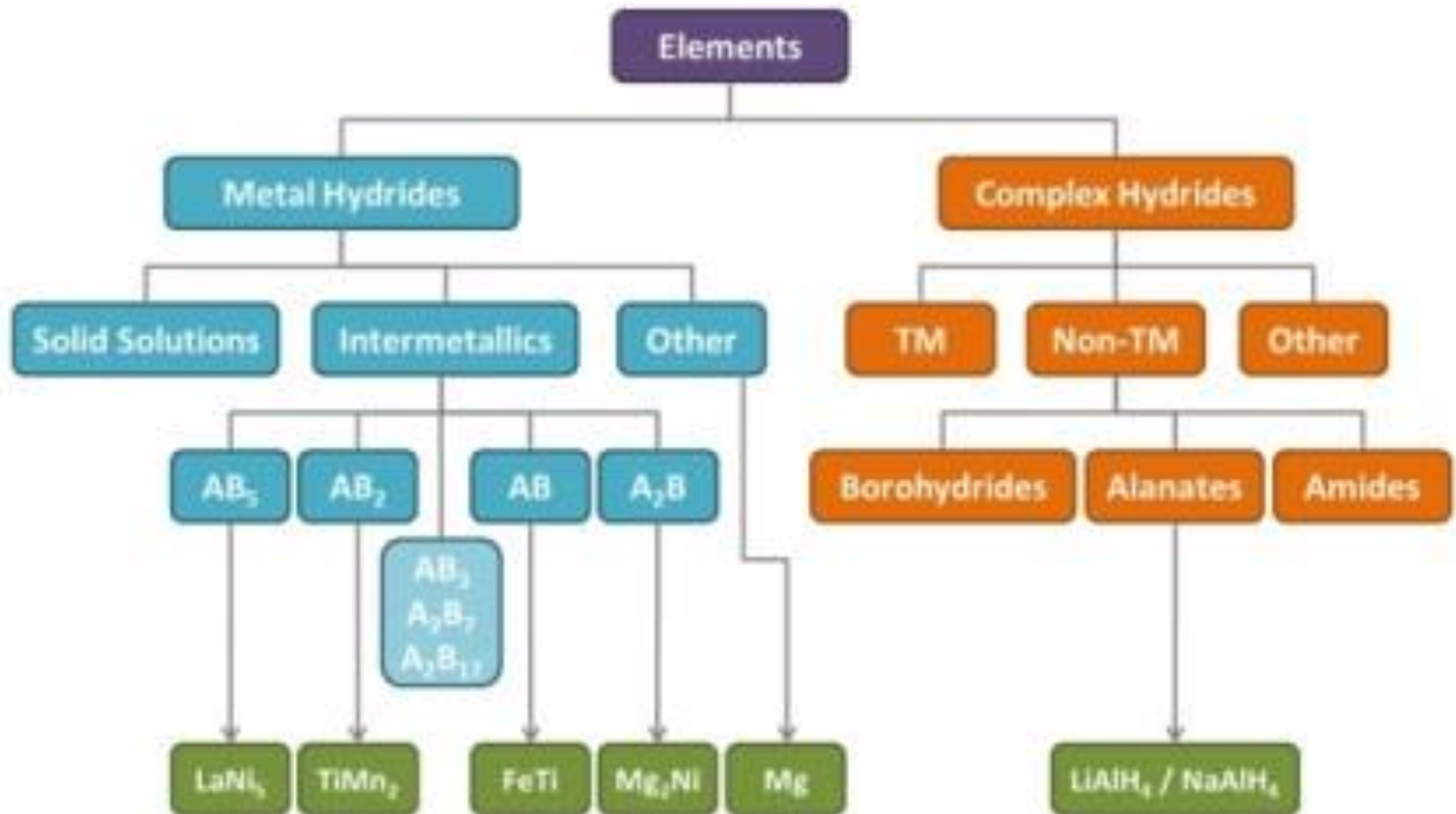




ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ГИДРИДАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Школы молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе», года ИФТТ РАН, 16-17 ноября 2017

Классификация гидридов



Исторические факты

1866 - T.Graham - получение $\text{PdH}_{0.8}$

1958 - G.Libowitz - получение ZrNiH_3

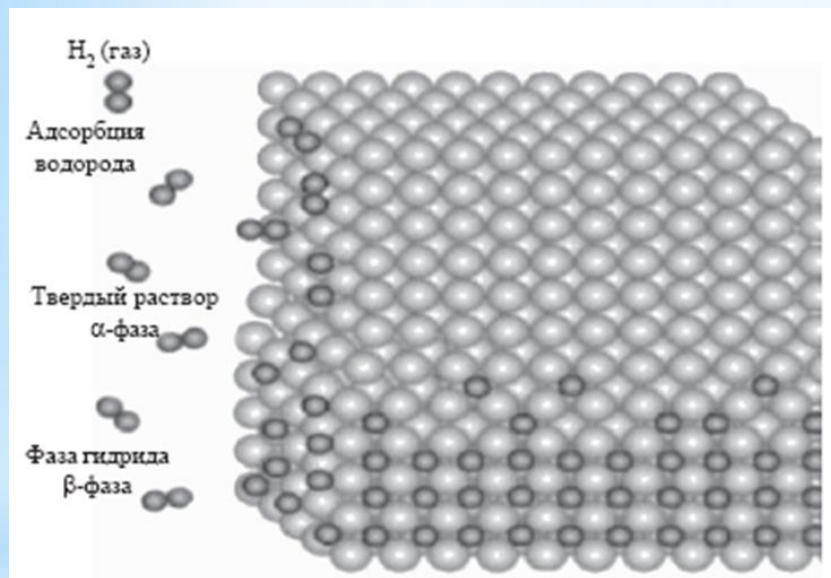
1969-70 - H. Zijlstra, F.Kuijpers - SmCo_5H_5 , LaNi_5H_6

1973 г. - «Нефтяной кризис», современная концепция водородной энергетики - получение водорода за счет первичных источников энергии (возобновляемых энергоресурсов, атомной энергии, углеводородных природных топлив) и его последующее использование как вторичного носителя энергии.

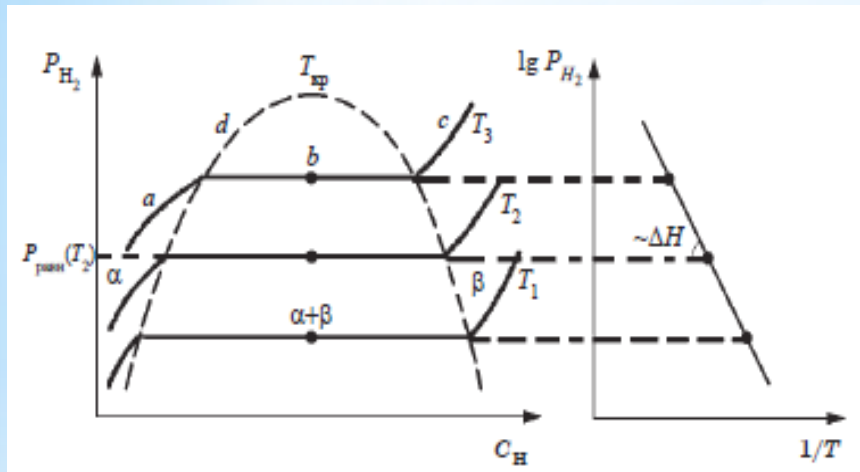
Получение водорода → Хранение/Транспорт → Использование

Металлогидридные технологии — одни из первых среди водородных технологий, успешно выходящих на рынок.

Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями



Термодинамика гидридообразования

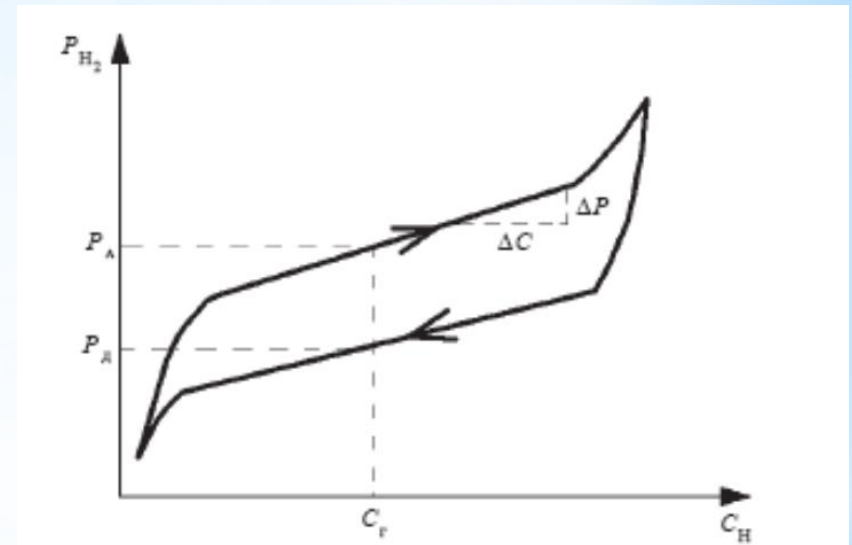


Уравнение вант-Гоффа

$$RT \ln P = \Delta H - T \Delta S$$

Летучесть = Давление ($P < 100$ атм)

$$\Delta H = \text{const} \quad (0 < T < 100^\circ\text{C})$$



Гистерезис

$$k_g = \ln(P_d/P_a)$$

Наклон плато

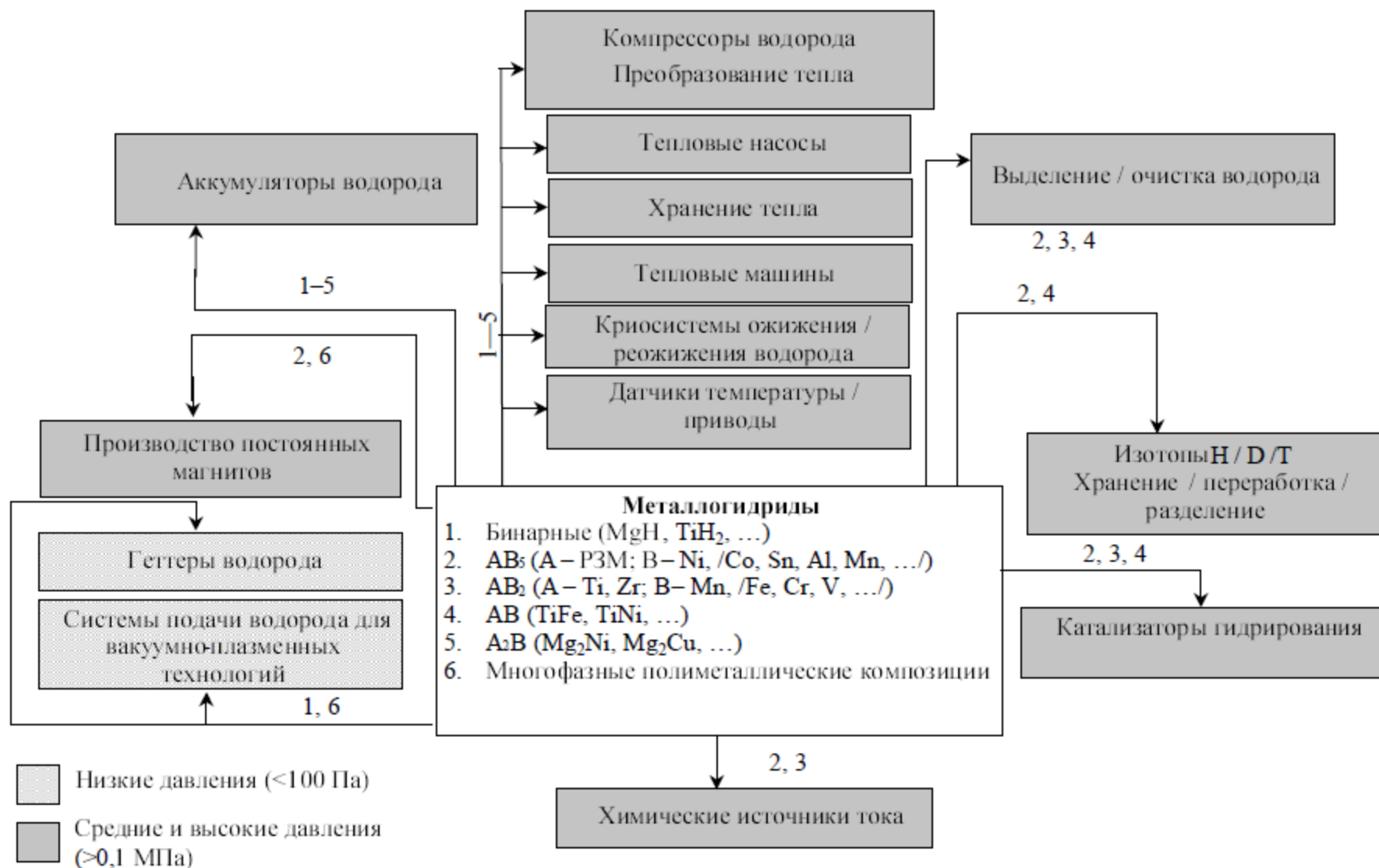
$$k_s = d(\ln P) / d(\ln C)$$

Сравнение характеристик различных типов гидридов

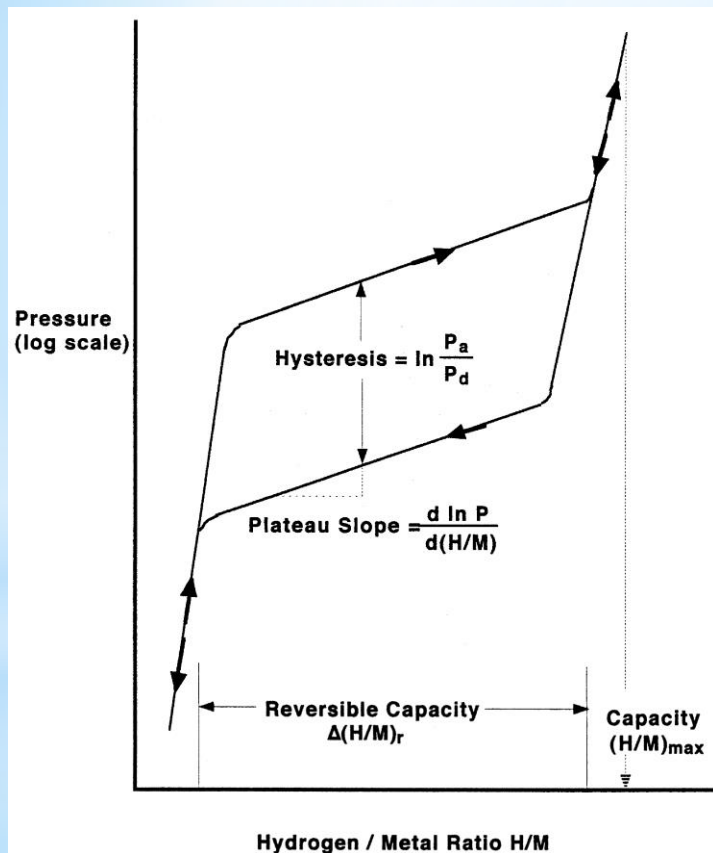
Attribute	AB_3	AB_2	AB	A_2B	V-SS
Versatility	+	+	+	- / 0	0
H-Capacity	0	0 / +	0 / +	+	+
PCT	+	+	+	-	+
Activation	+	0	- / 0	0	0
Impurity effects	+	0	-	0	- / ?
Cyclic stability	- / 0 / +	- / 0 / ?	- / 0	0 / ?	?
Ease of manufacture	+	0	+	0	?
Pyrophoricity	0	-	+	+	+ / 0
Cost	0	+	+	+	- / 0

^a Attribute key: - = problem; 0 = neutral; + = good; ? = uncertain.

Области применения металлгидридов



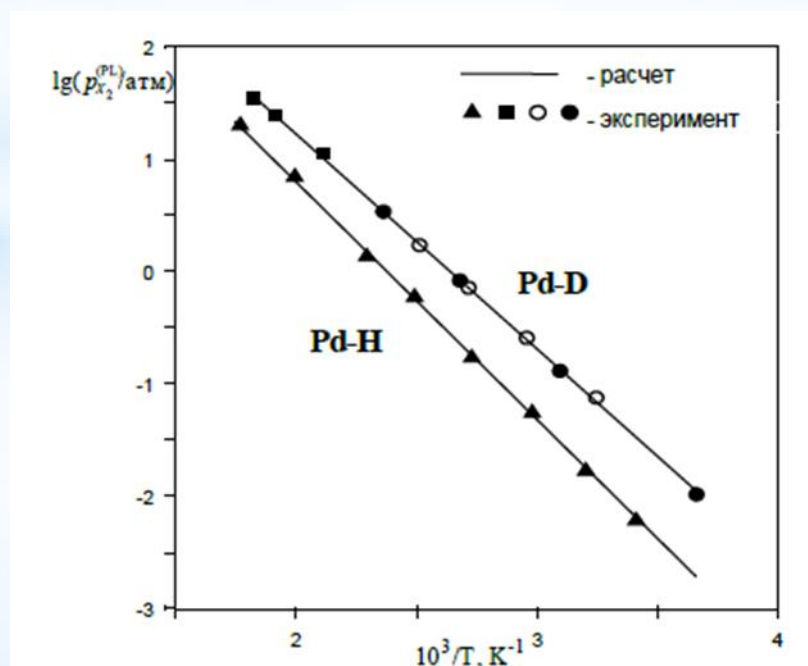
Практически значимые характеристики гидридов



1. Активация
2. Кинетика
3. Устойчивость к примесям в водороде
 - а. Отравление
 - б. Замедление
 - в. Реакция
 - г. Бланкетирование
4. Циклическая стабильность
5. Безопасность
6. Цена сплава

Очистка, отделение водорода, разделение изотопов

Кинетика	Pd
Активация	V-сплавы
Стойкость к отравлению	Zr-сплавы (AB_2 , AB)
Эффективность	
Долговечность	
Безопасность	



Обратимые геттеры водорода

Очень низкое давление абсорбции Хорошая кинетика Активация Долговечность	U, Zr-сплавы (AB_2 , AB, $A_xB_yO_z$)
---	---

Стационарное хранение энергии (БИП, автономные энергоисточники и т.д.)

$P_d \sim 1-10$ атм Низкая стоимость Работа на низкопотенциальном тепле Емкость $H > 2$ вес.% Безопасность	TiFe V-сплавы Mg-сплавы AB ₂ -сплавы
--	--

Металлогидридные аккумуляторы водорода

Whole Win (Beijing) Materials Sci.& Tech. Co., Ltd.

Model	HYM-5M	HYM-10M	HYM-30M	HYM-40M	HYM-50M	HYM-80M
Capability of hydrogen storage	$\geq 5 \text{ m}^3$	$\geq 10 \text{ m}^3$	$\geq 30 \text{ m}^3$	$\geq 40 \text{ m}^3$	$\geq 50 \text{ m}^3$	$\geq 80 \text{ m}^3$
Measurement for reference (mm)	D300×L800	D410×L900	D520×L1520	D600×L1500	D630×L1680	D550×L2100
Gross Weight (kg)	≤ 120	≤ 230	≤ 600	≤ 800	≤ 950	≤ 1000
Material of Pot	steel	steel	steel	steel	steel	steel
Pressure of hydrogen storage	$\leq 3 \text{ MPa}$	$\leq 3 \text{ MPa}$	$\leq 3 \text{ MPa}$	$\leq 3 \text{ MPa}$	$\leq 3 \text{ MPa}$	$\leq 3 \text{ MPa}$
Time of hydrogen charging (25°C)	$\leq 60 \text{ min}$	$\leq 60 \text{ min}$	$\leq 120 \text{ min}$	$\leq 120 \text{ min}$	$\leq 150 \text{ min}$	$\leq 150 \text{ min}$
Released speed of hydrogen (25°C)	$\geq 20 \text{ L/min}$	$\geq 35 \text{ L/min}$	$\geq 60 \text{ L/min}$	$\geq 80 \text{ L/min}$	$\geq 90 \text{ L/min}$	$\geq 200 \text{ L/min}$

Портативное и мобильное хранение энергии (энергетическое и коммуникационное оборудование, легкие тележки, генераторы, и т.д.)

$P_d \sim 1\text{--}10$ атм	AB_5
Компактность	AB_2
Низкая цена	AB
Работа на воздушном охлаждении или низкопотенциальном тепле	
Хорошая кинетика	
Емкость $H > 2$ вес.%	
Безопасность	
Долговечность	

Хранение энергии на пассажирских автомобилях (ДВС и/или ТЭ)

$P_d \sim 1-10$ атм Емкость $H > 5$ вес.% Цена Работа на низкопотенциальном тепле Хорошая кинетика Долговечность Циклическая стабильность Безопасность Стойкость к отравлению	AB_2 Mg-сплавы V-сплавы (на начальном этапе использовались TiFe и AB_5, но емкость неудовлетворительна)
---	---



Специальные и сервисные транспортные средства (грузоподъемники, буксирные тракторы, скутеры, лодки, субмарины)

$P_d \sim 1-10$ атм	AB ₅
Компактность	AB ₂
Низкая цена	AB
Работа на низкопотенциальном тепле	V-сплавы
Емкость H > 1 вес.%	
Хорошая кинетика	
Безопасность	
Долговечность	



Первый в СССР грузовой автомобиль Зил-130 на бензоводородном топливе (МГУ – Зил 1983 г.)

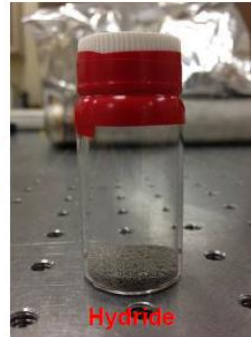
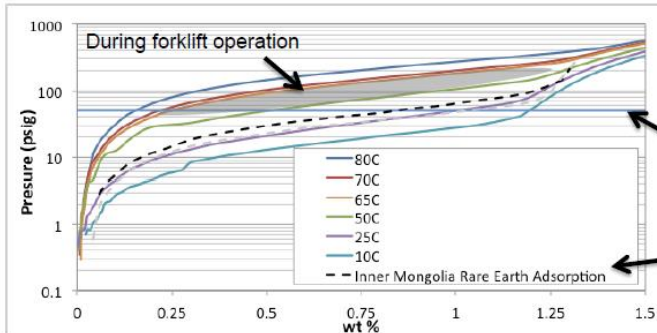
Автопогрузчик (ИПМаш АН УССР, Харьков 1988 г.)



Metal Hydride Characteristics

Metal Hydride: **Hy-Stor® 208** ($\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$)

- AB5 Alloy
 - A: hydride forming metal (usually a rare earth metal, Mischmetal)
 - B: non-hydride forming element (can be doped with other metals to improve stability)
- Measured Pressure-Composition-Temperature (PCT) graph

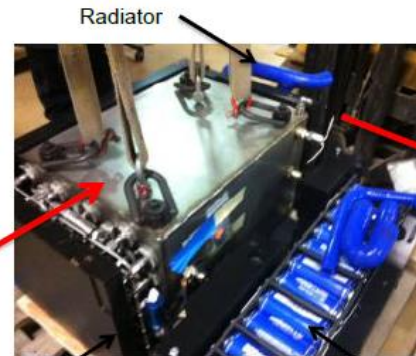


50 psi H_2 supply lower limit of the fuel cell

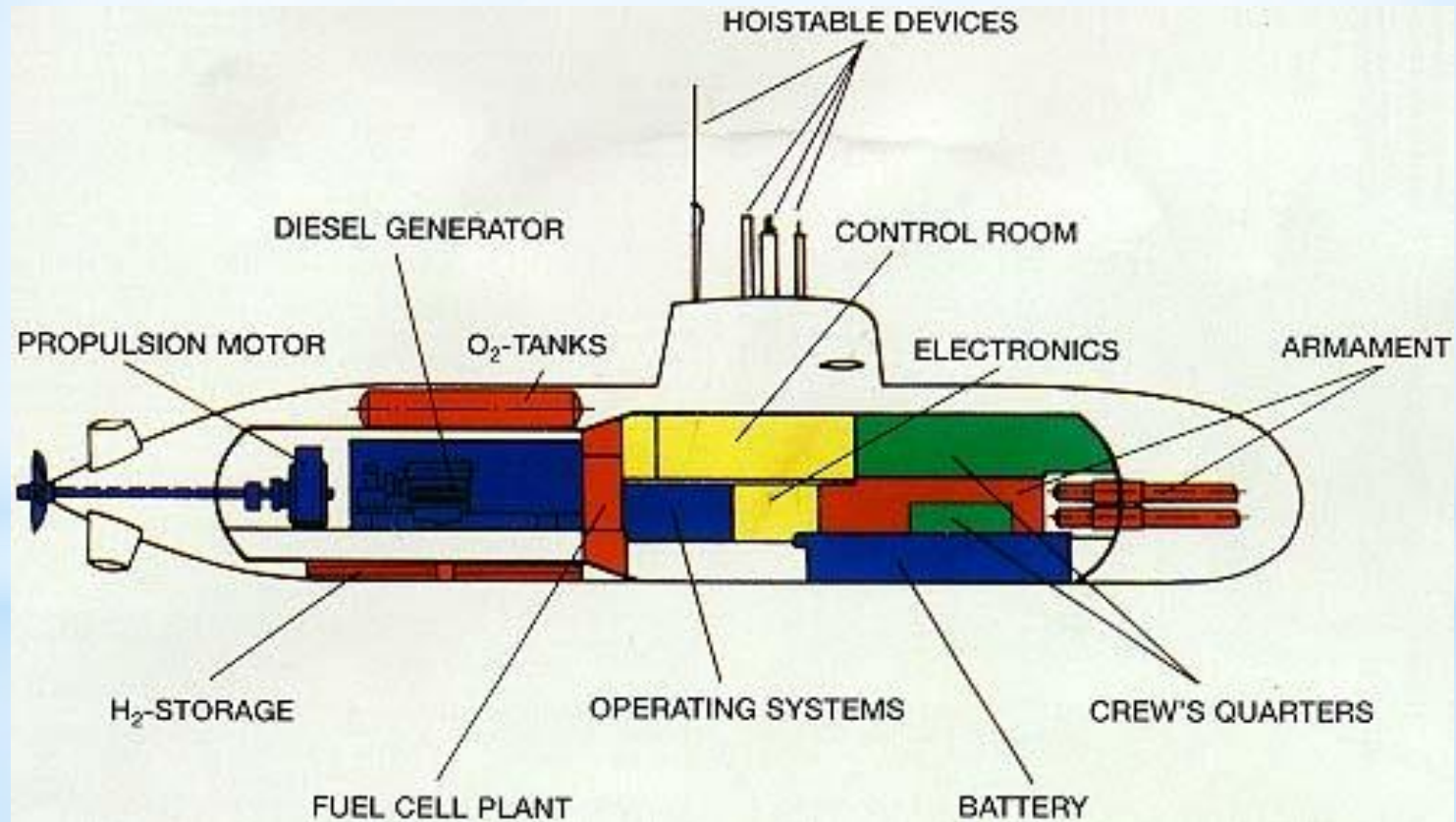
Data provided by Chinese supplier

Integration

Single Hydride Tube



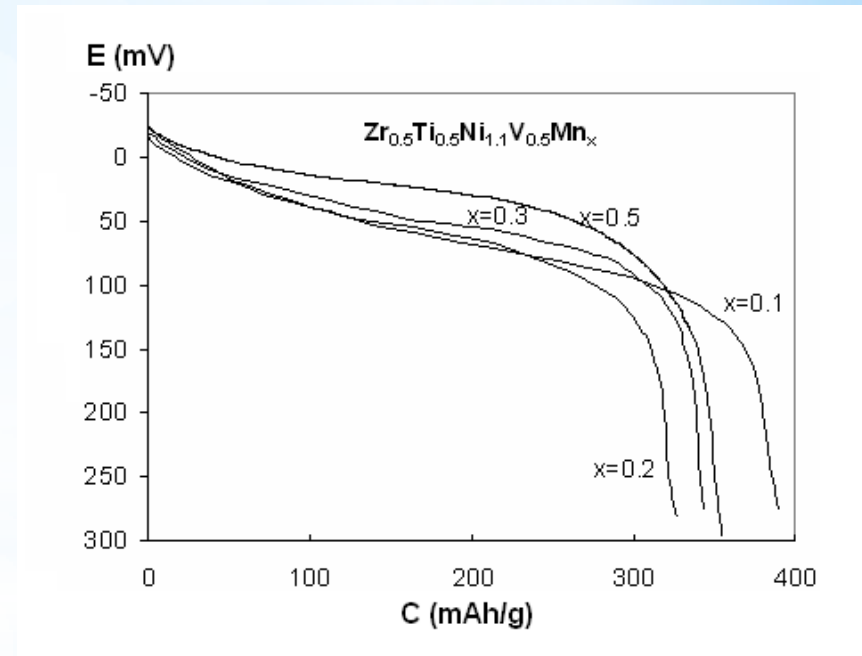
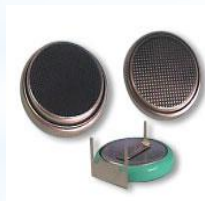
Субмарина U-212 (Германия)



Электроды/Ni-MH аккумуляторы

Цена	AB ₅
Обратимая энергоемкость	AB ₂
Плотность энергии	AB ₃
Активация	
$P_d < 1$ атм	

Электроды/Ni-MH аккумуляторы



Ni-MH электроды на основе сплавов AB_5

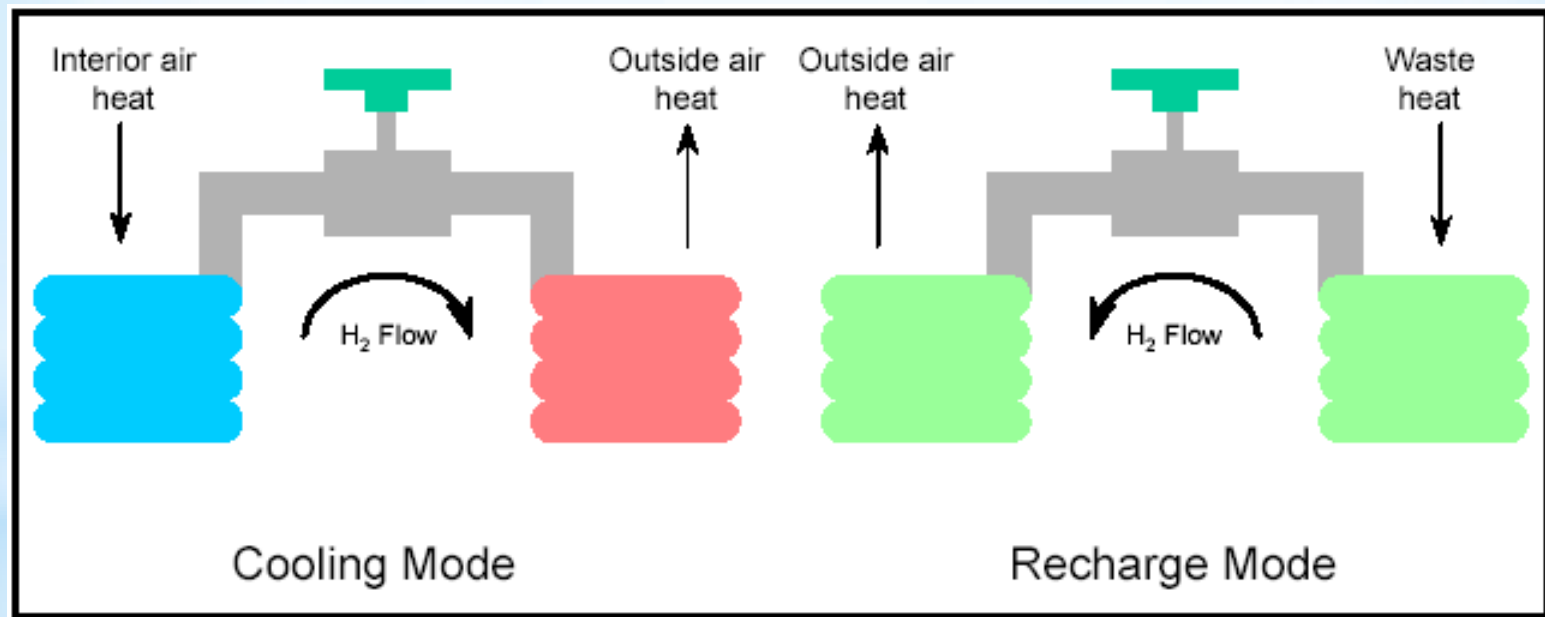
Разрядная емкость – 290–320 mAh/g

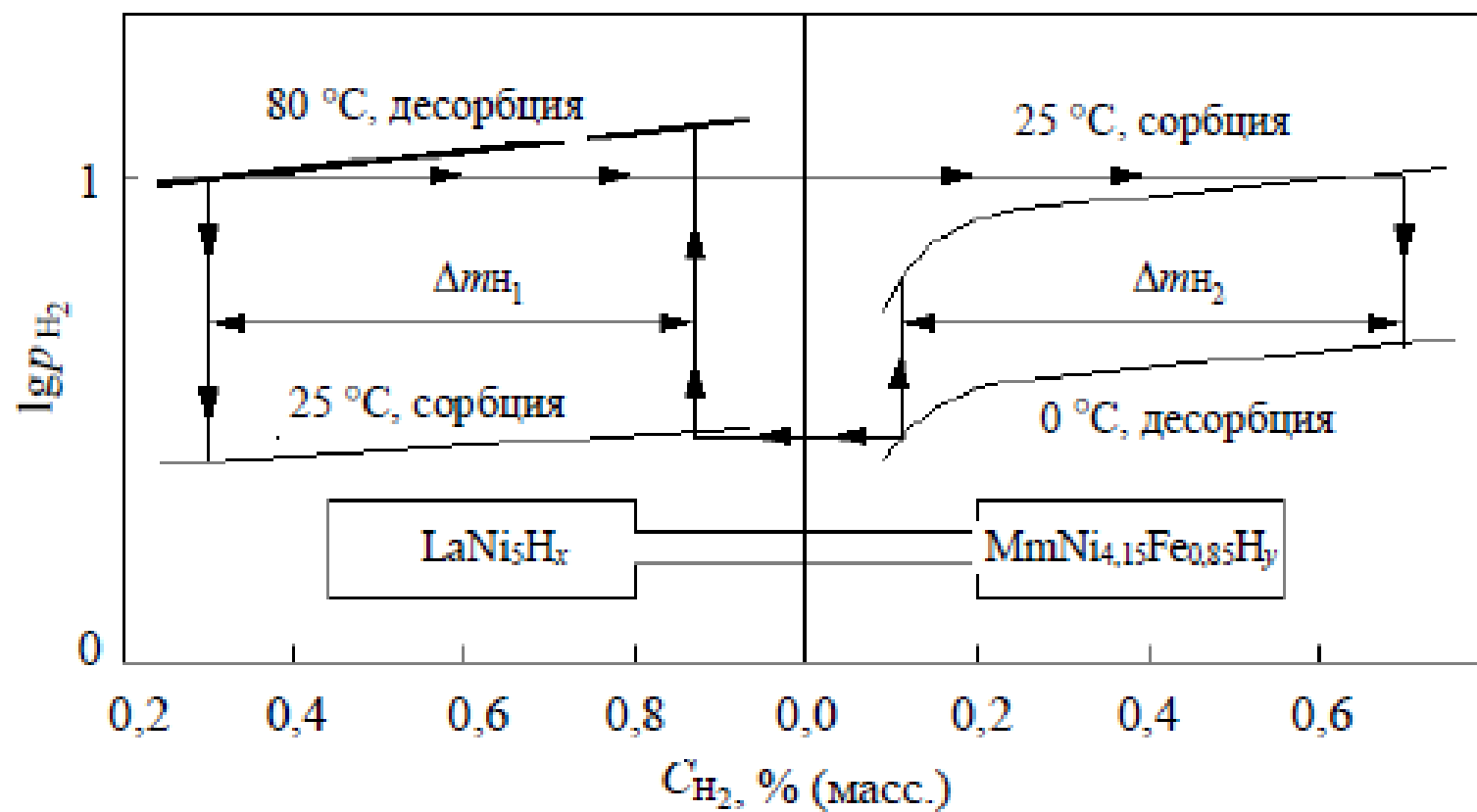
Сплавы AB_2 – теоретическая разрядная емкость – 490–540 mAh/g

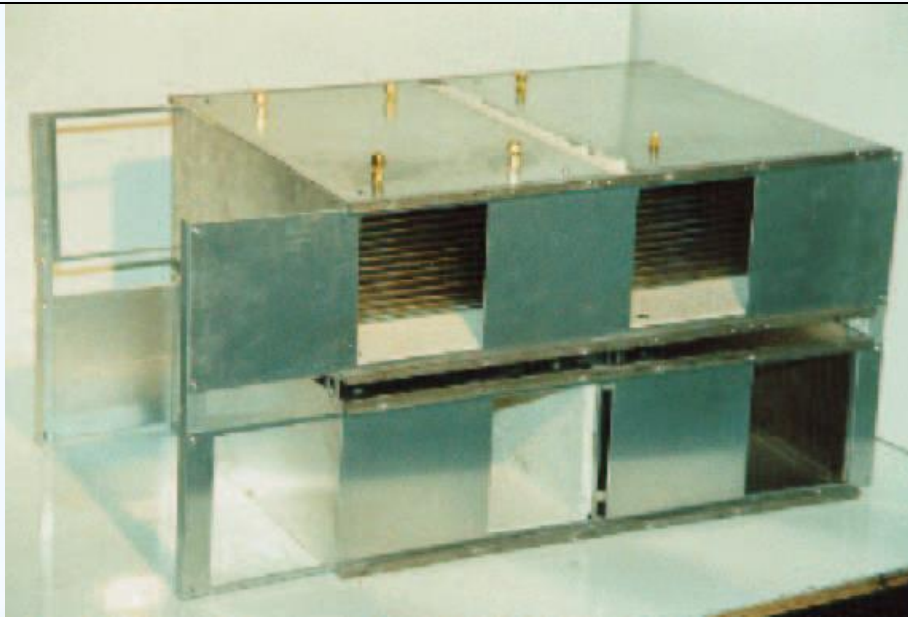


Химические тепловые насосы и рефрижераторы

Очень хорошая кинетика	AB ₅
Цена	AB ₂
Емкость Н	AB
P _d ~ 1–5 атм	
Работа на низкопотенциальном тепле	





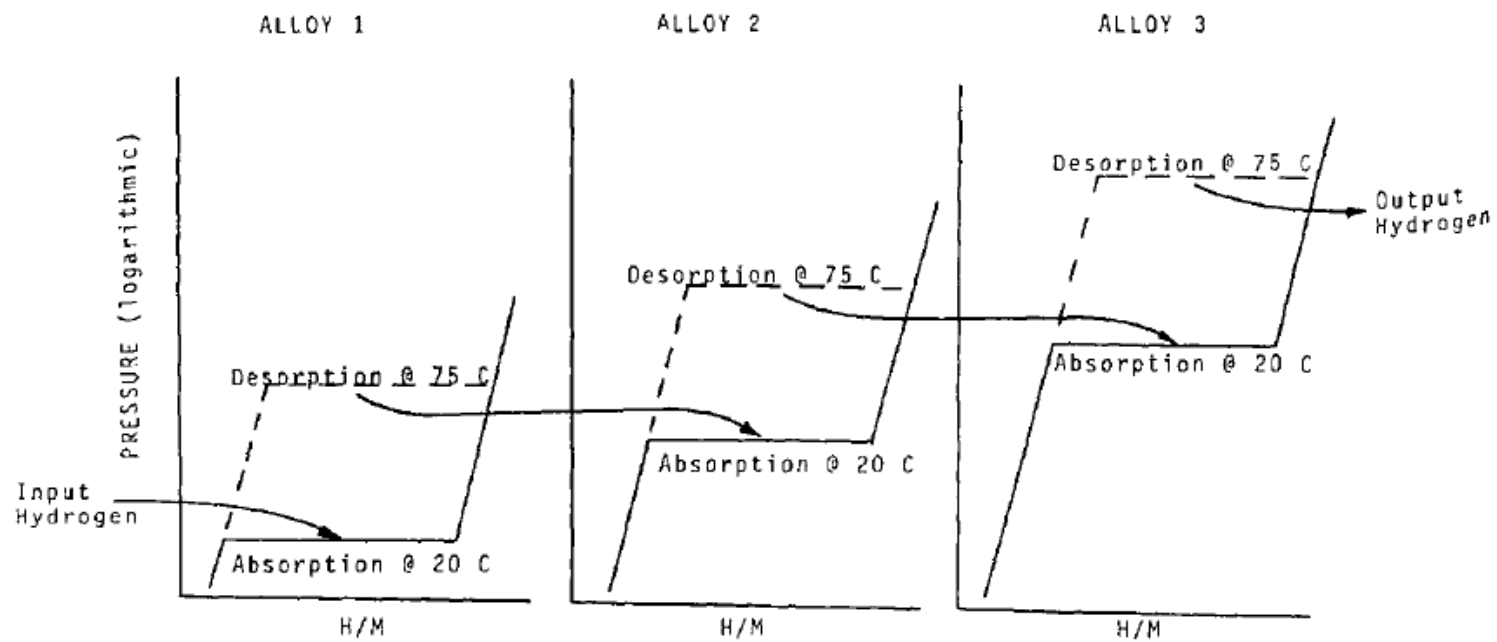


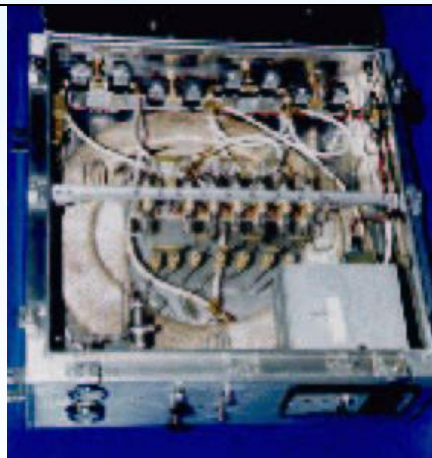
Metal-hydride automobile air conditioner proof-of-principal prototype

Nominal Cooling	9,000 Btu/h at 45°F, using a hot source gas temperature of 400°F, and an ambient air temperature of 100°F
Maximum Cooling	18,000 Btu/h at 45°F, using a hot source gas temperature of 500°F, and an ambient air temperature of 100°F
COP Thermal Efficiency	3 Btu of heat per 1 Btu of cooling
Mass (without fans)	30 kg (75 lbs)
Dimensions	635 mm L, 457mm W, 406mm H (25 by 18 by 16 in.)
Mass of Hydride used	14 kg (31 lbs)
Future Improvements	New heat exchanger design will reduce weight and size by 50%.

Компрессоры высокого давления водорода (до ~800 атм)

Термоэффективность (большое отношение $\Delta P/\Delta T$) Хорошая кинетика Циклическая стабильность Безопасность Цена	V-сплавы AB_5 AB_2
---	------------------------------





	12 Nm ³ /h Compressor	21 MPa Compressor	Electric Micro-Compressor
Inlet Pressure	310 kPa	103 kPa	1.7 MPa
Outlet Pressure	7 MPa	21 MPa	17 MPa
Flow Rate	12 Nm ³ /h	425 liters/h	11 liters/h
Energy	40°C hot water	85°C hot water	75W electrical heater

Хранение водорода при высоком давлении



Рабочее давление, атм	350
Масса баллона, кг	100
Объем баллона, м ³	0.28
Водородная емкость, масс.% H ₂	4.8
Водородная емкость, кг H ₂ / м ³	18



Баллон высокого давления + гидрид с высоким давлением диссоциации с водородной емкостью 3 масс.% H₂



Рабочее давление, атм	350
Масса баллона, кг	150
Объем баллона, м ³	0.15
Водородная емкость, масс.% H ₂	2.5
Водородная емкость, кг H ₂ / м ³	33.3

Гибридные баллоны хранения водорода высокого давления

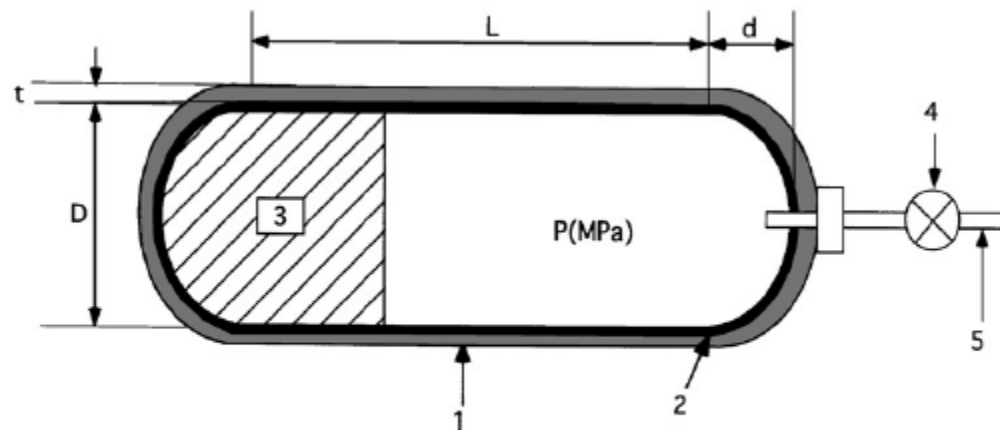
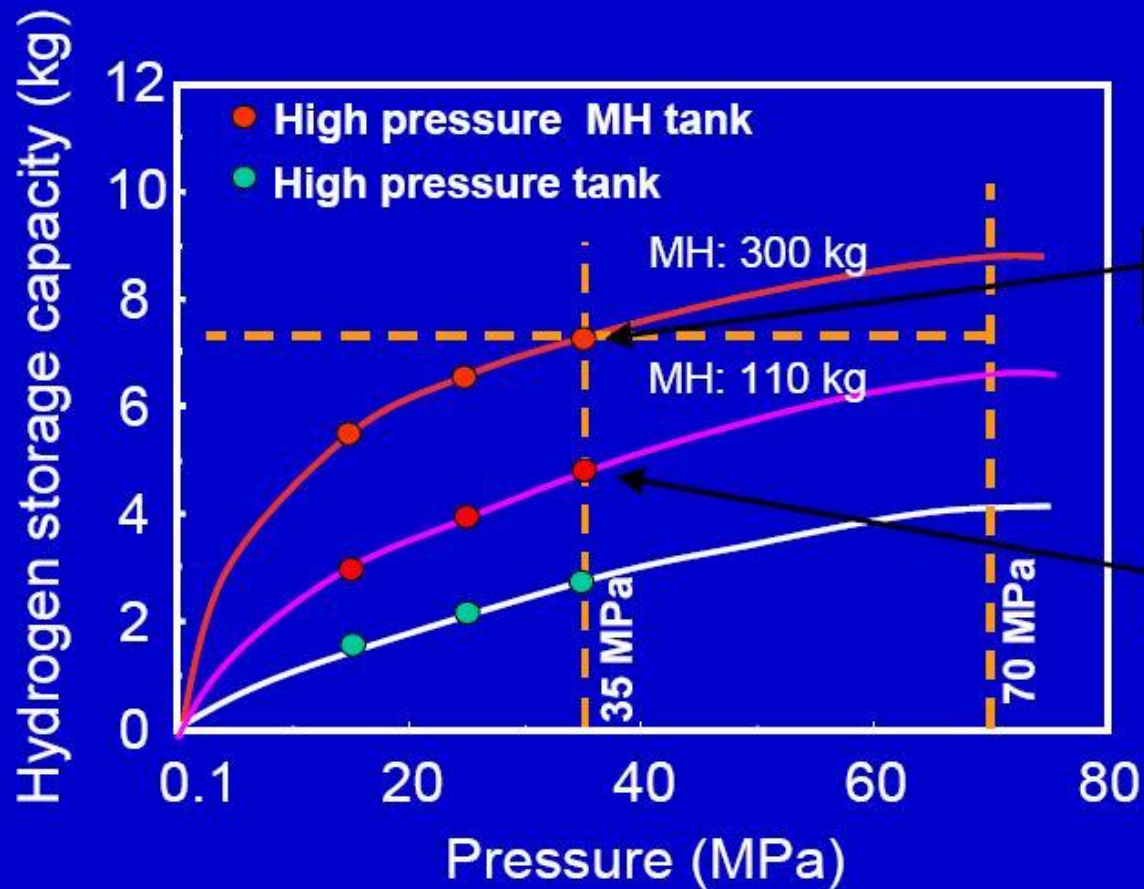


Fig. 1. A schematic view of the hybrid hydrogen storage vessel: (1) carbon fiber and epoxy resin, (2) thin aluminum liner, (3) hydrogen storage alloy, (4) valve, (5) tube for hydrogen.



Temperature: 293 K
Tank volume: 180 L

$H_2/MH = 2.4 \text{ mass\%}$

$H_2/MH = 4.5 \text{ mass\%}$

Моделирование свойств металлгидридов

$$F(x) = Y_0 + \sum A_i \cdot x_i + \sum B_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (j \geq i),$$

x - концентрации компонентов в ИМС

Y_0 - свободный член бинома

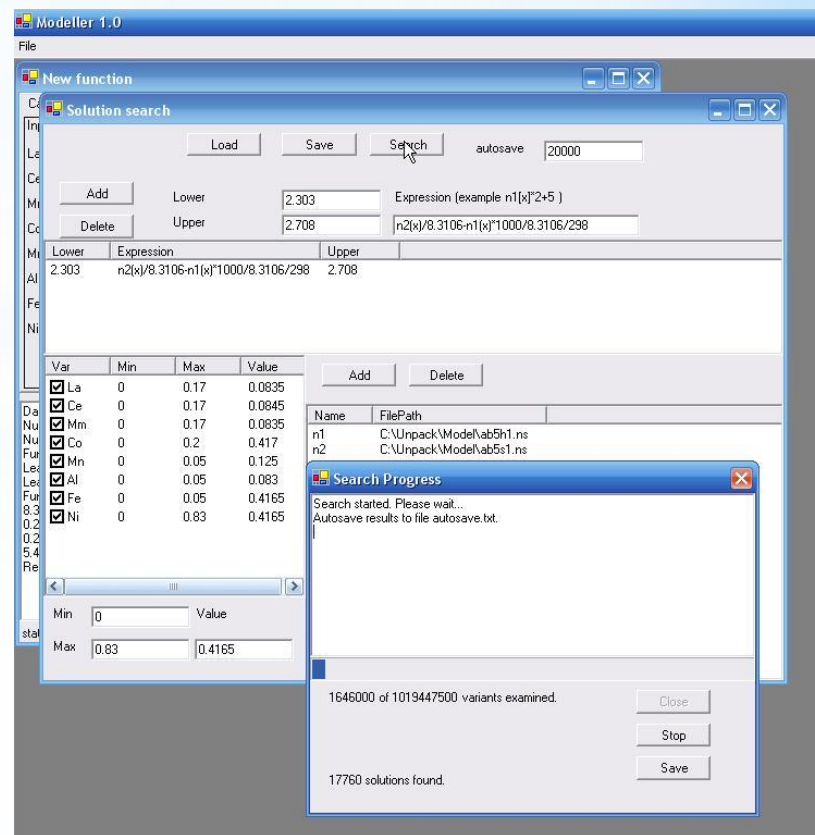
A, B - коэффициенты

Для простых бинарных систем расчет прост

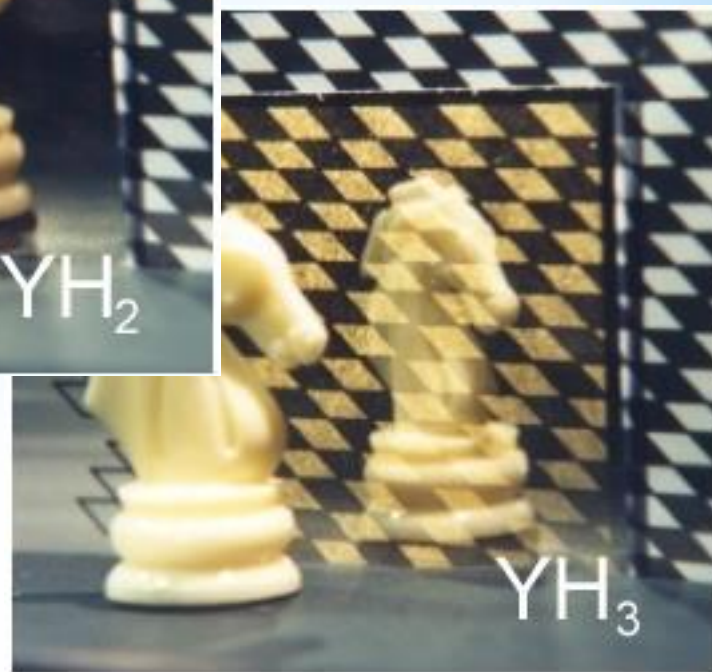
Для многокомпонентных сплавов расчет сложен – изменение концентрации одного компонента меняет содержание всех остальных

В твердых растворах ΔH , ΔS изменяются монотонно

Первое приближение – полный полином второй степени



Водородные сенсоры и датчики





Системы твердофазного обратимого хранения и очистки водорода, интегрированные с энергоустановками на топливных элементах

