UNIVERSITY OF TARTU

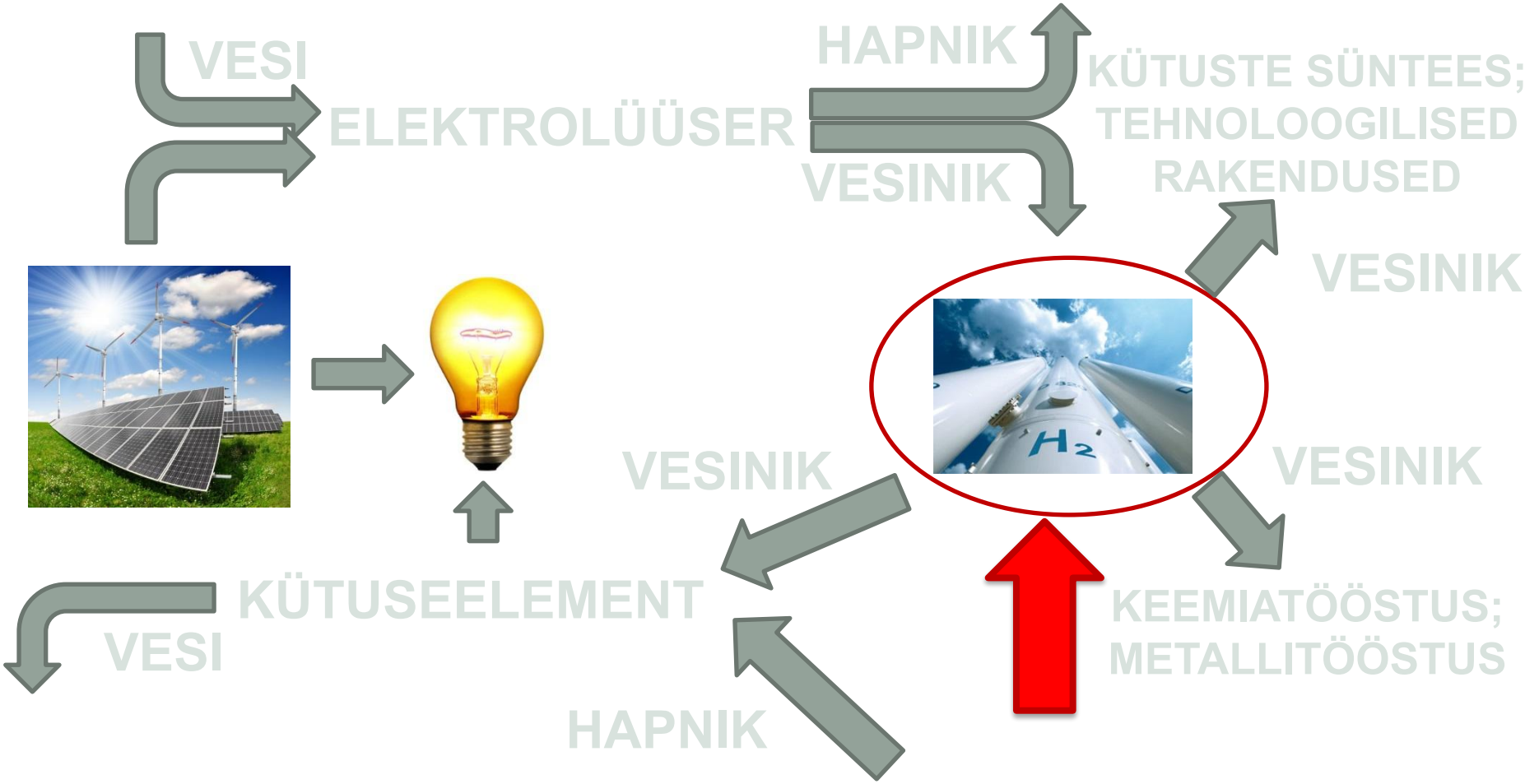
Vesiniku efektiivse salvestamise võimalused

Rasmus Palm[1], Riinu Härmas[1], Miriam Koppel[1], Kenneth Tuul[1], Eneli Härk[2], Maarja Paalo[1], Jaan Aruväli[3], Ove Oll[1], Margarita Russina[2], Veronika Grzimek[2], Indrek Tallo[1], Heisi Kurig[1], Enn Lust[1]

1 UNIVERSITY OF TARTU Institute of Chemistry

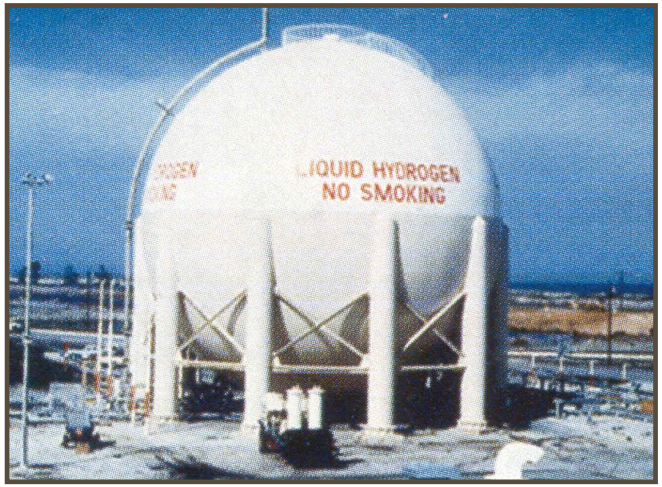
2 HZB Helmholtz Zentrum Berlin

3 UNIVERSITY OF TARTU Department of Geology


VESI
ELEKTROLÜÜSER
HAPNIK
VESINIK
KÜTUSTE SÜNTEES;
TEHNOLOOGILISED
RAKENDUSED
VESINIK
H2
VESINIK
VESINIK
KÜTUSEELEMENT
VESI
KEEMIATÖÖSTUS;
METALLITÖÖSTUS
HAPNIK

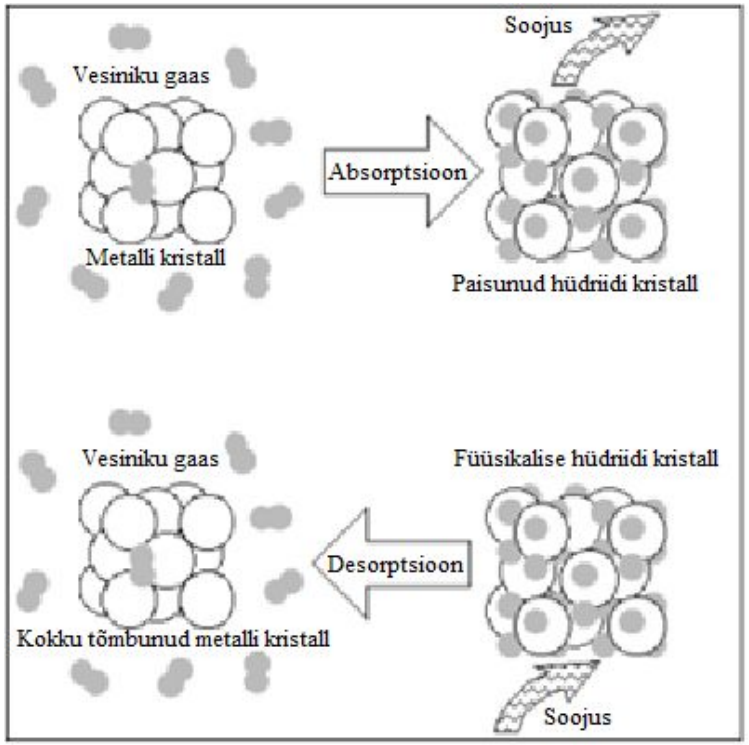
Vesiniku hoiustamine

- Rõhu all:
  - 41 g_{H2}/L (273.15 K ning 700 bar)
  - > 7.2% energiast kokkusurumiseks
- Veeldatuna:
  - 70 g_{H2}/L (20 K)
  - > 25% hoiustatavast energiast veeldamiseks
- „Tahkes faasis“:
  - Adsorbeerimine
  - Seotud hüdriididesse
  - Kuni 150 g_{H2}/L



H_2 salvestus tahkes faasis – hüdriidid

- Suurem H_2 tihedus vs rõhu all ja veeldatud
- Ei vaja kõrgeid rõhke ega madalaid temperatuure H_2 hoiustamiseks



- Probleem:
  - Kiire ning pöörduv H_2 vabastamine ja salvestamine
- Potentsiaalsed lahendused:
  - Nanoosakesed
  - Katalüsaatorid

$NaAlH_4$ vesiniku salvestamiseks

- H_2 vabaneb kolmes etapis:
  - $T_{sul} = T_1 = 183$ °C
  - $T_2 = 225$ °C
  - $T_3 = 320$ °C

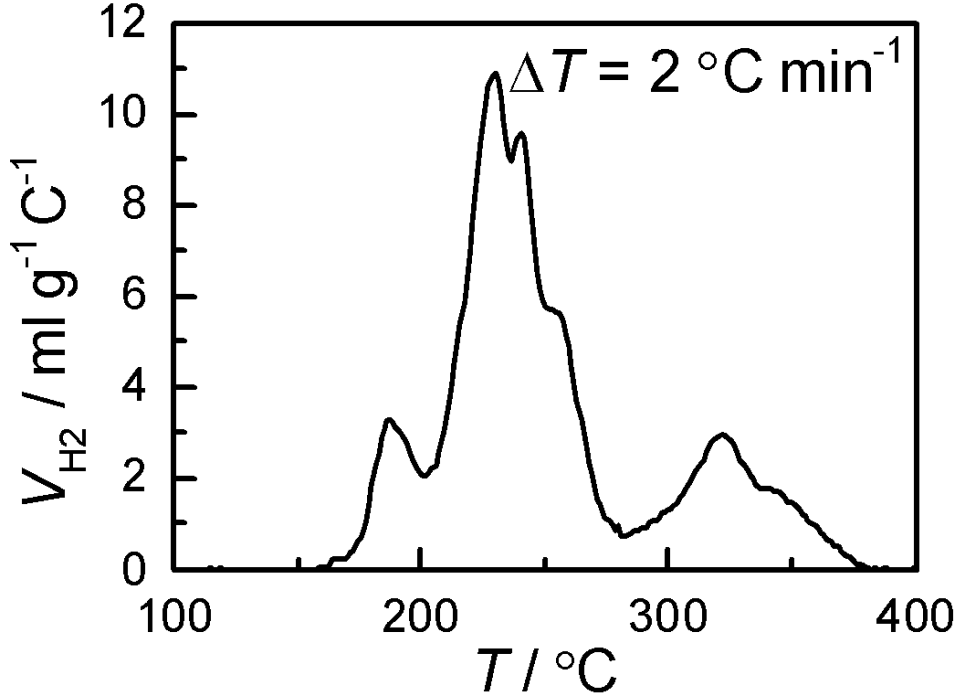
$$NaAlH_4 \rightarrow \tfrac{1}{3}Na_3AlH_6 + \tfrac{2}{3}Al + H_2(g)$$

$$\tfrac{1}{3}Na_3AlH_6 \rightarrow NaH + \tfrac{1}{3}Al + 0.5H_2(g)$$

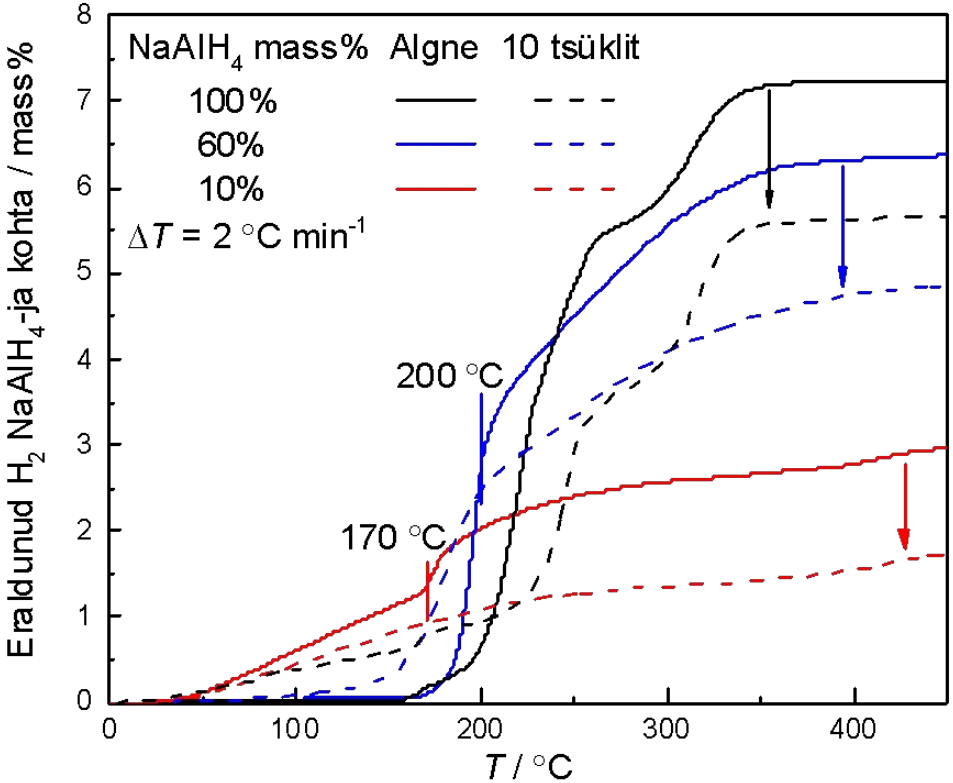
$$NaH \rightarrow Na + 0.5H_2(g)$$

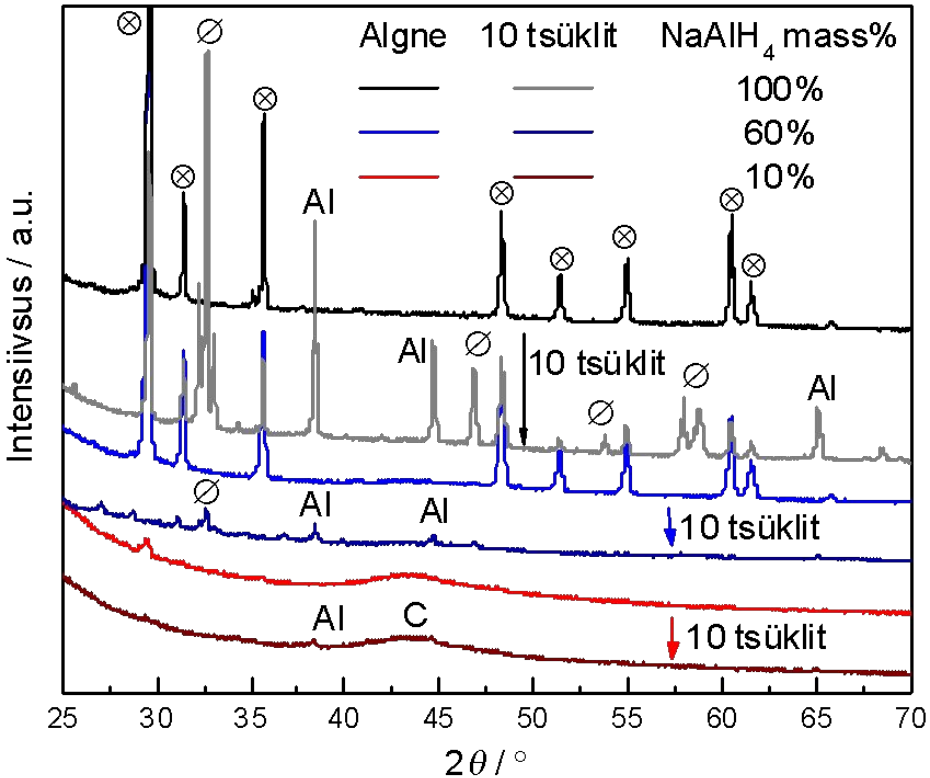
- 7.4 mass%-i H_2-te
- Na ja Al laialt levinud keemilistes ühendites

- Piiratud tsükleeritavus
- Aeglane kineetika



$NaAlH_4$ nanolõksustamine



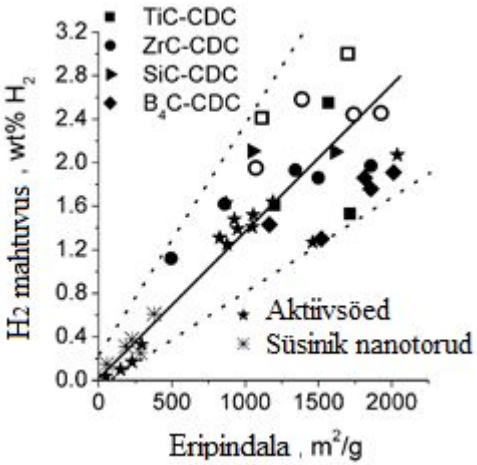


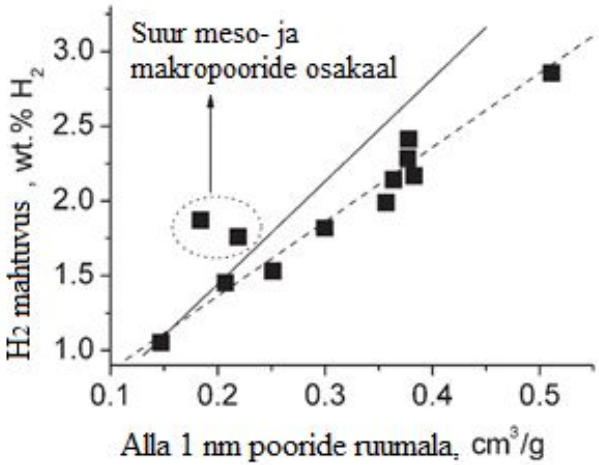
⊗ - $NaAlH_4$ ∅ - Na_3AlH_6

R. Palm, et. al., Microporous Mesoporous Mater. 264 (2018) 8

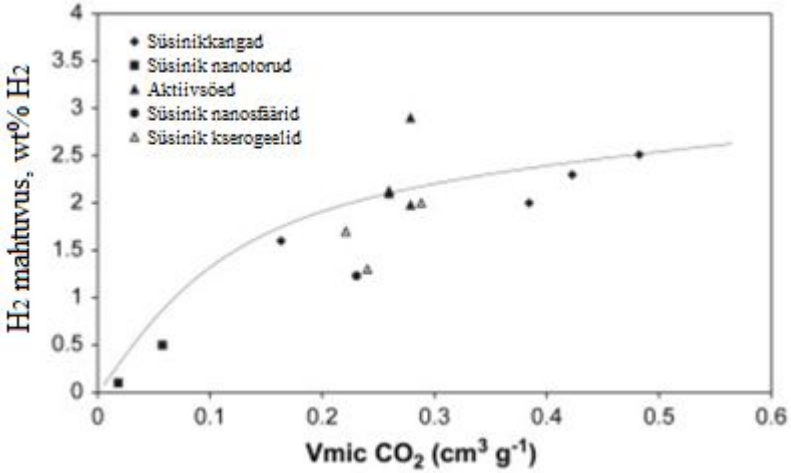
Süsinikust adsorbendid

- Kuni 3 mass% H_2-te 1 bar ja 77 K juures
- Esmalähenduses adsorbeerunud gaasi kogus sõltub:
  - Eripindalast
  - Mikropooride ruumalast





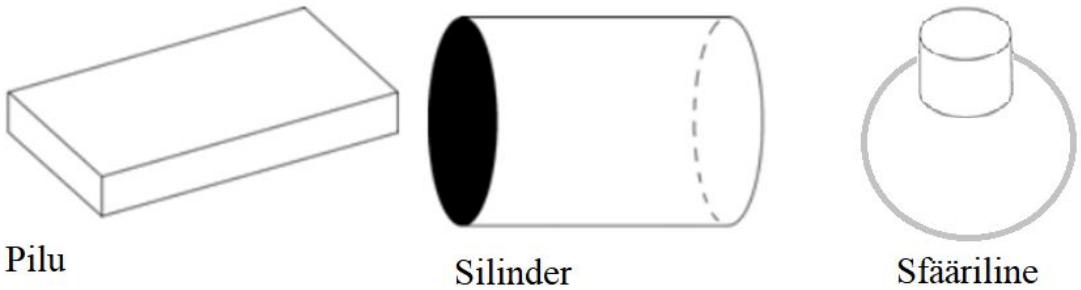
G. Yushin, et. al., Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2288



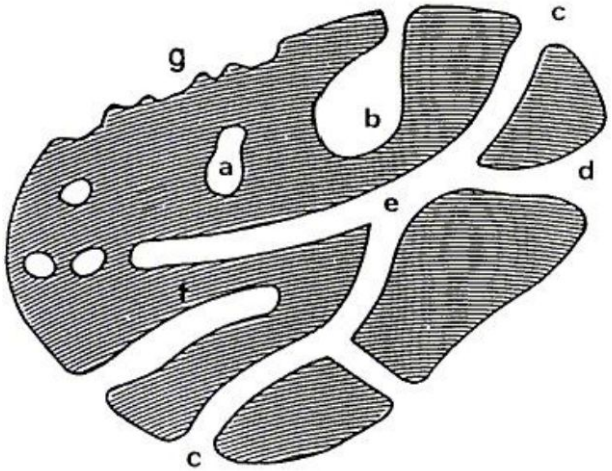
L. Zubizarreta, et. al., Int. J. Hydrogen Energy 34 (10) (2009) 4575

Poori kuju ja H_2 adsorptsioon

- Süsinikmaterjalis eri geomeetriaga poorid:



- Kindla kuju ja suurusega pooride võimekus lukustada vesinikku:
  - H_2 vedel 20.3 K ja 100 kPa juures
  - T_c = 33.2 K ja p_c = 1300 kPa
  - H−H sideme pikkus 0.74 Å



B. D. Zdravkov, et. al., Cent. Eur. J. Chem. 5 (2) (2007) 385

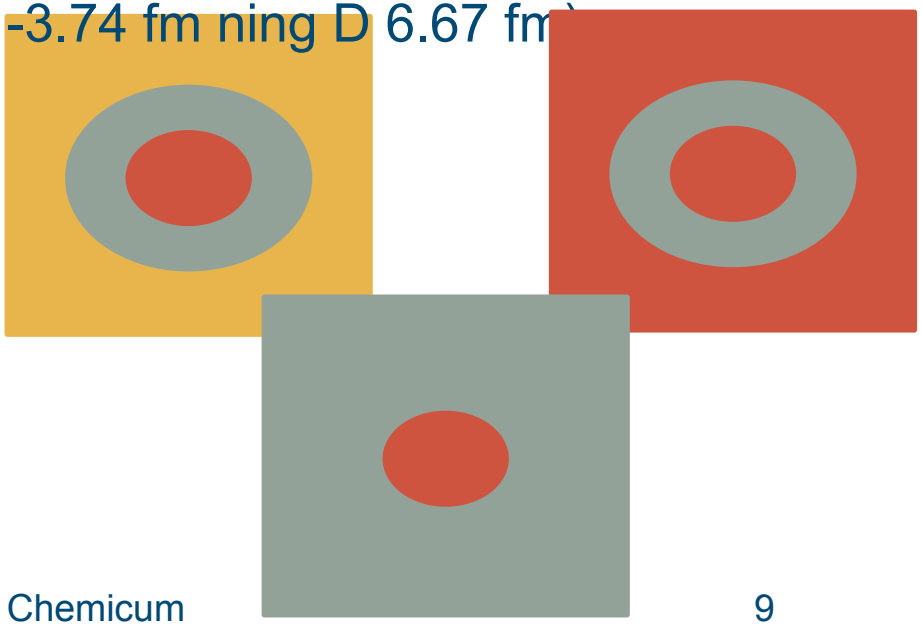
Väikse nurga neutronhajumine poori kuju määramiseks

- Monokroomne pealelangev kiir
- Määratakse hajuvad neutronid *Q* vahemikus 0.005 $Å^{-1}$ kuni 0.5 $Å^{-1}$ (iseloomustab eeskätt struktuure vahemikus 10 kuni 1200 Å)

V16, Helmholtz Zentrum Berlin
K. Vogtt, et. al., J. Appl. Cryst. 47 (2014) 237

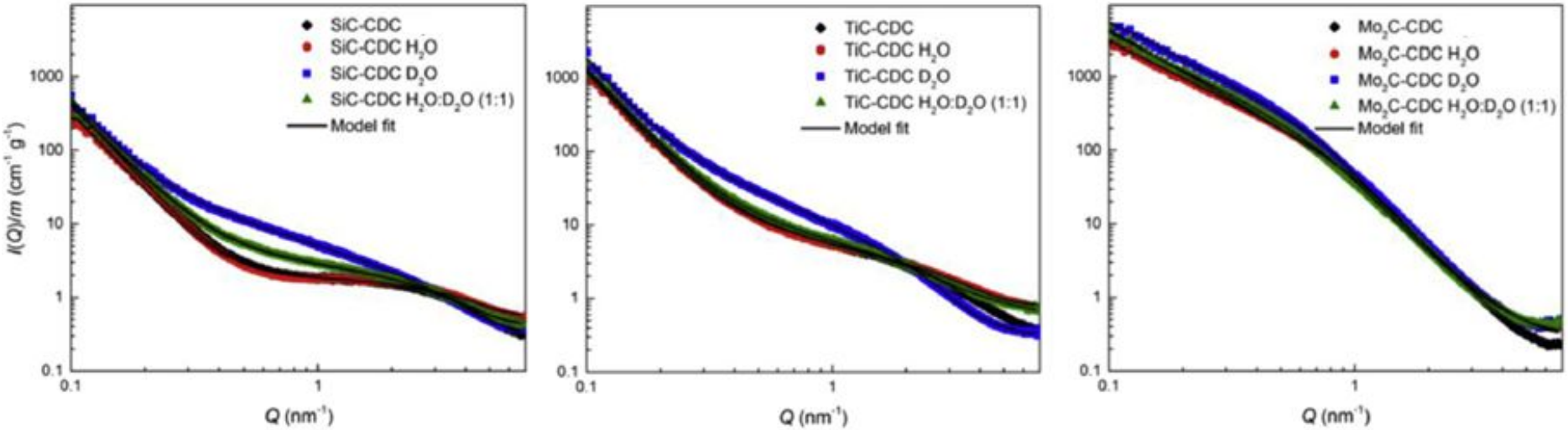
Kontrasti sobitus neutronitega

- Võrdse koherentse hajutamis-pikkusega faasid eristamatud
- Proovide deutereerimine hajumis-pikkuse kontrollimiseks (H -3.74 fm ning D 6.67 fm)



Väikse nurga neutronhajumine poori kuju määramiseks

- Väikse nurga hajumise kõverad ning mudeliga sobitamised:

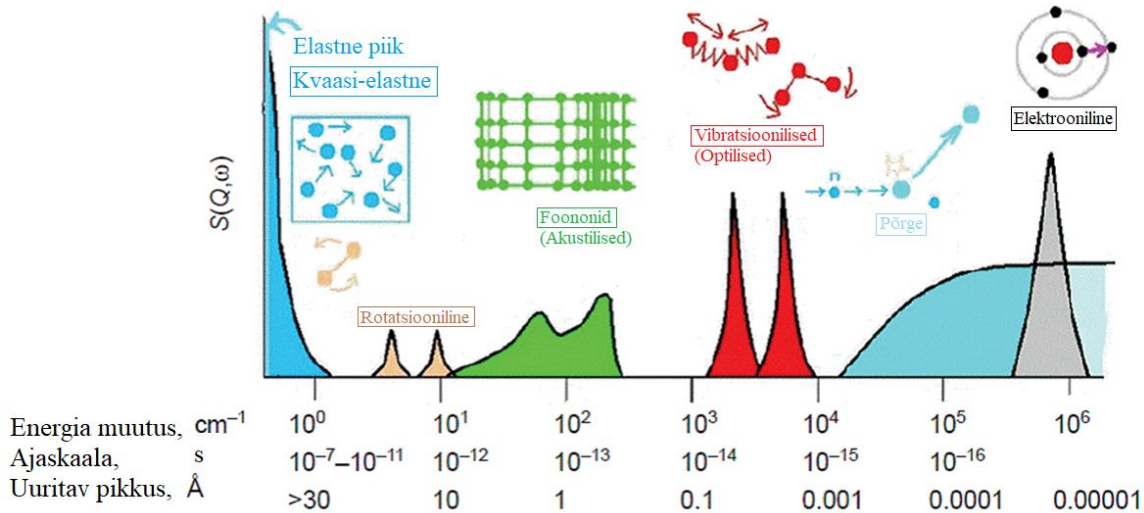


Süsinikmaterjal	*s*	Valdav poori kuju	R_g / nm	l_{poor} / nm
C-SiC 1000	0	Sfääriline	0.47	1.2
C-TiC 950	0.7	Silindriline	0.47	1.3
C-Mo_2C 1000	1.6	Pilu-laadne	0.84	2.9

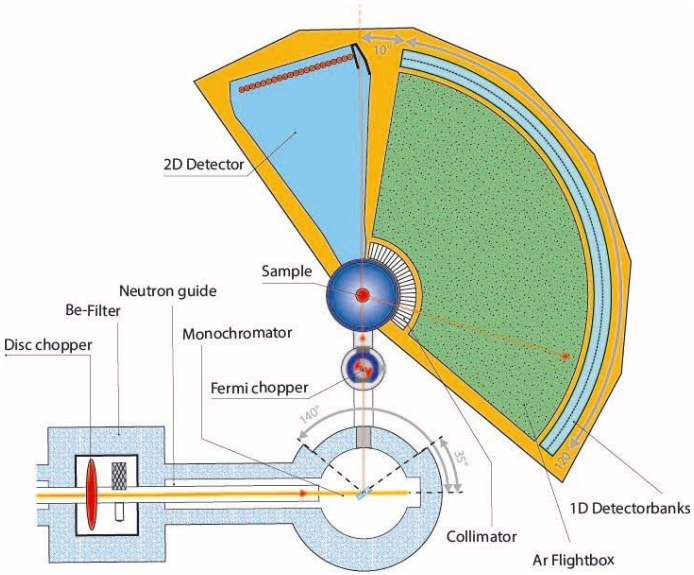
H. Kurig, et. al., Carbon 100 (2016) 617

Kvaasi-elastne neutronhajumine vesiniku liikuvuse määramiseks

- Neutronid hajuvad vesinikult eeskätt mitte-koherentselt ning annavad infot:
  - Atomaarsete ja molekulaarsete liikumiste kohta
  - Ei anna infot struktuuri kohta
- Monokromaatne pealelangev kiir (λ = 5 Å) lühikeste pulssidena
- Pealelangevate ja hajuvate neutronite energia arvutatakse mõõtmise ajast

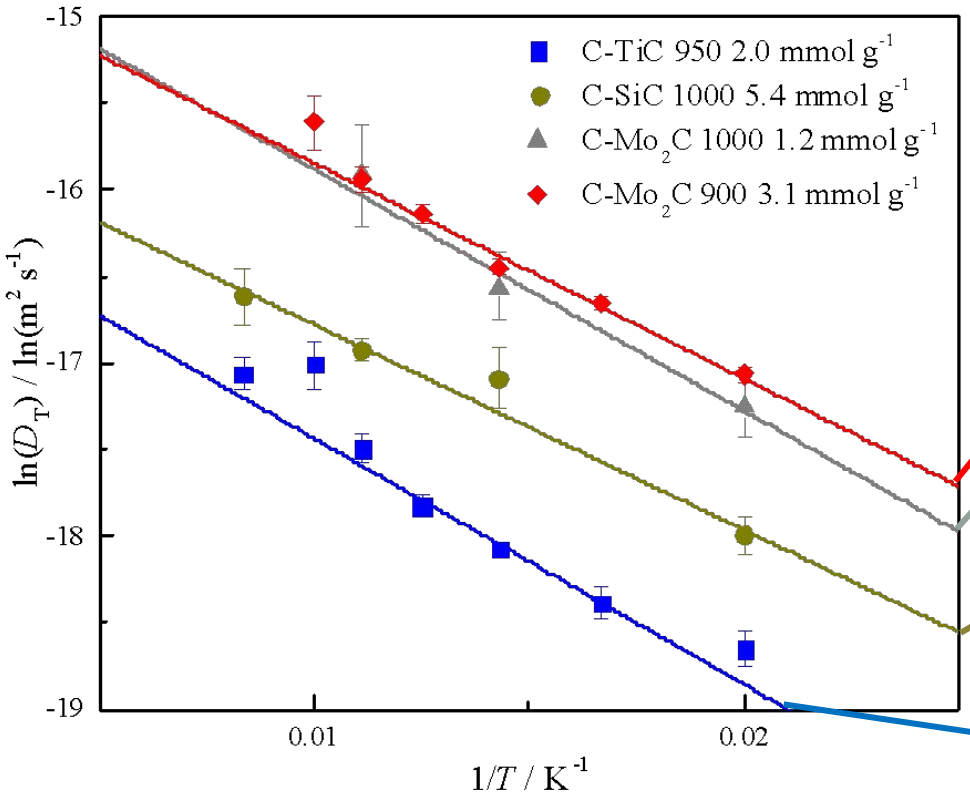


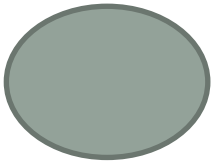
S. F. Parker, et. al., Johnson Matthey Technol. Rev. 60 (2) (2016) 132



J. Mesot, et. al., J. Neutr. Res. 3 (1996) 293

H_2 erineva kujuga poorides





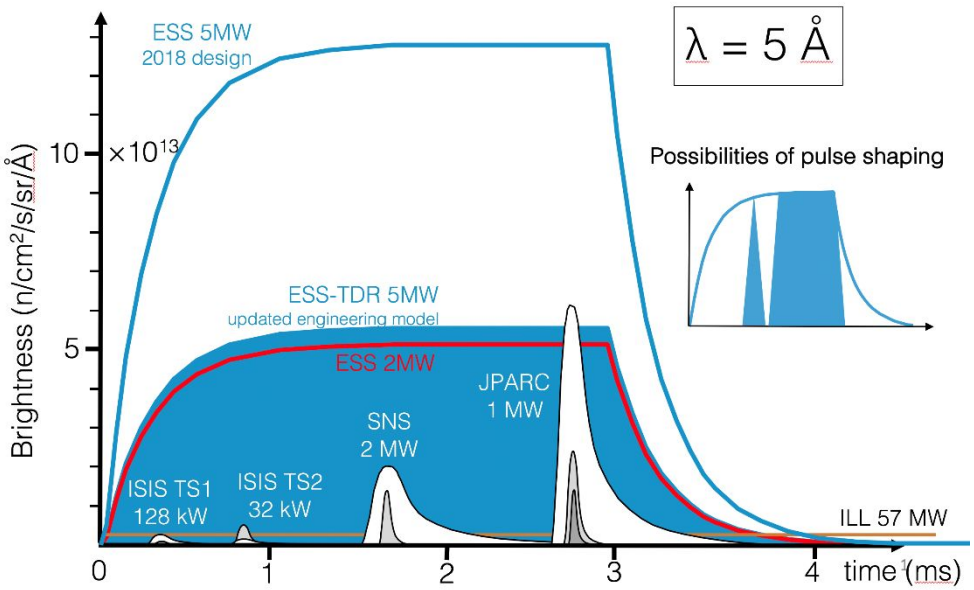
Võrdselt madala H_2 kontsentratsiooni juures H_2 lukustunud sfäärilistes poorides

R. Härmas et. al., Carbon 155 (2019) 122.

Euroopa Neutronkiirguse Allikas

EUROPEAN SPALLATION SOURCE

- Eesti on asutajaliige – juurdepääs Eesti kasutajatele
- Kasutajate juurdepääs alates 2023



https://europeanspallationsource.se

Aitäh kuulamast!
Küsimused

Rahastus

Projektidest: TK141 2014-2020.4.01.15-0011, TK117 3.2.0101–0030, SLOKT12026T, SLTKT16432T, IUT20–13, PUT55 ja PUT1033.

European Union
European Regional
Development Fund

Investing
in your future

ARCHIMEDES