



Ciało stałe jako magazyn dla wodoru

Elżbieta Fortuna

Wydział Inżynierii Materiałowej PW

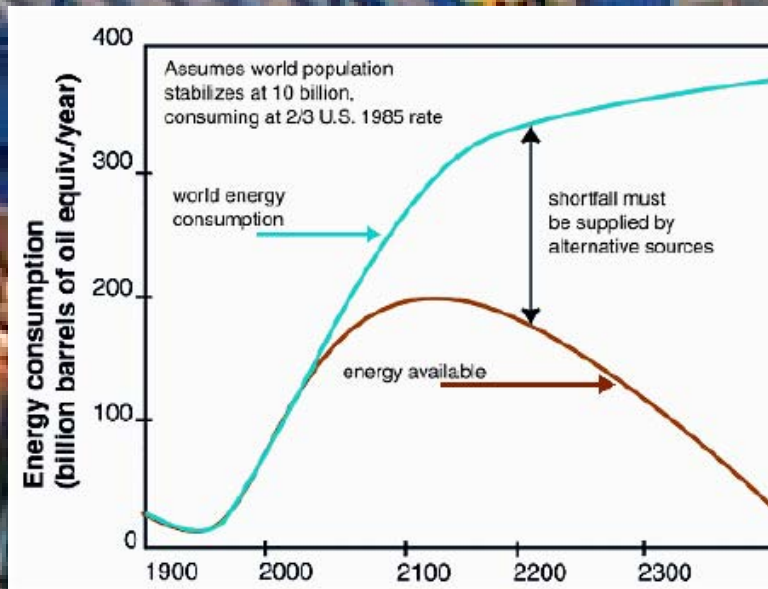
Światowe zapotrzebowanie na energię przewidywania

Światowe zapotrzebowanie na energię przewyższy możliwości energetyczne obecne na dzień dzisiejszy



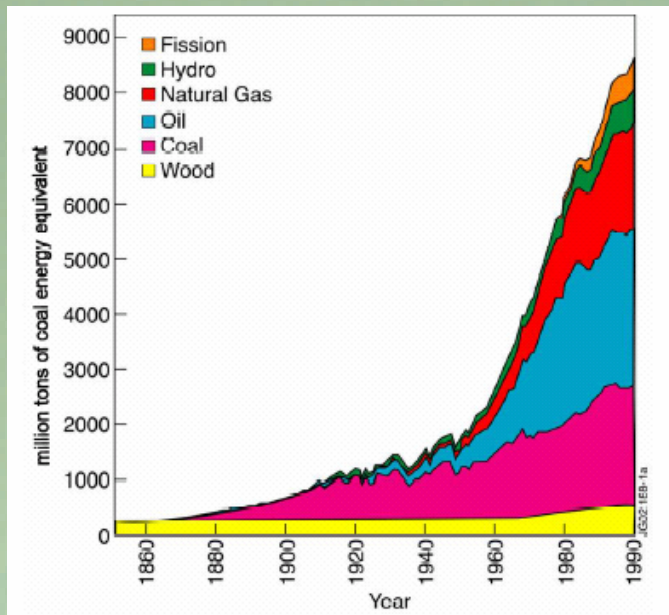
Istnieje potrzeba poszukiwania alternatywnych do istniejących obecnie źródeł energii

W ciągu najbliższych 50 lat światowe zużycie energii wzrośnie dwukrotnie



Prognozy przy założeniu, że populacja świata ustabilizuje się na poziomie 10 mld, a średnie zużycie energii przypadające na jedną osobę odpowiadać będzie 2/3 zużycia energii w USA z 1985r.

Światowe zużycie energii



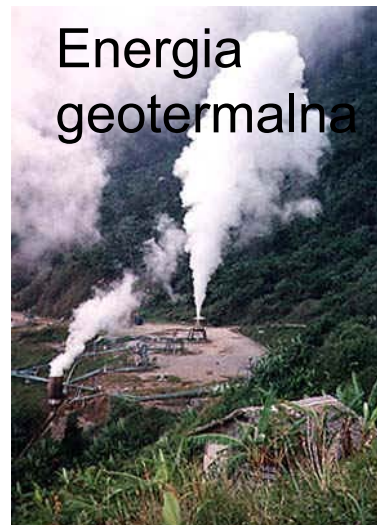
Paliwa kopalniane są głównym źródłem pozyskiwanej energii

konsekwencje i zagrożenia

Wykorzystywanie paliw kopalnianych powoduje problemy środowiskowe – efekt cieplarniany, spowodowany emisją CO_2 , NO_x , SO_x

Ilość surowców kopalnianych jest ograniczona

Jaka może być alternatywa dla paliw kopalnianych ?



Jakie paliwo będzie napędzać nasze samochody?

Dzisiaj – 500 mln sztuk

Jutro – 2 mld

Przewiduje się, że do 2030 r liczba samochodów wzrośnie do 2 mld, głównie w wyniku gwałtownego rozwoju krajów Azji

WODOR !!

STANOWIĄCY PALIWO PALIWO DLA

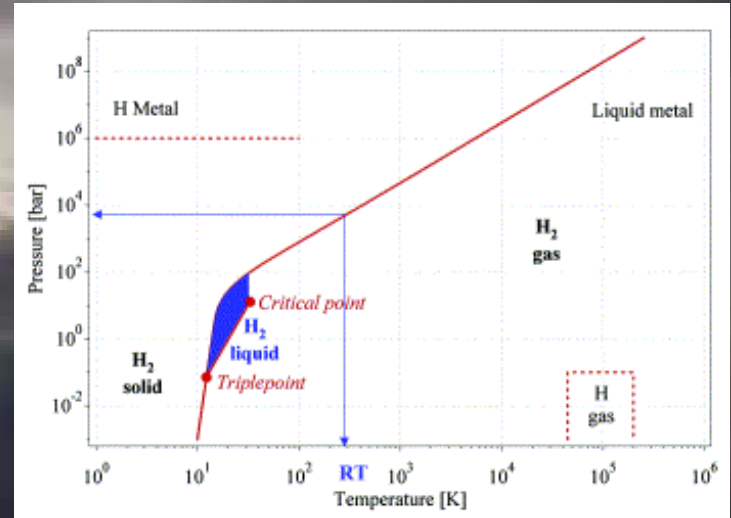


OGNIW PALIWOWYCH



BATERII MH-Ni

Wodór



Najbardziej rozpowszechniony pierwiastek na kuli ziemskiej
Nie występuje na ziemi w postaci wolnej
Wartość opałowa wodoru jest b. wysoka 120 MJ/kg (węgiel 25MJ/kg, benzyna 47MJ/kg)

W temperaturze pokojowej występuje w postaci gazowej

< -263°C ciało stałe, $\rho = 70,6 \text{ kg/m}^3$

> -253°C gaz; przy 0°C $\rho = 0,089886 \text{ kg/m}^3$

- 253 °C, punkt potrójny, $\rho = 70,8 \text{ kg/m}^3$

A photograph of a modern, multi-story glass skyscraper with a curved facade. The building features a grid of windows with dark frames and some yellow accents. A street lamp is visible on the right side of the frame. The sky is clear and blue.

Ekonomia wodorowa

Produkcja

Przechowywanie

Przetwarzanie w energię elektryczną

Działania Unii Europejskiej promujące rozwój energetyki wodorowej

Lata 90-te były okresem intensywnych prac nad ogniwami paliwowymi. Zagadnie to było szczególnie ważne dla sektora motoryzacyjnego. W Europie, Stanach Zjednoczonych i Japonii wspierano projekty badawcze pomiędzy jednostkami badawczymi a przemysłem dotyczące tego zagadnienia. W rezultacie w końcu lat 90-tych dwa duże projekty europejskie Fever (realizowane przez Renault i Volvo) i Hydro-Gen (PSA-Peugeot-Citroën) doprowadziły do powstania prototypu pojazdu zdolnego do poruszania się z wykorzystaniem ogniw paliwowych. W tym samym czasie Daimler Chrysler i Opel-GM ogłosiły swój własny program odnoszący się do modeli Necar i Hydro-Gen (odpowiednio).

FP4, 1994-98 54 mln euro

FP5, 1998-2002 150 mln euro przeznaczono na dofinansowanie ponad 70 projektów poświęconych ogniwom paliwowym i wodorowi

Od roku 2002 „hydrogen economy” stała się jednym z priorytetów polityki EU w zakresie odnawialnych źródeł energii.

Jakie działania podjęto w tym kierunku?

Październik 2002: Komisarz EU ds. Energii i Transportu Loyola de Palacio i Komisarz ds. Badań Philippe Busquin, poprosili High Level Group, składająca się z reprezentantów przemysłu samochodowego, sektora energetycznego, świata nauki oraz polityków o zdefiniowanie podstaw dotyczących wizji strategii EU w zakresie roli wodoru i ogniw paliwowych oraz strategii polityki energetycznej na nadchodzące dziesięciolecie.

Czerwiec 2003: Raport końcowy „Hydrogen and Fuel cells: A vision of our future” kładzie nacisk na potrzebę zwiększenia budżetu na R&D w tej dziedzinie

Wrzesień 2003: Przewodniczący Komisji Romano Prodi ogłosił decyzję w sprawie powołania platformy technologicznej dotyczącej wodoru i ogniw paliwowych.

Dodatkowo (do budżetu 6PR) Komisja ulokowała tę dziedzinę badań w sercu European Growth Initiative. Jako taka, stała się ona przedmiotem programów Quick Start wspierających projekty służące rozwojowi infrastruktury, sieci i wiedzy z tego zakresu.

Budżet w wysokości 2.8 mld umieszczono w programach Hypogen (stworzenie pilotowego zakładu produkującego na masową skalę wodór i energię elektryczną) oraz Hycom (utworzenie na terenie Unii wiosek wodorowych, wykorzystujących wodór jako źródło energii i ciepła oraz paliwo dla pojazdów). Czas trwania 2004-2015.

Listopad 2003: Powołanie International Partnership for the Hydrogen Economy zainicjowane przez Stany Zjednoczone we współpracy z EU i 14 innymi krajami.

Styczeń 2004: Platforma Technologiczna dotyczącej wodoru i ogniw paliwowych została utworzona.

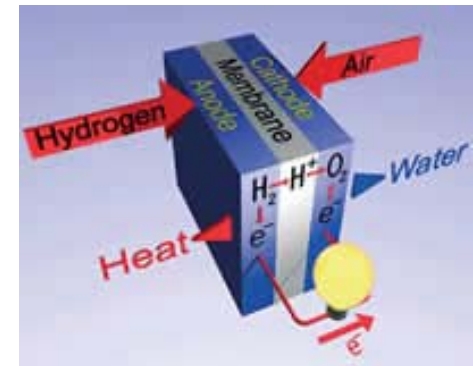


Ogniwa paliwowe

Pomysłodawca – brytyjski fizyk William Grove, 1839

Rozwój – programy kosmiczne NASA Gemini i Apollo, lata 60-te

Lata 70-te i 80-te wzrost zainteresowania przemysłu ogniwami paliwowymi



Zasada działania

Dwie elektrody połączone zewnętrznym układem elektrycznym, oddzielone elektrolitem, są zaopatrywane w obecności katalizatora w jednym przypadku w wodór (który pełni funkcję paliwa), a druga w tlen. Atom wodoru na anodzie rozpada się na proton H^+ i elektron. Jon migruje przez elektrolit do katody, gdzie reaguje z tlenem tworząc wodę i emitując ciepło, podczas gdy elektron biegnie poprzez układ elektryczny wytwarzając prąd.

Jak można wytwarzać wodór, który mógłby zasilać ogniwa paliwowe ?



1 Hydrogen molecules (H_2) — which consist of a single proton circled by a single electron — enter the fuel cell and come in contact with platinum. This catalyst helps split the hydrogen into positively charged ions (H^+) and negatively charged electrons (e^-).

2 The electrons are screened out by an "electrolyte," a special membrane or substance. These electrons, which create an electric current, are sent through a wire to power the electric motor. The ions then return to the fuel cell.

3 The ions are able to pass through the electrolyte.

4 In the third portion of the fuel cell, the hydrogen ions, the electrons and oxygen combine to make water. The water is continuously removed.

Reforming

Elektroliza wody

Spalanie (zgazowywanie) biomasy

Zgazowywanie węgla

Katalityczny rozkład wody

Produkcja wodoru z wykorzystaniem alg lub bakterii

Reforming

Proces polega na reakcji pary wodnej z węglowodorami (w obecności katalizatora, w wysokiej temperaturze, 1100°C dla metanu). W wyniku reakcji otrzymujemy H₂, CO (ok. 20%), H₂O z małymi ilościami CO₂ i CH₄.

W dalszym etapie CO reaguje z parą wodną przechodząc w H₂ i CO₂.

Na końcu mieszanina gazów ulega oczyszczaniu.

Większość wytwarzanego wodoru jest zużywana przez przemysł chemiczny i rafineryjny na miejscu:

do wytwarzania amoniaku (50% konsumpcji wodoru) i metanolu,

jak również do poprawy jakości produktów naftowych

(i nie trafia na rynek).

80% wodoru wyzyskuje się z przeróbki gazu ziemnego i ropy naftowej

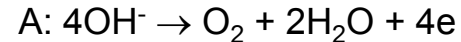
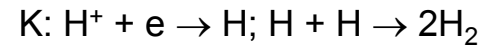
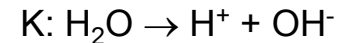
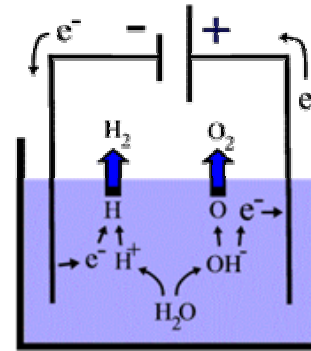
Koszty:

0,7 USD/kg jeśli jest wytwarzany na miejscu

Nakłady na skraplanie i transport podnoszą koszty do 2-3 USD/kg



Elektroliza wody



Proces otrzymywania gazów o dużej czystości (ok. 4% globalnej produkcji wodoru).

Wada:

Wysokie zużycie energii. W typowych elektrolizerach na uzyskanie 1kg wodoru zużywa się 46KWh. Proces 3-10 razy droższy od reformingu.

**Magazynowanie wodoru jest bardzo istotną sprawą
w przypadku przypadku środków transportu
(zbiornik paliwa)**

**0,8 kg wodoru pozwala obecnie na przejechanie 100 km
(samochód osobowy)**

**Aby przejechać 500 km bez tankowania na pokładzie musi znajdować się
4 kg wodoru**

1 kg wodoru w warunkach normalnych zajmuje objętość 11m³

Metody przechowywania wodoru:

W postaci sprężonego gazu

W postaci ciekłej

W postaci wodorków

Zaadsorbowany w materiałach
o dużej powierzchni właściwej

W postaci substratów reakcji chemicznych,
których jednym z produktów jest wodór

Magazynowanie wodoru w postaci ciekłej

Droga technika, skraplanie wodoru wymaga zużycia energii odpowiadającej 30% jego wartości cieplnej

Ciekły wodór musi być przechowywany w bardzo niskich temperaturach 20K.

Przechowywany w zbiornikach z izolacją termiczną (izolowane próżniowo zbiorniki o podwójnej ścianie).

Prototypy samochodów produkowanych przez BMW, Opla i Daimler Chrysler posiadają zbiorniki na ciekły wodór



Linde's liquid hydrogen storage system



Średnica 50cm, długość 550cm, pojemność zbiornika 600l, z czego ciekły wodór ciekły wodór zajmuje 90% objętości, temp. pracy 20K – 353K

Przechowywanie wodoru pod ciśnieniem, w postaci gazowej

Najbardziej rozpowszechniona forma magazynowania wodoru

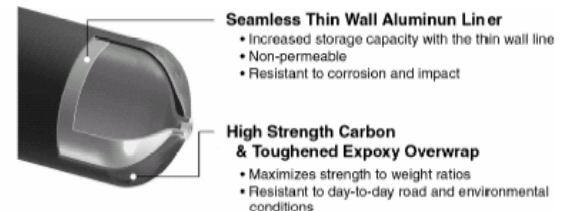
Zwykle gaz magazynowany jest w wysokociśnieniowych zbiornikach pod maksymalnym ciśnieniem 20MPa (200 bar). Stosowane ciśnienia 350-700 bar.

Forma przechowywania: butle 10l lub więcej, zbiorniki (stacje dystrybucji) 10.000 m³, większe magazyny umieszczane są pod ziemią.

Stosowane materiały: stal austenityczna (AISI 316, 304 i 316L, 304L), stopy Al, stopy Cu

Proces kompresji odpowiada 10% wartości cieplnej wodoru

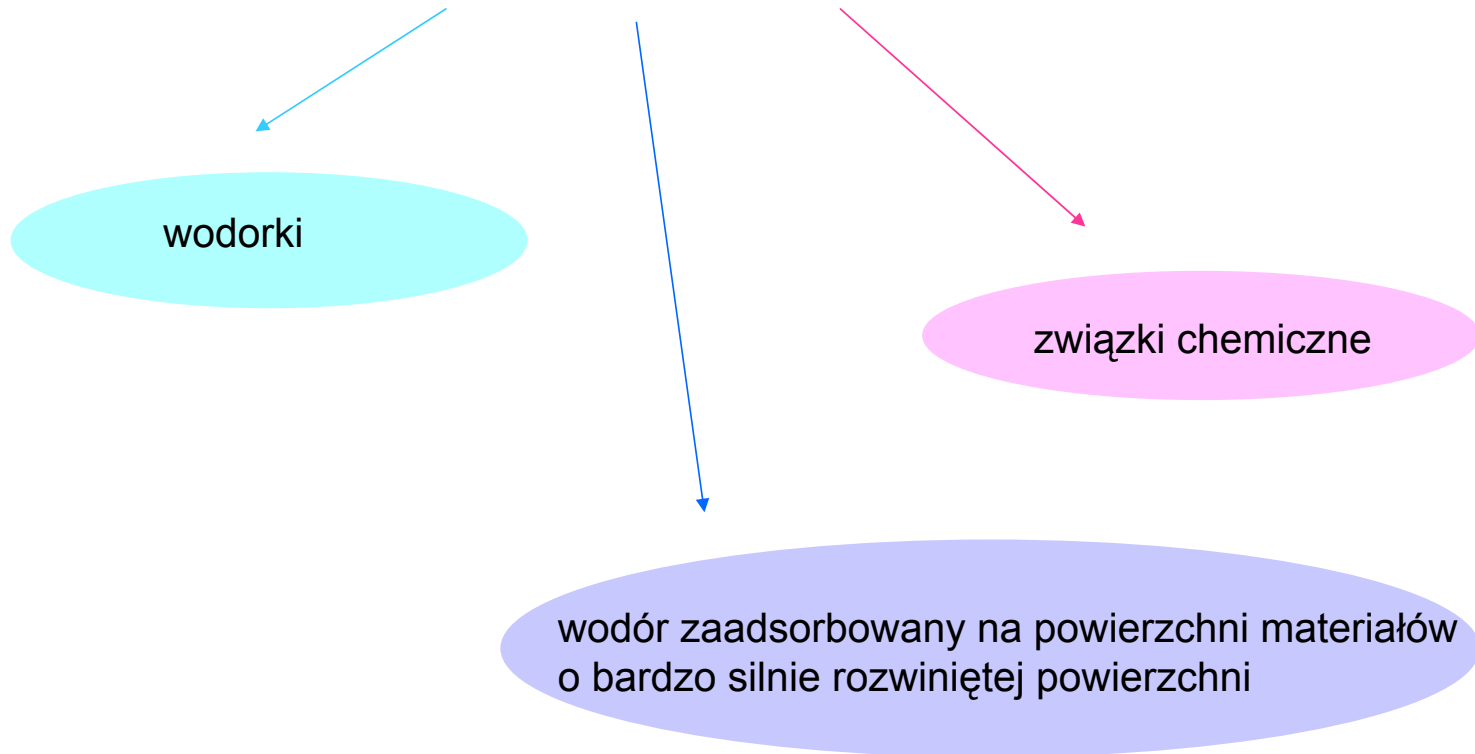
Nowe lekkie zbiorniki kompozytowe - ciśnienie do 80 MPa, co odpowiada gęstości objętościowej 36 kg/m³



Zbiornik zaprojektowany przez Dynetek Industries Ltd., ciśnienie pracy 825 bar, pojemność 170 l

Magazynowanie wodoru w ciele stałym

Idea: przechowywanie wodoru we wnętrzu ciała stałego



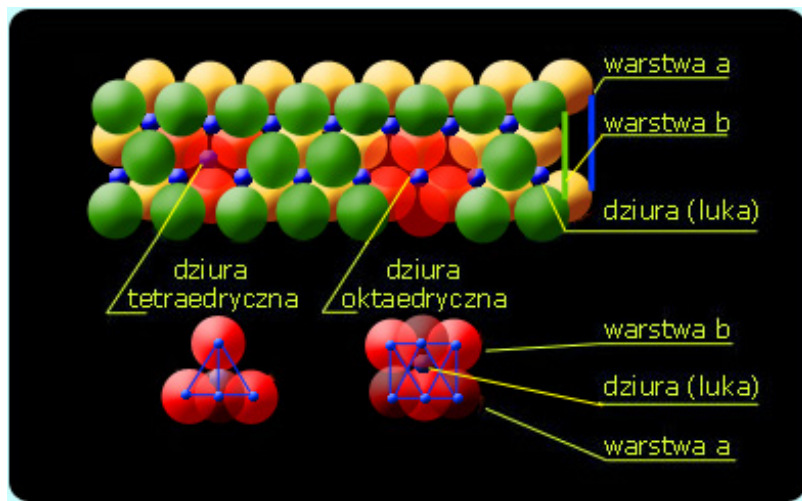
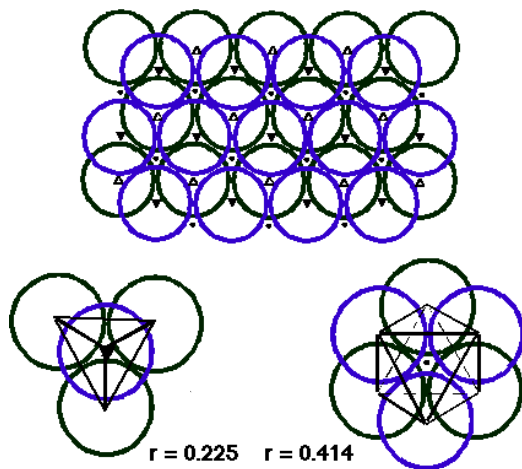
Wodorki metali

Wodór jest bardzo reaktywny i tworzy fazy wodorkowe lub rozpuszcza się w postaci roztworu stałego z tysiącami metali i stopów. W bazie danych (<http://hydpark.ca.scandia.gov>) można znaleźć ponad 2000 pierwiastków, związków i stopów tworzących wodorki.

Z technicznego punktu widzenia interesujące byłyby stopy, które uwalniałyby wodór w temperaturach z zakresu 0 -100°C , przy ciśnieniach rzędu 1-10 atm.

Departament Energii Stanów Zjednoczonych ustalił parametry magazynowania wodoru: 6,5%wag. H₂, 63 kgH₂/m³.

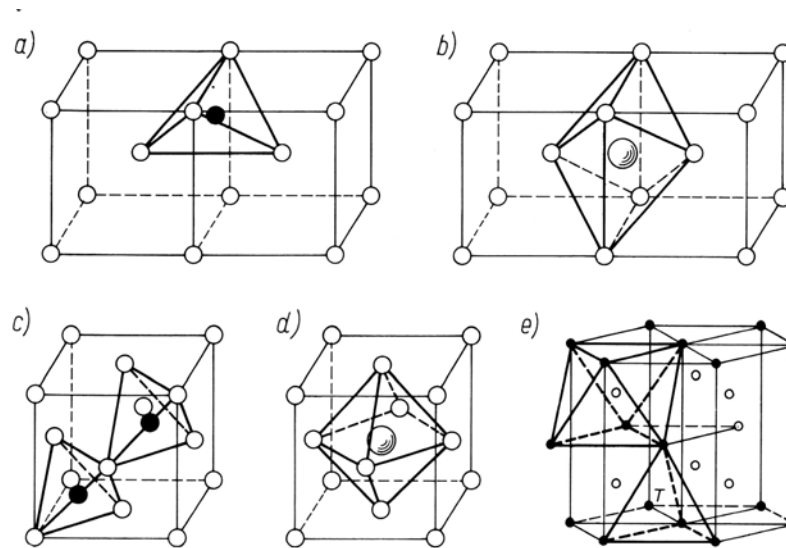
W ciągu ostatnich czterdziestu lat materiałami do przechowywania wodoru były prawie wyłącznie metale i stopy, w których osnowa metaliczna była napełniana zaabsorbowanymi atomami wodoru (przy jednoczesnej ekspansji sieci), zajmującymi zazwyczaj luki tetra- lub okta-edryczne. Główny nacisk w badaniach materiałowych kładziono na wodór wbudowany/uwięziony (z ang. „encapsulate hydrogen”). Prezentowano związki o pojemności przekraczającej dwa atomy wodoru na atom metalu. Większość badanych materiałów składała się jednak z relatywnie ciężkich pierwiastków, w wyniku czego wagowa zdolność magazynowania wodoru nie przekraczała 2%.



luka tetraedryczna

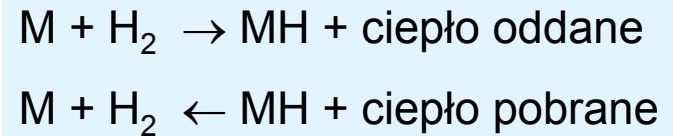
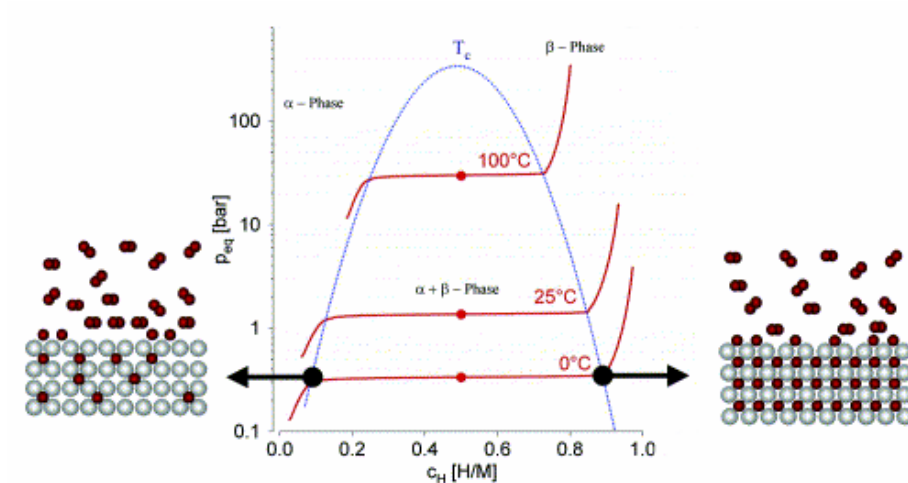


luka oktaedryczna



Luki międzywęzłowe w sieciach układu regularnego

Wykres ciśnienie – skład – temperatura

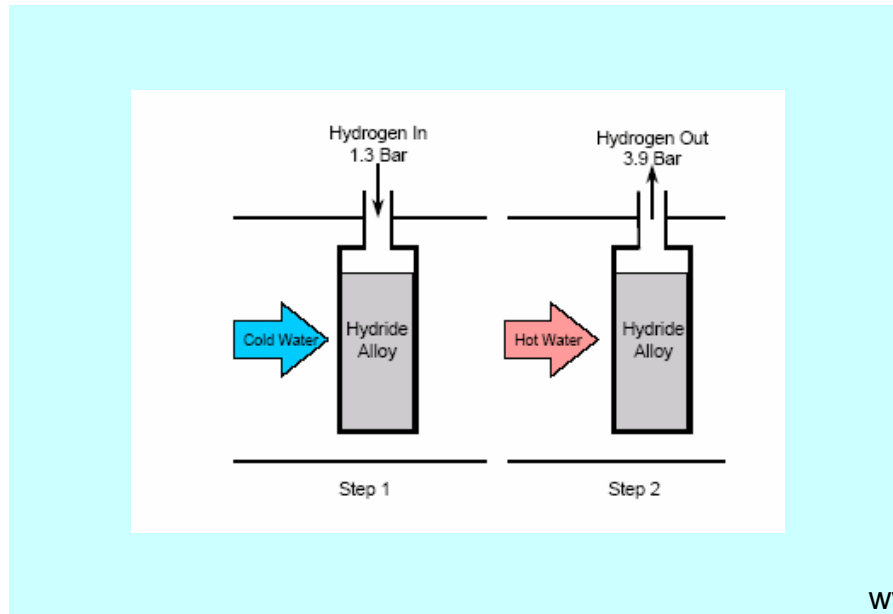


$H/M < 0,1$ wodór rozpuszcza się w metalu (roztwór stały, faza α)

$H/M > 0,1$ zaczyna zarodkować faza wodorkowa (faza β)

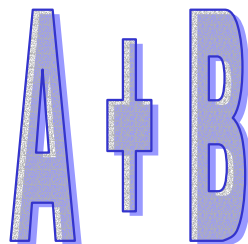
$H/M = 1$ w wyniku różnic objętości fazy α i β (10-20%) dochodzi do rozpadu materiału na proszek (10-100 μ m)

Kompresor wodorowy



Konwencjonalne wodorki metali, które są dobrze scharakteryzowane i posiadają wiarygodne dane dotyczące międzywęzłowego magazynowania wodoru, obejmują związki międzymetaliczne typu AB, AB₂, AB₅, A₂B oraz metale o sieci regularnej przestrzennie centrowanej. Przykładami takich związków są TiFe, ZrMn₂, LaNi₅ i Mg₂Ni. Materiały te mogą przeciętnie magazynować od 1,4 do 3,6% wodoru.

	H/M	%wag.	T _{des.} przy 1 atm.
Mg ₂ Ni	1,33	3,6	528
TiFe	0,975	1,86	256
ZrNi	1,4	1,85	565
ZrMn ₂	1,2	1,77	440
LaNi ₅	1,08	1,49	267



W przypadku materiałów do zastosowań praktycznych wykorzystuje się kombinację metali tworzących silne wiązania z wodorem A z metalami tworzącymi z nim słabe połączenia B (zwłaszcza związki intermetaliczne). Kombinacje różnych pierwiastków pozwalają uzyskać wodorek o określonych właściwościach.

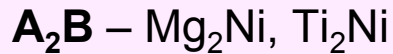
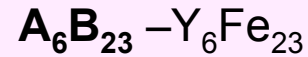
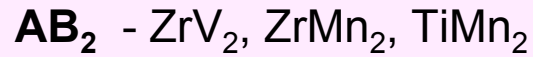
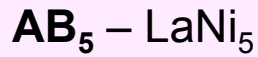
Typowa stechiometria tych związków AB_xH_n , gdzie $x = 0,5, 1, 2, 5$; stosunek atomów wodoru do metalu wynosi do 2

Klasycznym przykładem takiego połączenia jest kombinacja La (LaH_2 , $25^\circ C$, $Pd \approx 3 \times 10^{-29}$ atm., $\Delta H_f = -208 \text{ kJmol}^{-1} H_2$) z Ni (NiH , $25^\circ C$, $Pd \approx 3400$ atm., $\Delta H_f = -8.8 \text{ kJmol}^{-1} H_2$) tworząca związek $LaNi_5$ ($LaNi_5H_6$, $25^\circ C$, $Pd = 1.6$ atm., $\Delta H_f = -30,9 \text{ kJmol}^{-1} H_2$)

AB_5 : A – lantanowce, Y, Zr, Ca; B – Ni + Co, Al, Mn, Fe, Cu itd.

AB_2 : A – IVA (Ti, Zr, Hf), metale ziem rzadkich (57-71); B – 23-26 (V, Cr, Mn, Fe)

A_2B : A – IVA; B - Ni



Najważniejsze grupy związków intermetalicznych tworzących wodorki

Wodorki metali mogą uzyskać objętościową gęstość wodoru 115 kg/m³ – LaNi₅, jednak udział masy wodoru w tych związkach nie przekracza 3% wag.

Rozważając użyteczność zastosowań poszczególnych wodorków należy brać pod uwagę nie tylko zdolność magazynowania wodoru, ale także:

✓ ciśnienie i temperaturę dysocjacji wodorku

✓ szybkość absorpcji i desorpcji

✓ ilość energii wymaganej do uwolnienia wodoru

✓ wrażliwość na zanieczyszczenia gazowe

✓ stabilność

Zdolność odwracalnego poboru/oddawania wodoru przez związki intermetaliczne wynosi 50-90% ich maksymalnej zdolności magazynowania tego pierwiastka

Inna koncepcja dotycząca magazynowania wodoru opiera się na pomysł obudowywania wodorem (z ang. „encapsulate by hydrogen”) , otwierając teoretyczną możliwość osiągnięcia poziomu wodoru jak w metanie. Nowoczesne materiały – złożone wodorki, takie jak glinowodorki, czy borowodorki, w których atom metalu otoczony jest czterema atomami wodoru tworzy złożony anion (kompleks) naśladują strukturę metanu i mogą stanowić oczekiwany przełom w przechowywaniu wodoru w stanie stałym.

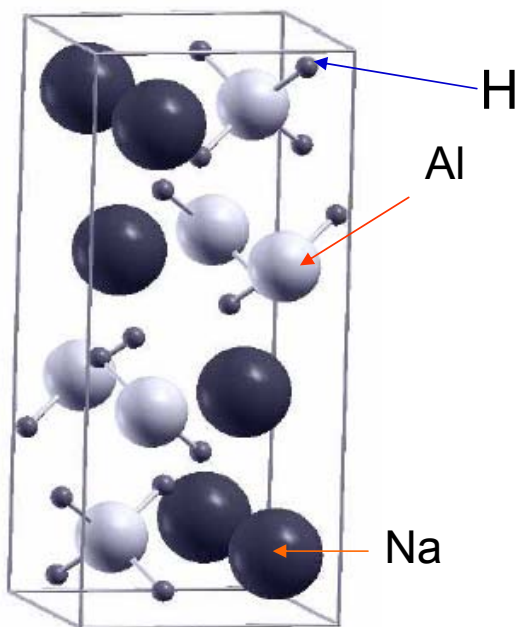
Wodorki kompleksowe/złożone

Główna różnica pomiędzy wodorkiem złożonym metalicznymi a polega na tym, że w wyniku nawodorowania przechodzi on w związek o charakterze jonowym lub kowalencyjnym.

Złożone wodorki są dobrze znane. Jedna kategoria obejmuje wodorki metali przejściowych. Gdy pewne metale przejściowe połączymy z pierwiastkami z grupy IA lub IIA w obecności wodoru, utworzy się kompleks metalu przejściowego z atomami wodoru, który będzie stabilizowany donacją elektronów od bardziej elektrodoatnych pierwiastków z grupy IA lub IIA. Przykładem takiego związku jest Mg_2NiH_4 , gdzie Mg jest donorem elektronów stabilizujących kompleks $[\text{NiH}_4]^{-4}$. Innym przykładem jest Mg_2FeH_6 (5.5% wag.).

Ponieważ tworzenie i rozkład tych związków zwykle wymaga dyfuzji atomów metalu, kinetyka tych zjawisk jest powolniejsza niż wodorków metalicznych, procesy te zachodzą również w wyższej temperaturze.

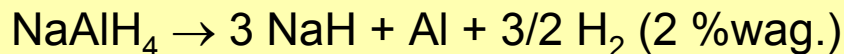
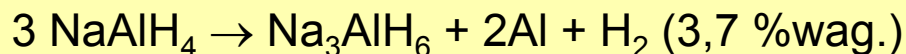
Druga kategoria obejmuje związki kompleksowe metali, które nie są metalami przejściowymi. Przykładem są tutaj **borowodorki** i **glinowodorki** takie jak LiAlH_4 i NaBH_4 . Wodór jest ułożony w rogach czworościanu w środku którego znajduje się B lub Al. Ujemnie naładowane aniony $[\text{BH}_4]^-$ i $[\text{AlH}_4]^-$ są kompensowane przez kation Li lub Na.



Struktura NaAlH_4

Wodorek	% wag. wodoru
NaAlH ₄	7,5
LiAlH ₄	10,6
Mg(AlH ₄) ₂	9,3
NaBH ₄	10,7
LiBH ₄	18,5
Mg(BH ₄) ₂	14,9

Metale z grup 1,2 i 3 jak Li, Mg, Al oraz B tworzą dużą i różnorodną grupę złożonych wodoroków. Są one szczególnie interesujące, ze względu na fakt, że są lekkie oraz mogą magazynować znaczną ilość wodoru.



Materiał domieszkowany Ti, T = 60°C, p = 2 bar

Największą objętościową gęstość wodoru 150 kg/m³ uzyskano w Mg₂FeH₆ i Al(BH₄)₃.
LiBH₄ wykazuje największą wagową zdolność magazynowania wodoru – 18% wag.

Badania nowych materiałów do magazynowania wodoru są przedmiotem badań prowadzonych w ramach projektów EU Fuchsia, Hystory, Hymooses (5FP) i Storhy (6FP).

Fuchsia

Glinowodorki i borowodorki litu są obiecującym źródłem wodoru. Niestety w chwili obecnej nie znamy katalizatora, który mógłby przyspieszyć proces reabsorpcji wodoru w tych materiałach, w praktycznych do tego typu zastosowań zakresach ciśnienia, temperatury i czasu.

Obiecujące są wyniki pracy ze stopami Mg ($MgNi_2$ i Mg-Li). (MgH_2 – 7,66 %wg. H_2)

Hystory

Pracowanie wieloskładnikowych związków na bazie Zr z dodatkami T-V-Ni

Aktywacja wodorków magnezu

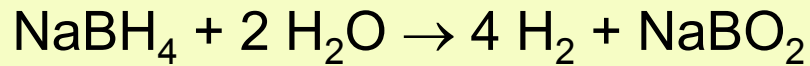
Poprawa kinetyki procesów nawodorowywania/desprpcji glinowodorków

Hymooses

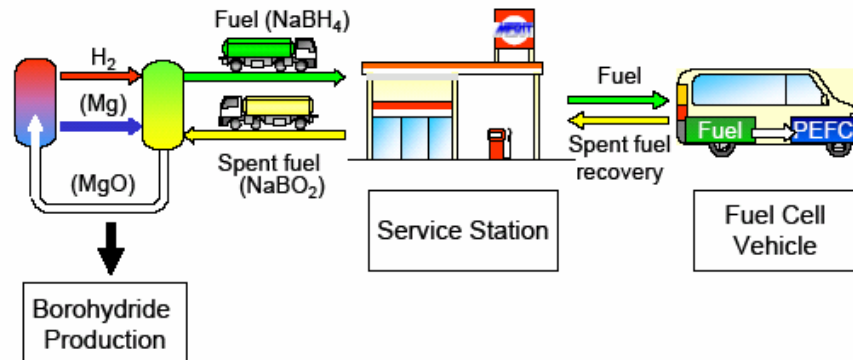
Badania obejmujące stopy Mg

Reakcje chemiczne z wodą

kat.

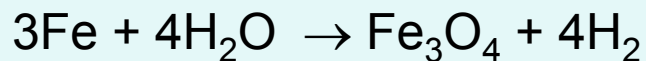


Metoda opracowana przez Millennium Cell. Paliwo (30% wag. NaBH_4 , 3 % wag. NaOH , 67% wag. H_2O) posiada teoretyczną zawartość H_2 wynoszącą 6,6% wag.

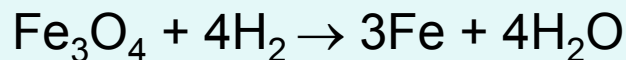


Wodór może być również uzyskiwany w wyniku reakcji utleniania żelaza

1. Uzyskiwanie wodoru



2. Magazynowanie wodoru

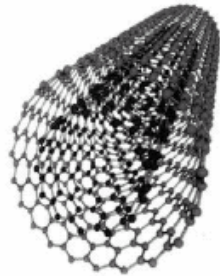


Zaletą tego procesu jest fakt, że żelazo i tlenek żelaza są relatywnie tanie i nietoksyczne. Ponadto użycie wody jako paliwa nie grozi ryzykiem eksplozji podczas ewentualnej kolizji.

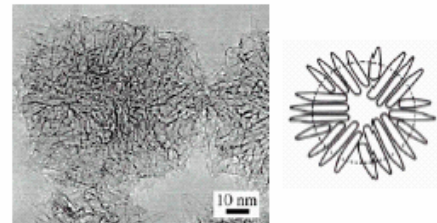
Nanomateriały węglowe

W chwili obecnej rozważa się wykorzystanie do magazynowania wodoru nanomateriałów na bazie węgla: nanorurki, nanorożki itp. Wodór przechowywany jest na ich powierzchni w postaci cząsteczkowej. Magazynowanie wodoru odbywa się poprzez słabe oddziaływanie powierzchnia-cząsteczka (siły van der Waals'a, fizysorpcja).

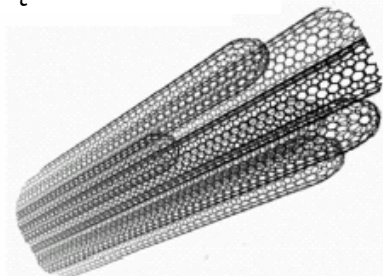
Nanorurka o podwójnej ścianie



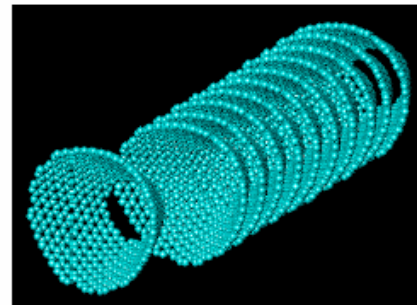
Nanorożki



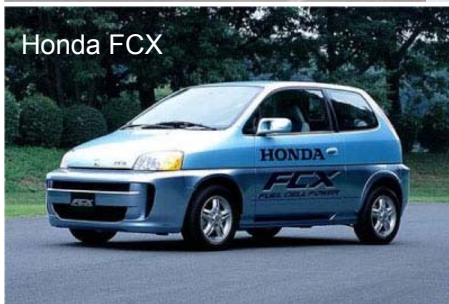
Wiązka nanorurek



Włókna węglowe

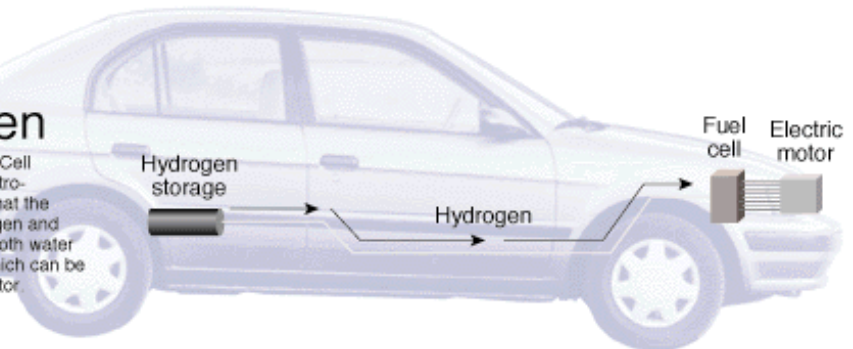


Samochody z paliwem wodorowym



The Hydrogen

The Hydrogen Fuel Cell operates on an electro-chemical principle that the combining of hydrogen and oxygen will create both water and electricity — which can be used to power a motor.



Samochody z paliwem wodorowym - cd



BMW, maksymalna prędkość 300 km/h. Paliwo – wodór, silnik spalinowy.



W ramach projektu demonstracyjnego Cute (Clean Urban Transport for Europe) o budżecie 54mln euro, 27 prototypowych autobusów miejskich będzie włączonych w skład transportu miejskiego w 9 miastach europejskich. Infrastruktura konieczna dla tego przedsięwzięcia została zbudowana w 2003r, a pierwsze autobusy zostały już dostarczone do niektórych miast. Test rozpocznie się w Porto, Madrycie, Sztokholmie, Sztudgarcie i Londynie.

Inny projekt demonstracyjny ECTOS jest obecnie realizowany w Reykiawiku, gdzie w użytku są 3 autobusy napędzane wodorem.



W Berlinie otwarto największa na świecie wodorową stację paliw

Ziemia z kosmosu, zdjęcie NASA



Dziękuję za uwagę