



Nowoczesne materiały do przechowywania wodoru jako paliwa przyszłości

Modern materials for storage of hydrogen as fuels of the future

Agnieszka FOLENTARSKA,* Damian KULAWIK, Wojciech CIESIELSKI, Volodymyr PAVLYUK

Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Polska

Zawartość

1. Wstęp.....	125
2. Wodór jako alternatywne źródło energii.....	125
3. Systemy magazynujące wodór.....	126
3.1. Zbiorniki ciśnieniowe wodoru gazowego.....	126
3.2. Zbiorniki ciekłego wodoru.....	127
3.3. Wodorki metali.....	128
3.4. Wodorki chemiczne.....	128
3.5. Materiały węglowe.....	128
4. Podsumowanie.....	129
Literatura.....	130

Streszczenie: W niniejszym artykule przedstawiono nowoczesne materiały mogące posłużyć do magazynowania paliwa przyszłości, jakim jest wodór. Omówiono wodór jako alternatywne źródło energii mogące perspektywnie zastąpić wyczerpujące się zasoby ropy czy gazu ziemnego. Opiszano systemy magazynujące wodór, tj. zbiorniki ciśnieniowe wodoru gazowego, zbiorniki ciekłego wodoru w postaci wodorków metali, wodorków chemicznych oraz w materiałach węglowych.

Słowa kluczowe: wodór, systemy magazynujące wodór, paliwo przyszłości

Abstract: This article presents modern materials that can be used for storing fuel of the future, which is hydrogen. Hydrogen as an alternative energy source that could prospectively replace that are running out reserves of oil or natural gas was discussed. Systems for storing hydrogen, such as hydrogen gas pressure vessels, tanks of liquid hydrogen in the form of metal hydrides, chemical hydrides, and carbon materials were described.

Keywords: hydrogen, hydrogen storage systems, fuel of the future

1. Wstęp

Rozwój sytuacji na rynku energetycznych surowców naturalnych, tj. ropa naftowa, gaz ziemny i in. oraz prognozy dotyczące potrzeb energetycznych stwarzają konieczność poszukiwania nowych alternatywnych źródeł energii. Największe nadzieje wiąże się z wodorem jako paliwem przyszłości. Powodem jest znaczna ilość energii, jaką można pozyskać w procesie spalania wodoru, bo aż 120 MJ/kg, przy równoczesnym braku jakichkolwiek zanieczyszczeń, gdyż produktem ubocznym jest jedynie woda. Jednak istnieje duży problem z jego przechowywaniem i transportem w postaci gazowej.

Zbiorniki ciśnieniowe zawierają gaz pod bardzo wysokim ciśnieniem, a przez to są niebezpieczne oraz wymagają dużych terenów eksploatacyjnych. Przechowywanie wodoru w postaci skroplonej wymaga bardzo niskiej temperatury oraz dodatkowych kosztów na jego skraplanie.

Magazynowanie wodoru w materiałach stałych jest bezpiecznym i skutecznym sposobem przechowywania energii. Tego typu ogniw mogą być wykorzystane zarówno dla urządzeń stacjonarnych, jak i dla mobilnych. Bardzo perspektywnym obecnie rozwiązaniem jest magazynowanie wodoru za pomocą adsorpcji w ciałach stałych (stopy, kompozyty, inne). Wykorzystując tę metodę, można zaadsorbować wodór w ilości nawet do 6–7% wagi metalu lub stopu [1].

2. Wodór jako alternatywne źródło energii

Wodór jest najczystszy nośnikiem energii wśród paliw. Należy on do pierwiastków bardzo rozpowszechnionych w przyrodzie, a jego zapasy są praktycznie niewyczerpalne. Stanowi on jedno z najbardziej promowanych paliw alternatywnych przyszłości. Ważnym argumentem dla wykorzystania wodoru jako paliwa jest to, że przemysł metalurgiczny i chemiczny może łatwo przestawić swoje technologie na wykorzystanie go jako nośnika energii, zamiast gazu ziemnego. Może on również służyć do napędu różnego rodzaju środków transportu, takich jak koleje, samochody, statki kosmiczne czy okręty [2,3,4].

* Autor korespondencyjny.
Adres e-mail: a.folentarska@ajd.czest.pl (A. Folentarska).

W chwili obecnej produkcja paliwa w wykorzystującego wodoru nie należy do najtańszych, przez co nie jest jeszcze opłacalna. Przy jego pozyskaniu metodą klasycznej elektrolizy, będącą najstarszą metodą produkcji wodoru, zużywa się więcej energii niż można by jej później uzyskać z wodoru. Do uzyskania 1 m³ wodoru potrzeba 3 kWh prądu. Należy jednak podkreślić, że 100 mln m³ „wodorowego” paliwa odpowiada 25 tys. ton ropy naftowej. Istnieją jednak inne metody produkcji wodoru, do których należą: fotokonwersja, fermentacja biomasy, reforming oraz chemiczna wymiana [5,6].

Najistotniejszą zaletą wodoru jest to, że produktem jego spalania jest czysta woda, co przy zastosowaniu go jako paliwa nie wplywa ujemnie na środowisko naturalne. Wodór ma również małą energię inicjacji zapłonu, przez co jego spalanie jest o 60% sprawniejsze od innych paliw. Większa wartość opałowa i większa lotność wodoru w porównaniu np. z gazem ziemnym pozwala na zwiększenie przepustowości rurociągów wskutek możliwości stosowania większej prędkości wodoru niż gazu ziemnego. To w efekcie umożliwia przesłanie znacznie większej ilości ciepła w jednostce czasu. Większa lotność powoduje jednak nieco większe straty wodoru w rurociągach i zbiornikach [7].

Zastosowanie wodoru wiąże się jednak z problemami z przechowywaniem wytworzonego produktu oraz z wieloma trudnościami technicznymi, jak np. silne oddziaływanie chemiczne na metale.

Patrząc z perspektywy czasu, wodoru wykorzystany jest najczęściej w ogniwach paliwowych, w których stosuje się go jako paliwo [2,3].

W porównaniu z energią elektryczną, która w celu magazynowania musi być przekształcona w inną postać energii, wodór można łatwo przechowywać w postaci ciekłej, gazowej lub stałej. W związku z tym, może się on stać najwygodniejszym sposobem magazynowania energii. Do wytworzenia tego gazu z rozkładu wody będą zużyte nadwyżki energii, a uzyskane wielkie ilości wodoru będą użyte jako czynnik chłodzący kable i urządzenia elektroenergetyczne w wykonaniu z wysokotemperaturowych nadprzewodników. Dzięki czemu, zmniejszą się straty przesyłu i rozdziału energii elektrycznej [8,9].

Jako czynnik chłodzący, wodór góruje nad powietrzem pod względem pojemności cieplnej i znacznie niższej lepkości. Generatory chłodzone tym czynnikiem mają również mniejsze straty wentylacji, dzięki czemu ich sprawność jest wyższa [8,10].

Wodór charakteryzuje się również szczególnymi właściwościami jako paliwo silnikowe, a zasilanie nim silnika powoduje tylko niewielką emisję związków toksycznych do atmosfery, co obrazuje Tabela 1. Jak wynika z tabeli poniżej, zastosowanie wodoru jako paliwa nie spowoduje naruszenia równowagi przyrody, ponieważ jego wykorzystanie odbywa się w obiegu zamkniętym, a ze względu na brak w paliwie węgla,

Tabela 1. Emisja spalin w wodorowych ogniwach paliwowych.

Wodór zastosowany w ogniwach paliwowych	Emisji spalin w	
	NO _x	CO
gazu ziemnego	0.45	0.17
benzyny	0.32	0.32
metanolu	0.64	0.32

w spalinach zasilanego nim silnika praktycznie nie występuje dwutlenek węgla [11,12].

Amerykańskie Stowarzyszenie na Rzecz Postępu Nauki (AAAS) ogłosiło, że czysty wodór, jako paliwo do samochodów czy energię dla przemysłu, produkować będą mikroskopijne algi, które natura wyposażyła w specjalny mechanizm hydrogenezy umożliwiający „rozkładanie” wody na wodor i tlen. Pozwala to produkować małej skali czysty gaz – wodor [5].

W chwili obecnej, prace nad wytworzeniem prądu i ciepła przy udziale wodoru prowadzi wiele koncernów samochodowych, mając duże osiągnięcia w tej dziedzinie. Obecnie każdy koncern ma co najmniej jeden model posiadający silnik napędzany alternatywnie, ale przodujący mi pod względem nowości technicznych są koncerny japońskie. Koncern Toyota skonstruował model FCHV 4 (*Fuel Cell Hybrid Vehicle*) napędzany wodorem zgromadzonym w specjalnych kuloodpornych i ogniotrwałych butlach ładowanych pod ciśnieniem 250 atmosfer. Zapasy paliwa pozwalają na pokonanie dystansu 250 km bez tankowania [13–15].

Duże osiągnięcia w wykorzystaniu alternatywnych źródeł energii mają takie przedsiębiorstwa energetyki cieplnej jak: Buderus, Yiessmann, czy Vaillant.

Firma DaimlerChrysler na światowym zjeździe Inżynierów w Hanowerze w czerwcu 2000 r. zaprezentowała nowy model samochodu elektrycznego Neocar (*New Electric Car*), w którym właściwym źródłem energii są tzw. stopy ogniwo paliwowych, gdzie zachodzi kontrolowana reakcja wodoru ze zbiornika pojazdu z tlenem atmosferycznym. Poza czystą wodą usowaną w postaci pary wodnej, powstaje przy tym energia elektryczna wykorzystywana do napędzania silnika i jego zespołów [13–15].

Jedynym utrudnieniem wiążącym się z zastosowaniem wodoru do napędu silnika jest brak rozwiniętej sieci stacji paliw z dystrybutorami wodoru (niemniej jednak pierwsze dystrybutory już funkcjonują np. w Niemczech) oraz problem jego przechowywania w samochodach [13–15].

3. Systemy magazynujące wodór

3.1. Zbiorniki ciśnieniowe wodoru gazowego

Aby wodór mógł w przyszłości stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych paliw konwencjonalnych, ważną kwestią jest opracowanie opłacalnych i efektywnych metod zwłaszcza jego magazynowania. Problematyka przechowywania wodoru szczególnie intensywnie rozpatrywana jest w kontekście jego zastosowania w motoryzacji oraz do celów energetycznych. Ze względu na właściwości wodoru, tzn. niską gęstość energii w porównaniu z paliwami konwencjonalnymi, palność oraz wysoka wybuchowość, materiały magazynujące wodór powinny wyróżniać się wysoką pojemnością magazynowanego wodoru, prostotą technologiczną, efektywnym przebiegiem cykli absorpcji/desorpcji wodoru, niską ceną oraz bezpieczeństwem stosowania [16,17].

Przechowywanie wodoru w zbiornikach ciśnieniowych jest najbardziej rozpowszechnioną metodą jego magazynowania. Ze względu na to, że wodor posiada niewielką gęstość energii, aby ją zwiększyć, należy go sprężyć pod wysokim ciśnieniem, by uzyskać w zbiorniku odpowiednią ilość masową magazynowanego wodoru [18,19].

Przechowywanie wodoru w zbiornikach ciśnieniowych może odbywać się w systemie stacjonarnym lub mobilnym [16].

Magazynowanie wodoru w stacjonarnych zbiornikach ciśnieniowych jest mniej problematyczne niż w przypadku ich mobilnych odpowiedników. Przykładem tego typu zbiorników są zbiorniki stalowe przechowujące wodor dla szerokich zastosowań, np. na potrzeby przemysłu oraz butle stalowe na wodor gazowy pod ciśnieniem 15–20 MPa, wykorzystywane w laboratoriach chemicznych [16,19]. Zbiorniki stalowe do przechowywania wodoru charakteryzują się następującymi parametrami: ciśnienie magazynowanego wodoru: 5 MPa, średnica zbiornika: 8 m, długość zbiornika: 7.8 lub 19 m, maksymalna pojemność: 1 300–4 500 Nm³ [16,19].

Przechowywanie wodoru w mobilnych zbiornikach ciśnieniowych ma zastosowanie w motoryzacji, gdzie zbiorniki te instalowane są w pojazdach samochodowych w wykorzystujących wodor jako paliwo. Trudności, jakie się z tym wiążą, wynikają przede wszystkim z niskiej gęstości energii wodoru, przez co konieczne jest jego sprężanie do ciśnienia rzędu 30–35 MPa lub w większego. Sprężanie wodoru z kolei wymaga stosowania wysokich ciśnień, co powoduje duże ryzyko wybuchu (w przypadku rozszczelnienia instalacji), a także nakłada konieczność stosowania odpowiednich materiałów konstrukcyjnych, które cechują się wysoką szczelnością, niewielką wagą, wytrzymałością mechaniczną pozwalającą na ich zastosowanie w pojazdach samochodowych. Sprężanie wodoru także związane jest z dużymi nakładami energetycznymi [16,18,19].

Ze względu na dużą wagę stalowe zbiorniki ciśnieniowe, które jak najbardziej mogą być stosowane w stacjonarnym systemie przechowywania wodoru, nie znajdują praktycznego zastosowania w systemie magazynowania mobilnego. W związku z tym, zainteresowanie budzą zbiorniki kompozytowe zbudowane z lekkich tworzyw sztucznych. Pierwszymi takimi zbiornikami były zbiorniki aluminiowe powlecone włóknami kompozytowymi mającymi za cel zwiększenie wytrzymałości mechanicznej zbiornika na panujące w nim wysokie ciśnienie wewnętrzne [20].

Obecnie trwają badania zmierzające do zastąpienia zbiorników aluminiowych takimi zbiornikami, których budowa będzie opierała się tylko na materiałach kompozytowych. Pozwoli to na zmniejszenie ich wagi, przez co mogą być lżejsze o 50–75% w porównaniu z metalowymi zbiornikami ciśnieniowymi. Wysoka przenikliwość wodoru przez różnego typu materiały (w tym materiały kompozytowe) stanowi ważną przeszkodę na drodze do zbudowania zbiorników z lekkich materiałów kompozytowych. Stwarza to konieczność stosowania w nich powłoki metalicznej zapewniającej odpowiednią szczelność zbiornika [18,19].

Budowa zewnętrzna stosowanych obecnie kompozytowych zbiorników ciśnieniowych opiera się przede wszystkim na żywicach epoksydowych, wzmocnionych przez włókna węglowe, zapewniających dużą wytrzymałość mechaniczną zbiornika. Warstwę wewnętrzną stanowi cienka ścianka aluminiowa mająca za cel zapewnienie właściwej gazoszczelności układu. Kompozytowe zbiorniki ciśnieniowe pozwalają przechowywać wodor sprężony pod ciśnieniem 35–85 MPa [18].

Aby wodor mógł stanowić paliwo służące do napędu pojazdów samochodowych, ważne jest opracowanie takich zbiorników do jego magazynowania, które będą lekkie, bezpieczne, a także pozwolą na przechowywanie w nich zadawalającej ilości wodoru, która pozwoli na pokonanie przez pojazd dużej odległości.

Głównymi parametrami branyymi pod uwagę w kontekście magazynowania wodoru w samochodowych zbiornikach ciśnieniowych są: pojemność zbiornika, ciśnienie magazynowanego wodoru, typ pojazdu, cena zbiornika, na którą w głównej mierze składają się koszty materiałów, z których jest on zbudowany [16,19].

Zwiększenie ciśnienia, pod którym sprężony jest wodor oraz pojemności zbiornika ciśnieniowego ma przełożenie na wzrost dystansu, jaki może pokonać pojazd. Wiąże się to jednak ze wzrostem kosztów ponoszonych na magazynowanie wodoru oraz zmniejszeniem powierzchni użytkowej danego pojazdu [16,19]. Zalety takiego rozwiązania przyczyniają się do energicznego zainteresowania wodorowymi zbiornikami ciśnieniowymi w wykorzystywanych jako magazyny paliwa zasilającego układy napędowe pojazdów transportu publicznego, np. autobusów.

Upowszechnienie wodoru jako paliwa zasilającego samochodowe ogniwa paliwowe, oprócz aspektu technicznego związanego z problematyką jego przechowywania, może napotkać także na trudności psychologiczne wynikające z jego wysokiej palności oraz w wybuchowości [16,19].

3.2. Zbiorniki ciekłego wodoru

Wodor może być magazynowany również w postaci ciekłej w specjalnie do tego celu przystosowanych zbiornikach. Przeprowadzenie wodoru ze stanu gazowego do ciekłego (skroplenie) pozwala znacząco zwiększyć gęstość energii wodoru. Skraplanie wodoru jest procesem znacznie droższym niż jego sprężanie, gdyż zarówno przeprowadzenie go z postaci gazowej do ciekłej, jak i utrzymanie go w tym stanie, wiąże się z poniesieniem znaczących nakładów energetycznych. Szacuje się, że zużycie energii koniecznej do skroplenia wodoru stanowi 30–40% wartości energetycznej pochodzącej ze sprężenia wodoru. Przez to wydajność całego procesu jest stosunkowo niska [16,18,21]. Magazynowanie ciekłego wodoru pozwala jednak uzyskać znacznie wyższą jego gęstość, zarówno masową, jak i objętościową, niż ma to miejsce w przypadku pozostałych metod przechowywania wodoru.

Niewątpliwą zaletą zbiorników ciekłego wodoru, w porównaniu z zbiornikami ciśnieniowymi na sprężony wodor gazowy, są również mniejsze straty paliwa wynikające z jego „ucieknięcia” ze zbiornika, osiągające nawet 5–25-krotnie niższą wartość, niż w przypadku zbiorników ciśnieniowych na sprężony wodor gazowy [18,21].

Aby utrzymać wodor w stanie ciekłym, konieczne jest stosowanie bardzo niskich temperatur (rzędu 20 K), przez co zbiorniki do magazynowania muszą być stale schładzane oraz izolowane termicznie od otoczenia. Najczęściej wykorzystywanym do tego celu czynnikiem chłodzącym jest ciekły azot [18,21].

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku przechowywania wodoru gazowego w zbiornikach ciśnieniowych, magazynowanie ciekłego wodoru może odbywać się w systemie stacjonarnym lub mobilnym [16].

Stacjonarne zbiorniki ciekłego wodoru występują w postaci cylindrycznych, wyposażonych w odpowiednie oprzyrządowanie pojemników składających się z dwóch odgraniczonych warstwą superizolacji naczyń (zbiornika wewnętrznego oraz zewnętrznego) charakteryzujących się wysokim stosunkiem średnicy zbiornika do jego długości. Zbiorniki te zazwyczaj

charakteryzują się następującymi parametrami: średnica zbiornika (1.4–3.8 m), długość zbiornika (3–14 m), pojemność zbiornika (1 100–50 000 Nm³, ok. 1 500–70 000 l) [16,21].

Budowa mobilnych zbiorników ciekłego wodoru nie różni się znacząco od zbiorników stacjonarnych, jednakże z uwagi na ich zastosowanie w pojazdach samochodowych napędzanych wodorem, zbiorniki te muszą cechować się odpowiednim oprzyrządowaniem oraz większą kompaktowością. Istniejące zbiorniki ciekłego wodoru zainstalowane np. w autobusach (MAN-bus SL 202), złożone z trzech eliptycznych zbiorników międzysekcyjnych, z których każdy cechuje się pojemnością 190 l, pozwalają na uzyskanie gęstości energii rzędu 2.13 kWh/l. W celu zminimalizowania strat paliwa do poziomu nieprzekraczającego 1% na dobę, zbiorniki te pokrywane są folią izolacyjną w ilości 200–300 w arstw [16,19].

Opłacalność magazynowania ciekłego wodoru zależy przede wszystkim od masy i pojemności zbiornika, a także rodzaju materiałów budujących i izolujących zbiornik. Obecnie magazynowanie wodoru w zbiornikach ciekłego wodoru może być opłacalne jedynie w przypadku zbiorników stacjonarnych o dużej pojemności. Ze względu na trudności techniczne, tj. konieczność ciągłego schładzania zbiornika w celu utrzymania wodoru w stanie ciekłym, a także konieczność stosowania superizolacji zbiornika, magazynowanie wodoru w niewielkich zbiornikach o małej pojemności jest ekonomicznie nieopłacalne [16,19,21].

3.3. Wodorki metali

Związki wodoru z innymi pierwiastkami są obiecującą formą przechowywania wodoru. Podstawowe typy wodorków to: wodorki metaliczne, wodorki kowalencyjne i wodorki jonowe, tzw. solopodobne [22,23].

Przechowywanie wodoru w wodorkach metali bloków *d* i *f* układu okresowego pierwiastków jest procesem odwracalnym zachodzącym zarówno wewnątrz (adsorpcja), jak i na powierzchni (adsorpcja) ciał stałych [16,22,23].

Wodorki metali stanowią interesujący materiał do magazynowania wodoru ze względu na takie właściwości jak: niskie ciśnienie procesowe (zazwyczaj 0.25–10 MPa), odwracalność procesu magazynowania wodoru (możliwość adsorpcji i desorpcji wodoru), niska temperatura procesowa (adsorpcja wodoru może zachodzić nawet w temperaturze pokojowej), bezpieczeństwo stosowania (brak zagrożenia związanego z wybuchowością oraz palnością układu) [19,22,23].

Największym zainteresowaniem ze względu na niskie temperatury, w jakich absorbowany jest wodor, cieszą się niskotemperaturowe wodorki metali. Desorpcja wodoru zmagazynowanego w wodorkach metali następuje zazwyczaj wskutek podwyższenia temperatury oraz obniżenia ciśnienia układu [19].

Przykładem niskotemperaturowego układu do magazynowania wodoru może być stop Ti-Cr-Mn, którego pojemność sorpcyjna wodoru wynosi 1.9 m³/m [19].

Interesującym materiałem magazynującym wodor jest także pallad (Pd) i jego stopy. Pallad może absorbować wodor otrzymany w wyniku reakcji elektrochemicznych, jak i z fazy gazowej. Wykazano, że próbka palladu w temperaturze pokojowej może pochłonąć wodor o objętości 850 razy większej niż sama posiada. Wodor może występować w palladzie w postaci dwóch faz: fazy α (stanowiącej roztwór stały wodoru w palladzie) tworzącej się przy małych stężeniach wodoru

oraz fazy β (stanowiącej niestechiometryczny wodorek palladu) tworzącej się w ówczas, gdy wzrasta ilość wodoru pochłoniętego przez metal [24,25].

Dodatek do palladu metali takich jak ruten (Ru) oraz rod (Rh) zwiększa możliwości absorpcyjne układu. Stop typu Pd-Rh zawierający 7% rodu wykazuje ponad 13% wzrost pojemności zaabsorbowanego wodoru w porównaniu z czystym palladem. Pallad i jego stopy stanowią ciekawy materiał do przechowywania wodoru, jednak wysokie koszty związane z ich pozyskaniem sprawiają, że obecnie nie znalazły one szerokiego zastosowania do magazynowania wodoru [24,25].

3.4. Wodorki chemiczne

Kolejnym sposobem magazynowania wodoru jest jego przechowywanie w związkach chemicznych (wodorkach chemicznych) powstałych na drodze reakcji chemicznych. Ilość zgromadzonego w ten sposób wodoru jest większa niż w wodorkach metali. Uwalnianie wodoru z tego typu związków może zachodzić w wyniku działania wodą lub alkoholami. Stanowią one interesujący materiał do magazynowania wodoru na potrzeby motoryzacji, gdyż wytwarzony w wyniku reakcji chemicznej wodor, może być wykorzystany do zasilania samochodowych ogniw paliwowych [16,19,23].

Przykładem wodorków chemicznych, które znalazły zastosowanie do magazynowania wodoru są borowodorki. Najczęściej wykorzystywanym borowodorkiem do magazynowania wodoru jest borowodorek sodu (NaBH₄). Uwalnianie wodoru z NaBH₄ zachodzi na drodze egzotermicznej reakcji hydrolizy, kontrolowanej, przebiegającej w temperaturze pokojowej. W wyniku tej reakcji nie powstają niebezpieczne produkty uboczne [16,19]. Ilość wodoru, która może zostać uwolniona w wyniku hydrolizy borowodoru sodu wynosi 10.6% m³/m [16,19].

Największą zaletą wodorków chemicznych jest wysoka pojemność magazynowanego w nich wodoru, natomiast główną wadą tej formy przechowywania wodoru jest jej nieodwracalność. W przypadku zastosowania w pojazdach samochodowych, zużyte paliwo musi być usuwane z pojazdu, a następnie zostać zregenerowane na stacji paliw, co stanowi duże utrudnienie w praktycznym jej wykorzystaniu [16,19].

3.5. Materiały węglowe

Perspektywnymi magazynami wodoru mogą być wysokoporowate, cechujące się dużą powierzchnią właściwą, materiały węglowe. Przechowywanie wodoru, zarówno cząsteczkowego, jak i atomowego w materiałach węglowych odbywa się na drodze reakcji elektrochemicznych, sorpcji fizycznej (adsorpcji) na powierzchni ciał stałych zachodzącej przede wszystkim w skutek oddziaływania sił *Van der Waalsa* efektu kapilarnego [16,21].

Desorpcja wodoru z materiałów węglowych zachodzi dzięki dostarczeniu do układu odpowiedniej ilości energii cieplnej [16,21].

Do najczęściej rozpatrywanych w charakterze magazynów wodoru materiałów węglowych można zaliczyć: węgiel aktywny, grafit, fulereny oraz nanorurki węglowe [16,21].

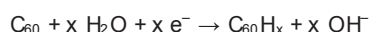
Węgiel aktywny stanowi ciekawy materiał do magazynowania wodoru, ponieważ posiada bardzo dużą powierzchnię właściwą wynikającą z jego struktury, w której występują liczne pory oraz mikropęknięcia [26].

Największą zdolność adsorpcyjną posiadają mikropory, gdyż ich rozmiary są porównywalne z wielkością potencjalnych cząsteczek, które mogą być magazynowane na węglu aktywnym. Mniejszą rolę w procesie adsorpcji substancji odgrywają mezopory, natomiast makropory znajdują zastosowanie głównie w transporcie substancji. Pojemność sorpcyjna wodoru osiągnięta w temperaturze 77 K przez węgiel aktywny, którego powierzchnia właściwa wynosi $1.315 \text{ m}^2/\text{g}$, jest równa $2\% \text{ m/m}$ (gdzie m/m – masa wodoru w stosunku do masy magazynującego go materiału). Wykazano, że modyfikacja węgla aktywnego z wykorzystaniem wodorotlenku potasu (KOH) pozwala dodatkowo rozwinąć strukturę porowatą takiego materiału, zwiększając 3.7-krotnie ilość zmagazynowanego wodoru [20,26,27].

Grafit, będący jedną z odmian alotropowych węgla, jest także rozpatrywany jako potencjalny materiał do przechowywania wodoru. Posiada on budowę wielowarstwową złożoną z pojedynczych warstw grafenowych. Poszczególne warstwy grafitu połączone są ze sobą słabymi oddziaływaniami *Van der Waals*, przez co istnieje możliwość odpowiedniej manipulacji nimi. Przechowywanie wodoru między warstwami grafitu może być konfigurowane poprzez regulację odległości pomiędzy sąsiednimi warstwami. Natomiast desorpcja wodoru może nastąpić wtedy, gdy układ magazynujący zostanie ogrzany do temperatury około 450°C . W przypadku warstwy grafitowej o powierzchni właściwej $1.315 \text{ m}^2/\text{g}$, maksymalna ilość wodoru, jaka przypada na 1 atom węgla, jest równa 0.4 H , a pojemność sorpcyjna takiego układu wynosi 3.3 m/m [20,21].

Fulereny, podobnie jak grafit, stanowią jedną z alotropowych odmian węgla. Cząsteczki fulerenów zbudowane są z pięciokątnych lub sześciokątnych pierścieni tworzących pustą w środku, zamkniętą bryłę, którą buduje 28–1500 atomów węgla. Najbardziej popularnym fulerenem jest fuleren C_{60} zbudowany z 60 atomów węgla. Ze względu na podatność do przyłączania wodoru, znajduje on najszersze zastosowanie w charakterze magazynu wodoru spośród pozostałych typów fulerenów [28,29].

Uwodornienie fulerenu C_{60} może zachodzić na drodze elektrochemicznej w edług następującej reakcji [28,29]:



W przypadku, gdy wartość współczynnika „x” wynosi „60”, teoretyczna elektrochemiczna pojemność układu osiąga wielkość 2234 mAh/g , przewyższając 6-krotnie w wartość, jaka osiągnięta jest z wykorzystaniem najlepszych wodoroków metali. Elektrochemiczne uwodornienie fulerenu do postaci $\text{C}_{60}\text{H}_{48}$ pozwala uzyskać elektrochemiczną pojemność układu rzędu 1600 mAh/g z zawartością wodoru na poziomie $6.1\% \text{ m/m}$ [28,29].

Nanorurki węglowe, ze względu na swoją unikalną strukturę, stanowią szczególnie interesujący materiał do przechowywania wodoru. Struktury nanorurek zbudowane są z cylindrycznie zwinionych warstw grafenowych przyjmujących postać pustych w środku walców. Ze względu na ilość ścian grafenowych budujących nanorurki węglowe stosowany jest następujący ich podział [28,29]:

– jednościenne nanorurki węglowe (*Single Walled Carbon Nanotubes* – SWCNT),

– dwuścienne nanorurki węglowe (*Double Walled Carbon Nanotubes* – DWCNT),

– wielościenne nanorurki węglowe (*Multi Walled Carbon Nanotubes* – MWCNT),

Magazynowanie wodoru w nanorurkach węglowych może zachodzić na wewnętrznej oraz zewnętrznej powierzchni nanorurek na drodze reakcji elektrochemicznej oraz na zasadzie sorpcji fizycznej z wykorzystaniem efektu kapilarnego. Efektywność magazynowania wodoru w nanorurkach węglowych zależy głównie od: ciśnienia (podwyższenie ciśnienia powoduje wzrost efektywności sorpcji wodoru), temperatury (niższa temperatura sprzyja efektywniejszej sorpcji wodoru), odległości pomiędzy poszczególnymi nanorurkami i średnicy nanorurek [16,28,29]. Pojemność sorpcyjna wodoru osiągnięta przez nanorurki węglowe o średnicy 2.2 nm w temperaturze 77 K pod ciśnieniem 10 MPa wynosi $11.24\% \text{ m/m}$. Natomiast maksymalna ilość wodoru, jaka przypada na jeden atom węgla, jest równa $2 (\text{H/C}=2)$ [16,29].

Magazynowanie wodoru w materiałach węglowych nie znajduje obecnie szerszego zastosowania, wciąż pozostając na etapie doświadczeń.

4. Podsumowanie

Główne wymagania w stosunku do nowoczesnych materiałów służących do przechowywania wodoru w motoryzacji to: wysoka gęstość grawimetryczna (ponad $6.0\% \text{ w ag.}$), łatwa absorpcja/desorpcja wodoru w umiarkowanych temperaturach i ciśnieniach, niska cena materiałów oraz ich ekologiczne bezpieczeństwo.

Konwencjonalne wodoroki, takie jak LaNi_5H_6 oraz pochodne stopów cyrkonu oraz tytanu, które są powszechnie używane w systemach magazynowania wodoru, mają zdolność magazynowania mniej niż $2\% \text{ w ag.}$ wodoru [30]. Cztery najważniejsze grupy odpowiednich materiałów są:

- węgiel i inne materiały o wysokiej powierzchni (nanorurki, grafit, nanowłókna, zeolity, itp.);
- H_2O -reaktywne wodoroki chemiczne (NaH , LiH , MgH_2 , CaH_2 , LiAlH_4 , itp.);
- kompleksowe wodoroki, jak np. alanaty (LiAlH_4 , NaAlH_4 , i in.), borowodorki aminowe (NH_3BH_3);
- stopy i związki międzymetaliczne (nanokrystaliczne, amorficzne, złożone, in.) [31].

Wodoroki ziem rzadkich (R) i stopów metali przejściowych (T) takich jak RT_5 , RT_3 , RT_2 , RT są bardzo dobrze zbadane. Te nanokrystaliczne i amorficzne materiały charakteryzują się dobrą kinetyką, ale pojemności i temperatury desorpcji są niskie. Z kolei wodoroki złożonych stopów litu cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem jako materiałami do przechowywania energii w przyszłości [32]. Niektóre z najbliższych pierwiastków (Li, C, B, Mg, Al) tworzą stabilne jony i związki z wodorem. Zawartość wodoru osiąga, zgodnie z danymi literaturowymi, wartości do $18\% \text{ masowych}$ dla LiBH_4 . Jednakże, związki te desorbują wodor tylko w temperaturze od 80°C do 600°C [33,34]. Duże perspektywy w procesach sorpcji/desorpcji wodoru, a tym samym rozwiązywaniu tego problemu, mają lekkie wielokładnikowe stopy litu [35,36].

Lekkie glinki i krzemki litu, magnezu i inne są potencjalnymi układami służącymi do składowania wodoru (więcej $6\% \text{ w ag.}$) [37–41].

Literatura

- [1] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, *32*, 1121–1140. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022
- [2] A. Feldzensztajn, L. Pacuła, J. Pusz, **Wodór paliwem przyszłości**, Instytut Wdrożeń Technicznych INTECH, Gdańsk, **2003**.
- [3] W. Kotowski, *Nafta & Gaz Biznes*, **2004**, *2*, 1–3.
- [4] L. Romański, **Wodór nośnikiem energii**, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław, **2007**.
- [5] A. Sikora, *Post. Mikrobiol.*, **2008**, *47*, 465–482.
- [6] J. Surygała, *Przem. Chem.*, **2006**, *85*, 661–664.
- [7] K. Zarębska, K. Pernak-Misko, *Gospod. Surowcami Min.*, **2007**, *23*, 245–255.
- [8] S. Kruczek, G. Skrzypczak, G. Michalik, M. Michalski, P. Mądry, *Czysta Energia*, **2007**, *11*, 56–58.
- [9] J. Surygała, **Wodór jako paliwo**, Wydawnictwo WNT, Warszawa, **2008**.
- [10] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, *Post. Fiz.*, **2005**, *56*, 168–175.
- [11] W.M. Lewandowski, **Proekologiczne odnawialne źródła energii**, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2010**.
- [12] P. Tomczyk, *Polityka Energet.*, **2009**, *12*, 593–606.
- [13] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, *29*, 1443–1450. doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.01.016
- [14] L. Schlapbach, *Nature*, **2009**, *460*, 809–811. doi: 10.1038/460809a
- [15] R. Shinnar, *Technol. Soc.*, **2003**, *25*, 455–476. doi: 10.1016/j.techsoc.2003.09.024
- [16] J. Kieć, **Odnawialne źródła energii**, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Kraków, **2007**.
- [17] J. Molenda, *Polityka Energet.*, **2008**, *11*, 61–68.
- [18] L. Romański, **Wodór nośnikiem energii**, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław, **2007**.
- [19] S. Gołębiowska, K. Biernat, **Analiza procesów magazynowania biowodoru jako paliwa**, <http://seib.uksw.edu.pl/sites/default/files/Sywaria%20Go%20C5%82%C4%99biowska,%20Krzysztof%20Biernat,%20Analiza%20proces%C3%B3w%20magazynowania%20biowodoru%20jako%20paliwa.pdf> [odczyt: 25.11.2016].
- [20] K. Czaplicka-Kolarz, **Scenariusze rozwoju technologicznego kompleksu paliwowo-energetycznego dla zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju. Część 1.**, <http://docplayer.pl/6988267-Scenariusze-rozwoju-technologicznego-kompleksu-paliwowo-energetycznego-dla-zapewnienia-bezpieczenstwa-energetycznego-kraju.html> [odczyt: 25.11.2016].
- [21] S. Niaz, T. Manzoor, A.H. Pandith, *Renew. Sustain. En. Rev.*, **2015**, *50*, 457–469. doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011
- [22] P.J. Nowacki, **Wodór jako nowy nośnik energii**, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, **1983**.
- [23] B. Staliński, J. Terpiłowski, **Wodór i wodorki**, Wydawnictwo o Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1987**.
- [24] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, **2007**, *86*, 137–142.
- [25] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, **2015**, *94*, 291–295. doi: 10.15199/62.2015.3.5
- [26] P. Baran, B. Buczek, *Przem. Chem.*, **2015**, *93*, 328–330. doi: 10.15199/62.2015.3.12
- [27] B. Scheibe, **Badanie technologii funkcjonalizacji i frakcjonowania nanorurek węglowych**, Praca doktorska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2012**.
- [28] W. Przygocki, A. Włochowicz, **Fuleny i nanorurki. Właściwości i zastosowanie**, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2001**.
- [29] A. Huczko, **Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku**, BEL Studio Sp. z o.o., Warszawa, **2004**.
- [30] K. Yvon, *Chimia Int. J. Chem.*, **1998**, *52*, 613–619.
- [31] L. Schlapbach, F.M. Felix, A. Züttel, **Hydrides of intermetallic compounds and their application** [w:] *Intermetallic compounds. Principles and practice*, vol. 2, J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (red.), Wiley, **1994**, s. 475.
- [32] T. Sakai, M. Natsuoka, C. Iwakura, *Handbook Phys. Chem. Rare Earth*, **1995**, *21*, 135–180.
- [33] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Stroem-Olsen, *Appl. Phys. A: Mater. Sc. Proc.*, **2001**, *72*, 157–165.
- [34] I. Pietkun-Greber, R.M. Janka, *Proc. ECOple*, **2010**, *4*, 471–476.
- [35] G. Effenberg, F. Aldinger, **Binary quaternary systems. Evaluated constitutional data, phase diagrams, crystal structures and applications of lithium alloy systems** [w:] *Ternary alloys*, vol. 14, 15, O. Bodak, V. Pavlyuk (red.), VCH, D-69496, Germany – Weinheim, **1995**, s. 458.
- [36] V. Pavlyuk, G. Dmytriv, I. Chumak, O. Gutfleisch, I. Lindemann, H. Ehrenberg, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 5724–5737. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.078
- [37] J.F. Herbst, M.S. Meyer, *J. Alloys Comp.*, **2010**, *492*, 65–68. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.12.032
- [38] V. Pavlyuk, A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kielbik, *Intermetallics*, **2013**, *43*, 29–37. doi: 10.1016/j.intermet.2013.07.002
- [39] I. Chumak, V. Pavlyuk, G. Dmytriv, H. Pauly, H. Ehrenberg, *J. Solid State Chem.*, **2013**, *197*, 248–253. doi: 10.1016/j.jssc.2012.08.049
- [40] V. Pavlyuk, I. Chumak, L. Akserud, S. Lidin, H. Ehrenberg, *Acta Cryst. B*, **2014**, *70*, 212–217. doi: 10.1107/S2052520613030709
- [41] I. Chumak, V. Pavlyuk, H. Ehrenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 2053–2064. doi: 10.1002/ejic.201301444