

УДК 662.769.21

ОБЗОР СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ БОРА И БОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ*

Э. Факиоглу¹, И. Юрум², Т.Н. Везироглу²

¹Университет Сабанджи, факультет инженерных и естественных наук
р-н Тузла, Стамбул, 34956, Турция

тел: +90(532)520-61-81; e-mail: enisf@su.sabanciuniv.edu

²Институт чистой энергии, Университет Майами, США
а/я 248294, Coral Cables, Флорида 33124-0620, США

тел.: +1(305)284-46-66; факс: +1(305)284-47-92

doi: 10.15518/isjaee.2018.07-09.086-094

Заключение совета рецензентов: 15.06.17 Заключение совета экспертов: 18.08.17 Принято к публикации: 12.09.17

В работе представлен обзор использования бора для хранения водорода. Бор считается перспективным элементом для хранения водорода в виде его соединений с водородом, или гидридов бора (боранов, борородов), и его наноструктурных форм. Бор также применяется в качестве добавки в никель-металлогидридных аккумуляторах для улучшения совместимости водорода и рабочих характеристик. В настоящей статье в общих чертах представлено краткое описание технологии хранения водорода и более подробно рассмотрены возможные варианты использования в них бора и его соединений.

Ключевые слова: хранение водорода; бористые соединения; усовершенствование электрода; обратимая реакция гидрирования.

A REVIEW OF HYDROGEN STORAGE SYSTEMS BASED ON BORON AND ITS COMPOUNDS

Enis Fakioğlu¹, Yuda Yürüm², T. Nejat Veziroğlu²

¹Faculty of Engineering and Natural Sciences, Sabanci University
Tuzla, Istanbul, 34956, Turkey

tel: +90(532)520-61-81, e-mail: enisf@su.sabanciuniv.edu

²Clean Energy Research Institute, Mechanical Engineering, University of Miami
P.O. Box 248294 Coral Cables, FL 33124-0620, USA

tel.: +1 305 284 46 66, fax: +1 305 284 47 92

doi: 10.15518/isjaee.2018.07-09.086-094

Referred 15 June 2017 Received in revised form 18 August 2017 Accepted 12 September 2017

This work is a survey of utilization of boron for hydrogen storage. Boron is a promising element for hydrogen storage with its chemical hydrides and nanostructural forms. It is also used as an additive in nickel metal hydride battery systems to enhance hydrogen compatibility and performance. This present study will be a brief summary of hydrogen storage technology in general and focus on possible uses of boron and its compounds.

Keywords: hydrogen storage; boron compounds; electrode improvement; reversible hydrogenation.

* Факиоглу Э., Юрум И., Везироглу Т.Н. Обзор систем хранения водорода на основе бора и бористых соединений // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(07-09):86-94.

Ранее публиковалась в International Journal of Hydrogen Energy (IJHE), 2004;29:1371–1376. ©2003 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Турхан Н. Везироглу
T.N. Veziroglu

Сведения об авторе: д-р наук (теплообмен), профессор, президент Международной ассоциации водородной энергетики, член 18 научных организаций.

Образование: Городской профессиональный колледж, Имперский колледж науки и техники (Великобритания), Лондонский университет по специальности «машиностроение» (1946 г.); доктор наук по теплообмену (1951 г.).

Награды: лауреат нескольких международных наград.

Опыт работы: профессор, заведующий кафедрой технического факультета в университете Майами (1962–1979 гг.); директор института чистой энергетики (США), Coral Gables, Флорида (1974–2009 гг.); основатель и директор Международного центра технологий по водородной энергетике, Стамбул, Турция (2004–2007 гг.). почетный профессор университета Майами (2009 – по настоящее время); основатель и президент Международной ассоциации водородной энергетики (1976 – по настоящее время). Почетный главный редактор Международного научного журнала «альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ).

Область научных интересов: неустойчивость двухфазного потока; внутренняя теплопередача; солнечная энергия; глобальное потепление; экологические проблемы; возобновляемые источники энергии и система использования водородной энергии.

Публикации: более 350, редактор 160 книг и трудов конференций, соавтор книги «солнечная водородная энергетика: сила, которая сохранит землю».

Information about the author: Ph.D. in Heat Transfer, Professor, President of International Association for Hydrogen Energy, member of 18 scientific organizations.

Education: the City and Guilds College, the Imperial College of Science and Technology, University of London with degrees in Mechanical Engineering, 1946, advanced studies in engineering, 1947; Ph.D. in Heat Transfer, 1951.

Awards: recipient of several international awards.

Experience: University of Miami, Engineering faculty, Department Chairman, Professor, 1962–1979; Clean Energy Research Institute, Coral Gables, FL, Director, 1974–2009; International Centre for Hydrogen Energy Technologies, Istanbul, Turkey, Founding Director, 2004–2007. University Of Miami, Professor Emeritus, 2009–present. International Association for Hydrogen Energy, Founding President, 1976–present. Honorary Editor-in-Chief of the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEЕ).

Research interests: two-phase flow instabilities, interstitial heat transfer, solar energy, global warming, environmental problems, renewable energy sources and hydrogen energy system.

Publications: more than 350, editor of 160 books and proceedings, co-author of book “solar hydrogen energy: the power to save the earth”.

1. Введение

С первых дней становления промышленности человечество непрерывно потребляет природные ресурсы, не задумываясь об экологических последствиях и истощении их запасов. Наиболее серьезным последствием использования ископаемого топлива является глобальное потепление, уносящее сотни жизней в странах с теплым климатом, вызывающее глобальное повышение уровня моря, которое несет угрозу затопления городам в прибрежных зонах и служит причиной возникновения множества других стихийных бедствий, включая наводнения, ураганы, лесные пожары и т.д. Теперь человечество оказалось перед выбором: либо остановить исчерпание природных ресурсов и ускорить переход на возобновляемые источники энергии (ВИЭ), либо продолжить потребление ископаемого топлива и поставить мир на грань катастрофы. Авторы данной статьи надеются, что будет выбран первый вариант.

В настоящее время можно наблюдать активное развитие таких чистых энергетических технологий, как солнечная энергия, энергия ветра, гидроэнергия, энергия биомассы, геотермальная энергия, энергия приливов и отливов, а также волноэнергетика. Основная проблема данного направления заключается в сложности хранения и транспортирования энергии, полученной из перечисленных источников. Передача электроэнергии на далекие расстояния посредством

электрических сетей связана с заметными потерями, поэтому, очевидно, для всех перечисленных источников энергии требуется энергоноситель, которым может стать водород, знаменующий наступление новой эры – Эры водорода.

Водород можно получать различными способами, полностью исключая выброс вредных веществ и парниковых газов, а по мере развития технологий его стоимость станет вполне конкурентоспособной [1]. Водород может без потерь переносить энергию на тысячи километров, расходуя лишь небольшое количество на систему подкачки. Существует несколько различных подходов к проблеме транспортирования и хранения водорода. В состав традиционных систем хранения входят классические баллоны высокого давления и изолированные резервуары с жидким водородом. Хранение водорода в углеводородах также считается традиционным способом, однако не рассматривается авторами, поскольку сопровождается выделением углекислого газа. Одним из старейших и стремительно развивающихся методов хранения водорода является использование гидридов металла в аккумуляторных батареях, способных поглощать и выделять водород с незначительными колебаниями давления. Другое перспективное направление – это использование гидридов в бортовых системах хранения водорода. Новый метод предполагает применение таких наноструктурных материалов, как нанотрубки из угле-



рода и нитрида бора, обладающие способностью к сохранению газов внутри своей структуры.

В настоящей работе показаны возможные варианты использования бора для хранения водорода. Авторами рассмотрены различные концепции и представлен их обзор.

2. Методы хранения водорода на основе бора

Методы хранения водорода с использованием бора можно разделить на четыре основных направления: 1) пиролиз (термическое разложение вещества с образованием водорода); 2) гидролиз (реакция вещества с водой с выделением водорода); 3) металлгидридные аккумуляторы, в которых кинетика реакций усиливается за счет внесения добавок бора в материал электродов; 4) нанотрубки из нитрида бора, способные хранить водород в своей структуре и выделять его при нагревании.

2.1 Пиролиз гидридов

Пиролиз – это разложение вещества при нагревании. Гидриды металлов способны генерировать во-

дород путем обратимой реакции пиролиза, которую можно записать в следующем виде:



где M – металл или сплав. Такие реакции являются обратимыми, и водород можно хранить с помощью экзотермических процессов гидрирования (наводороживания) металла под высоким давлением.

Термический анализ тетрагидроборатов щелочных металлов, проведенный Д.С. Стасиневичем (D.S. Stasinevich) [2], позволяет сделать вывод об обратимости процесса термического разложения как минимум на ранних стадиях. В работе А. Зюттеля (A. Zuttel) [3], изучавшего тетрагидридоборат лития $LiBH_4$ (массовая доля водорода 18%), сообщается о трехступенчатом разложении и получении водорода с массовой долей 13,5 %. При температуре 650 °C под давлением 150 бар процесс теряет свою обратимость. Механизм реакций и свойства хранения водорода представлены в табл. 1 и 2.

Другие соединения с высоким содержанием водорода приведены в табл. 3 [4].

Реакции получения водорода из отобранных гидридов
Hydrogen production reactions of selected chemical hydrides

Таблица 1

Table 1

Гидрид/тип реакции	Реакция	Условия	Ссылка
Гидрид лития Пиролиз Восстановление	$2LiH \rightarrow H_2 + 2Li$ $2Li + H_2O \rightarrow 2LiH + \frac{1}{2}O_2$	$\Delta H = 132$ кДж/моль H_2 при 825 °C мин. 0,67 В при 350 °C	[46] [46]
Гидрид магния Гидролиз Восстановление	$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$ N/A		[30] [30]
Тетрагидридоборат лития Гидролиз Восстановление (1) Восстановление (2)	$LiBH_4 + H_2O \rightarrow LiOH + H_3BO_3 + 4H_2$ $3LiH + 4BF_3 \rightarrow BH_3 + 3LiBF_4$ $LiH + BH_3 \rightarrow LiBH_4$		
Тетрагидридоборат лития Пиролиз (1) Пиролиз (2) Пиролиз (3)	$LiBH_4 \rightarrow LiBH_{4-x} + \frac{1}{2}(x)H_2$ $LiBH_{4-x} \rightarrow "LiBH_2" + \frac{1}{2}(1-x)H_2$ $"LiBH_2" \rightarrow LiH + B + \frac{1}{2}H_2$	при 108 °C при 200 °C при 453 °C	[3] [3] [3]
Алюмогидрид лития Пиролиз (1) Пиролиз (2) Восстановление (способ 1) Восстановление (способ 2)	$LiAlH_4 \rightarrow Li_3AlH_6 + 2Al + 3H_2$ $Li_3AlH_6 \rightarrow 3LiH + Al + \frac{3}{2}H_2$ $Li_3AlH_6 + 2Al + 3H_2 \rightarrow 3LiAlH_4$ $4LiH + AlCl_3 \rightarrow LiAlH_4 + 3LiCl$	при 160 °C при 200 °C > 50 бар H_2 в эфире при комнатной температуре	
Борогидрид натрия Гидролиз Восстановление (1) Восстановление (2)	$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$ $3NaBH(OMe)_3 + 4BF_3 \rightarrow BH_3 + 3NaBF_4 + 3B(OMe)_3$ $NaBH(OMe)_3 + BH_3 \rightarrow NaBH_4 + B(OMe)_3$	при комнатной температуре с Ru	[27, 28]
Тетрагидридоалюминат натрия Пиролиз (1) Пиролиз (2) Восстановление	$3NaAlH_4 \rightarrow Na_3AlH_6 + 3H_2 + 2Al$ $Na_3AlH_6 \rightarrow 3NaH + Al + \frac{3}{2}H_2$ $NaH + Al + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow NaAlH_4$	при 120°C, легирование титаном при 250°C 104°C, 87 атм. H_2 , 17 ч.	[10] [10] [10]



Таблица 2

Характеристики водорода, полученного из различных гидридов

Table 2

Hydrogen performances of selected chemical hydrides

	LiH	MgH ₂	LiBH ₄	LiAlH ₄	NaBH ₄	NaAlH ₄
Рег. номер CAS	7580-67-8	60616-74-2	1649-15-8	16853-85-3	1690-66-2	N/A
Массовая доля H ₂	13	7,6	18,2	10,6	10,5	7,4
Реакция получения H ₂ ¹	Пиролиз	Гидролиз	Гидролиз	Пиролиз	Гидролиз	Пиролиз
Выход реакции, H ₂ масс.%	13	~ 6,2 [47]	13,8 [47]	8,82	10,8 [27, 28]	5,55
Условия абсорбции	при 825 °С, 0,317 бар H ₂ [46]	шаровое фрезерование 20 ч [30]	N/A	при комн. температуре, > 50 атм. H ₂ [9]	N/A	при 104°С, 87 атм. H ₂ , 17 ч. [10]
Условия десорбции	при 950 °С [46]	4 ч. до полного гидролиза [30]	H ₂ (2,5 масс.%) в сочетании с органическими веществами [25]	при 200 °С [9]	при комн. температуре [27, 28]	180 ÷ 235°С [11]
Концентрация (г/см ³)	0,78	1,45	0,66	0,917	1,07	N/A
Тепловой эффект гидролиза (кДж/моль H ₂)	-145	-160	-90	-150	-80	-142

¹Некоторые химические вещества могут производить водород в результате других типов химической реакции, однако в таблице приведена наиболее оптимальная реакция.

Для сравнения были изучены гидриды, не содержащие бор. Несколько исследовательских групп изучали процесс гидрирования/дегидрирования гидрида

лития (LiH), алюмогидрида лития (LiAlH₄) и аланата натрия (NaAlH₄), поскольку эти соединения считаются наиболее подходящими для хранения водорода.

Таблица 3

Гидриды, которые можно использовать для хранения водорода [4]

Table 3

Chemical hydrides possible for hydrogen storage [4]

Гидрид	Массовая доля H ₂	Ссылка на синтетическую процедуру
Al(BH ₄) ₃	16,8	Журнал "Journal of the American Chemical Society" 75 (1953), 209
LiAlH ₂ (BH ₄) ₂	15,2	Патенты Великобритании № 840, 572 и 863,491
Mg(BH ₄) ₂	14,8	Журнал "Inorganic Chemistry" 11 (1972), 929
Ca(BH ₄) ₂	11,5	Необходимо разработать синтетическую процедуру
Ti(BH ₄) ₃	13,0	Журнал "Journal of the American Chemical Society" 71 (1949) 2488
Zr(BH ₄) ₃	8,8	Журнал "Journal of the American Chemical Society" 71 (1949) 2488
Fe(BH ₄) ₃	11,9	Необходимо разработать синтетическую процедуру

В 1966 г. процессы термического разложения LiAlH₄, NaAlH₄ и некоторых других сложных гидридов были описаны в работе Эшби (E.C. Ashby) и Кобеца (P. Kobetz) [5], а в 1967 г. их продолжили В.И. Михеева и С.М. Архипов [6]. В 1971 г. Эшби (E.C. Ashby) и Дилц (J.A. Diltz) получили схожие результаты для термического разложения LiAlH₄ и NaAlH₄ [7]. Согласно их исследованиям, процесс разложения LiAlH₄ проходит в три этапа при температурах 154 °С, 197 °С и 580 °С с получением водорода с массовой долей 7,89 %, как это описано в работе В.И. Михеевой и С.М. Архипова [6]. Подобным образом декомпозиция NaAlH₄ проходит в два этапа при температурах 212 °С и 250 °С и приводит к образованию водорода с массовой долей 5,43 %. В 1997 г. Богданович с группой соавторов сообщили в своей работе [8] о том, что им удалось ускорить эти реакции в обоих направлениях. Тем не менее процесс гидрирования все еще требовал высоких давлений (60 ÷ 150 бар), и необходимо было работать над улучшением условий.

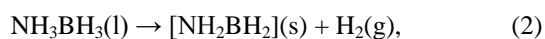
В 1999 г. группой авторов под началом Залуского (L. Zaluski) [9] был предложен так называемый метод шарового фрезерования. Учёные [9] пришли к заключению, что LiAlH₄ не подходит для обратимого хранения водорода ввиду сложности повторного гидрирования этого соединения. Вывод о целесообразности использования сложных гидридов для хранения водорода был сделан после процесса повторного гидрирования NaAlH₄, который проходил под давлением водорода 150 атм. в течение 5 ч. Затем в работе Йенсена (С.М. Jensen) [10] был описан метод сухого легирования катализаторов на основе Ti, повышающий кинетику гидрирования аланатов натрия. А совсем недавно группа учёных под началом Майснера (G.P. Meisner) [11] исследовала кинетику обратимого хранения водорода, которая характерна для аланатов натрия, легированных титаном и платиной. В [11] пришли к выводу о том, что аланат натрия потенциально подходит для хранения водорода при температуре десорбции 200 °С, и процесс повторного гидрирования длится 17 ч при 104 °С под давлением 87 атм.

Реакции получения водорода из различных гидридов, а также свойства этих соединений представлены в табл. 1 и 2. Соединение LiH (массовая доля водорода 13 %) разлагается при 825 °С и восстанавливается из лития и воды при 350 °С под термодинамическим напряжением 0,67 В [46]. Процесс разложения LiAlH₄ (массовая доля H₂ – 10,6 %) проходит в два этапа с выделением водорода с массовой долей 8,2 %. В табл. 1 представлены реакции двухступенчатого разложения NaAlH₄ [10]. Массовая доля водорода на выходе реакции составила 5,55 %.

Кроме сложных гидридов, описанных выше, существует класс соединений азота, выделяющих водород вследствие необратимого термического разложения. Зарождение концепции водородной энергетики в первой половине 70-х гг. XX в. дало старт исследованиям в области хранения и транспортирования водорода в аммиачной форме. Аммиак с массовой долей водорода 17,6 % рассматривался на предмет применения в топливных элементах. Однако основными препятствиями для использования аммиака в бортовых водородных энергетических системах стали его чрезмерная токсичность и опасное воздействие на здоровье человека. Таким образом, в качестве носителей водорода стали рассматриваться аминоборные соединения [12–19].

Исследование процесса пиролиза аминоборного соединения BH₃NH₃, проведенное в 1978 г. группой учёных под началом Геанангела (R.A. Geanangel) [20], показало, что BH₃NH₃ разлагается на BNH и H₂ в два этапа при 120 °С и 155 °С.

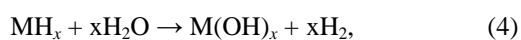
Реакцию разложения можно записать в виде:



В недавно опубликованной работе Вольфа [21] также представлены результаты изучения термического разложения BH₃NH₃. В имеющихся на сегодня публикациях ничего не сказано об обратимости этой реакции, тем не менее в исследовании применялся раствор BH₃NH₃, подготовленный из диаммиаката диборана и литийборогидрида [22, 23]. Исследование показало, что, по мере снижения стоимости получения аминоборных соединений, эти соединения можно будет использовать в бортовых водородно-топливных системах, например в топливных элементах.

2.2. Гидролиз гидридов

Гидролиз – это реакция взаимодействия гидрида с водой с выделением водорода. Реакции могут быть представлены как:



где М – металл, х – его валентность; или



где М – металл 1-й группы, Х – трехвалентный элемент 3-й группы.

Представленные реакции гидролиза являются необратимыми. Однако в работе Коджимы (Y. Kojima) [48], опубликованной совсем недавно, описана концепция обратного преобразования NaBO₂ (продукт гидролиза NaBH₄) с использованием кокса или метана в борогидрид натрия. Реакцию взаимодействия NaBH₄ и MgH₂ можно записать следующим образом:



Для сравнения с пиролизом гидридов исследуются LiBH₄ и NaBH₄. Впервые интерес к использованию борогидрида натрия для получения водорода был вызван публикацией работы Шлезингера (H.I. Schlesinger) в 1952 г. [24]. Было высказано предположение, что NaBH₄ может выступать в качестве агента восстановления и генерации водорода, так как его применение при стандартных условиях способствовало выделению 2,37 л водорода/моль раствора, а с ростом температуры или кислотности скорость реакции повышалась. С тех пор было изучено множество видов борогидридов металла и других сложных гидридов. В 1998 г. вышла в свет работа Айелло (R. Aiello) [25] по гидролизу органических соединений LiBH₄ и NaBH₄. Результаты исследования показали, что в менее интенсивных реакциях эти соединения могут производить водород. В 1999 г. Конг (V.C.Y. Kong) [26] изучил работоспособность системы хранения водорода с использованием сложных гидридов для щелочных топливных элементов. Несмотря на то что борогидрид натрия и борогидрид лития не подошли для этой цели, Амэндола (S.C. Amendola) [27, 28] и Айелло (R. Aiello) [29] все же допускали применение NaBH₄ в портативных и безопасных генераторах водорода. В работе Айелло (Aiello) [29] представлены результаты исследования LiBH₄, NaBH₄ и других гидридов для получения водорода посредством гидролиза паром, позволяющие сделать вывод о том, что NaBH₄ и LiBH₄ можно применять в качестве материалов для хранения водорода. В действительности компанией Millennium Cell уже налажено серийное производство NaBH₄ в рамках проекта Hydrogen on Demand™. Водород образуется в процессе контролируемой реакции NaBH₄ и H₂O с выделением тепла, проходящей при комнатной температуре без высокого давления и без побочных реакций и образования опасных побочных продуктов. В табл. 1 и 2 представлены реакции гидролиза гидридов и характеристики водорода, полученного из этих гидридов. В работе Хаута (Hout) [30] приведено исследование гидрида магния, результатом которого стало получение водорода с массовой долей 6,5 % посредством гидролиза. Тепловой эффект гидролиза MgH₂ составляет (–160)кДж/моль водорода, и гидрид магния в меньшей степени подходит для производства водорода с точки зрения контролируемости реакции. В итоге, в соответствии с [25], сочетание

LiBH₄ с органическими соединениями позволило поучить водород с массовой долей 2,5 %. Тепловой эффект гидролиза LiBH₄ составляет 90 кДж/моль H₂, что лучше показателя MgH₂, но все же выше NaBH₄ с тепловым эффектом 80 кДж/моль H₂. По сравнению с другими гидридами, соединение NaBH₄, генерирующее при комнатной температуре водород с массовой долей 10,8 %, выглядит наиболее подходящим для хранения водорода. В табл. 1 приведены различные реакции гидролиза и восстановления, так как процесс гидролиза является необратимым. При получении водорода из NaBH₄ образуется метаборат натрия NaBO₂, который применяется в производстве моющих средств. В заключение следует отметить, что с точки зрения эффективности хранения водорода, соединения, содержащие бор, имеют явные преимущества перед остальными.

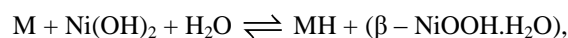
Дальнейшие исследования должны быть сфокусированы на повышении кинетики катализаторов, снижении себестоимости борогидридов и утилизации побочных боратных продуктов, включая разработку и внедрение систем утилизации. Кроме того, изучение других борогидридов, не исследованных ранее, сможет выявить водородосодержащие соединения, подходящие для соответствующих катализаторов.

2.3. Усовершенствование электродов аккумулятора с помощью бора

Серийное производство никель-металлогидридных аккумуляторов началось в начале 90-х гг. XX в. Эти аккумуляторы обладают высокой степенью наводороживания и надежной кинетикой поглощения и

выделения, и поэтому применяются в качестве источника питания бортовых систем.

Всю реакцию, происходящую в топливном элементе, можно записать следующим образом:



где M – металл; при этом в прямой реакции происходит зарядка аккумулятора, а в обратной – его разрядка.

В работе Тадогоро (M. Tadokoro) [31] описаны исследования электрохимических характеристик нестехиометрических наводороженных сплавов с примесями бора. Результаты показали снижение скорости разряда аккумулятора, что, вероятно, объясняется каталитическим эффектом второй фазы, произведенным бором. Затем в 1995 г. Луан (Luan) в своей работе [32] привёл исследования титановых электродов с примесями бора и калия. Автор пришел к заключению, что бор повышает удельную емкость электрода. В 1998 г. вышла статья группы авторов под началом Ху (Hu) [34], в которой сообщалось о повышении циклической устойчивости электродов на основе сплавов редкоземельных металлов с небольшими примесями бора. Влияние примеси бора на производительность сплава MmNi_{3,55}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,3} описано в работе Ёе (Ye) [34], где автор делает вывод о том, что бор снижает емкость хранилища водорода, одновременно повышая эффективность активации и скорость взаимодействия. Другие работы Ёе [35, 36] дали такие же результаты, позволяющие утверждать, что примесь бора способна значительно повысить производительность сплавов для хранения водорода. Количественные результаты этих исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4

Улучшение рабочих характеристик водорода в аккумуляторных электродах с примесями бора

Table 4

Hydrogen performance improvement of battery electrodes with boron addition

Электрод, поглощающий водород	Результаты	Улучшение	Масс.% при- меси В	Ссылка
MmNi _{3,2} CoMn _{0,6} Al _{0,2} B _{0,09}	Повышение емкости со 150 до 250 мАч/г при разрядном токе 200 мА/г	66 %	0,211	[31]
Ti ₂ Ni _{0,99} (KB) _{0,01}	Увеличение количества циклов с 2 до 6 за 300 мин при плотности тока 20 мА/г	300 %	0,065	[32]
Ti ₂ Ni _{0,99} (KB) _{0,05}	Повышение удельной емкости с 162 до 182 мАч/г при плотности тока 20 мА/г	12 %	0,323	[32]
MmNi _{3,65} Co _{0,62} Mn _{0,36} Al _{0,27} B _{0,1}	Уменьшение емкости с 24,4 % до 16,6 % после 300 циклов	50 %	0,0235	[33]
MmNi _{3,55} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,3} B _{0,3}	Повышение интенсивности разряда с 15 % до 60 % при плотности тока 3 000 мА/г	400 %	0,707	[35]

2.4. Наноструктуры нитрида бора для хранения водорода

Применение углеродных наноструктур в технологии хранения водорода вызывает большую дискуссию, и исследования в этой области являются одними из самых актуальных. Водород можно хранить в таких углеродных наноструктурах, как оптическое волокно и филаментное волокно с различными массовыми долями [37–39]. В работе Тиббетса (G.G.

Tibbetts) [40] сообщается о массовой доле углеродных наноструктур на уровне 1 %, при этом повышение температуры и давления ни к чему не привело. В качестве альтернативы можно рассмотреть наноструктуры нитрида бора. Ванг (P. Wang) в своей работе [41] проводит сравнение углеродных наноструктур с наноструктурами нитрида бора с точки зрения емкости хранения водорода и сообщает, что в структуре h-BN можно хранить водород с массовой долей 2,6 %,

а наноструктурированный графит способен вместить H_2 с массовой долей 7,4 % – в обоих случаях после 80-часового процесса обогащения. Несмотря на то что BN-материал отстает по емкости, условия для десорбции у него на 30° ниже, чем у графита [41]. Недавние исследования фуллереновых BN-материалов, проведенные Оку (Т. Оку) в соавторстве [42], позволили сделать предположение, что фуллерен BN, обладающий лучшей теплостойкостью, хорошо подходит для хранения водорода. Авторы также рассчитали емкость хранения водорода и пришли

к выводу о том, что водород легче хранить в BN-материалах, чем в углеродных фуллеренах [43, 44]. В работе Ма (R. Ma) [45] приведены схожие результаты, показывающие, что при комнатной температуре многослойные нанотрубки BN способны хранить водород с массовой долей до 2,6 %. Это говорит о том, что в ближайшее время наноструктуры BN смогут занять место углеродных материалов в технологии хранения водорода, а механизм адсорбции и десорбции станет темой дальнейших исследований. Результаты исследования представлены в табл. 5.

Наноструктуры нитрида бора для хранения водорода

Таблица 5

Boron nitride nanostructures for hydrogen storage

Table 5

Результаты	Ссылка
Получение H_2 с массовой долей 2,6 % после 80 ч фрезерования; десорбция при 570 К	[41]
Гексагональное кольцо $B_{36}N_{36}$ $\Delta E = 14eV$ (на 14,5 % лучше, чем C_{60})	[43]
Получение H_2 с массовыми долями 1,8 ÷ 2,6 % под давлением 10 МПа при комнатной температуре	[45]
Фуллерены BN проявили способность хранить H_2 с массовой долей 3 %	[46]

3. Заключение

В работе представлен обзор технологий хранения водорода на основе бора и отмечена актуальность этих технологий. Бор и его соединения играют крайне важную роль в концепции водородной экономики, поэтому предметом дальнейших исследований должны стать снижение себестоимости и использование гидридов бора для хранения водорода, а также повышение емкости хранилища водорода в наноструктурах на основе бора и в комплексе борана с аммиаком. Другой перспективной темой исследований может стать применение металлгидридных аккумуляторов с небольшими примесями бора на электродах.

Список литературы

[1] Momirlan, M. [Text] / M. Momirlan, T.N. Veziroglu // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2002. – Vol. 6. – P. 141–79.
 [2] Stasinevic, D.S. [Text] / D.S. Stasinevic, G.A. Egorenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 1968. – Vol. 13. – No 3. – P. 341–3.
 [3] Zuttel, A. [Text] / Zuttel A. [et al.] // J. Power Sources. – 2003. – Vol. 118. – P. 1–7.
 [4] Slattery, D.K. [Text] / D.K. Slattery, M.D. Hampton // Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405, Florida.
 [5] Ashby, E.C. [Text] / E.C. Ashby, P. Kobetz // Inorg. Chem. – 1966. – Vol. 5. – P. 1615.
 [6] Mikhieva, V.I. [Text] / V.I. Mikhieva, S.M. Arkhipov // Russ. J. Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 12. – P. 1066.
 [7] Dilts, J.A. [Text] / J.A. Dilts, E.C. Ashby // Inorg. Chem. – 1971. – Vol. 11. – No 6. – P. 1230–6.
 [8] Bogdanovic, B. [Text] / B. Bogdanovic, M. Schwickardi // J. Alloys Compounds. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 1–9.

[9] Zaluski, L. [Text] / L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen // J. Alloys Compounds. – 1999. – Vol. 290. – P. 71–8.
 [10] Jensen, C.M. [Text] / C.M. Jensen [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24. – P. 461–5.
 [11] Meisner, G.P. [Text] / G.P. Meisner [et al.] // J. Alloys Compounds. – 2002. – Vol. 337. – P. 254–63.
 [12] Artz G.D., Grant L.R. US Pat. 4468263, August 28, 1984.
 [13] Ayers O.E., Patrick R.E. US Pat. 3948699, April 6, 1976.
 [14] Chew W.M., Ayers O.E., Murfree J.A., Martignoni P. US Pat. 4061512, December 20, 1977.
 [15] Chew W.M., Ayers O.E., Murfree J.A., Martignoni P. US Pat. 4064225.
 [16] Beckert W.F., Barber W.H., Dengel O.H. US Pat. 4231891, November 4, 1980.
 [17] English W.D., Chew W.M. US Pat. 4315786, February 16, 1982.
 [18] Chew W.M., Murfree J.A., Martignoni P., Nappier H.A., Ayers O.E. US Pat. 4157927, June 12, 1979.
 [19] Cavalleri, R.J. [Text] / R.J. Cavalleri // Hydrogen Energy Part B. Proceedings of Hydrogen Economy Miami Energy Conference, Florida. – 1975. – P. 677–684.
 [20] Hu, M.G. [Text] / M.G. Hu, R.A. Geanangel, W.W. Wendlandt // Thermochim Acta. – 1978. – Vol. 23. – P. 249–55.
 [21] Wolf, G. [Text] / G. Wolf [et al.] // Thermochim Acta. – 2000. – Vol. 343. – P. 19–25.
 [22] Shore, S.G. [Text] / S.G. Shore, R.W. Parry // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 77. – P. 6084–5.
 [23] Shore, S.G. [Text] / S.G. Shore, R.W. Parry // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80. – P. 12–5.
 [24] Schlesinger, H.I. [Text] / H.I. Schlesinger [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 215–9.

- [25] Aiello, R. [Text] / R. Aiello [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1998. – Vol. 23. – No 12. – P. 1103–8.
- [26] Kong, V.C.Y. [Text] / V.C.Y. Kong [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1999. – Vol. 24. – P. 665–75.
- [27] Amendola, S.C. [Text] / S.C. Amendola [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2000. – Vol. 25. – P. 969–75.
- [28] Amendola, S.C. [Text] / S.C. Amendola [et al.] // *J. Power Sources*. – 2000. – Vol. 85. – P. 186–9.
- [29] Aiello, R. [Text] / R. Aiello, J.H. Sharp, M.A. Matthews // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1999. – Vol. 24. – P. 1123–30.
- [30] Huot [Text] / Huot, G. Liang, R. Schulz // *J. Alloys Compounds*. – 2003. – Vol. 353. – P. L12–5.
- [31] Tadokoro, M. [Text] / M. Tadokoro [et al.] // *J. Alloys Compounds*. – 1993. – Vol. 192. – P. 179–81.
- [32] Luan, B. [Text] / B. Luan [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1996. – Vol. 21. – No 5. – P. 373–9.
- [33] Hu, W.K. [Text] / W.K. Hu, Z. Ye, D. Noreus // *J. Alloys Compounds*. – 1998. – Vol. 280. – P. 314–20.
- [34] Ye, H. [Text] / H. Ye [et al.] // *J. Alloys Compounds*. – 2000. – Vol. 312. – P. 68–76.
- [35] Ye, H. [Text] / H. Ye [et al.] // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – Vol. 330–332. – P. 866–70.
- [36] Ye, H. [Text] / H. Ye [et al.] // *J. Power Sources*. – 2002. – Vol. 103. – P. 293–9.
- [37] Wu, X.B. [Text] / X.B. Wu [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2000. – Vol. 25. – P. 262.
- [38] Mellor, I.M. [Text] / I.M. Mellor, R.J. Mortimer, M. Turpin // *Ext. Abst. 24th Biennial Conference on Carbon, Charleston*. – 1999. – P. 623.
- [39] Fan, Y.Y. [Text] / Y.Y. Fan [et al.] // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37. – P. 1649.
- [40] Tibbetts, G.G. [Text] / G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, C.H. Olk // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. – P. 2291–301.
- [41] Wang, P. [Text] / P. Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – No 2. – P. 318–20.
- [42] Oku, T. [Text] / T. Oku [et al.] // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001. – Vol. 3. – P. 597–612.
- [43] Oku, T. [Text] / T. Oku, I. Narita // *Physica B*. – 2002. – Vol. 323. – P. 216–8.
- [44] Oku, T. [Text] / T. Oku, M. Kuno // *Diamond Relat. Mater.* – 2003. – Vol. 12. – P. 840–5.
- [45] Ma, R. [Text] / R. Ma [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 7672–3.
- [46] Oertel, M. / M. Oertel [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1987. – Vol. 12. – No 4. – P. 211–7.
- [47] Zuttel, A. [Text] / A. Zuttel [et al.] // *Hydrogen desorption from lithiumtetrahydroboride. Proceedings, 14th WHEC, June 2002*.
- [48] Kojima Y., Haga T. [Text] / Y. Kojima, T. Haga // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2003. – Vol. 28. – P. 989–93.
- [2] Stasinevic D.S., Egorenko G.A. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1968;13(3):341–3.
- [3] Zuttel A., Wenger P., Rentsch S., Sudan P., Mauron Ph., Emmenegger Ch. *J. Power Sources*, 2003;118:1–7.
- [4] Slattery D.K., Hampton M.D. *Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405, Florida*.
- [5] Ashby E.C., Kobetz P. *Inorg. Chem.*, 1966;5:1615.
- [6] Mikhieva V.I., Arkhipov S.M. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1967;12:1066.
- [7] Dilts J.A., Ashby E.C. *Inorg. Chem.*, 1971;11(6):1230–6.
- [8] Bogdanovic B., Schwickardi M. *J. Alloys Compounds*, 1997;253–254:1–9.
- [9] Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J.O. *J. Alloys Compounds*, 1999;290:71–8.
- [10] Jensen C.M., Zidan R., Mariels N., Hee A., Hagen C. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999;24:461–5.
- [11] Meisner G.P., Tibbetts G.G., Pinkerton F.E., Olk C.H., Balogh M.P. *J. Alloys Compounds*, 2002;337:254–63.
- [12] Artz G.D., Grant L.R. US Pat. 4468263, August 28, 1984.
- [13] Ayers O.E., Patrick R.E. US Pat. 3948699, April 6, 1976.
- [14] Chew W.M., Ayers O.E., Murfree J.A., Martignoni P. US Pat. 4061512, December 20, 1977.
- [15] Chew W.M., Ayers O.E., Murfree J.A., Martignoni P. US Pat. 4064225.
- [16] Beckert W.F., Barber W.H., Dengel O.H. US Pat. 4231891, November 4, 1980.
- [17] English W.D., Chew W.M. US Pat. 4315786, February 16, 1982.
- [18] Chew W.M., Murfree J.A., Martignoni P., Nappier H.A., Ayers O.E. US Pat. 4157927, June 12, 1979.
- [19] Cavalleri R.J. *Hydrogen Energy Part B. Proceedings of Hydrogen Economy Miami Energy Conference, Florida, 1975, p. 677–84*.
- [20] Hu M.G., Geanangel R.A., Wendlandt W.W. *Thermochim. Acta.*, 1978;23:249–55.
- [21] Wolf G., Baumann J., Baitalov F., Hofmann FP. *Thermochim. Acta.*, 2000;343:19–25.
- [22] Shore S.G., Parry R.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957;77:6084–5.
- [23] Shore S.G., Parry R.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958;80:12–5.
- [24] Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953;75:215–9.
- [25] Aiello R., Matthews M.A., Reger D.L., Collins J.E. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998;23(12):1103–8.
- [26] Kong V.C.Y., Foulkes F.R., Kirk D.W., Hinatsu J.T. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999;24:665–75.
- [27] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000;25:969–75.

References

- [1] Momirlan M., Veziroglu T.N. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2002;6:141–79.



- [28] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer N.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M. *J. Power Sources*, 2000;85:186–9.
- [29] Aiello R., Sharp J.H., Matthews M.A. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999;24:1123–30.
- [30] Huot, Liang G., Schulz R. *J. Alloys Compounds.*, 2003;353: L12–5.
- [31] Tadokoro M., Nogami M., Chikano Y., Kimoto M., Ise T., Nishio K., Furukawa N. *J. Alloys Compounds.*, 1993;192:179–81.
- [32] Luan B., Cui N., Zhao H.J., Liu H.K., Dou S.X. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996;21(5):373–9.
- [33] Hu W.K., Ye Z., Noreus D. *J. Alloys Compounds*, 1998;280:314–20.
- [34] Ye H., Zhang H., Wu W.Q., Huang T.S. *J. Alloys Compounds*, 2000;312:68–76.
- [35] Ye H., Huang Y.X., Huang T.S., Zhang H. *J. Alloys Compounds*, 2002;330–332:866–70.
- [36] Ye H., Huang Y., Chen J., Zhang H. *J. Power Sources*, 2002;103:293–9.
- [37] Wu X.B., Chen P., Lin J., Tan K.L. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000;25:262.
- [38] Mellor I.M., Mortimer R.J., Turpin M. *Ext. Abst. 24th Biennial Conference on Carbon*, Charleston, 1999, p. 623.
- [39] Fan Y.Y., Liao B., Liu M., Wei Y.L., Cheng M.Q.L., Cheng H.M. *Carbon*, 1999;37:1649.
- [40] Tibbetts G.G., Meisner G.P., Olk C.H. *Carbon*, 2001;39:2291–301.
- [41] Wang P., Orimo S., Matsushima T., Fujii H. *Appl. Phys. Lett.*, 2002;80(2):318–20.
- [42] Oku T., Kuno M., Kitahara H., Narita I. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001;3:597–612.
- [43] Oku T., Narita I. *Physica B*, 2002;323:216–8.
- [44] Oku T., Kuno M. *Diamond Relat. Mater.*, 2003;12:840–5.
- [45] Ma R., Bando Y., Zhu H., Sato T., Xu C., Wu D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002;124:7672–3.
- [46] Oertel M., Weirich W., Kugler B., Lucke L., Pietsch M., Winkelmann U. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1987;12(4):211–7.
- [47] Zuttel A., et al. Hydrogen desorption from lithiumtetrahydroboride. *Proceedings, 14th WHEC*, June 2002.
- [48] Kojima Y., Haga T. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003;28:989–93.



SOLIDS Russia 2018 – главное мероприятие по технологиям сыпучих материалов

29 и 30 мая 2018 г. в ЦБК «Экспоцентр» пройдет SOLIDS Russia – ведущее мероприятие в области технологий для различных сыпучих материалов. В рамках международной выставки и конференции российские и международные производители представят оборудование для обработки, переработки, хранения и транспортировки сыпучих материалов. Выставку и конференцию SOLIDS Russia ежегодно посещают коммерческие и технические руководители ведущих химических, пищевых и фармацевтических производств, горнодобывающих предприятий, а также производители пластмасс, удобрений и строительных материалов. Оборудование, которое будет представлено на выставке, охватывает весь технологический комплекс работ с сыпучими материалами, например, внутривозовскую транспортировку, дозирование, классификацию, просев, грохочение, смешивание и измельчение сыпучих материалов. Технические решения для упаковки, хранения, перевозки, а также пожаро- и взрывозащиты дополняют продуктовые разделы мероприятия. На данный момент идет активное формирование экспозиции. Традиционно параллельно к выставке пройдет конференция, посвященная актуальным вопросам технологического развития отрасли сыпучих материалов. Планируется рассмотреть перспективы российского машиностроения и оборудования иностранного производства в свете программы импортозамещения. SOLIDS Russia 2018 – это спрос и предложение на рынке технологий для различных сыпучих материалов на одной площадке.

Актуальные темы в областях переработки, обработки, хранения и транспортировки сыпучих материалов, а также вопросы безопасности и охраны окружающей среды будут рассмотрены на конференции в течение двух дней мероприятия.

Эксперты отрасли представят обзор рынков, актуальные проекты, тематические исследования и инновационные технологии в отрасли сыпучих материалов.

Посетить конференцию будет интересно руководителям компаний и производств, главным инженерам и техническим специалистам, представителям транспортных отделов промышленных предприятий.

К выступлению приглашены ведущие специалисты и производители оборудования, представители университетов и проектных институтов.

Для экспонентов SOLIDS Russia 2018 участие в конференции **БЕСПЛАТНО!**

Для компаний, не являющихся экспонентами выставки, стоимость участия составляет 1000 евро (без учёта НДС).

Наши контакты:

Лилия Куклина
Тел. + 7 (926) 529 8385
lilia.kuklina@businessmediarussia.ru

Кристина Столярова
Тел. +49 (0)89 127 165 130
kristina.stolyarova@easyfairs.com

<http://solids-russia.ru/ru/>