, что аккумуляторы высокой водородной емкости будут созданы. Решение этой проблемы значительно ускорит процесс внедрения водородной энергетики в производство.

Таблица 1 - Характеристики способов хранения водорода

	Содержание H, масс. % (без тары)	Объемная плотность, кг H ₂ /м ³	Темпе- ратура, °C	Давле- ние, атм	Состояние водорода	Особенности
Газообразный водород под давлением	100	40	20	800	H ₂	Баллон – легкий (полимерный или композитный).
Жидкий водород	100	70	-252	1	H ₂	Потеря водорода 0.5–1% в сутки
Адсорбиро- ванный водород	0.05–2	1–20	-80	10–100	H ₂	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс – обратимый.
Обратимые гидриды	1.2–7	100–120	20–300	1–100	H	Процесс – обратимый.
Комплексные гидриды металлов	7–18	100–150	>100	1	[AlH ₄] ⁻ , [BH ₄] ⁻	Десорбция – при высоких температурах, абсорбция – при высоких давлениях.
Легкие металлы и их гидриды	10–30	120–150	20	1	H ⁻	Выделение водорода при гидролизе или термолизе. Процесс – необратимый.

Из табл. 2 видно, что водород в гидриде имеет плотноупакованную структуру в отличие от других известных способов хранения водорода и соответственно металлгидридные системы обладают самой высокой компактностью. Одним из сдерживающих факторов развития водородной энергетики являются существующие технологии хранения (криогенная и баллонная), которые небезопасны и энергоемки. В своей работе мы исследуем возможность применения электрохимических систем для аккумулялирования водорода, то есть материалов, полученных методом электролиза. В чем преимущество материалов, полученных данным методом. Электролитические металлы и сплавы, имеют другой механизм взаимодействия.

Во-первых: водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям:



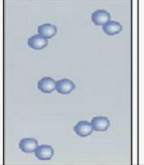
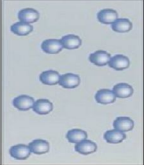
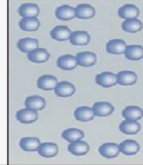
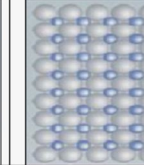
Во-вторых: наличие атомного водорода (реакция 2) повышает вероятность взаимодействия металла с водородом. Если металл катода имеет большое сродство к водороду, то становится вероятным процесс:



где n и m стехиометрические коэффициенты.

В-третьих: По таким дефектам структуры наиболее вероятно взаимодействие атома водорода с металлом [7, 8].

Таблица 2 - Условия и компактность различных систем хранения водорода

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

Впервые исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода проводили по двум направлениям:

1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности: за счет введение в основной металл примесей неметаллов в электролит, способствующих получению мелкокристаллической структуры с оптимальной степенью дефектности формируемой электрохимической системы, которые являются местами закрепления водорода.

2. Дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Впервые показана возможность получения электрохимических систем:

1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанобразующих добавок - бора. Получены электрохимическим методом системы NiB_x , где $x = 0 \dots 0,5$ и имеющие порядка 3 % вес. водорода. Это без допирования их водородом.

2. Впервые осуществлено дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в металлическую никелевую матрицу методом ионной имплантации. Синтезирована электрохимическая система, например, Ni-In композит с фазовым составом $Ni_{70}In_{30}$, имеющий структуру, способную удерживать допированный водород, а также последующую термодесорбцию водорода. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8-10 % вес., что соответствует коммерческому потреблению [8].

Область применения таких накопителей довольно, широка, в частности на рис. 2 представлена схема бесперебойного питания радиоэлектронных средств связи необходима управляемая система резервного питания, в том числе и в условиях внештатных ситуаций. Это система должна включать в себя основные элементы и блоки, управляемые по программе, алгоритм которой изменяется в зависимости от параметров сигнала датчиков. Например, при работе системы при номинальных параметрах (t, i) в случае уменьшения тока, потребляемого системой, датчики обратной связи выдают сигнал на увеличение температуры накопителя, в результате чего количество топлива, подаваемое на топливный элемент, увеличивается, наоборот, при увеличении тока от топливного элемента, блок обратной связи формирует сигнал, в результате которого блокируются отдельные нагревательные элементы накопителя и количество водорода на топливном элементе уменьшается. Кроме того, в системе предусмотрена автономная редукция топлива при постоянном потоке водорода от

накопителя. Разрабатываемая система питания на основе топливных элементов будет иметь преимущество по энергетическим характеристикам по сравнению с существующими аккумуляторами на основе лития, интерметаллидов, металлгидридов.

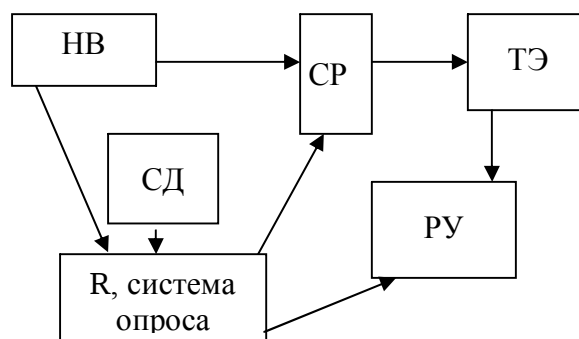


Рис. 2. Схема устройства с бесперебойным питанием. Обозначения: 1 – НВ – накопитель водорода; 2 – СР- система регулирования подачи топлива (водорода); 3 – ТЭ-топливный элемент; 4 – СД – система датчиков; 5 – система опроса; 6 – РУ- радиоустройство

Таким образом, в работе проведен сравнительный анализ способов хранения водорода в альтернативных источниках энергии, таких как: физические, химические, адсорбционные, металлгидридные. Показаны преимущества и недостатки каждого метода хранения водорода. Обоснованы основные достоинства металлгидридных систем хранения водорода связанного водорода. Приведены исследования возможности применения электрохимических систем для аккумулялирования водорода. Впервые проведены исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода по двум направлениям: 1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности; 2. Дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Список литературы: 1. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. /Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнов; Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с. 2. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia*, 2012. № 60. PP. 6814-6828. 3. Fromm E., Uhcida H. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds. *J. of Less-Common Metals*, 1987, v. 131, PP. 1-12. 4. Chene I. Contribution of cathodic Charging to hydrogen storage in metal Hydrides. *J. of Less-Common Metals*, 1987, v. 131, PP. 337-347. 5. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов /Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 248 с. 6. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, 2005. №12(32). С. 14-37. 7. Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, No. 6. PP. 466–477. 8. Пат. № 2521904 Российская Федерация. МПК⁵¹, F17C 11/00. Аккумулятор водорода. [Текст] /Звягинцева А.В. Заявитель и патентообладатель – Звягинцева А.В. – 2013113421/06; заявл. 10.08.2013; опубл. 10.07.2014; бюл. № 19; - 5с.