

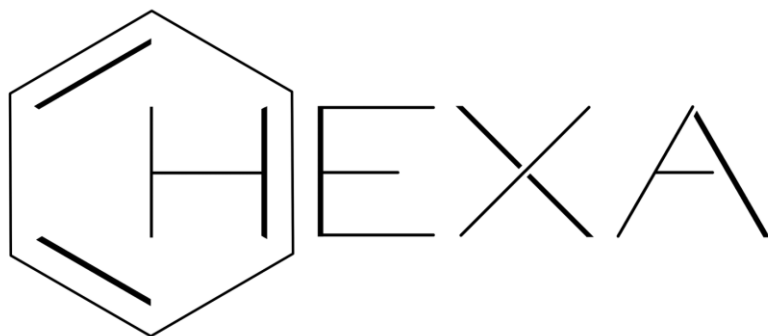
Magazynowanie wodoru w nanokompozytach metal-grafit

Piotr Żeberek

20 kwietnia 2022r.

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

AGH University of Science and Technology



Plan prezentacji

- Nanokompozyty
 - Co to jest kompozyt? Dlaczego akurat nanokompozyty?
 - Podział nanokompozytów
 - Grafit, grafen i CNT
 - Nanokompozyty metal-grafit
- Magazynowanie wodoru
 - Wodór jako paliwo
 - Wyzwania związane z magazynowaniem wodoru
 - **Magazynowanie wodoru w nanokompozytach metal-grafit**
 - Wady, zalety tego rozwiązania
 - Dlaczego należy rozwijać technologię magazynowania wodoru?
- Podsumowanie

Nanokompozyty

Kompozyty i nanokompozyty

Kompozyt to materiał złożony z co najmniej dwóch różnych komponentów (faz) o różnych właściwościach. Jego właściwości nie są sumą ani średnią właściwości komponentów.

W nanokompozytach co najmniej jeden wymiar, co najmniej jednej fazy jest w skali nano (10^{-9} m).

Tabela 1. Rozmiar krytyczny materiału warunkujący pojawienie się danego efektu. [1]

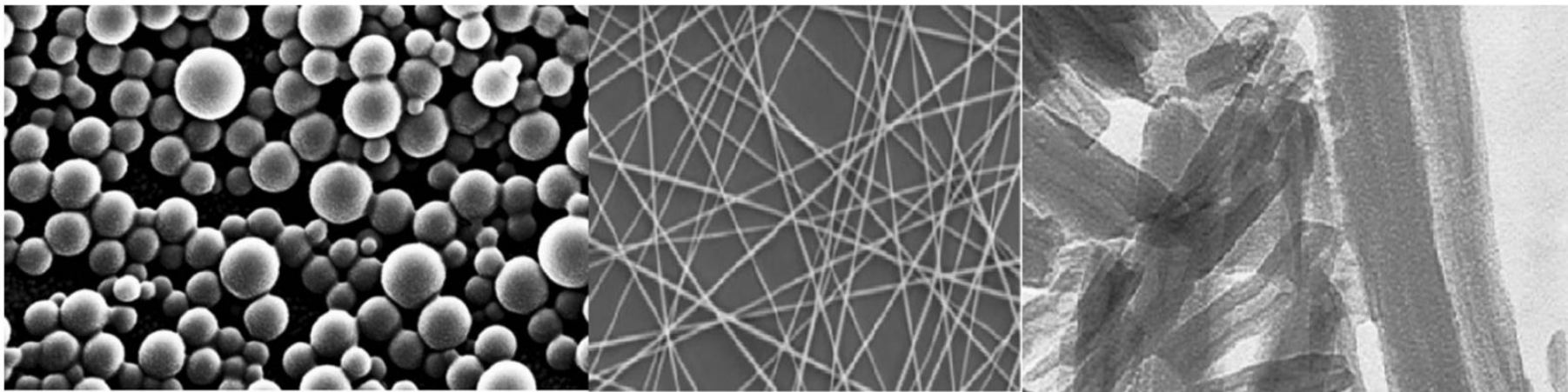
Characteristics	Changes occurring at the critical size (nm)
Catalytic activity	<5
Softening hard magnetic materials	<20
Producing refractive index changes	<50
Producing super paramagnetism and other phenomena	<100
Strengthening and toughening	<100
Modification of hardness and plasticity	<100

Podział nanokompozytów

Ze względu na typ osnowy wyróżniamy trzy rodzaje nanokompozytów:

- MMNC – metal matrix nanocomposites
- PMNC – polymer matrix nanocomposites
- CMNC – ceramic matrix nanocomposites

Nanokompozyt = osnowa (matrix) + nanowypełniacz (nanofiller)



Rysunek 1. Typy nanowypełniaczy (od lewej): nanocząstki, nanowłókna, nanoglinki. [1]

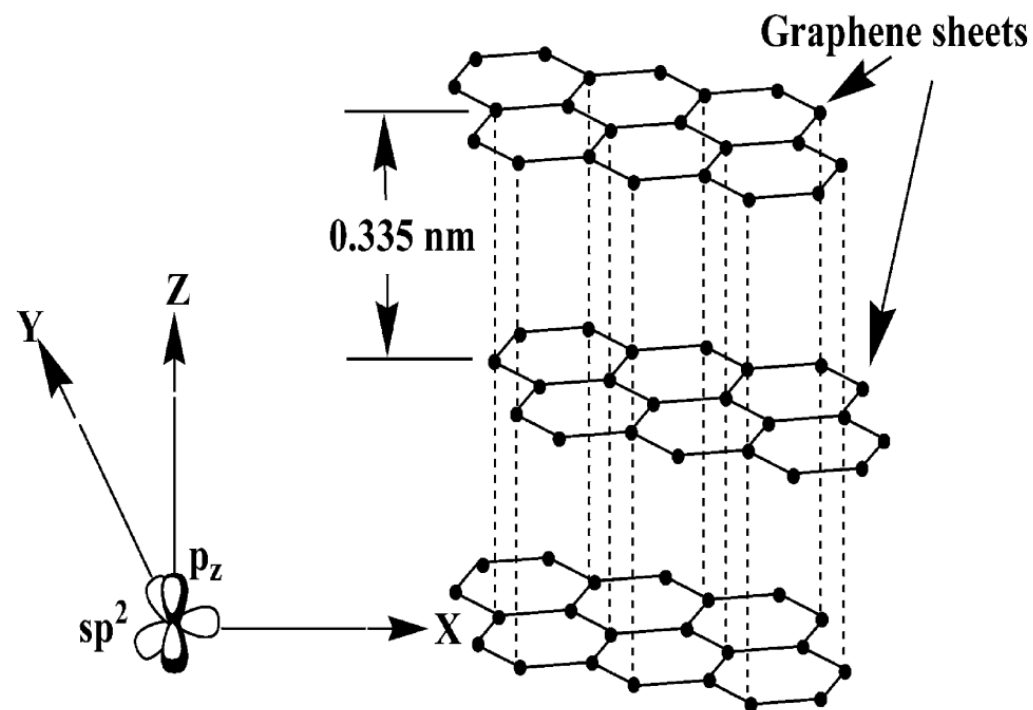
Grafit – warstwowy minerał

Grafit to pospolita (obok diamentu) odmiana alotropowa węgla.

Grafit składa się z warstwowo ułożonych atomów węgla tworzących hexagonalną sieć. Taka pojedyncza warstwa zwana jest grafenem.

Grafit dzielimy na:

- naturalny
 - amorficzny
 - płatkowy
 - krystaliczny (żyłowy)
- syntetyczny

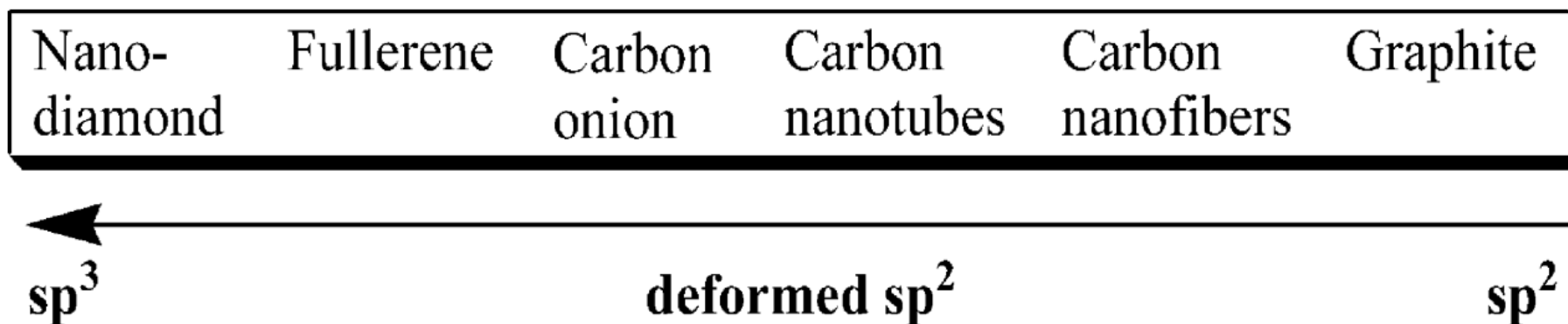


Rysunek 2. Schemat warstwowej struktury grafitu. [2]

Atomy węgla w graficie mają hybrydyzację sp^2 i każdy z nich jest silnie związany kowalencyjnie z trzema sąsiednimi atomami z warstwy.

Jeden niesparowany elektron walencyjny odpowiada za dobre przewodnictwo elektryczne grafitu wzdłuż płaszczyzn.

Płaszczyzny oddziałują ze sobą słabymi siłami van der Waalsa. Interakcja między sąsiednimi płaszczyznami jest ok. 75 razy słabsza niż między atomami w płaszczyźnie.

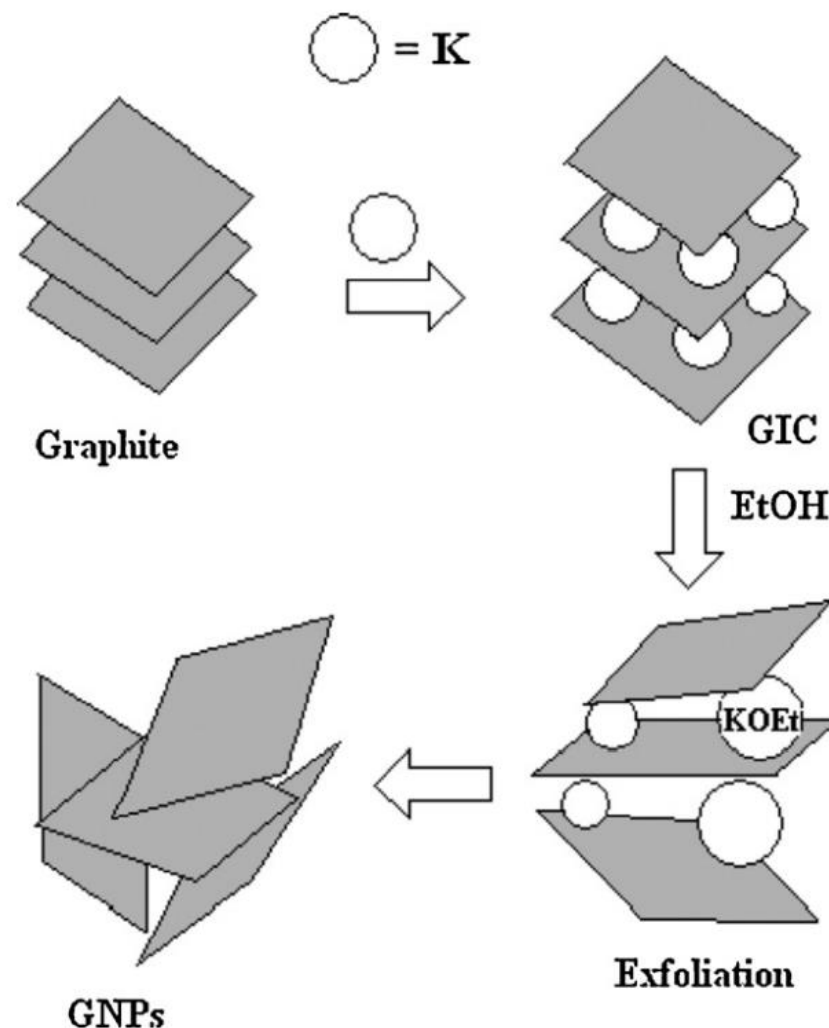


Rysunek 2. Stany hybrydyzacji wybranych nanomateriałów węglowych. [2]

Właściwości grafitu takie jak przewodnictwo cieplne, elektryczne i rozszerzalność temperaturowa są silnie anizotropowe.

Do wytwarzania nanokompozytów wykorzystuje się GNPs (Graphite Nanoplatelets) o grubości w skali nanometrycznej.

GIC – Graphite Intercalation Compound – warstwy grafity są akceptorami lub donorami elektronów dla domieszek pomiędzy warstwami.

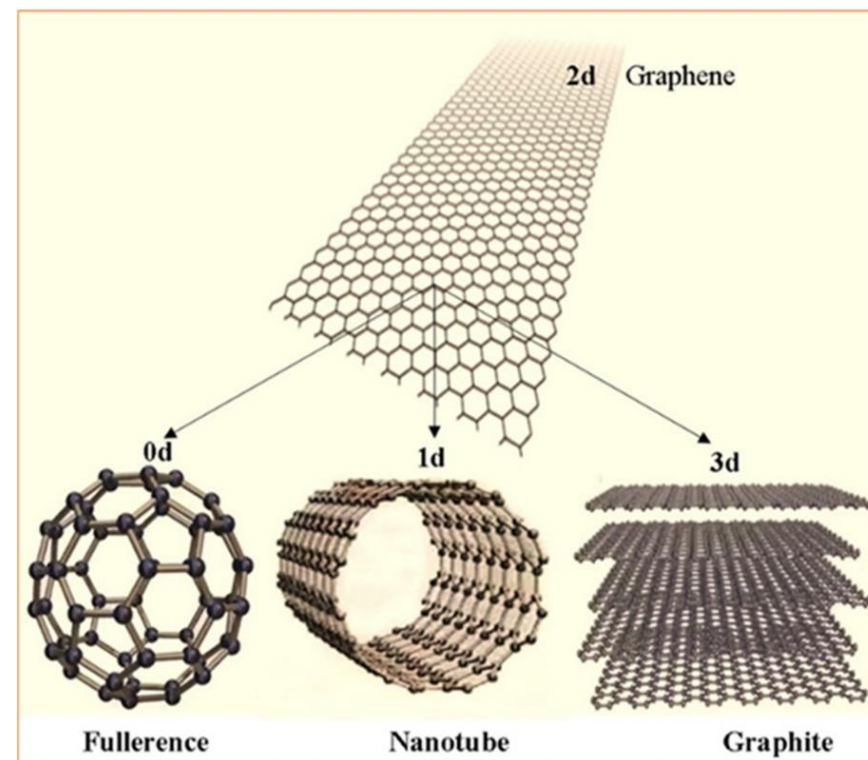


Rysunek 3. Schemat przykładowego procesu produkcji GNP o 40 ± 15 warstwach. [2]

Grafen – nowe oblicze węgla

Grafen to pojedyncza, niemalże dwuwymiarowa hexagonalna sieć atomów węgla.

Odkryty, po części na nowo, w 2004 roku ciągle pozostaje głównym tematem wielu badań z uwagi na swoje niezwykle właściwości.



Rysunek 4. Struktura różnych odmian alotropowych węgla. [3]

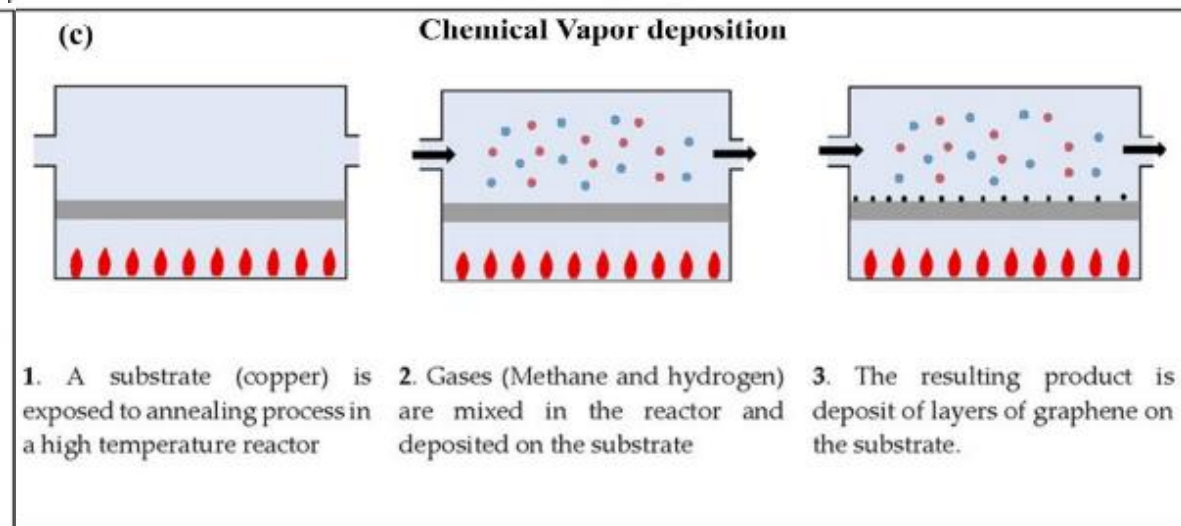
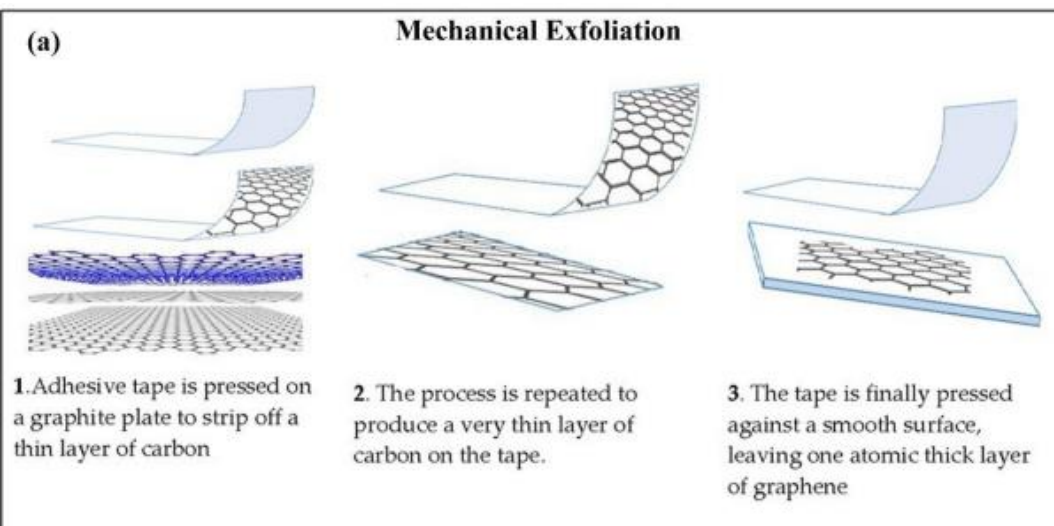
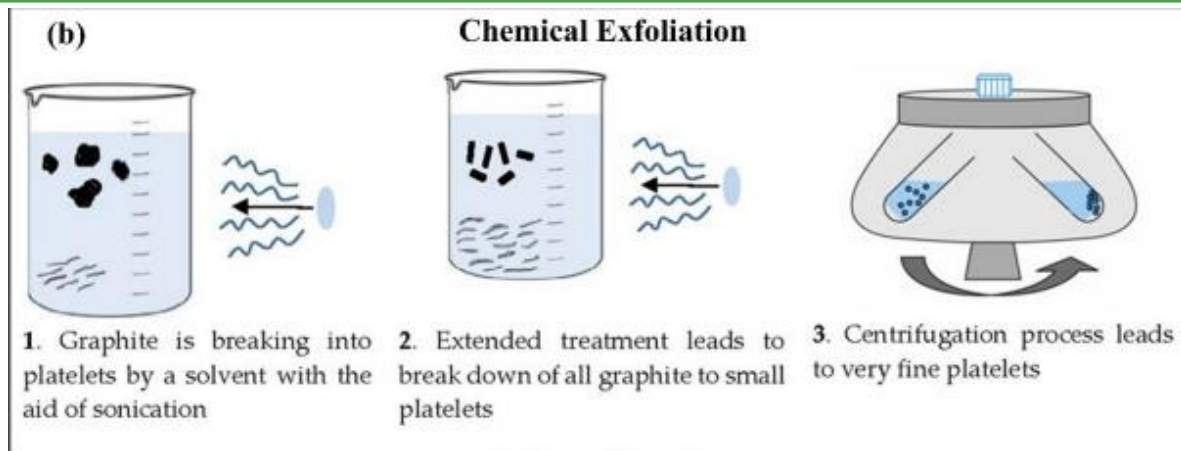
Właściwości grafenu:

- Ruchliwość elektronów wielokrotnie większa niż w krzemie
- Moduł Younga rzędu 1TPa
- Przewodnictwo elektryczne ok. 13 razy większe od miedzi
- Wysokie przewodnictwo cieplne
- Przeźroczystość (pochłania ok. 2,3% światła białego)
- Znaczna rozciągliwość
- Wysoki stosunek powierzchni do objętości

Mimo wielu wspaniałych właściwości, grafen nie zawładnął światem z uwagi na wysokie koszty produkcji i trudności w ustandaryzowaniu jakości gotowego produktu.

Rysunek 5. Przykładowe metody produkcji grafenu [3]:

- a) złuszczenie mechaniczne (eksfoliacja),
- b) złuszczenie chemiczne,
- c) osadzanie chemiczne z fazy gazowej.

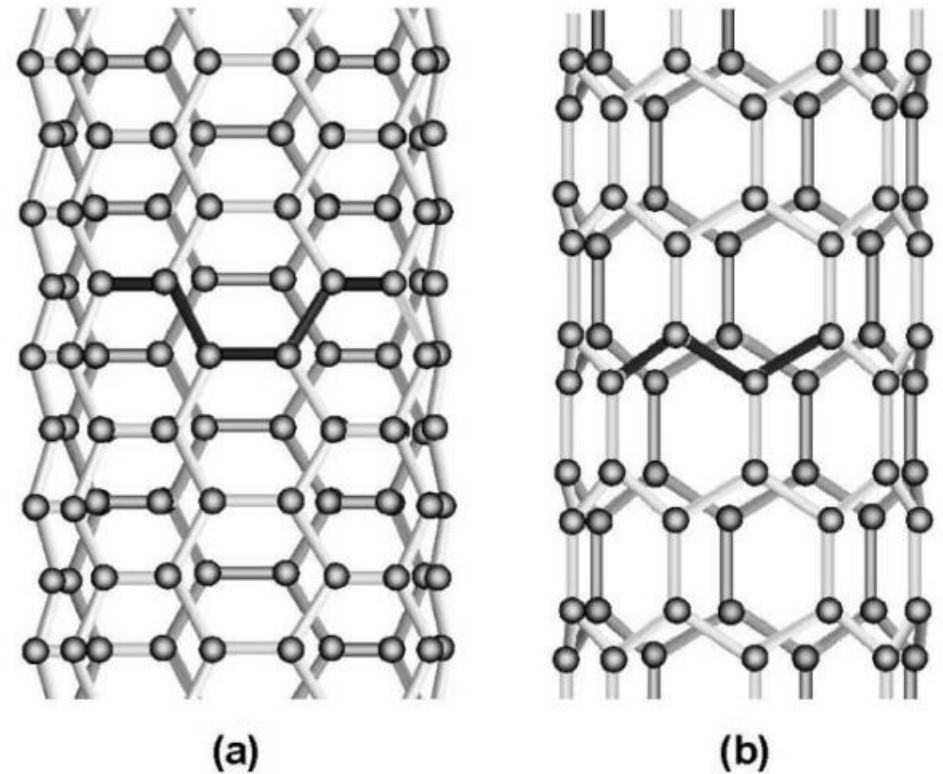


CNTs – Carbon NanoTubes

Nanorurki węglowe to rurki zbudowane z jednej (SWCNT) lub wielu (MWCNT) warstw grafenu.

Nanorurki dzielą większość właściwości z grafenem z istotnymi różnicami w przewodnictwie elektrycznym.

Ciekawą cechą nanorurek jest to, że występują w trzech formach: armchair, zigzag, chiral. Każda z form ma inne właściwości elektryczne.



Rysunek 6. Struktura atomowa nanorurek skrajnego typu [4]:
a) armchair, b) zigzag.

Nanokompozyty metal-grafit

Nanokompozyty metal-grafit możemy rozróżnić ze względu na to, która z faz jest osnową:

- **Grafit/grafen (wypełniacz) + metal (osnowa)**
Dodatek grafitu głównie polepsza ich właściwości mechaniczne.
Są stosowane jako materiały konstrukcyjne.
- **Nanocząsteczki metali (wypełniacz) + grafit (osnowa)**
Nanocząsteczki metali są wsparte na warstwach grafenu. Kompozyty te są głównie wykorzystywane ze względu na ich właściwości fizykochemiczne.

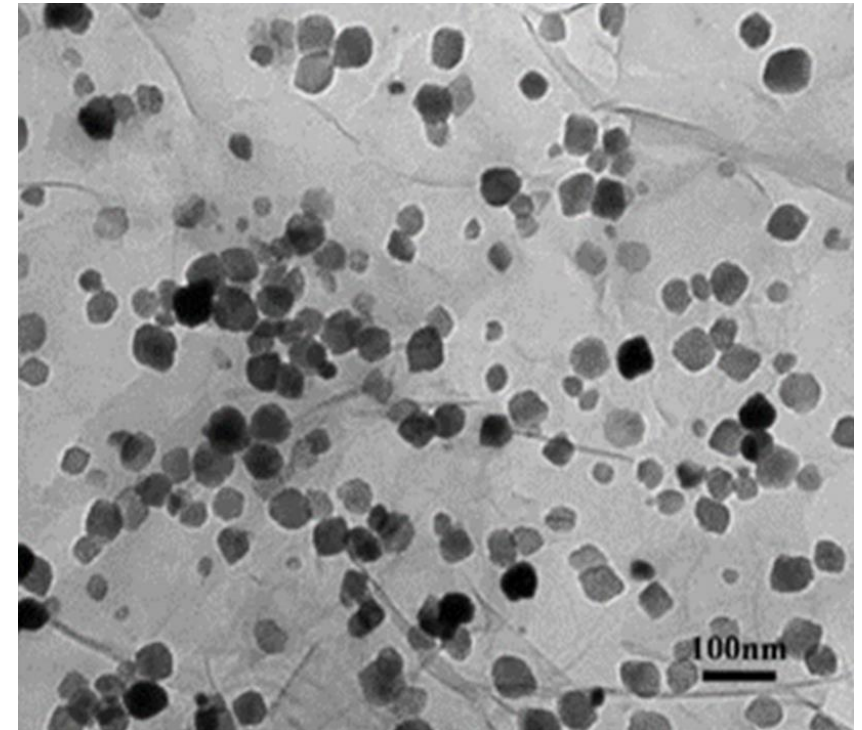
Metody otrzymywania nanokompozytów metal-grafit można podzielić na dwie kategorie:

- In-situ
Nanocząsteczki są tworzone bezpośrednio na warstwach grafenu.
- Ex-situ
Nanocząsteczki są wcześniej przygotowywane, a następnie wprowadzane do osnowy.

Metoda ex-situ pozwala na bardziej jednorodne rozmieszczenie nanocząstek i ujednoczenie właściwości materiału w całej jego objętości.

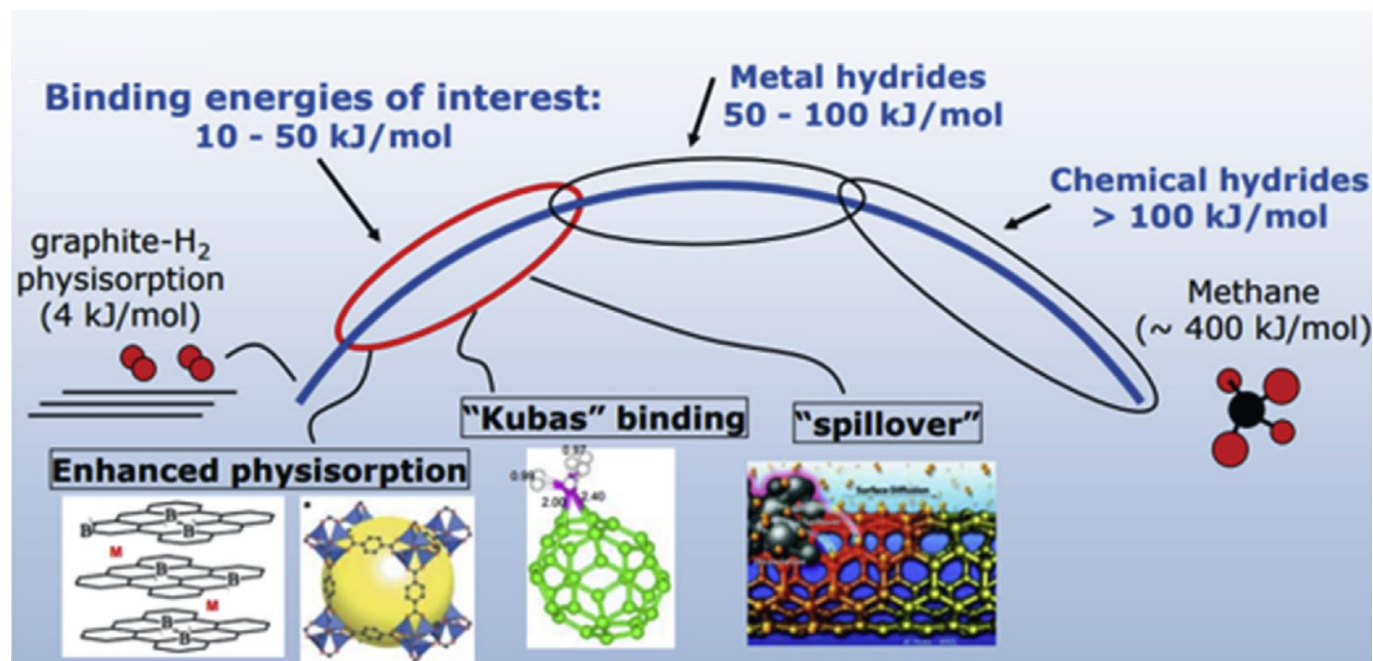
Korzyści wynikające z połączenia materiałów:

- Modyfikacja pożądanych właściwości grafenu
- Ograniczona agregacja nanocząsteczek
- Właściwości katalityczne



Rysunek 7. Nanocząsteczki Fe_2O_3 wsparte na grafenie. Zdjęcie wykonane przy pomocy TEM. [3]

Magazynowanie wodoru



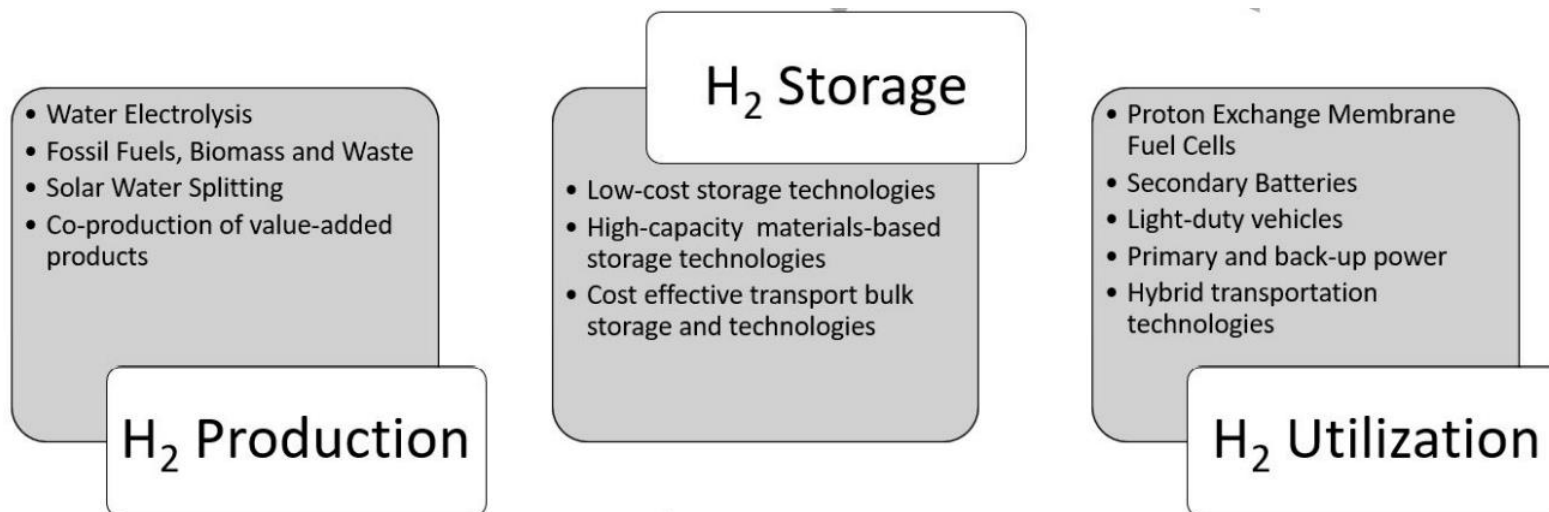
Rysunek 8. Entalpie wiązania wodoru dla różnych mechanizmów magazynowania. [5]

Wodór jako paliwo

Najpopularniejszą metodą uzyskiwania energii z wodoru są ogniwa wodorowe, gdzie wodór i tlen używane są do produkcji energii elektrycznej.

Do zalet tej metody należą:

- Niemalże 100% bezemisyjność
- Wysoka sprawność rzędu 60% (silniki benzynowe ok. 20%)
- Pospolitość i dostępność wodoru



Rysunek 9. Wyidealizowany schemat gospodarki wodorowej. [6]

Wyzwania związane z magazynowaniem wodoru

- Bezpieczeństwo (wodór jest wysoce łatwopalny 😊)
- Pojemność zbiornika
- Zmniejszenie rozmiaru i wagi zbiornika
- Temperatura przechowywania i desorpcji wodoru
- Żywotność i koszt jednostki

Tabela 2. Cele Departamentu Energii USA dla systemów magazynowania wodoru na rok 2020 i 2025. [7]

Storage Parameter.	2020	2025
Gravimetric Hydrogen Storage Capacity (kg H ₂ ·kg ⁻¹ material)	0.045	0.055
Volumetric Hydrogen Storage Capacity (kg H ₂ ·L ⁻¹ material)	0.030	0.040
Hydrogen Delivery Temperature (°C)	-40/85	-40/85
System Fill Time (min; for 5 kg of H ₂)	3-5	3-5
Cycle Life (1/4 Tank to Full; non-dim)	1500	1500

Magazynowanie wodoru w nanokompozytach metal/grafit

Sposoby magazynowania wodoru w materiałach węglowych:

- Adsorpcja chemiczna

Wodór występujący w wiązaniach chemicznych. Możliwa tylko jedna warstwa absorbentu. Wodór silnie związany.

- Adsorpcja fizyczna

Wodór związany słabymi siłami Van der Waalsa. Możliwe wiele warstw absorbentu. Wodór słabo związany.

Dla nanomateriałów węglowych przeważa adsorpcja fizyczna.

Jedną z najważniejszych cech materiałów służących do magazynowania wodoru jest **entalpia wiązania**, mówiąca o tym jak mocno wodór „przylega” do materiału.

Nanomateriały węglowe wykazują niską entalpię wiązania 4-15 kJ/mol,

Pożądaną wartością entalpii dla warunków normalnych jest 20-30 kJ/mol.

Wprowadzenie cząsteczek metalu do materiału węglowego (utworzenie nanokompozytu) pozwala zwiększyć entalpię wiązania wodoru poprzez dwa zjawiska.

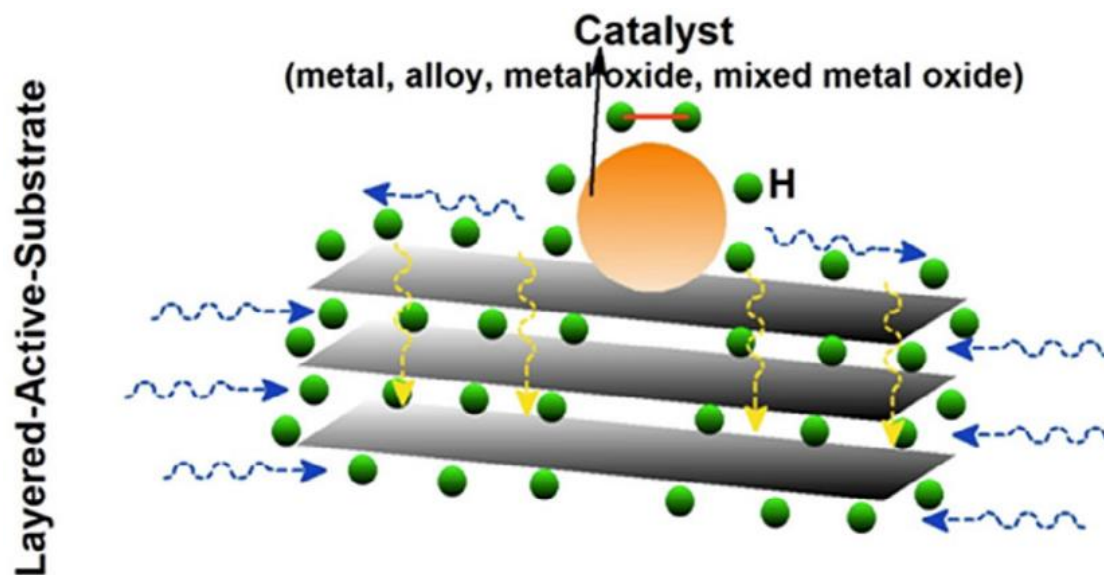
Hydrogen Spillover

„Kubas” interactions

Cząsteczka wodoru H_2 w kontakcie z metalem dysocjuje na pojedyncze atomy – ang. *Hydrogen spillover*, a następnie atomy wodoru wnikają w materiał węglowy.

Proces ten nie wpływa na późniejszą desorpcję wodoru, ale za to mocno zależy od jakości rozprzestrzenienia cząsteczek metalu.

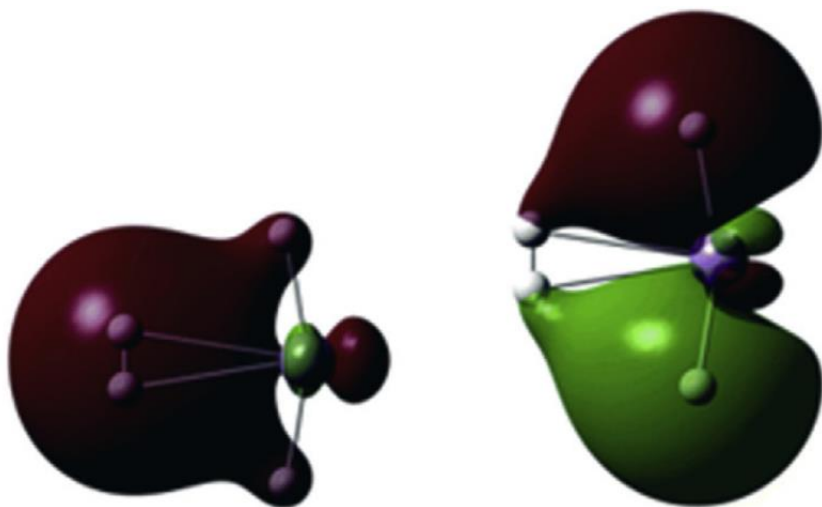
Zjawisko to pozwala nawet trzykrotnie zwiększyć zdolność magazynowania wodoru przez nanokompozyt.



Rysunek 10. Mechanizm adsorpcji z wykorzystaniem dysocjacji wodoru. [8]

Cząsteczka wodoru H_2 zostaje przyciągnięta do atomu metalu, a wiązanie między wodorami w cząsteczce ulega wydłużeniu o $\sim 20\%$. Zjawisko to nosi nazwę oddziaływań Kubasa - eng. „*Kubas*” interactions.

Entalpia wiązania dla tego oddziaływania pokrywa się z wartością pożądaną w warunkach normalnych.



Rysunek 11. Model oddziaływania orbitali „Kubasa” między MnH_2 i H_2 zgodny z metodą Kohn-Shama. [5]

Wyjaśnienie zjawiska dla zaawansowanych czytelników [5]:

During the „Kubas” interaction of H_2 binding to a metal, an electron is donated from a H_2 σ -bonding orbital to an empty d-orbital of the transition metal. Simultaneously, π -backdonation from a filled transition metal d-orbital into vacant σ^* antibonding orbital occurs.

Wady i zalety tego rozwiązania

Do wad przedstawionego rozwiązania należą:

- Nanomateriały węglowe najlepiej magazynują wodór w niskich temperaturach rzędu 70K
- Niewystarczająca (jeszcze) ogólnie pojęta sprawność

Do zalet przedstawionego rozwiązania należą:

- Pospolitość węgla i wodoru
- Dogodne właściwości mechaniczne i adsorpcyjne nanostruktur węglowych
- Relatywnie niska cena

Dlaczego należy rozwijać technologię magazynowania wodoru?

- Zbiorniki paliwa dla ogniw wodorowych oraz silników spalinowych na wodór (transport)
- „Zbieranie” wodoru powstałego w procesach produkcyjnych
- Przechowywanie wodoru powstałego z elektrolizy wody w czasie nadmiernej produkcji prądu
- Ułatwienie transformacji energetycznej

Podsumowanie

- Nanokompozyty
 - Co to jest kompozyt? Dlaczego akurat nanokompozyty?
 - Podział nanokompozytów
 - Grafit, grafen i CNT
 - Nanokompozyty metal-grafit

- Magazynowanie wodoru
 - Wodór jako paliwo
 - Wyzwania związane z magazynowaniem wodoru
 - **Magazynowanie wodoru w nanokompozytach metal-grafit**
 - Wady, zalety tego rozwiązania
 - Dlaczego należy rozwijać technologię magazynowania wodoru?

Dziękuję za uwagę

Literatura

- [1] Omanović-Miklićanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A. *et al.* Nanocomposites: a brief review. *Health Technol.* 10, 51–59 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>
- [2] Rajatendu Sengupta, Mithun Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, Anil K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003>.
- [3] Ibrahim, A.; Klopocinska, A.; Horvat, K.; Abdel Hamid, Z. Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations. *Polymers* 2021, 13, 2869. <https://doi.org/10.3390/polym13172869>
- [4] Erik T Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology*, [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X)
- [5] Emmanuel Boateng, Aicheng Chen, Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage, *Materials Today Advances*, <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100022>
- [6] Srinivasan, S.; Demirocak, D.E.; Kaushik, A.; Sharma, M.; Chaudhary, G.R.; Hickman, N.; Stefanakos, E. Reversible Hydrogen Storage Using Nanocomposites. *Appl. Sci.* 2020, 10, 4618. <https://doi.org/10.3390/app10134618>
- [7] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- [8] Salehabadi A, Umar MF, Ahmad A, Ahmad MI, Ismail N, Rafatullah M. Carbon-based nanocomposites in solid-state hydrogen storage technology: An overview. *Int J Energy Res.* 2020;44:11044–11058. <https://doi.org/10.1002/er.5674>