

Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода

Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь

БОРИС ПЕТРОВИЧ ТАРАСОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией водородаккумулялирующих материалов Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: неорганическая химия, химия гидридов и углеродных наноструктур, водородная энергетика.

142432 Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1, ИПХФ РАН, тел. +7-496-5221743, факс +7-496-5155420, E-mail btarasov@icp.ac.ru

МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ ЛОТОЦКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения НАНУ (Украина). Область научных интересов: неорганическая химия, водородное материаловедение, водородная энергетика.

03142 Украина, Киев, ул. Кржижановского 3, Институт проблем материаловедения НАНУ, тел. +38-044-4243364, факс +38-044-4242131, E-mail mvlot@inbox.ru

ВЛАДИМИР АНАТОЛЬЕВИЧ ЯРТЫСЬ — доктор химических наук, профессор Института энергетических технологий (Норвегия). Область научных интересов: неорганическая химия, структурная химия гидридов, водородная энергетика.

Institute for Energy Technology, POB 40, N-2027, Kjeller, Norway, тел. +47-63806453, факс +47-63812905, E-mail volodymyr_yartys@ifte.no

Введение

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики, является организация технически и экономически эффективного хранения и транспортировки водорода. Хотя водород — энергоемкий и экологически чистый энергоноситель, его использование представляет значительные неудобства, связанные с чрезвычайно низкой плотностью ($-0,09 \text{ кг/м}^3$). Для обеспечения 100-километрового пробега электромобиля на топливных элементах необходимо иметь на борту $\sim 11 \text{ м}^3$ водорода.

Чтобы увеличить плотность водорода, его необходимо либо компримировать до сотен атмосфер, либо охладить ниже температуры кипения (20 К), либо перевести в связанное состояние [1–3]. Первые два подхода реализуются в физических методах, когда молекулы водорода не взаимодействуют со средой хранения, третий — в химических или физико-химических методах (адсорбция, абсорбция, химическая реакция), когда водород компактно «упакован» в материале хранения [4–6].

К настоящему времени освоено производство газобаллонного и криогенного жидкого водорода. Другие методы имеют статус перспективных, в основном находясь на стадии технологических разработок или мелкомасштабного промышленного производства.

Условия хранения водорода определяют энергозатраты на реализацию того или иного метода: чем выше давление водорода и отличие температуры хранения от температуры окружающей среды, тем выше энергозатраты. Оптимальный метод должен сочетать высокую «плотность хранения» водорода с низкими энергозатратами. Однако это не всегда возможно,

поскольку, лидируя по одному из показателей, тот или иной метод хранения водорода, как правило, уступает альтернативным по другим характеристикам.

В различных областях использования водорода предъявляют различные требования к системам его хранения. Низкая общая масса системы хранения (соответственно, высокое массовое содержание хранимого водорода) важна для автотранспорта и, особенно, для аэрокосмической техники, но не так существенна, например, для заправочных станций. Небольшой объем контейнера (высокая объемная плотность хранимого водорода) также критичен для малого транспорта (легковые автомобили), но менее важен для стационарных условий. Поэтому каждый из перечисленных методов хранения водорода, в принципе, может найти свою «экономическую нишу».

Об актуальности решения проблемы хранения водорода говорит и тот факт, что предусмотренные Водородной программой Департамента энергетики США [7] для мобильных систем хранения водорода целевые показатели (6% (масс.), плотность 45 г/л) планируются достичь в рамках программ по развитию водородной энергетики и технологий, финансируемых Европейским Союзом к 2010 г. [8].

Физические методы хранения водорода

Хранение газообразного водорода в больших количествах при атмосферном и повышенном (до 15 МПа) давлениях несущественно сложнее хранения природного газа. Для этого применяются газгольдеры, естественные и искусственные подземные резервуары и т.д. Общая емкость таких систем может достигать нескольких миллионов кубометров, так что они остаются единственной возможностью хранения больших количеств водорода с продолжительным, например сезон-

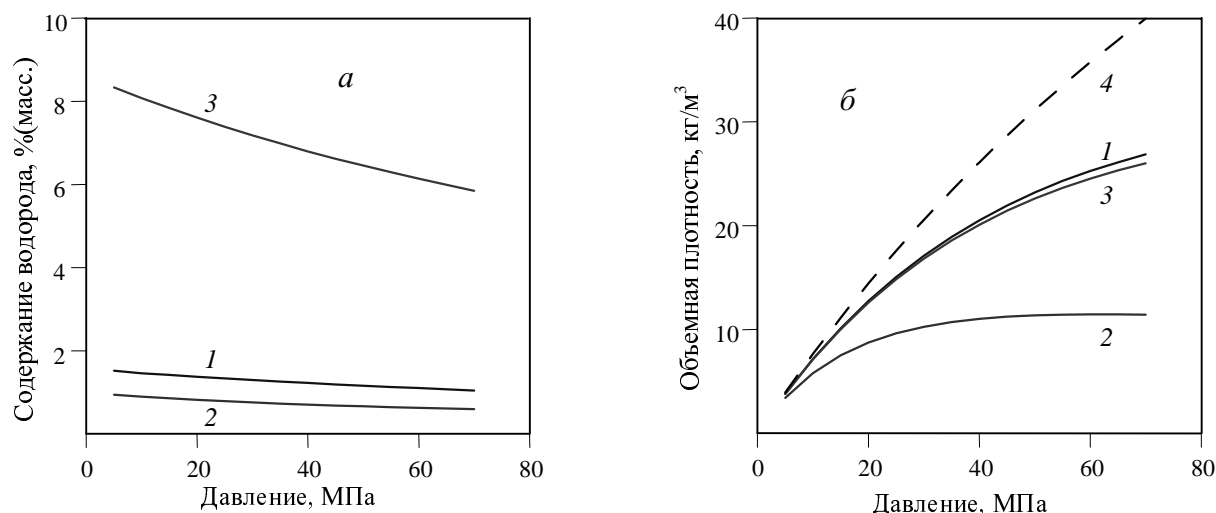


Рис. 1. Массовое содержание (а) и объемная плотность хранения водорода (б) в газовых баллонах из различных материалов:

1 — сталь ($\sigma = 469$ МПа, $\rho = 7800$ кг/м³); 2 — алюминий ($\sigma = 100$ МПа, $\rho = 2700$ кг/м³); 3 — композитный материал ($\sigma = 429$ МПа, $\rho = 1200$ кг/м³); 4 — объемная плотность газообразного водорода при комнатной температуре

ным, циклом заправки хранилища и отбора из него водорода [1, 6].

Газообразный водород обычно хранят и перевозят под давлением до 35 МПа в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких кубических метров [9]. Такие баллоны подвозятся к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах.

Поскольку внутри баллона находится только сжатый газ, такая система хранения характеризуется предельным массовым содержанием (100%) и объемной плотностью водорода. Улучшение показателей хранения в реальных системах ограничено габаритами и массой баллона. Данный параметр определяется избыточным давлением газа и прочностью материала оболочки и может быть рассчитан исходя из напряжений, возникающих в сосудах под давлением. В зависимости от принятых методик прочностных расчетов, существуют различные формулы определения толщины оболочки. Как правило, они позволяют определить отношение толщины оболочки к характерному размеру контейнера и дают близкие результаты*.

Согласно расчетам [3, 10], увеличение избыточного давления внутри контейнера влечет за собой рост толщины стенки и, соответственно, объема и массы оболочки баллона. Это приводит к некоторому снижению объемной плотности хранения водорода и существенному уменьшению массового содержания. Эта тенденция тем сильнее выражена, чем ниже прочность конструкционного материала. Кроме того, массовое содержание водорода будет тем ниже, чем выше плотность материала оболочки. С другой стороны, при увеличении давления водорода его объемная плотность возрастает. Примеры зависимостей массового содержания и объемной плотности хранения сжатого водорода от давления для различных материалов оболочки баллона показаны на рис. 1. Очевидно, что для увеличения массового содержания водорода необхо-

димо выбирать легкие материалы с высокой прочностью, а для повышения объемной плотности — увеличивать давление.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода обычно используют стальные баллоны с рабочим давлением до 15–20 МПа. Масса водорода в таких баллонах составляет не более 1,5% (масс.), а объемная плотность хранения — 10–12 кг/м³.

Начиная с середины 1970-х годов, прогресс в материаловедении обусловил разработку нового поколения газовых баллонов из тонкой алюминиевой или пластиковой гильзы, покрытой снаружи композитным пластиком, армированным стеклянным или углеродным волокном. Такие баллоны позволяют хранить водород под давлением до 35–70 МПа, при этом массовая плотность хранения водорода выше 6% (масс.), а объемная плотность — до 30 кг/м³. В настоящее время композитные баллоны на давление 35 МПа выпускаются промышленностью, планируется серийный выпуск баллонов на 70 МПа. Ведущими производителями баллонов являются фирмы «Dynetec» (Канада—Германия), «Quantum» (США), ВОС (Великобритания) и ряд других [7, 10–13].

Основными преимуществами баллонного хранения водорода являются простота и отсутствие энергозатрат на выдачу газа. Компримирование водорода требует довольно высоких энергозатрат (10–15% теплотворной способности водорода), но при росте давления энергопотребление растет незначительно, пропорционально логарифму степени сжатия [4].

Низкая объемная плотность и проблемы безопасности при использовании взрывоопасного газа под высоким давлением являются существенными недостатками хранения газообразного водорода. Кроме этого, компримирование водорода до высоких давлений само по себе является довольно сложной инженерной проблемой в связи с возможными утечками газа через подвижные уплотнения и водородной коррозией конструкционных материалов.

Молекулы водорода неполярны, и достаточно слабо взаимодействуют между собой. Вследствие этого, конденсация газообразного водорода требует глубоко-

* На практике прочностные расчеты сосудов высокого давления осуществляют на основе соответствующих стандартов, например ГОСТ 14249-89 для Украины и России, ASME B31.3 (1999) для США, DIN 2413 (1993) для Германии и т.п.

го охлаждения. Несмотря на низкие температуры систем хранения жидкого водорода, давление в них может быть лишь незначительно выше атмосферного (критическое давление 1,3 МПа). Вследствие этого, требования к прочности и материалоемкость стенок криогенных контейнеров для хранения жидкого водорода не будут такими высокими, как для сосудов высокого давления. Это позволяет достичь высокой массовой плотности хранения, а предельная объемная плотность будет определяться плотностью жидкого водорода (70 кг/м^3).

Из-за низкой критической температуры ($-240 \text{ }^\circ\text{C}$) жидкий водород можно хранить либо в открытых системах, либо в специальных закрытых резервуарах, в которых предусмотрен сброс газа при росте давления более 0,2–0,3 МПа; в противном случае давление может возрасти (при комнатной температуре) до $\sim 10^3$ МПа [3, 14]. Хранение жидкого водорода связано с неизбежными и довольно значительными потерями из-за его испарения: до $\sim 0,4\%$ в день для резервуаров объемом 50 м^3 , $0,2\%$ в день для резервуаров объемом 100 м^3 и $0,06\%$ в день для резервуаров объемом 20000 м^3 , т.е. потери можно снизить, увеличивая объем резервуаров. Использование специальных систем теплоизоляции и дополнительного охлаждения позволяет снизить потери водорода и в достаточно малых криогенных баках.

Одна из проблем длительного хранения жидкого водорода — необходимость проведения его *орто-пара*-конверсии, поскольку спонтанное превращение *орто*-модификации, доля которой в равновесном газообразном водороде при комнатной температуре составляет 25%, в *пара*-водород, стабильный при криогенных температурах $\sim 20 \text{ K}$, сопровождается тепловыделением (1407 Дж/моль), превышающем теплоту испарения жидкого водорода — 921 Дж/моль .

В настоящее время технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии хорошо отработаны; созданы высокоэффективные криогенные резервуары, инфраструктура для их заправки, улучшены меры безопасности. Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь максимальной, по сравнению с альтернативными методами, массовой плотности водорода — более 15–20% (масс.) для малых (автомобильных) криогенных баков. При увеличении размера бака этот показатель значительно возрастает, достигая 86% (масс.) в крупных аэрокосмических криогенных баках [15].

Основной недостаток криогенного метода хранения водорода — высокие затраты энергии. Согласно расчетам, минимальная механическая работа, затраченная идеальной холодильной машиной на превращение газообразного водорода нормального *орто-пара*-состава при комнатной температуре в жидкий *пара*-водород при температуре кипения, составляет $\sim 41 \text{ кДж/моль}$ или около 18% теплотворной способности водорода. В реальных установках по получению жидкого водорода энергозатраты составляют 30–50% его теплотворной способности. Поэтому данный метод хранения очень дорог.

Помимо описанных промышленных методов, существует ряд физических методов хранения водорода, реализованных на уровне технологических разработок. Один из таких методов — хранение водорода в микро-

капсулированном виде [1, 5]. Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением (35–65 МПа), где роль баллонов выполняют стеклянные микросферы диаметром 5–500 мкм с толщиной стенки $\sim 1 \text{ мкм}$. При повышенной температуре (200–400 $^\circ\text{C}$) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет заправлять систему водородом и выдавать его потребителю. Массовая плотность хранения водорода — до 10% (масс.), а объемная — до 20 кг/м^3 , что соизмеримо с показателями для композитных газовых баллонов. Метод требует дополнительных затрат энергии на нагрев микросфер при заправке хранилища и отборе водорода. Основным недостатком метода — высокие потери водорода из-за механического разрушения стеклянных микросфер при транспортировке [5].

Перспективным является хранение водорода в криогенных сосудах высокого давления. Сущность метода заключается в использовании стандартных композитных баллонов высокого давления (алюминиевая гильза, покрытая армированным пластиком), размещаемых в криогенной теплоизолирующей оболочке. Такие баллоны могут заполняться либо жидким, либо газообразным H_2 при пониженной температуре [16]. В последнем случае достигаются более высокие объемная и массовая плотность хранения водорода, чем в газовых баллонах при комнатной температуре [9].

Физические методы хранения водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа в большинстве случаев недостаточно экономически эффективны, удобны и безопасны. Особая проблема — эффект водородного охрупчивания металлических частей систем хранения водорода, что требует применения дорогих высоколегированных материалов, правильной сварки, защиты от электрохимической коррозии, применения ингибиторов и покрытий и пр.

Разработка конкурентоспособной, максимально компактной и безопасной технологии хранения в условиях окружающей среды ($\sim 0,1 \text{ МПа}$, $\sim 300 \text{ K}$), позволит водороду более эффективно конкурировать с природными и синтетическими видами топлива. Реализация такой технологии возможна, если водород хранится в связанном виде.

Адсорбционные методы хранения водорода

Достаточно условно все материалы, способные аккумулировать водород, можно разделить по энергии связи [17]. Наименьшая прочность связи характерна для физической адсорбции водорода. Газообразный водород взаимодействует с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил. Это взаимодействие относится к слабым ($1\text{--}10 \text{ кДж/моль}$) и выше критической температуры распространяется на глубину не более одного монослоя. Исходя из этого очевидно, что материалы для хранения адсорбированного водорода должны обладать высокой удельной поверхностью (рассчитанное отношение массовой плотности водорода (% (масс.)) к удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) составляет $2,27 \cdot 10^{-3}$, причем существенные адсорбционные емкости наблюдаются только при пониженных температурах [3].

Известными материалами-адсорбентами водорода являются цеолиты. Для них характерны низкие значе-

ния водородоемкости — до 0,3%(масс.) при комнатной температуре и до 1,8%(масс.) при температуре жидкого азота и давлении 1,5 МПа [18], что ставит под сомнение конкурентоспособность цеолитов в системах хранения водорода. Несколько лучшими показателями обладают широко исследуемые в последнее время высокопористые металлоорганические каркасы, например $Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)_3$ с высокой удельной поверхностью (до 3000 м²/г). При давлении водорода 2 МПа они адсорбируют до 1%(масс.) водорода при комнатной температуре и до 4,5%(масс.) при 70 К [19].

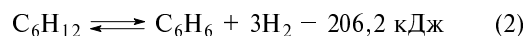
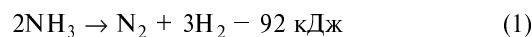
В работе [20] было обнаружено, что смеси водорода и воды кристаллизуются при пониженных температурах (менее 250 К) и высоких давлениях (~220 МПа) в клатратную структуру типа sII с молярным соотношением $H_2 : H_2O = 1 : 2$, которая сохраняется при сбросе давления до атмосферного при $T \leq 145$ К. Это соответствует достаточно высокой массовой емкости по водороду — до 5,3%. Хотя образование клатратных гидратов водорода требует высоких давлений и значительных энергозатрат, в недавних работах [21] было показано, что водородные кластеры в данных структурах могут быть стабилизированы небольшими примесями тетрагидрофурана. В результате кластеры сохраняются при значительно меньших давлениях (5 МПа) и при более высоких температурах (280 К). С учетом данного обстоятельства, а также того, что вода, являющаяся в данном случае материалом для хранения водорода, в изобилии присутствует на Земле и за ее пределами, этот метод хранения водорода следует рассматривать как достаточно перспективный.

Среди адсорбентов водорода особое внимание исследователей привлекают углеродные материалы. Еще в ранних работах [1] сообщалось, что активированный уголь низкой плотности способен поглощать до 7–8%(масс.) водорода при давлении ~4 МПа и температуре 65–78 К (обратимая водородоемкость в интервале давлений 0,2–4 МПа и при тех же температурах составляет 4–5%). В работах [20–24] также сообщалось о высокой водородсорбционной емкости активированных углей — до 10–13%(масс.), 35 кг/м³ при 77 К и 5,5 МПа. В конце 90-х годов появились работы, в которых отмечалась более высокая емкость углеродных нанотрубок и нановолокон [25–28]. Однако эти исследования оказались недостаточно достоверными и не вышли за рамки экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о структуре углеродных сорбентов. Данные о водородсорбционной емкости хорошо аттестованных углеродных наноматериалов, полученные (в том числе и нами) в последнее время [29–35], свидетельствуют о том, что первоначальный оптимизм в отношении их использования для хранения водорода недостаточно обоснован.

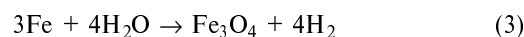
Химические методы хранения водорода

Все материалы для хранения химически связанного водорода можно разделить на две группы. К первой относятся вещества, содержащие в своем составе водород и способные в определенных условиях (повышенная температура и действие катализатора) выделять его. Примерами являются каталитические реакции разложения аммиака при 800–900 °С и реакции

гидрирования/дегидрирования ненасыщенных углеводородов:



Ко второй группе относятся энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие химически связанный водород в своем составе, но способные генерировать его в процессе окисления водой. Пример — губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при 550–600 °С:



Другие энергоаккумулирующие вещества (алюминий, кремний и прочие элементы) выделяют водород из воды в более мягких условиях, даже при комнатной температуре. Наиболее перспективны сплавы с небольшими добавками металла-активатора, например Al-Ga. Варьируя состав сплава и условия в реакторе-генераторе водорода, можно добиться достаточно быстро и легко управляемого выделения водорода в мягких условиях. Данный метод весьма перспективен, например для автономных генераторов водорода [36, 37].

Возможно также разложение водой соединений, содержащих химически связанный водород. Выделение водорода при взаимодействии с водой бинарных и комплексных гидридов металлов, как правило, протекает при 100–300 °С.

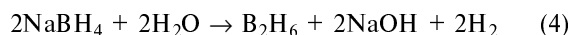
Основное преимущество хранения и транспортировки водорода в химически связанном состоянии, например в виде аммиака, метанола, этанола, — высокая плотность объемного содержания водорода (~100 кг/м³). Массовое содержание также достаточно высоко: например, для получения 1 кг водорода затрачивается 5,65 кг аммиака (17,7%(масс.)). Экономичность такого хранения и транспортировки заключается не только в использовании аммиачного трубопровода вместо водородного, что в два раза дешевле, но и в меньших энергозатратах. При КПД компрессора 75% для сжатия водорода требуется в 20–25 раз меньше установочной мощности, чем для компрессора сжатия аммиака. Выигрыш в стоимости появляется только при транспортировке аммиака на дальние расстояния. Использование метанола в качестве сырья для получения водорода и восстановительных газов позволяет сократить расходы на транспортировку и хранение водорода. Затраты на получение водорода из метанола на 20% ниже, чем из природного газа. Генерирование водорода из метанола при повышенных температурах (~400 °С) в присутствии катализатора аналогично применению материалов первой группы.

Основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии — трудность многократного использования среды для хранения водорода. Исключением являются ненасыщенные системы, для которых можно реализовать обратимые процессы каталитического гидрирования/дегидрирования. Например, каталитическое гидрирование/дегидрирование двойных связей в фуллеренах [25, 38–48]. Так, фуллерен C_{60} может обратимо связывать до 6,3%(масс.) водорода, что соответствует формуле $C_{60}H_{48}$. Эффективными

катализаторами гидрирования/дегидрирования фуллеренов являются гидриды интерметаллидов. Однако процессы гидрирования/дегидрирования могут быть реализованы только при повышенных температурах ~400 °С и давлениях водорода ~10 МПа, что сопряжено с высокими энергозатратами. В случае фуллеренов представляет проблему и побочный процесс полимеризации двойных связей, снижающий обратимую водородоемкость системы при циклической работе.

Для металлов и гидридов выход водорода при взаимодействии с водой по отношению к массе исходного материала может составлять 10–15%(масс.). Способ перспективен для создания систем хранения водорода без ограничения массы установки и используемой для получения водорода воды.

Практический интерес представляют гидрид лития и смеси Al или Si с LiH. При этом в реакторе создается щелочная среда, способствующая растворению гидроксидов алюминия и кремния. Однако высокая стоимость соединений лития и низкая управляемость этими реакциями делают их использование проблематичным. Более реально получение водорода за счет разложения водой комплексных боро- и алюмогидрида натрия, поскольку технологические схемы производства NaBH₄, NaAlH₄, LiH разработаны достаточно хорошо. Однако разложение борогидрида натрия может сопровождаться образованием побочных продуктов — токсичных летучих бороводородов [17]:



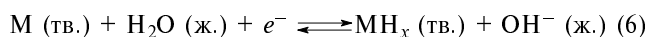
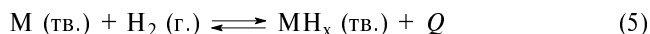
Металлогидриды как среда хранения водорода

Серьезной альтернативой описанным методам хранения и транспортировки водорода является металлогидридный способ, т.е. хранение водорода в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС).

Открытие во второй половине XIX века способности ряда металлов обратимо поглощать значительные количества водорода породило целый ряд технических идей по практическому использованию данного явления. Причина — уникальное сочетание свойств систем металл—водород, возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице металла, широкий диапазон рабочих давлений и температур, селективность процесса поглощения водорода, значительные изменения физических свойств металла при его насыщении водородом, каталитическая активность и целый ряд других особенностей. Все они являлись предметом многочисленных исследований — в обзоре Г. Сандрока [49] упоминается о том, что за период с 1866 по 1946 годы по теме «Водород в металлах» в мире было опубликовано почти 1500 работ. В дальнейшем интенсивность исследований в данной области неуклонно повышалась, испытав резкий подъем после открытия интерметаллических соединений, обратимо взаимодействующих с водородом при «умеренных» температурах и давлениях с образованием соответствующих гидридов (ZrNiH₋₃ [50]; LaNi₅H_{-6,7} [51]). Доступная по адресу <http://hydropark.ca.sandia.gov> база данных содержит сведения о свойствах около 2000 гидридов металлов и интерметаллидов из 1200 литературных источников, и

данная информация является далеко не исчерпывающей [52].

Обратимая реакция образования металлогидрида может быть осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом или электрохимически [53]:



В большинстве приложений металлогидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый (газофазный) процесс. Второй — используется в электрохимических процессах в химических источниках тока с металлогидридными электродами.

Процесс абсорбции водорода по реакции (5) включает в себя: транспорт молекул водорода к поверхности материала, их физическую адсорбцию, диссоциацию адсорбированных молекул H₂ и переход атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α-фаза) и далее — гидрида (β-фаза).

Концентрация атомов водорода в α-фазе невелика, и они статистически распределены по пустотам металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с небольшим (до 5%) увеличением объема. Напротив, β-гидрид характеризуется высоким содержанием водорода (H/M ~1) и упорядоченным расположением его атомов. В зависимости от природы связи металл—водород структура металлической матрицы может либо претерпевать существенные изменения во взаимном расположении атомов металла, либо сохранять свою исходную геометрию с увеличением расстояния между атомами металла.

Водород непосредственно реагирует с большинством металлов, образуя *бинарные гидриды* MH_x. К настоящему времени бинарные гидриды синтезированы практически для всех металлов Периодической системы [54–58], за исключением некоторых переходных металлов VI–VIII групп*.

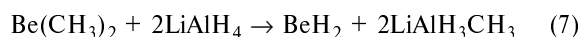
По типу химической связи водород—металл гидриды подразделяются на три класса, существенно различающихся по физико-химическим свойствам.

Ионные гидриды — солеобразные соединения с ионным типом связи, в которых водород присутствует в виде гидрид-аниона H⁻, а металл — в виде катиона. Типичные представители ионных гидридов — гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, например KN и CaH₂. Кроме того, к ионным гидридам относят тригидриды РЗМ состава RH₃ и дигидриды EuH₂ и YbH₂. Ионные гидриды синтезируют взаимодействием исходного металла с газообразным водородом при повышенных (сотни градусов Цельсия) температурах и давлениях до 10 МПа [58]. Такие гидриды проявляют типичные для ионных соединений свойства. «Плотность упаковки» атомов металла в ионных гидридах

* В последнее время в Институте физики твердого тела РАН был осуществлен синтез гидридов всех переходных 3d и 4d металлов, за исключением рутения. Синтез проводили при высоких (до 90 кбар) давлениях водорода и повышенных (до 1000 °С) температурах с последующей «закалкой» полученного продукта путем его охлаждения под высоким давлением водорода до температуры жидкого азота [59, 60].

выше, чем в исходных металлах, т.е. гидридообразование сопровождается сжатием металлической матрицы. В твердом состоянии ионные гидриды являются диэлектриками, однако в растворе (в неводных полярных растворителях) или расплаве они диссоциируют на гидрид-анион и катион металла, в результате чего раствор или расплав становится электропроводным. Ионные гидриды, как правило, являются основаниями Льюиса и могут образовывать комплексные соединения с другими, «кислотными» (обычно ковалентными) гидридами, например $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ и $\text{Na}[\text{BH}_4]$.

Второй класс составляют *ковалентные гидриды*, в которых атомы металла и водорода связаны ковалентной связью. К ковалентным гидридам формально относят все водородные соединения неметаллов: CH_4 , NH_3 , H_2O и т.п. За единичными исключениями (AlH_3 , прямой синтез которого был осуществлен при высоких, более 3000 МПа, давлениях водорода [61], а также путем бомбардировки алюминия пучками ионов водорода [62]) ковалентные гидриды не образуются при взаимодействии водорода с исходным металлом, и для их синтеза используют методы препаративной химии. Например, гидрид бериллия получают взаимодействием диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира [58]:



Ковалентные гидриды — как правило, довольно нестабильные соединения. Многие из них склонны к полимеризации с образованием трехцентровых «мостиковых» связей $\text{M}\dots\text{H}\dots\text{M}$.

Многочисленным и практически важным классом гидридов металлов являются *металлические гидриды*, в которых водород отдает свой электрон в зону проводимости металла, тем самым реализуется металлический тип связи. Иными словами, металлические гидриды можно формально рассматривать как сплавы металлического водорода. В пользу такого подхода свидетельствует сохранение металлических свойств гидридов, в частности их высокая тепло- и электропроводность. Металлические гидриды образуют почти все переходные металлы, обратимо реагирующие с водородом. Состав металлических гидридов, как правило, нестехиометричен. В зависимости от природы металла стабильность гидридов может изменяться в очень широких пределах.

Приведенная классификация отражает общие закономерности физико-химии гидридов металлов. Вместе с тем она весьма идеализирована, поскольку в реальных гидридах часто реализуется смешанный тип связи водород—металл. Типичным примером ионно-ковалентного гидрида является гидрид магния. В гидридах переходных металлов часто реализуется ионно-металлический тип связи. Так, дигидриды и тригидриды РЗМ (нестехиометрического состава) являются типичными соединениями с металлическим типом связи, в то время как с приближением к стехиометрии MH_3 связь M—H приобретает ионный характер. Изменение типа связи вызывает обратимое изменение электрических, оптических и других свойств гидрида в последовательности металл \leftrightarrow полупроводник \leftrightarrow диэлектрик [63, 64].

Образование стабильных бинарных гидридов сопровождается существенными структурными измене-

ниями. Это имеет место для гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, РЗМ и актинидов, элементов подгруппы титана и др. Для данных металлов реакция (5) обратима только при повышенных температурах и, как правило, протекает с низкой скоростью. Другим экстремальным случаем является образование нестабильных бинарных гидридов переходных металлов, например никеля, со слабыми связями M—H . Такие гидриды могут быть синтезированы либо по реакции 5 при высоких (сотни МПа) давлениях, либо электрохимически (реакция 6) при высоких перенапряжениях.

Важное значение имеют гидриды ИМС общей формулы $\text{A}_m\text{B}_n\text{H}_x$, где A_mB_n — соединение двух или более металлов (ИМС), один из которых (А) образует стабильный бинарный гидрид, а другие (В) в обычных условиях с водородом не взаимодействуют. Гидридообразующие интерметаллиды принято классифицировать, исходя из соотношения m/n их компонентов. Из большого числа семейств гидридообразующих ИМС наибольшее практическое значение имеют AB_5 (структурный тип CaCu_5), AB_2 (фазы Лавеса), AB (структурный тип CsCl) и A_2B (структурный тип B_2Al). В соединениях AB_5 в качестве компонента А используются РЗМ и/или кальций, в AB_2 и AB — элементы подгруппы титана, в A_2B — главным образом магний. Компонент В во всех семействах преимущественно включает переходные металлы (Fe , Co , Ni , V , Mn , Cr и т.д.) [53].

Образование гидридов ИМС сопровождается внедрением атомов водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы и значительным расширением кристаллической решетки. Типичным примером являются гидриды RNi_5H_6 (R — РЗМ), где атомы Н занимают тетраэдрические пустоты R_2Ni_2 и RNi_3 структуры исходного интерметаллида (рис. 2)*. Такое поведение типично для бинарных гидридов с металлическим типом связи. Основным отличием является то, что число различных типов междоузлий в структурах гидридообразующих ИМС, как правило, существенно превышает соответствующее количество типов междоузлий в бинарных гидридах.

Принципы образования наиболее вероятных структур гидридов интерметаллических соединений можно сформулировать следующим образом [65].

Позиции металлической подрешетки исходного соединения, предпочтительно занимаемые атомами водорода при образовании гидридов, представляют собой тетраэдрические пустоты радиусом более 0,4 Å.

Межатомные расстояния M—H в структурах гидридов ИМС близки к расстояниям в структурах бинарных гидридов, не превышая при этом значения соответствующего радиуса металла М на 0,2—0,3 Å.

Межатомные расстояния H—H не должны быть существенно меньше 1,8—2,0 Å.

* Результаты недавних нейтронографических и рентгенографических (с использованием синхротронного излучения) исследований показали, что в гидридах (дейтеридах) RNi_5H_6 наблюдается некоторая деформация исходной структуры металлической матрицы (переход от структурного типа $\text{P6}/m\bar{m}m$ к структурному типу P321), сопровождающаяся смещением атомов Н в пустотах R_2Ni_2 в сторону треугольной грани RNi_2 .

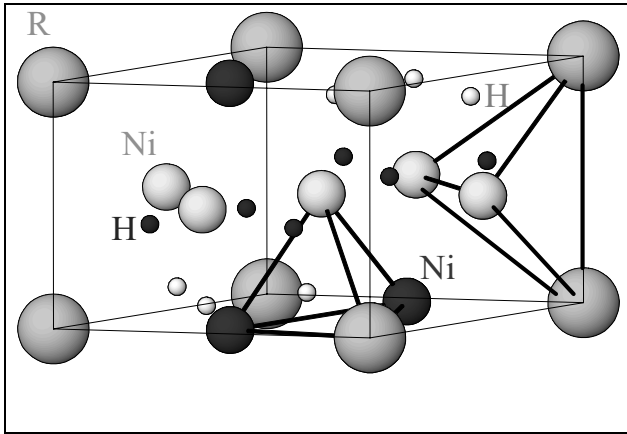


Рис. 2. Структура интерметаллического гидрида RNi_5H_6

Пустоты, имеющие в своей огранке наибольшую часть атомов металла А с высоким сродством к водороду, заполняются в первую очередь.

Чем больше расстояние между смежными атомами М в огранке пустот, по сравнению с суммой их атомных (металлических) радиусов, тем более вероятно внедрение атомов Н в данные пустоты.

Типичные значения увеличения объема элементарной ячейки при образовании интерметаллических гидридов варьируются в пределах от 10–15 до 25–30%. Как правило, симметрия металлической матрицы в ходе гидрирования существенно не изменяется. Однако при увеличении содержания компонента А гидрирование ИМС сопровождается более заметными изменениями во взаимном положении атомов металла, что приводит к существенной перестройке металлической матрицы (примеры: $TiFe$, Mg_2Ni) или к ее гидронолизу с образованием смеси стабильного бинарного гидрида компонента А и интерметаллида, обогащенного компонентом В (пример: Mg_2Cu).

Интерметаллические гидриды имеют подходящую для прикладного использования кинетику поглощения/выделения водорода в мягких условиях и поэтому в наибольшей мере подходят для создания систем хранения водорода [66, 67].

Поглощение водорода металлами и ИМС сопровождается «охлаждением» исходного материала и образованием высокодисперсных порошков металлогид-

ридных фаз, что несколько усложняет конструкцию металлогидридных аккумуляторов водорода — возникает необходимость введения газовых фильтров, либо создания не пылящих металлогидридных композитов. Вместе с тем, оно может быть эффективно использовано в некоторых смежных приложениях, где требуется измельчение металлических материалов, например при производстве постоянных магнитов [68].

Еще одним классом металлогидридов являются координационные соединения, в которых водород присутствует как лиганд. Данные соединения — *комплексные гидриды* — могут быть синтезированы только методами препаративной химии и не подходят для обратимого хранения водорода. Исключением являются системы на основе алюмогидрида натрия ($NaAlH_4$), в которых с помощью катализаторов (переходных металлов и их соединений) можно добиться обратимой сорбции/десорбции водорода [69]*.

Большинство металлогидридов характеризуется высоким содержанием водорода: атомное отношение водород/металл варьируется от 0,7–1,1 для интерметаллических гидридов до 3,75 для Th_4H_{15} , и даже до 4,5 для комплексного гидрида $BaReH_9$ [64].

На рис. 3 показаны типичные соотношения между объемной и массовой плотностью хранения водорода для различных методов. Приведены соответствующие показатели для криогенного хранения жидкого и газообразного водорода под давлением в современных композитных баллонах. Из рис. 3 видно, что металлогидридный метод может успешно конкурировать с традиционными в отношении компактности хранения водорода, но уступает им по массовым показателям. Показатель массы существенно выше для высокотемпературных гидридов легких элементов, однако их использование в большинстве случаев проблематично, поскольку разложение некоторых из таких гидридов (BeH_2 , $LiBH_4$) — необратимый процесс, а образование или разложение других (MgH_2) происходит при слишком высоких температурах и требует значительных затрат энергии.

Помимо водородоемкости, важной для практики характеристикой систем металл–водород являются их термодинамические свойства. Они определяют условия (температура, давление водорода, энергозатраты), при которых могут быть реализованы процессы поглощения/выделения водорода.

Как отмечалось, образованию гидрида предшествует образование α -фазы, твердого раствора водорода в матрице металла или ИМС. Равновесная концентрация водорода в металле ($C = H/M$) определяется давлением газообразного водорода (P) и температурой (T). В соответствии с законом Генри–Сивертса, при $C \rightarrow 0$:

$$C = K(T)P^{1/2} \quad (8)$$

где K — коэффициент, зависящий от температуры T .

После достижения некоторого верхнего предела концентрации водорода a в насыщенном твердом растворе (α -фазе) дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием гидрида (β -фазы) с кон-

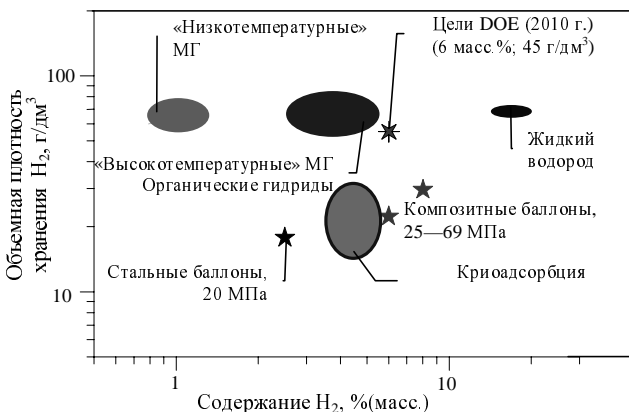
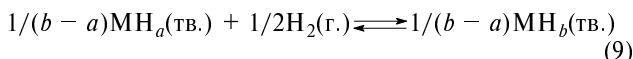


Рис. 3. Емкостные характеристики различных методов хранения водорода

* К комплексным также относятся гидриды на основе составов A_2B , $A=Mg$ ($Mg_2[NiH_4]$, $Mg_2[FeH_6]$ и т.п.), которые условно можно отнести к интерметаллическим.

центрацией водорода b ($b > a$), так что стехиометрия реакции (5) может быть переписана в виде:



В соответствии с правилом фаз Гиббса процесс (9) является равновесным при постоянном давлении десорбции водорода (P_D), что соответствует появлению плато на изотерме «давление—концентрация» (рис. 4а). После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода осуществляется путем образования его твердого раствора в β -фазе, при этом равновесная концентрация водорода снова возрастает с ростом давления, асимптотически приближаясь к верхнему пределу C_{max} , определяемому водородоемкостью металла, т.е. числом доступных для внедрения водорода пустот металлической матрицы, отнесенных к числу атомов металла.

Исходя из условия равновесия в области плато (равенство химических потенциалов водорода в газовой и в двух твердых фазах) выведено известное соотношение Вант—Гоффа для температурной зависимости давления плато:

$$\ln P_D = -\frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

где ΔS^0 и ΔH^0 — соответственно стандартные энтропия и энтальпия гидридообразования, пересчитанные на 1 моль газообразного водорода.

Зависимость $\ln P_D (1/T)$ представляет собой прямую с наклоном, пропорциональным ΔH^0 , отсекающую на оси давления (при $1/T = 0$) отрезок, пропорциональный значению ΔS^0 (рис. 4б).

Концентрационные пределы (a, b) существования двухфазной ($\alpha + \beta$)-области плато давления температурно зависимы. Они сближаются по мере роста температуры и стягиваются в одну точку, когда температура достигает некоторого критического значения $T_{кр}$.

При этом плато вырождается в точку перегиба изотермы, и выше критической температуры водород в металле существует только в виде α -раствора (рис. 4а).

Зависимость между равновесным давлением, концентрацией водорода и температурой (РСТ-диаграмма) является наиболее важной в практическом плане характеристикой гидридообразующих металлов и интерметаллидов. Как правило, в справочной литературе приводятся основные характеристики РСТ-диаграммы: водородоемкость гидрида, стандартные энтальпия и энтропия гидридообразования, определяющие температурную зависимость P_D . Энтальпия ΔH^0 принимается примерно равной тепловому эффекту Q реакции (5), взятому с обратным знаком. Значения ΔS^0 для всех металл-водородных систем близки и примерно соответствуют изменению энтропии при исчезновении 1 моля газообразного водорода в результате его перехода в твердую фазу ($-120 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

В зависимости от природы гидридообразующего металла или ИМС обратимая сорбция водорода может быть реализована в чрезвычайно широких диапазонах давлений и температур. Более наглядно это видно на рис. 5, на котором приведены рассчитанные по соотношению (10) температуры, соответствующие $P_D = 0,1 \text{ МПа}$, и P_D при комнатной температуре. С прикладной точки зрения удобно разделить металлгидриды на две группы — «низкотемпературные» и «высокотемпературные». Такое разделение основано на требованиях потребителей к эксплуатационным параметрам систем хранения водорода и достаточно условно. Вместе с тем целесообразно придерживаться этой классификации, поскольку особенности и технические характеристики металлгидридных систем хранения водорода, как правило, в первую очередь зависят от типа гидрида [70].

К низкотемпературным относят металлгидриды с равновесным давлением водорода выше атмосферного при температурах до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Эта группа включает в

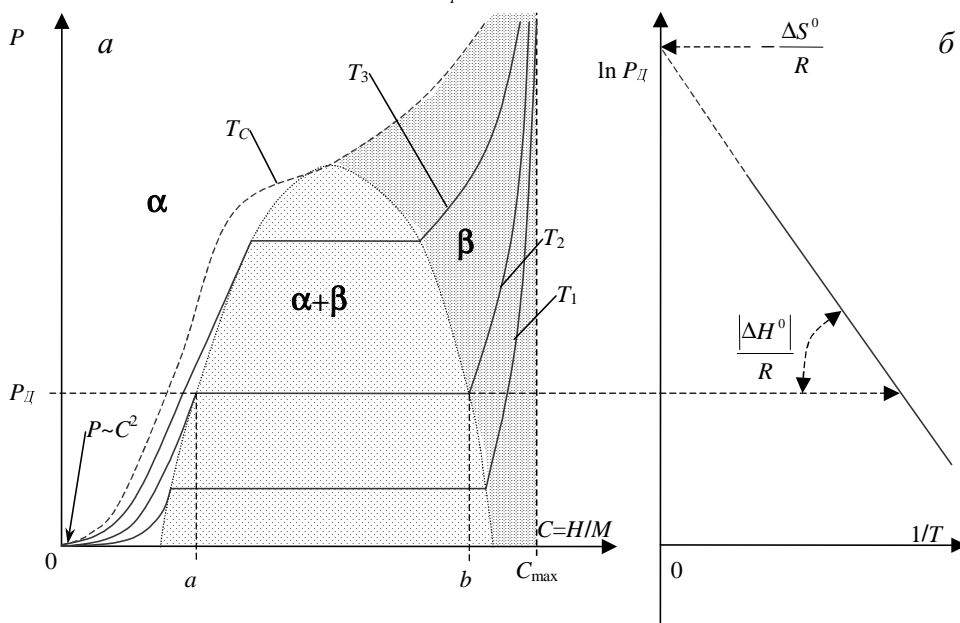


Рис. 4. Идеализированная РСТ-диаграмма системы «металл—водород»:

a — изотермы «давление—концентрация» при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_{кр}$;
 b — температурная зависимость давления десорбции

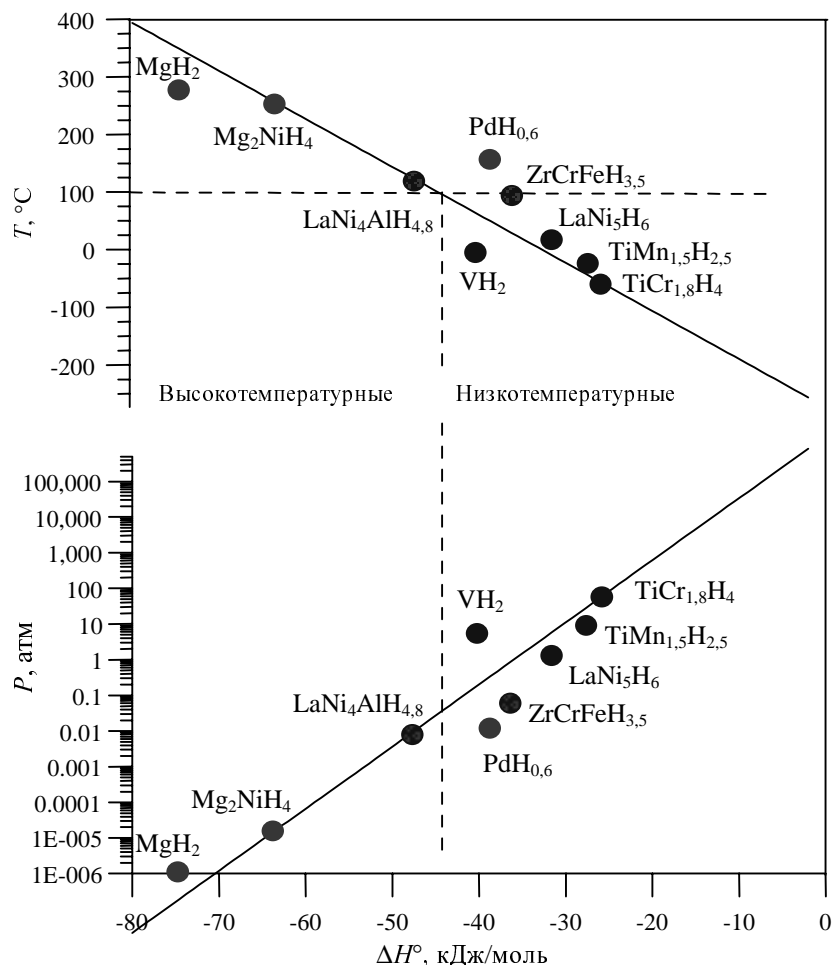


Рис. 5. Равновесные температуры и давления диссоциации для некоторых бинарных и интерметаллических гидридов в зависимости от стандартной энтальпии их образования.

Сплошные линии соответствуют значениям, вычисленным по уравнению (10) при $\Delta S = -120$ Дж/моль·К

себя несколько классов гидридов ИМС (AB_5 , AB_2 , AB), а также псевдобинарные гидриды некоторых ОЦК-сплавов на основе ванадия и системы Ti-Cr. Особенности данных материалов — низкие (<45 кДж/моль H_2) тепловые эффекты реакции (5) и высокие скорости сорбции/десорбции водорода при умеренных давлениях и температурах. Данные материалы пригодны для создания систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами. Вместе с тем, низкотемпературные металлогидриды имеют слишком низкую водородоемкость в пределах 1,5–2%(масс.), а потенциальный максимум (для новых ОЦК-сплавов на основе Ti-Cr [71]) составляет 2,5–3%(масс.).

К высокотемпературным металлогидридам относятся прежде всего сплавы и ИМС на основе магния. Они имеют более высокую, чем низкотемпературные металлогидриды, водородоемкость — до 7,6%(масс.) для MgH_2 [72] и небольшую скорость абсорбции/десорбции водорода. Абсорбция и десорбция водорода могут протекать только при повышенных (250–350 °C) температурах, поэтому данные материалы требуют высоких энергозатрат как из-за более высокого (примерно в два раза, чем у низкотемператур-

ных гидридов) теплового эффекта реакции (5), так и вследствие необходимости поддерживать повышенную температуру.

С конца 1960-х гг. процессы обратимого взаимодействия водорода с гидридообразующими металлами и ИМС находятся в центре внимания исследований по разработке компактных устройств для хранения водорода. В первую очередь это обусловлено высокой объемной плотностью упаковки водорода в металлогидридах (0,09–0,1 г/см³), превышающей плотность жидкого водорода (0,07 г/см³) и сравнимой с плотностью ядер водорода в воде (0,11 г/см³). Максимальная плотность водорода в гидридах металлов — 0,15 г/см³ для TiH_2 и 0,19 г/см³ для VH_2 . Недавно открытые интерметаллические гидриды с аномально короткими расстояниями H—H имеют локальную плотность атомов водорода 0,56 г/см³, что в 8 раз превышает плотность жидкого водорода [73].

Компактность — основное преимущество гидридного метода хранения водорода. В металлическом гидриде находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода, при этом гидридному аккумулятору можно придавать произвольную форму, что облегчает применение его в энергетических установках с дефицитом свободного объема.

В зависимости от типа гидридообразующего металла (интерметаллида) и внешних условий абсорбция/десорбция водорода может быть реализована в широких диапазонах рабочих давлений и температур, а значительные тепловые эффекты реакции (5) (20—40 кДж/моль) приводят к тому, что сорбция водорода сопровождается нагревом, а десорбция — охлаждением металлгидридного материала. Данное обстоятельство лежит в основе целого ряда применений металлгидридов, связанных с преобразованием энергии и управлением тепловыми потоками.

Направление реакции (5) определяется давлением водорода и температурой сорбента. Это позволяет осуществлять процесс поглощения водорода низкого давления при пониженной температуре, а при подводе соответствующего тепла к металлгидриду десорбировать водород повышенного давления. Данный способ называют термосорбционным (или термохимическим) компримированием водорода, а устройства, его реализующие, — металлгидридными термосорбционными компрессорами (МГ ТСК).

Поскольку для большинства гидридообразующих металлов и ИМС небольшие изменения температуры вызывают значительные изменения равновесных давлений водорода, то сравнительно невысокие количества подводимого тепла будут достаточны для достижения значительных давлений водорода. Например, чтобы обеспечить давление водорода 15 МПа при использовании LaNi_5 , достаточна температура менее 200 °С. Поэтому с помощью МГ ТСК можно решать задачу утилизации низкопотенциального (бросового) тепла различных производств, преобразуя его в высокоорганизованную энергию сжатого газа. Компримированный таким образом водород можно использовать в расширительных машинах, например для производства электроэнергии.

Организация процессов сорбции/десорбции водорода и теплопередачи в системах водород-металлогидрид позволяет, помимо термосорбционных компрессоров для сжатия водорода, создавать тепловые машины с замкнутым циклом циркуляции газообразного рабочего тела [74], включая тепловые двигатели и пневмоприводы, холодильные установки, трансформаторы тепла, системы его передачи на большие расстояния и т.п.

Селективность реакции (5) по отношению к водороду позволяет реализовать с помощью металлгидридов процессы очистки водорода от газообразных примесей и его извлечения из газовых смесей [74—80] без применения дорогостоящих устройств типа палладиевых или палладий-серебрянных фильтров.

Возможность управления давлением десорбированного водорода путем направленного теплового воздействия на металлгидрид позволяет использовать металлгидриды для высокоточного регулируемого напуска водорода потребителю [70]. Некоторые металлгидриды с быстрой динамикой поглощения водорода низкого давления (геттеры водорода) легли в основу эффективных систем откачки и регулируемой подачи водорода низкого давления в вакуумно-плазменные установки [81].

Таким образом, применение металлгидридов, помимо компактного хранения водорода, открывает широкие дополнительные возможности. В ряде работ

[82—90] отмечалась целесообразность совмещения нескольких из вышеперечисленных (или других) функций в единых металлгидридных устройствах. При этом преимущества металлгидридной технологии перед альтернативными методами хранения и переработки водорода проявляются в наиболее полной мере. Применение металлгидридов может охватывать широкий круг потенциальных потребителей в энергетике, металлургии, химической промышленности, нефтепереработке и т.п. (рис. 6).

Важное преимущество металлгидридного метода хранения водорода — высокая безопасность. Действительно, при комнатной температуре давление газообразного водорода над большинством металлгидридов редко превышает несколько атмосфер. Данная особенность, наряду с многофункциональностью металлгидридных систем, делает их незаменимыми в лабораторной практике. Мелко- (десятки литров H_2) и среднemasштабные (до нескольких десятков кубических метров) металлгидридные системы хранения водорода в настоящее время выпускаются промышленностью, и спрос на них медленно, но неуклонно растет.

Коммерческие аккумуляторы водорода на основе низкотемпературных металлгидридов главным образом предназначены для лабораторного использования [91—94]. Они обеспечивают безопасное и компактное хранение водорода высокой чистоты (емкость от 30—40 литров до нескольких кубических метров, давление подачи водорода 0,1—1 МПа). Доступные на рынке системы часто предлагаются в нескольких типовых вариантах, которые легко приспособить к требованиям конкретного потребителя.

Некоторый опыт разработки лабораторных металлгидридных аккумуляторов водорода накоплен и авторами настоящего обзора [70, 88, 89, 95]. В их числе — совместные разработки, выполненные в рамках программ международного сотрудничества. Особенностью данных разработок является «подгонка» как состава металлгидридного материала, так и конструкции аккумулятора под технические требования конечного потребителя, а также, по возможности, использование стандартных комплектующих (рис. 7).

Чаще всего металлгидридный контейнер представляет собой трубчатый корпус, внутри которого расположен теплообменник для интенсификации теплопереноса в размещенном в межтрубном пространстве порошке металлгидрида. Необходимость теплообменника связана с довольно низкой теплопроводностью металлгидридных материалов (до 1—2 Вт·м/К), и теплоперенос лимитирует динамику абсорбции/десорбции водорода [96].

Для увеличения скорости процессов гидрирования и дегидрирования (характерное время менее 10—15 мин) полость для засыпки порошка металлгидрида должна иметь размер не более 5—6 мм [74]. При больших размерах слоя гидрида обычно используют пористые матрицы из высокотеплопроводного металла, внутренние теплообменники, либо комбинации того и другого [96, 97]. Увеличение эффективной теплопроводности слоя может быть достигнуто созданием композиционных материалов на основе металлгидридов и высокотеплопроводных связующих.

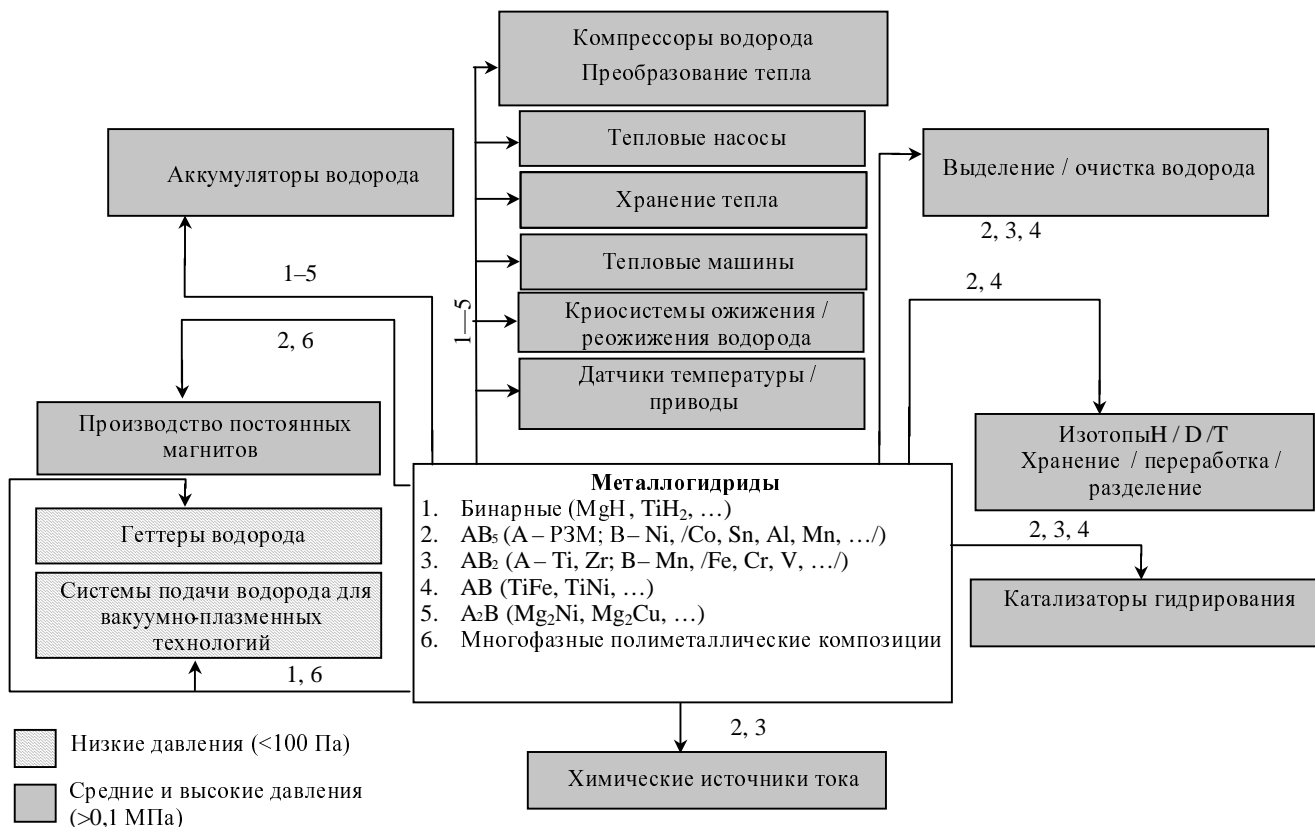


Рис. 6. Применение металлогидридов

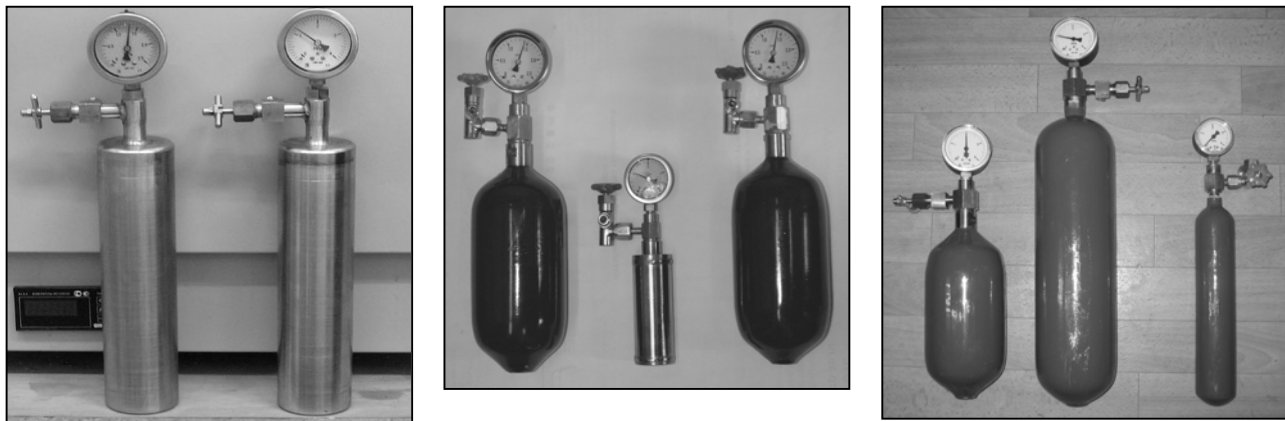


Рис.7. Разработанные в ИПХФ РАН металлогидридные аккумуляторы водорода.

Обычно торцевой фланец контейнера имеет штуцеры для приема и выдачи газообразного водорода и загрузки порошка металлогидрида. Штуцер чаще всего совмещен с трубчатый фильтрующим элементом на основе пористой нержавеющей стали или керамического материала (размер ячейки менее 1 мкм). При создании низкотемпературного аккумулятора (на основе сплавов AB_5 , AB_2 и AB) нагрев и охлаждение осуществляется обдувом внешней поверхности корпуса потоком воздуха или прокачкой жидкого теплоносителя. Для высокотемпературных аккумуляторов на

основе сплавов магния используется трубчатый электронагреватель патронного типа.

Плотность засыпки порошка металлогидрида составляет 40–50% от истинной плотности интерметаллида, при более высоких плотностях засыпки увеличение объема материала при образовании гидроксида может вызвать деформацию и даже разрушение корпуса контейнера [98].

Из известных к настоящему времени крупных металлогидридных систем хранения водорода самая большая построена германской компанией GmbH

(отделение HERA Hydrogen Storage Systems, [92]) для подводной лодки U-212. Система предназначалась для хранения ~15000 м³ водорода (100 т гидридообразующего материала на основе ИМС типа АВ₂) и обеспечивала питание двигательной установки на топливных элементах на 30 дней подводного плавания. Впоследствии ВМФ Германии передал данную систему Мюнхенскому аэропорту для работы в составе демонстрационной водородной заправочной станции.

Стационарные системы хранения водорода в форме гидридов не имеют строгих ограничений по массе и объему, поэтому лимитирующим фактором выбора того или иного гидрида будет, в первую очередь, его стоимость. В настоящее время цены на выпускаемые промышленностью гидридообразующие сплавы мало зависят от их типа и варьируются в довольно широких пределах: от 50—60 долл. США за 1 кг сплава (производители — Китай, страны СНГ и Восточной Европы) до 300—400 долл. (США, Япония, страны Западной Европы). Это соответствует первичным затратам на хранение водорода от 50 центов до 2—4 долл. за 1 м³ водорода.

Данные затраты связаны только с приобретением гидридообразующего материала и искусственно завышены. В пользу этого говорит тот факт, что доля стоимости исходного сырья в общей цене материала (цены на компоненты металлургических материалов на 1999 год [53]) не превышает 2,5—3%. По нашим оценкам, при стабильном спросе на металлургические материалы их цена может упасть до 10—15 долл. за 1 кг. В зависимости от соотношения цены и водородоемкости материала это будет соответствовать первичным затратам от 5 до 25 центов за хранение 1 м³ водорода.

Кроме лабораторных и стационарных систем металлургического метода хранения водорода можно использовать для специального автотранспорта, для которого необходимы безопасность и компактность, а плотность хранения не принципиальна. Это технологический транспорт с нулевыми вредными выбросами, например, мини-тракторы или автопогрузчики.

На рис. 8 представлена наша оценка различных методов хранения водорода как автомобильного топлива, включая улучшенные композитные баллоны

высокого давления (CGH₂), криогенные баки для хранения жидкого водорода (LH₂), а также некоторые системы хранения связанного водорода на основе лучших низкотемпературных металлургических гидридов (LT-MH), алюмогидрида натрия (NaAlH₄) и гидрида алюминия (AlH₃). Массы и объемы систем соответствуют хранению 5 кг водорода на легковом автомобиле с топливными элементами, которые обеспечивают тот же пробег, что и у автомобиля с двигателем внутреннего сгорания на бензиновом топливе [99—100]. Примерные размеры контейнеров для хранения водорода сопоставлены с размерами водородного автомобиля BMW 750hL [101].

В отличие от часто воспроизводимой в обзорных статьях и презентациях похожей иллюстрации из работы [64], мы учитываем уменьшение водородоемкости материала для хранения водорода из-за ограниченной плотности его упаковки в контейнере, а также вклад массы и объема оболочки контейнера в общую массу (объем) системы хранения [102].

Из рис. 8 видно, что металлургический способ хранения водорода обеспечивает максимальную компактность и превосходит по этому показателю криогенные баки. Однако по массе системы на основе низкотемпературных металлургических гидридов существенно больше традиционных, что делает проблематичным (за упомянутыми исключениями) использование этих металлургических гидридов на автотранспорте, потенциально являющемся основным потребителем систем хранения водорода.

Радикальным путем повышения конкурентоспособности металлургического метода хранения водорода явилось бы создание новых абсорбентов водорода с водородоемкостью ~10% (масс.). Одним из них мог бы стать гидрид алюминия, модифицированный таким образом, чтобы обеспечить обратимость абсорбции/десорбции водорода в приемлемых для практики условиях. Для ответа на вопрос о принципиальной возможности такого модифицирования необходимо проведение детальных физико-химических исследований.

Другим интересным и перспективным путем увеличения массовой плотности связанного водорода является использование комплексных гидридов легких металлов, а также амидов лития. Алюмогидриды лития

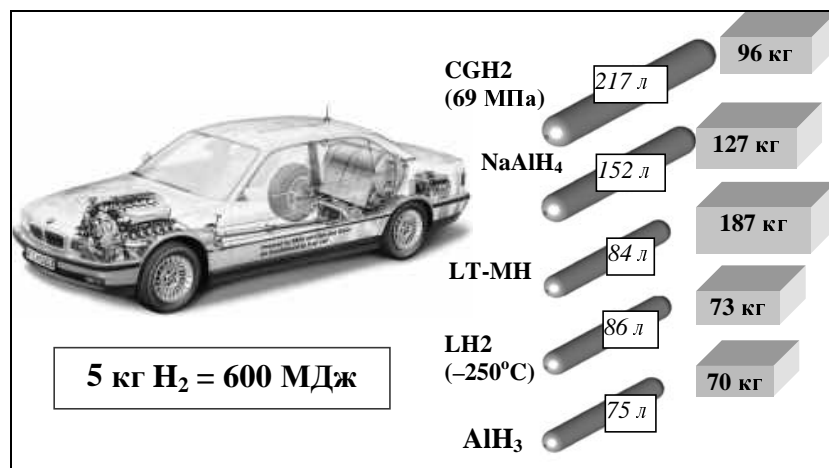
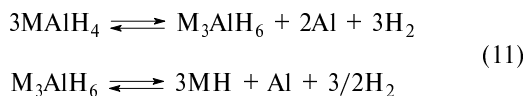


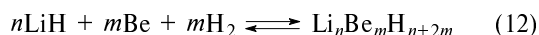
Рис. 8. Объемные и весовые показатели различных методов хранения водорода как автомобильного топлива

или натрия обратимо поглощают и десорбируют водород в две стадии:



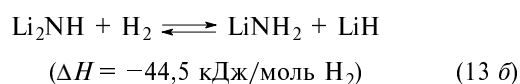
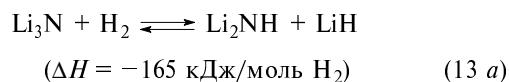
Расчетное общее содержание водорода для алюмогидридов Li и Na составляет 8,0 и 5,6%(масс.) соответственно [69, 103]. Однако, скорости данных реакций при умеренных температурах и давлениях слишком низки, а сами алюмогидриды слишком чувствительны к примесям кислорода и влаги, что уменьшает возможности их практического использования в системах хранения водорода.

Как возможная среда для хранения водорода некоторыми авторами [104—107] рассматриваются комплексные литий-бериллиевые гидриды, синтезируемые при использовании шаровой мельницы по реакции:

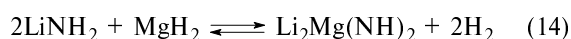


Обратимое содержание водорода в этих комплексных гидридах составляет почти 9%(масс.). Энтальпия образования гидридов 40 кДж/моль H_2 , равновесное давление водорода 0,1 МПа достигается при температуре 250 °С. Основное препятствие для использования литий-бериллиевых гидридов — очень низкие скорости гидрирования и дегидрирования: даже при температурах свыше 300 °С реакция идет в течение нескольких часов.

В последние годы активно изучаются системы для хранения водорода на основе амида и имида лития [108—110]. Известно, что взаимодействие нитрида лития с водородом может быть обратимым ($\Delta H = -96,3$ кДж/моль H_2) и протекать в две стадии:



По реакции (13 б) можно обратимо сорбировать/десорбировать 6,5%(масс.) водорода. Выделение водорода происходит в температурном интервале 180—400 °С, причем в отсутствие катализаторов возможен побочный процесс разложения амида лития с выделением аммиака. Добавка небольших количеств (1 мол. %) катализаторов (Ni, Fe, Co, TiCl_3) подавляет эту побочную реакцию и улучшает кинетику процесса. Экспериментально установлено, что при обратимом взаимодействии по реакции (14) выделяется и поглощается около 4,5%(масс.) H_2 , что представляет интерес для аккумулялирования водорода [108].



Однако пока недостаточно данных, подтверждающих высокую эффективность амидсодержащих систем. По-видимому, их широкое использование будет затруднено из-за проблем механохимической активации, наличия примесей аммиака и чувствительности к влаге.

Заключение

В настоящем обзоре рассмотрены сравнительные емкостные характеристики основных методов хранения водорода.

Анализ известных данных показывает, что все рассмотренные методы имеют свои преимущества и недостатки, и пока не найдено «идеального» способа хранения водорода. Только один из известных методов, хранение жидкого водорода в криогенных сосудах, имеет емкостные показатели, полностью удовлетворяющие требованиям на транспорте. Вместе с тем, реализация данного метода требует слишком высоких энергозатрат и эксплуатационных расходов. Менее энергоемкие методы характеризуются недостаточной объемной плотностью (газобаллонный, криоадсорбция), либо малым массовым содержанием (гидриды).

Как отмечалось, металлогидридный метод хранения водорода характеризуется высокой компактностью, безопасностью и не слишком высокими энергозатратами. Учитывая технологическую гибкость металлогидридного метода, можно заключить, что он имеет хорошие перспективы для создания эффективных комбинированных систем хранения водорода.

Дальнейшие исследования металлогидридного метода хранения водорода могут расширить круг надежных, доступных и относительно недорогих обратимых абсорбентов водорода, отвечающих требованиям конкретных технических задач. Кроме того, необходимо проведение детальных исследований по поиску оптимальных сочетаний свойств материала-абсорбента водорода, конструкции системы и технических требований потребителей.

Большую перспективу имеет поиск новых технических решений на основе комбинации различных методов хранения водорода. Одним из примеров успешной реализации такого подхода является использование металлогидридов для улавливания испаряющегося водорода и его последующего ожижения в криогенных системах хранения, что уже используется в космической технике [111].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: «Химия», 1989.
2. Schlapbach L. MRS Bulletin, 2002, September, p. 675—679.
3. Züttel A. Materials Today, 2003, September, p. 24—33.
4. Yartys V.A., Lototsky M.V. In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.P. Shpak, V.V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 75—104.
5. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program: Rationale, Structure, and Technology Roadmaps. Office of Power Delivery, Office of Power Technologies, Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy, August 1999.
6. Hart D. Financial Times Energy Publishing, a Division of Pearson Professional Limited, 1997.
7. Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Planned program activities for 2003-2010. U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Draft (June 3, 2003).
8. EU Call FP-6-2004-NMP-TI-4, 08.12.2004.
9. Irani R.S. MRS Bulletin, 2002, September, p. 680—682.

10. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1976, 432 с.
11. Hydrogen Composite Tank Program. Proc. of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405.
12. *Dynelek*. Asia-Pacific Natural Gas Vehicles Summit, Brisbane, Australia, April 10, 2001, Rene Rutz, VP Marketing & Business Development.
13. *Eihusen J.A.* 15th World Hydrogen Energy Conf. «WHEC-15», Yokohama, Japan, June 27–July 2, 2004, p. 301–307.
14. *Wolf J.* MRS Bulletin, 2002, September, p. 684–687.
15. National Aeronautics and Space Administration: SHUTTLEPOWER. <http://shuttle.msfc.nasa.gov>
16. *Aceves S.M., Martinez-Frias J., Garsia-Villazana O., Espinosa-Loza F.* Proc. 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535.
17. *Bulychev B.M.* In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.P. Shpak, V.V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 105–114.
18. *Langmi H.W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R. e. a.* J. Alloys and Compounds, 2003, v. 356–357, p. 710–715.
19. *Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keefe M., Yaghi O.M.* Science, 2003, v. 300, p. 1127–1129.
20. *Mao W.L., Mao H., Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Guo Q., Hu J., Shu J., Hembley R.J., Somayazulu M., Zhao Y.* Ibid., 2002, v. 297, p. 2247–2249.
21. *Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Heister K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsh K.N., Sloan E.D.* Ibid., 2004, v. 306, p. 469–471.
22. *Chahine R., Bose T.K., Veziroglu T.N., Derive C., Pottier J.* 9th World Hydrogen Energy Conf. Hydrogen energy progress IX, 1993, v. 2.
23. *Young K.S.* Proc. Society of Automotive Engineers, 1991, 911703 (P-245), p. 69–72.
24. *Young K.S.* Int. J. Hydrogen Energy, 1992, v. 17, № 7, p. 505–507.
25. *Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* Успехи химии, 2001, вып. 70, № 2, с. 149–166.
26. *Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю.* Фуллерены — основа материалов будущего. ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН. Киев: АДЕФ-Украина, 2001.
27. *Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф.* Альтернативная энергетика и экология, 2002, № 3, с. 20–39.
28. *Schur D.V., Tarasov B.P., Zaginaichenko S.Yu. e. a.* Int. J. of Hydrogen Energy, 2002, v. 27, № 10, p. 1063–1069.
29. *Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Y.M., Zaginaichenko S.Y., Matsyna Z.A., Pomytkin A.P.* Carbon, 2003, v. 41, is. 7, p. 1331–1342.
30. *Tarasov B.P., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Muradyan V.E., Yartys V.A.* J. of Alloys and Compounds, 2003, v. 356–357, p. 510–514.
31. *Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Шульга Ю.М. и др.* Альтернативная энергетика и экология, 2002, № 6, с. 4–11.
32. *Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.* Там же, 2004, № 10, с. 24–40.
33. *Hirschler M., Becher M., Haluska M. e. a.* J. Alloys and Compounds, 2003, v. 356–357, p. 433–437.
34. *Panella B., Hirschler M., Roth S.* Carbon, 2005, v. 43, is. 10, p. 2209–2214.
35. *Hirschler M., Becher M.* J. Nanoscience and Nanotechnology, 2003, v. 3, № 1/2, p. 3–17.
36. *Sarmurzina R.G., Sokolskii D.V., Kurapov G.G., Vasyuk V.P., Morozova O.I.* Hydrogen Energy Progress VII. Proc. of the 7th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, U.S.S.R., 25–29 September 1988. V. 2. Ed. T.N. Veziroglu, A.N. Protsenko. New York: Pergamon Press. P. 931–941.
37. *Трошенькин Б.А.* Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. Киев: Наукова думка, 1985.
38. *Лобач А.С., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Перов А.А., Стенанов А.Н.* Изв. АН. Сер. хим., 1996, № 2, с. 483–484.
39. *Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П., Шульга Ю.М.* Там же, 1997, № 4, с. 679–683.
40. *Tarasov B.P., Fokin V.N., Moravsky A.P., Shul'ga Yu.M., Yartys V.A.* J. of Alloys and Compounds, 1997, v. 253–254, p. 25–28.
41. *Тарасов Б.П.* Ж. общей химии, 1998, т. 68, вып. 8, с. 1245–1248.
42. *Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П., Шульга Ю.М.* Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 10, с. 2093–2096.
43. *Гольдшлегер Н.Ф., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Перов А.А., Рошупкина О.С., Моравский А.П.* Там же, 1999, № 5, с. 999–1002.
44. *Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M., Fokin V.N., Vasilets V.N., Shul'ga N.Yu., Schur D.V., Yartys V.A.* J. of Alloys and Compounds, 2001, v. 314, № 1–2, p. 296–300.
45. *Tarasov B.P.* Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. NATO Science Series II. Eds. N. Veziroglu e. a. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002, v. 71, p. 283–290.
46. *Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M., Zaginaichenko S.Yu., Matsyna Z.A.* Ibid., 2002, v. 82, p. 1–19.
47. *Shul'ga Yu.M., Tarasov B.P., Fokin V.N. e. a.* Carbon, 2003, v. 41, is. 7, p. 1365–1368.
48. *Wang J.C., Murphy R.W., Chen F.C., Loufty R.O., Veksler E., Li W.* Proc. of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-25315.
49. *Sandrock G.* Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects. Ed. Y. Yürüm. NATO ASI, Series E, v. 295. Kluwer Academic Publishers, 1994, p. 135–166.
50. *Libowitz G.G., Hayes H.T., Gibb T.R.P.* J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 76–79.
51. *Van Mal H.H., Buschow K.H.J., Miedema A.R.* J. Less-Common Metals, 1974, v. 35, p. 65–76.
52. *Sandrock G., Thomas G.* IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage, 2001, p. 36–38.
53. *Sandrock G.* J. Alloys and Compounds, 1999, v. 293–295, p. 877–888.
54. *Metal Hydrides.* Ed. W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz. Academic Press, 1968.
55. *Маккей К.* Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.
56. *Колчаев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А.* Сплавы — накопители водорода. М.: Металлургия, 1995.
57. *Fukai Y.* The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties. Springer-Verlag, 1993.
58. *Антонова М.М., Морозова Р.А.* Препаративная химия гидридов. Киев: Наукова думка, 1976.
59. *Antonov V.E.* J. Alloys and Compounds, 2002, v. 330–332, p. 110–116.
60. *Antonov V.E., Baier M., Dorner B. e. a.* J. Phys.: Condens. Matter., 2002, v. 14, p. 6427–6445.
61. *Baranowski B., Tkacz M.* Z. Phys. Chem. N.F., 1983, v. 135, p. 27.
62. *Appel M., Frannel J.P.* J. Chem. Phys., 1965, v. 42 (11), p. 3984–3988.
63. *Griessen R., Huiberts J.N., Kremers M. e. a.* J. Alloys and Compounds, 1997, v. 253–254, p. 44–50.
64. *Schlarpbach L., Züttel A.* Nature, 2001, v. 414, p. 353–358.
65. *Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семененко К.Н.* Успехи химии, 1983, т. 52, № 4, с. 529–562.
66. *Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кочуков А.В.* Доклады АН СССР, 1981, т. 258, с. 362.

67. *Вербецкий В.Н., Митрохин С.В.* Альтернативная энергетика и экология, 2005, № 10, с. 41–61.
68. *Mottram R.S., Yartys V., Guegan P.W., Harris I.R.* Int. J. of Hydrogen Energy, 1999, v. 24, p. 257–261.
69. *Bogdanović B., Brand R.A., Marjanović A., Schwickardi M., Tölle J. J.* Alloys and Compounds, 2000, v. 302, p. 36–58.
70. *Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В.* Проблемы машиностроения, 1998, т. 1, № 1, с. 115–132.
71. *Akiba E., Okada M.* MRS Bulletin, 2002, September, p. 699–703.
72. *Кулиев С.И., Клямкин С.Н., Вербецкий, Гасан-Заде А.А., Семенов К.Н.* Изв. АН СССР. Металлы, 1988, т. 1, с. 173–176.
73. *Yartys V. A., Denys R. V., Hauback B. C., Fjellveg H., Bulyk I. I., Riabov A. B., Kalychak Ya. J.* Alloys and Compounds, 2002, v. 330–332, p. 132–140.
74. *Соловей В.В.* Дис. ... докт. техн. наук. Харьков, ИПМаш АН Украины, 1986.
75. *Тарасов Б.П., Шилкин С.П.* Ж. прикл. химии, 1995, т. 86, № 1, с. 21–26.
76. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Там же, 1994, т. 67, № 8, с. 1372–1374.
77. *Фокин В.Н., Балувев А.В., Алексеев В.И., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Бурнашева В.В., Семенов К.Н.* Ж. общей химии, 1990, т. 60, № 8, с. 1697–1700.
78. *Фокин В.Н., Тарасов Б.П., Коробов И.И., Шилкин С.П.* Коорд. химия, 1992, т. 18, № 5, с. 526–534.
79. *Тарасов Б.П., Шилкин С.П.* Ж. неорганической химии, 1994, т. 39, № 1, с. 18–22.
80. *Тарасов Б.П., Шилкин С.П.* Там же, 1995, т. 40, № 5, с. 736–742.
81. *Бориско В.Н., Ключко Е.В., Лотоцкий М.В., Петрушеня А.А., Шмалько Ю.Ф.* Вакуумная техника и технология, 2000, т. 10, № 1, с. 15–19.
82. *Andrievski R.A., Tarasov V.P., Korobov I.I., Mozgina N.G., Shilkin S.P.* Int. J. of Hydrogen Energy, 1996, v. 21, № 11/12, p. 949–954.
83. *Тарасов Б.П., Шилкин С.П., Малов Ю.И., Шульга Ю.М.* Ж. общей химии, 1997, т. 67, вып. 2, с. 184–188.
84. *Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov V.P., Korobov I.I., Shilkin S.P.* Int. J. of Hydrogen Energy, 2001, v. 26, № 5, p. 449–452.
85. *Семенов К.Н., Бурнашева В.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л.* Ж. общей химии, 1989, т. 59, № 10, с. 2173–2177.
86. *Tarasov V.P.* Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. NATO Science Series II. Eds. N. Veziroglu e. a. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002, vl. 71, p. 275–281.
87. *Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Борисов Д.Н., Гусаченко Е.И., Клямкин С.Н., Яковлева Н.А., Шилкин С.П.* Альтернативная энергетика и экология, 2004, № 1, с. 47–52.
88. *Tarasov V.P., Klyamkin S.N., Fokin V.N., Borisov D.N., Schur D.V., Yartys V.A.* Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Eds. T.N. Veziroglu, S.Y. Zagnaiachenko, D.V. Schur e. a. 2004, v. 172, p. 143–146.
89. *Клямкин С.Н., Лукашев П.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яртысь В.А.* Материаловедение, 2005, № 9, с. 53–56.
90. *Podgorny A.N., Shmal'ko Yu.F., Solovey V.V., Lototsky M.V.* Hydrogen Energy Progress VII. Proc. 7-th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, USSR, 25–29 Sept., 1988. Eds. T.N. Veziroglu, A.N. Protsenko. Pergamon Press, 1988, v. 2, p. 1401–1417.
91. Ergenics, Inc., <http://www.hydrides.com/>
92. HERA Hydrogen Storage Systems, GmbH, <http://www.herahydrogen.com/>
93. The Japan Steel Works, Ltd. Hydrogen Energy Center, <http://www.jsw.co.jp/>
94. Japan Metals & Chemicals Co., Ltd. Department of Metal Hydride Alloy Business, <http://www.jmc.co.jp>
95. *Dantzer P.* Hydrogen in Metals III. Properties and Applications. Top. App. Physics v. 73. Ed. H. Wipf. Springer-Verlag. 1997, p.279–340.
96. *Ivanovsky A.I., Kolosov V.I., Lototsky M.V., Solovey V.V., Shmal'ko Yu.F., Kennedy L.A.* Int. J. Hydrogen Energy, 1996, v. 21, p. 1053–1055.
97. *Nasako K., Ito Y., Hiro N., Osumi M.* J. Alloys Comp., 1998, v. 264, p. 271–276.
98. *Лотоцкий М.В., Савенко А.Ф., Щур Д.В., Пишук В.К., Яртысь В.А., Мухачев А.П.* Тр. IX Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS-2005), Севастополь—Крым—Украина, 5–11 сент. 2005. Киев, 2005, с. 823–825.
99. *Pettersson J., Hjortsberg O.* KFB-Meddelande 1999:27, KFB — Kommunikationsforsknings-beredningen, Stockholm, published December 1999; KFBs DNR 1998-0047.
100. *Bowman R.C., Jr., Fultz B.* MRS Bulletin, 2002, September, p. 688–693.
101. BMW Hydrogen Cars; <http://www.bmwworld.com>
102. *Lototsky M.V., Yartys V.A.* J. Power Sources, (in press).
103. *Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O.* J. Alloys and Compounds, 1999, v. 290, p. 71–78.
104. *Bell N.A., Coates G.E.* J. Chem. Soc., 1968, v. 1968, p. 628.
105. *Ashby E.C., Prasad H.S.* Inorg. Chem., 1975, v. 14 (12), p. 2869.
106. *Overhauser A.W.* Phys. Rev., 1987, v. B 35, p. 411.
107. *Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O.* J. Alloys and Compounds, 2000, v. 307, p. 157–166.
108. *Chen P., Xiong Z., Luo J., Lin J., Tan K.L.* Nature, 2002, v. 420, p. 302–304.
109. *Hu Y. H., Ruckenstein E.* Ind. & Eng. Chem. Research, 2003, v. 42, p. 5135.
110. *Luo W.* J. Alloys and Compounds, 2004, v. 381, p. 284–290.
111. *Bowman R.C.* Ibid., 2003, v. 356–357, p. 789–793.