

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА (ОБЗОР)

Б.Т. Лесбаев<sup>1,2\*</sup>, Ч. Даулбаев<sup>3</sup>, М. Ауельханкызы<sup>1,2</sup>, М. Елеуов<sup>1,4</sup>,  
Н.Б. Рахымжан<sup>2</sup>, Г.С. Устаева<sup>1,2</sup>, А.Б. Малтай<sup>1,2</sup>, Е.М. Марал<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра, 172, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Назарбаев университет, пр. Кабанбай батыра, 53, Нур-Султан, Казахстан

<sup>4</sup>Сатпаев Университет, ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Казахстан

### Аннотация

Водород является перспективным универсальным энергоносителем, который способен заменить органическое топливо в энергетической отрасли, так как обладает экологической чистотой и разнообразием возможностей преобразования энергии. В настоящее время технологии производства водорода обеспечены неограниченной сырьевой базой и позволяют вырабатывать водород в промышленных масштабах. Однако для широкомасштабного развития водородной энергетики необходимо решить ряд научных и технологических задач. Разработка наиболее экономичных и эффективных способов хранения водорода представляет собой одну из главных технологических проблем водородной энергетики. В связи с этим, в обзоре подробно обсуждены исследования, проводимые по решению проблем хранения водорода с применением гидридов, нанопористого углерода, пористых наноматериалов и композитов на их основе, а также проанализированы сопутствующие задачи и дальнейшие перспективы, связанные с поиском методов его получения.

*Ключевые слова:* хранение водорода, наноматериалы, гидрид, нанотрубки, адсорбция, десорбция.

### 1. Введение

В современном мире нефть и газ являются основными источниками энергии несмотря на активное развитие альтернативных источников, таких как солнечная и ветровая энергетика [1-3]. Применение ископаемых источников приводит к значительному загрязнению и ухудшению климата за счет выделения огромного количества парниковых газов при сжигании [4]. В связи с этим повышенный интерес к поиску возобновляемых, экологически чистых источников энергии является приоритетной задачей многих научных исследователей. Водород, представляющий собой ароматическую молекулу, имеет более высокую гравиметрическую плотность энергии в сравнении с продуктами нефтяной перегонки (в семь раз

выше, чем для бензина), при этом не способствует загрязнению окружающей среды [5-7]. Более того, высокая плотность энергии характерная для водорода (~ 32 кВтч/кг), делает его предпочтительным в сравнении с другими альтернативными источниками энергии. Наряду с этим, глобальный спрос на водород растет с каждым годом и по оценочным показателям к 2050 г. он составит почти 80 ЭДж [8-10]. Несмотря на то, что современные технологии производства водорода сопровождаются выбросами углекислого газа в атмосферу, проблема создания устойчивых и чистых технологий получения водорода в последние несколько лет заметно прогрессирует, о чем свидетельствуют опубликованные обзоры [11-16]. В этих работах основной упор сделан на использовании наноматериалов, которые

в виду своих превосходных физических, химических и механических свойств позволяют решить, как проблему хранения, так и задачу, связанную с поиском альтернативных и экологически безопасных методов его получения.

К первым разработкам широкомасштабного применения водорода как топлива можно отнести наладку промышленного производства водородно-щелочных электролизеров в 30-х годах прошлого столетия в Канаде в рамках программы по созданию водородных энергосистем. В 1974 г. была создана Международная ассоциация по водородной энергетике (*International Association for Hydrogen Energy, IAHE*), объединившая ученых, инженеров и менеджеров по всему миру. С того времени решены многие задачи по технологическому компактному хранению водорода. Разработано новое поколение газовых баллонов высокого давления для хранения водорода в виде сжатого газа, усовершенствованы технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии. В 1990-х гг. созданы высокоэффективные никель-металлогидридные аккумуляторы электроэнергии и освоено их производство в промышленных масштабах. К концу 20-го века исследования в области водородной энергетике от опытных разработок перешли к стадии коммерциализации. Так, в результате выполнения совместного проекта "HYSOLAR" с участием Германии и Саудовской Аравии в 1994 г. была запущена первая промышленная установка по производству водорода с использованием солнечной энергии. В том же году, в рамках проекта *Euro-Quebec Hydro-Hydrogen* (Канада – ЕС) в Европе появились автобусы на водородных топливных элементах. В рамках проекта "Sunshine" на базе компании *Tokyo Electric Utility* в Японии была введена в эксплуатацию электростанция мощностью 11 МВт на водородных топливных элементах. Также правительство Японии в 2014 г. запустило программу «*Strategic Road Map for Hydrogen and Fuel Cells*». Цель этой программы – повысить объемы использования водорода до 10 млн. тонн к 2050 г. Общий объем финансирования данной программы до 2040 г. оценивается в несколько миллиардов евро. В США с прошлого века существует программа «*US DOE Hydrogen and Fuel Cells Program*», которая ежегодно финансируется в размере 120 млн. долларов.

Одной из важнейших задач для полномасштабного внедрения водородной энергетики в технологические процессы является создание безопасных, экономичных и эффективных

систем хранения водорода. Проблема связана с низкой плотностью газообразного водорода, низкой температурой ожижения, высокой взрывоопасностью и негативным воздействием водорода на свойства материалов, используемых для изготовления емкостей для его хранения. Хранение водорода может быть осуществлено следующими путями: в виде сжатого газа [17], в форме жидкости [18] и с помощью химических связей в структуре [19]. Для хранения водорода в форме сжатого газа требуются огромные затраты на хранение и транспортировку, в то время как для ожижения водорода необходимы колоссальные энергетические ресурсы, связанные с низкими температурами [20]. Третий и наиболее перспективный способ заключается в хранении водорода путем химической связи в структурах различных композитных материалов [21]. На сегодняшний день наиболее перспективными материалами для систем хранения водорода являются наноматериалы и композиты на их основе, при этом теоретически применение этих материалов имеет возможность превысить эффективность хранения водорода по сравнению с методами хранения в виде сжатого газа и в форме жидкости [22]. Недавно опубликованные обзоры [23-27] свидетельствуют об активном поиске перспективных материалов, в том числе и наноструктурированных материалов, для применения в области хранения и транспортировки водорода. Последние достижения в области синтеза наноструктур с заданными характеристиками и использование их преимуществ в технологических процессах предоставляют огромные возможности при создании эффективных систем хранения водорода. С этой точки зрения, мы полагаем, требуется полный анализ исследований в области хранения водорода с помощью наноматериалов и композитов на их основе. В связи с этим, предлагаемый обзор посвящен последним достижениям, которые отражают общую теорию, механизмы и перспективы использования наноматериалов в системах хранения водорода.

## 2. Наноматериалы в системах хранения водорода

Основные принципы механизма хранения водорода основаны на физисорбции (хранение в виде молекулярного водорода) и хемосорбции (в виде атомарного водорода). Выбор материала для хранения водорода во многом

определяется его так называемыми гравиметрическими и объемными плотностями, которые зависят как от физических, так и от химических свойств используемого материала. Гравиметрическая плотность – это отношение массы водорода (удерживаемого материалом) к общей массе (водорода и самого материала), в то время как объемная плотность материала не что иное как отношение массы водорода (удерживаемого материалом) на единичный объем системы [28-30]. На сегодняшний день для хранения водорода активно исследуется целый ряд пористых наноматериалов, таких как нанотрубки, наностержни и нанопроволки. Особое внимание заслуживают углеродные пористые наноматериалы, которые вызывают огромный интерес для хранения водорода в виду их низкого удельного веса и высокого значения удельной площади поверхности [31]. Углеродные нанотрубки [32-34], графены [35-38], фуллерены [39] исследуются в качестве материалов для эффективного хранения водорода. В обзоре [31] подробно обсуждаются исследования, связанные с использованием функционализированного графена, оксида графена и его производных в качестве материалов в системах хранения водорода, в том числе и теоретические исследования, проводимые с помощью расчетов DFT, моделирования методом Монте-Карло и т.д. Также в [37] с использованием расчетов DFT сравниваются возможности физической адсорбции водорода чистым графеном и графеном легированным азотом. Результаты исследований показывают, что легирование азотом может значительно повысить взаимодействие  $H_2$  с адсорбентом и тем самым увеличить объем накопления молекул водорода в материале. Авторами статьи [38] проведены экспериментальные исследования прикладного характера по синтезу графена путем восстановления чешуек оксида графита глюкозой. Синтезированный материал обладает удельной площадью  $1205,8 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$  и гравиметрическая емкость абсорбированного водорода достигает 2,7 мас.% при температуре 298 К. В работе [39] проведены исследования методом DFT, изучены структура, стабильность и свойства фуллеренов  $C_{70}$ , покрытых литием в качестве материала хранения водорода.

Исследования последних лет показывают, что металл-органические каркасные структуры (*metal organic frameworks (MOF)*), которые обладают развитой пористой структурой и стабильностью, также вызывают интерес в

области хранения водорода [40-42]. Другим классом перспективных материалов для систем хранения водорода являются гидриды металлов [43-47]. Особенностью данного класса наноматериалов является высокая емкость хранения водорода при низких значениях давления. Ведутся интенсивные исследования теоретического плана, в которых изучаются проблемы взаимодействия атомов и ионов щелочных и щелочно-земельных металлов с водородом с целью более прочного связывания атомов водорода с материалами для хранения водорода [48-50]. Авторы работы [48] численными методами создали серию наноструктур в виде 3D-нанолент, содержащих фтор, и теоретическими методами рассчитали их возможности как материала для хранения водорода. Были выбраны два вида 3D-нанолент потенциально пригодных для хранения водорода, которые могут адсорбировать атомы водорода до  $4 \text{ ммоль г}^{-1}$  и  $2 \text{ ммоль г}^{-1}$  при температуре 300 К и давлении 1 атм. В работе [49] с использованием расчетов *ab initio* авторами были изучены, сравнены структурные характеристики и электронные свойства Ti-легированного бензола (BTi), B-замещенного комплекса и BBTi и для N-замещенного комплекса BNTi на способность поглощать атомы водорода  $H_2$ . В статье констатируется, что все три комплекса удовлетворяют требованиям, предъявляемым Министерством энергетики США (2020 г.) к материалам по хранению водорода. В работе [50] представлены теоретические расчеты возможности использования декорированного катионами Li тетрабензопентацена (BNTBP) в качестве потенциально материала для хранения водорода. Расчеты методами DFT и SAPT показали, что оценочная водородоемкость BNTBP, декорированного  $Li^+$ , составляет 4,8 мас.%.

### 2.1 Нанотрубки в системах хранения водорода

Благодаря своим уникальным структурным, механическим и электрическим свойствам, нанотрубки используются в различных энергоемких системах, в том числе для хранения водорода. Нанотрубки представляют собой пористые наноструктурированные материалы, содержащие в своих структурах  $sp^2$  – гибридные атомы. Известно, что нанотрубки способны хранить атомы, ионы и молекулы [51-53]. Углеродные нанотрубки обладают определенными характеристиками,

такими как большая удельная поверхность [54] и низкая массовая плотность [55], что позволяет их отнести к благоприятным материалам для хранения водорода. Однако группой исследователей [56] было показано, что использование чистых углеродных нанотрубок недостаточно эффективно для хранения водорода в связи с их низкой адсорбционной емкостью по водороду.

В настоящее время продолжают интенсивные исследования по возможности применения неорганических нанотрубок в качестве материала для обратимого хранения водорода [57]. Авторы работы [58] исследовали возможность использования нанотрубок из фосфида бора, функционализированных литием, и установили, что такие композитные материалы могут обладать гравиметрической емкостью хранения водорода  $H_2$  до 4,63 мас. %.

Naveen Kosar и др. [59] с помощью моделирования с применением метода *DFT* (*density functional theory*) изучили процессы инкапсуляции и декапсулирования водорода и доказали возможность хранения молекулы, атома и ионов водорода внутри первичной нанотрубки карбида кремния. Авторами были рассчитаны кинетические барьеры прохождения частиц водорода через нанолиты карбида кремния и установили, что нанотрубки карбида кремния обладают отличными свойствами для хранения и высвобождения ионов и атома водорода. В работе [60] представлены данные

по использованию нанотрубок нитрида бора, легированных кальцием Ca. Известно, что наноструктуры нитрида бора имеют преимущество при хранении водорода за счет полярных связей, однако чистые нанотрубки нитрида бора недостаточно эффективно взаимодействуют с водородом. Авторы, проведя теоретические расчеты, определили, что легирование нанотрубки нитрида бора частицами кальция Ca приводит к образованию дефектов, которые могут привести к увеличению емкости накопления  $H_2$  до 6,4 мас. % за счет образования вакансий (рис. 1). Полученные в работе данные свидетельствуют о существенном влиянии легирования материалов частицами металлов на емкость накопления водорода.

В таблице 1 приведены сравнительные данные по исследованиям, проводимым в области хранения водорода с применением нанотрубок в чистом виде и с различными добавками. Как было отмечено выше, предпочтительным вариантом хранения водорода является физическая адсорбция, благодаря высокой эффективности. С этой точки зрения, 1D наноматериалы в виде нанотрубок и различного рода композитов на их основе представляют огромный интерес.

Представленные данные в таблице 1 свидетельствуют о применении различных композитов на основе нанотрубок для хранения водорода среди которых выделяется композит «*Lithium decoration of boron-doped hybrid*

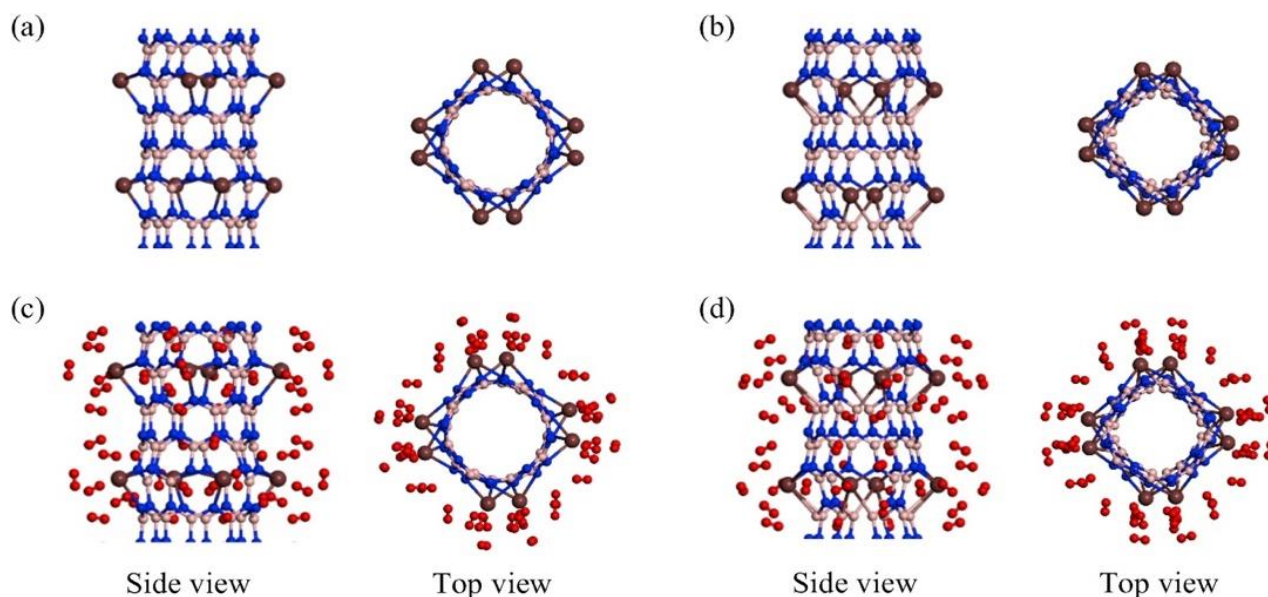


Рис. 1. Модели оптимальных атомных структур нанотрубок нитрида бора: (a) –  $8Ca/BNNT-VB$ ; (b) –  $8Ca/BNNT-VBN$ ; (c) –  $48H_2+8Ca/BNNT-VB$ ; (d) –  $48H_2+8Ca/BNNT-VBN$ , легированных Ca на вакансиях, возникающих в структуре нанотрубок. Красные шарики представляют собой адсорбированные молекулы водорода  $H_2$  [60].

Таблица 1. Сравнение применимости различных композиционных материалов на основе нанотрубок в хранении водорода

| №  | Вид материала   | Гравиметрическая плотность H <sub>2</sub> , мас. % | Ссылка   |
|----|---|--|----------|
| 1  | Литиевые декорированные гибридные структуры фуллеренов и нанотрубок, легированные бором/37Li@C <sub>139</sub> B <sub>31</sub> | 15,6   | [61]     |
| 2  | Лес многостенных нанотрубок   | 1,3  | [62]     |
| 3  | Нанотрубки нитрида бора, легированные алюминием/1Al@BNNT  | 8,61 до 9,45                                       | [63]     |
| 4  | 6,6,12-графеновые нанотрубки (ГН), декорированные кальцием Ca/Ca@GNs  | 5,6  | [64]     |
| 5  | MgH <sub>2</sub> /CNTs/TiFe композит  | 6,6  | [34]     |
| 6  | Допированные Co и Li активированные многостенные углеродные нанотрубки  | 0,6 до 1,33  | [65]     |
| 7  | Графеновые нанотрубки, допированные иттрием   | 5,71   | [59, 66] |
| 8  | MgH <sub>2</sub> + Zr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,6</sub> Co/CNTs композиты  | 6,1  | [60, 67] |
| 9  | Композит углеродной нанотрубки в форме бамбука с MgH <sub>2</sub> (MgH <sub>2</sub> @BCNTs)                                   | 5,79   | [33]     |
| 10 | Ti-4ND-SWCNT  | 5,85   | [68]     |
| 11 | D5 SWCNT  | 7,75   | [69]     |

*fullerens and nanotubes*», имеющий гравиметрическую плотность поглощения водорода выше 15% мас.

Авторами работ [70-73] установлено, что водород эффективно адсорбируется на внешних и внутренних полостях углеродных нанотрубок, а также в пространстве между ними. В этих работах также указывается, что эффективность процесса адсорбции молекул водорода в углеродных нанотрубках значительно повышается, если проводить их предварительную активацию с целью увеличения дефектности, пористости и удельной площади поверхности. Таким образом, проводимые исследования показывают, что существует два возможных способа улучшения эффективности хранения водорода с использованием нанотрубок. Первый способ заключается в увеличении удельной площади поверхности, так как, наблюдается линейная зависимость емкости поглощения водорода от объема пор и площади поверхности материала. Второй, и возможно предпочтительный, заключается в создании сложных композитов на основе нанотрубок с добавлением металлических наночастиц, а также различных оксидов металлов.

## 2.2 Гидриды в системах хранения водорода

В водородной энергетике исследования, связанные с гидридами металлов, направлены на улучшение их объемной плотности, кинети-

ки адсорбции/десорбции водорода и стабильности их структурных характеристик. Для эффективного использования гидридов водорода в технологиях создания систем хранения водорода гидриды должны соответствовать определенным требованиям. Реакция гидридообразующего материала с водородом должна быть обратимой и после многократных циклов абсорбции и десорбции гидридообразующий материал не должен претерпевать структурных изменений

Одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода является гидрид магния MgH<sub>2</sub>, который, имея высокую водородную емкость (7,6 мас.%), экологически безопасен, а также обладает низкой стоимостью [74]. Однако имеются недостатки, которые связаны, в первую очередь, с высокими температурами процессов сорбции/десорбции водорода. Для решения этой проблемы провод допирование MgH<sub>2</sub> различными соединениями. Так, в работе [75] сообщается об улучшении свойств MgH<sub>2</sub> для хранения водорода при внедрение в их структуру композитных наностержней на основе оксида ниобия (N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C), выращенных с добавлением графена. Результаты исследования показали, что наличие/отсутствие графена влияет на структуру Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В отсутствие графена происходит образование лишь микросфер Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Постепенный рост количества графена в процессе синтеза приводит к образованию наностержней Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В итоге размер

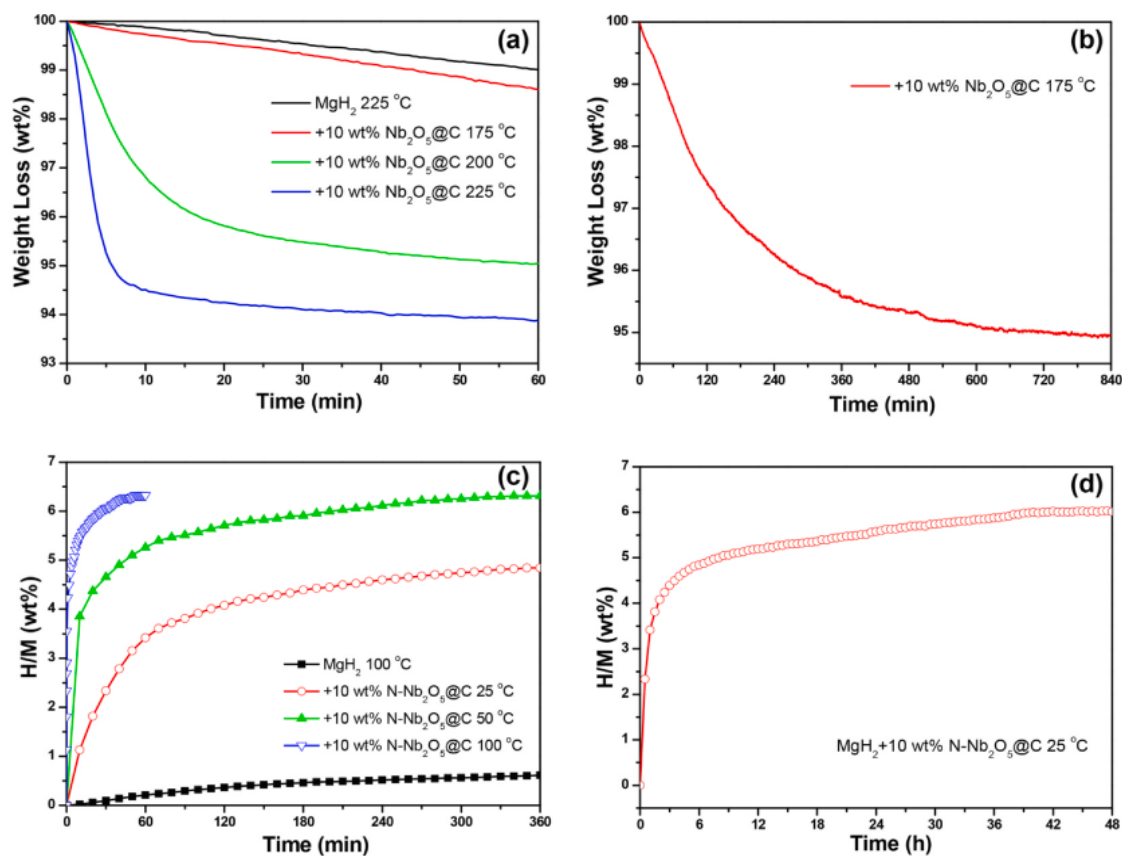


Рис. 2. Кривые изотермического дегидрирования (a, b) и гидрирования образцов MgH<sub>2</sub>-10 мас.% N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C (c, d). [75].

полученных наностержней составил: диаметр 20-30 нм и длина 1-2 мкм. На рис. 2 представлены кривые сорбции и десорбции водорода полученными материалами в зависимости от температуры нагрева и времени.

Добавление наностержней снизило температуру десорбции водорода, при этом самая низкая температура дегидрирования составляла 170 °C для образца 10 мас.% NNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C, в то время как при оптимальном соотношении MgH<sub>2</sub>-10 мас.% N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C выделение водорода составило 6,2 мас.%. Аналогичные исследования были проведены в работе [69] где в структуру MgH<sub>2</sub> вводились наностержни NiMoO<sub>4</sub> и CoMoO<sub>4</sub>. Проведенный анализ показал, что композит MgH<sub>2</sub>-NiMoO<sub>4</sub> обладает более низкой температурой дегидрирования и более быстрой кинетикой по сравнению с индивидуальными CoMoO<sub>4</sub> и MgH<sub>2</sub>. Причем, для образца MgH<sub>2</sub>-10 мас.% NiMoO<sub>4</sub> энергия активации дегидрирования MgH<sub>2</sub> снижается с 145,08 до 85,88 кДж моль<sup>-1</sup> за счет легирования NiMoO<sub>4</sub>, что примерно составляет 40,8%. Важной характеристикой материалов для хранения водорода является их циклическая стабильность. На рис. 3 показаны профили кривых циклирования процессов гидрирования

и дегидрирования образца MgH<sub>2</sub>-NiMoO<sub>4</sub>. Кривые профилей циклирования показывают, что величина емкости не претерпевает изменений после 10 циклов.

В работе [77] предлагается новый подход для повышения эффективности хранения водорода гидридных композитов 2LiH + MgB<sub>2</sub> путем использования наностержней ZrO<sub>2</sub>. Для демонстрации изменения эффективности был

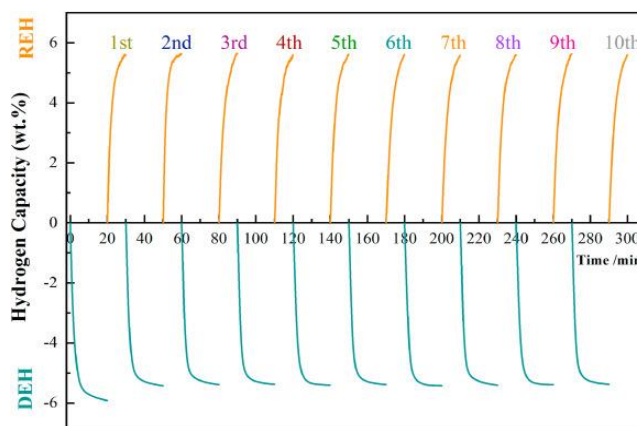


Рис. 3. Профили циклирования MgH<sub>2</sub>-10 мас.% NiMoO<sub>4</sub> в условиях дегидрирования 300 °C и 0,002 МПа H<sub>2</sub> и условиях гидрирования 150 °C при 3,2 МПа H<sub>2</sub> [76].

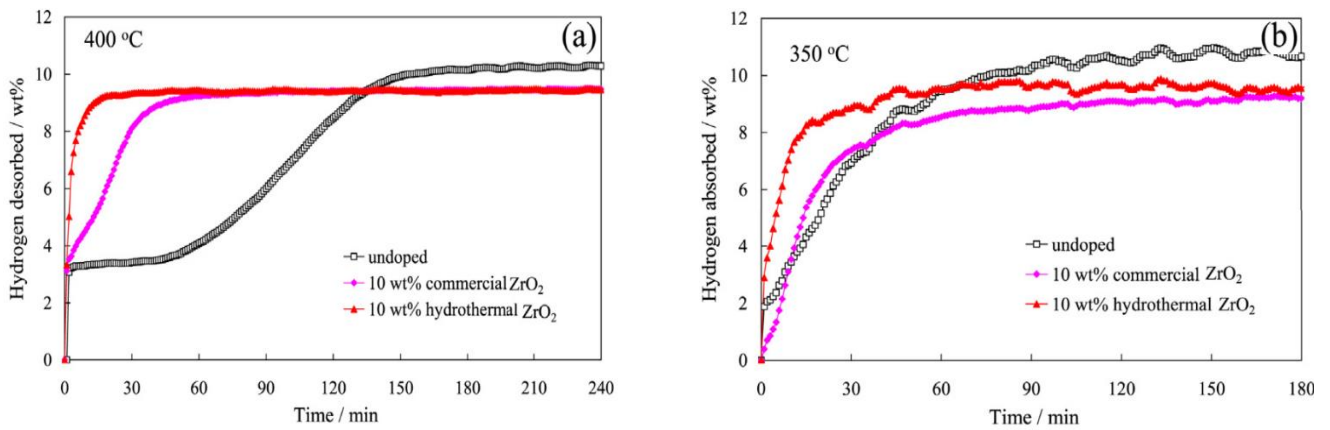


Рис. 4. Сравнение кинетики обратимого дегидрирования и гидрирования чистого композита 2LiH + MgB<sub>2</sub>, допированного коммерческим и синтезированными при гидротермальной температуре наностержнями ZrO<sub>2</sub>: (a) – кинетика первого дегидрирования при 400 °С и противодавлении H<sub>2</sub> 0,35 Мпа; (b) – кинетика гидрирования второго и последующих циклов при 350 °С и давлении H<sub>2</sub> 7,5 МПа [77].

проведен сравнительный анализ между чистым 2LiH + MgB<sub>2</sub>, допированным коммерческим и синтезированным гидротермальным методом ZrO<sub>2</sub> при 400 и 350 °С (рис. 4). Результаты исследований морфологии и структуры материала показали, что во время первого гидрирования наностержни ZrO<sub>2</sub> трансформировались в наночастицы ZrB<sub>2</sub> размером в несколько нанометров. Авторы предполагают, что хорошая стабильность композита может быть связана с химической стабильностью ZrB<sub>2</sub> при высоких температурах. Также было исследовано влияние процентного содержания наностержней ZrO<sub>2</sub> на кинетику процесса гидрирования/дегидрирования водорода. Авторы установили, что оптимальным оказалось 10 мас.% содержания ZrO<sub>2</sub>, синтезированного гидротермальным методом. Улучшение кинетики процессов гидрирования/

дегидрирования водорода авторы объяснили особенностью структуры наностержней ZrO<sub>2</sub>, синтезированных гидротермальным методом, по сравнению с коммерческим ZrO<sub>2</sub>. Настоящее исследование предлагает новый способ повышения эффективности хранения водорода в сложных гидридных композитах за счет изменения наноструктуры катализаторов.

Анализ проведенных исследований показывает, что легирование наностержней в структуру материалов для хранения водорода позволяет улучшить эффективность сорбции и десорбции и положительно влияет на начальные температуры поглощения и выделения.

В статье [78] проведена сравнительная оценка энергии, которая необходима для реализации методов хранения водорода в гидридах и в системах хранения водорода в жидком и газообразном состояниях (рис. 5).

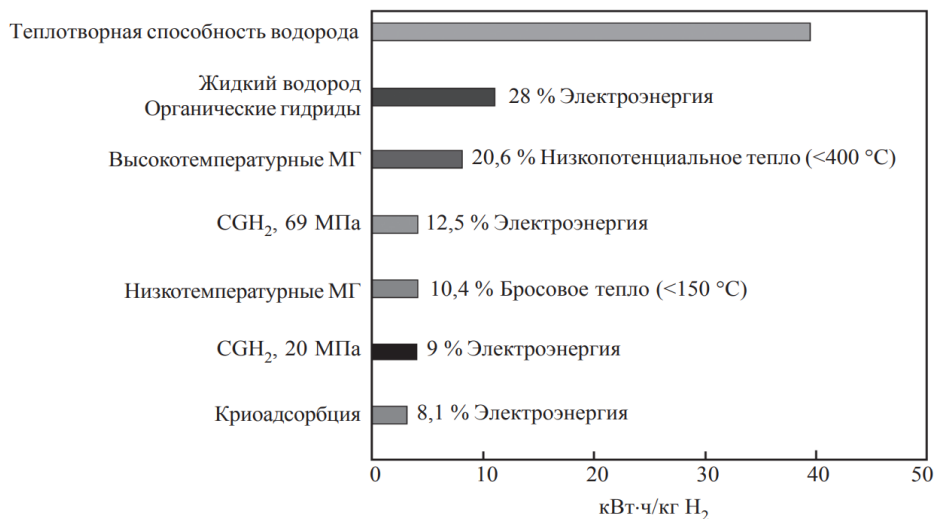


Рис. 5. Энергозатраты на реализацию методов хранения водорода [78].

### 2.3 Нанопористый углерод в системах хранения водорода

Материалы, способные аккумулировать водород, можно классифицировать по энергии связи и наименьшая прочность связи характерна для процесса физической адсорбции. Газообразный водород сорбируется на поверхности адсорбента за счет Ван-дер-Ваальсовских сил, которые относятся к слабым (1-10 кДж/моль) и выше критической температуры, сорбция может происходить на глубину не более одного монослоя. В связи с этим, материалы, используемые для хранения водорода, должны обладать максимально высокой удельной поверхностью.

Высокопористый углерод обладает высокой удельной поверхностью, стабильной каркасной структурой и массовой производительностью. Такие характеристики как быстрая кинетика процесса адсорбции/десорбции делают его перспективным материалом в приложениях по хранению водорода. В работе [79] авторы исследовали способность активированного углерода, синтезированного в процессе карбонизации рисовой шелухи, накапливать водород в зависимости от условий химической активации с применением КОН. Авторы сообщают, что, варьируя количество КОН при активации, можно повысить удельную поверхность активированного углерода с содержанием микропор в диапазоне 0,6-0,8 нм, наиболее оптимальных для сорбции водорода. Максимальная сорбция водорода 2,85 мас.% при температуре 77 К была достигнута при обработке рисовой шелухи КОН при соотношении 1:1. В статье [80] проведен обзор/анализ прогрессивных достижений по хранению водорода на различных углеродных адсорбентах и подробно обсуждена и оценена концепция хранения водорода в пористых материалах, основанная на механизме «перетока» (*spillover*). Для осуществления механизма «перетока» авторы внедрили наночастицы металлов (Pd, Pt, Ni) в структуру пористого материала в качестве катализаторов диссоциации водорода. Диссоциированные атомы водорода мигрируют от металлических частиц в поры пористого материала с более низкой энергией активации (<10 кДж/моль). Привлекательной особенностью такой концепции является возможность работы систем хранения водорода при комнатной температуре. В более поздних исследованиях других авторов также сообщается, что добавление металлических наночастиц (Pd, Ni

и Pt) в углеродные материалы, легированных гетероатомами (B, N), могут улучшить хранение водорода за счет диссоциации водорода с последующим «перетоком» [81-83]. В работе [84] полученный из бамбука пористый углерод с удельной поверхностью 3155 м<sup>2</sup>/г легировали азотом N гидротермальным методом с использованием микроволнового излучения. Затем методом влажной пропитки создали углеродный композитный материал, содержащий наночастицы платины Pt. Кинетические характеристики процесса сорбции водорода, полученным углеродным композитным материалом, изучали при двух условиях – при температуре 77 К и давлении до 1 бар, а также при температуре 298 К и давлении до 4 МПа. Авторы установили, что легирование азотом оказало положительное воздействие на процесс сорбции водорода независимо от температуры и давления. Адсорбционная емкость по водороду при температуре 77 К зависела только от пористости материала и не зависела от содержания Pt и N. При температуре 298 К адсорбционная емкость по водороду значительно повышалась. Повышение адсорбционной емкости авторы объясняют эффектом «перетока» (*spillover*), возникающего за счет легирования пористого материала Pt и N.

### 3. Заключение

Исследования, связанные с водородной энергетикой, во многих странах мира поддерживаются на правительственном уровне и относятся к приоритетным направлениям социально-экономического развития в связи с необходимостью перехода к альтернативным источникам энергии для уменьшения выбросов углекислых CO<sub>2</sub> и сернистых SO<sub>2</sub> газов в атмосферу. Основным требованием для широкомасштабного внедрения водорода в качестве основного топлива в промышленные процессы, является создание систем хранения водорода, удовлетворяющих требованиям Министерства энергетики США (*The Department of Energy, DOE, США*) по водородоемкости (не менее 7,5 wt.%) и температуре его выделения при дегидрировании (60-120 °C) [85]. Современные достижения, рассмотренные в данном обзоре, в области применения различных наноматериалов и их композитов для хранения водорода показывают, что все используемые методы имеют преимущества и недостатки, поэтому до сих пор не решена проблема создания систем хранения водорода, удовлетворяю-



щих всем требованиям. Для создания коммерчески доступных систем хранения водорода необходима разработка новых или усовершенствование существующих материалов. В этом направлении бурное развитие нанотехнологий и методов синтеза наноструктурированных материалов с заданными характеристиками представляют огромные возможности для создания эффективных систем хранения водорода. Проводимые обширные научные исследования и разработки в этой области позволяют надеяться, что эта задача в итоге будет решена. Теоретическое и практическое понимание процесса сорбции и десорбции, а также создание моделей будут играть важную роль в повышении адсорбционной эффективности. Таким образом, все это говорит о перспективности применения наноматериалов и композитов на их основе для возможного создания эффективных систем для хранения и транспортировки водорода.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант ИРН AP09259707).

### Литература

- [1]. Al-Shahri OA, Ismail FB, Hannan MA, Lipu MSH, Al-Shetwi AQ, Begum RA, Al-Muhsen NFO, Soujeri E (2021) *J. Clean. Prod.* 284:125465. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.125465.
- [2]. Cole W, Gates N, Mai T (2021) *Electr. J.* 34:106957. DOI:10.1016/j.tej.2021.106957.
- [3]. Li R, Leung GCK (2021) *Energy Rep.* 7:1712-1719. DOI:10.1016/j.egyr.2021.03.030.
- [4]. Whitmarsh L, Poortinga W, Capstick S (2021) *Curr. Opin. Psychol.* 42:76-81. DOI:10.1016/j.copsyc.2021.04.002.
- [5]. Singh R, Singh M, Gautam S (2020) *Mater. Today Proc.* S2214785320367547. DOI:10.1016/j.matpr.2020.09.065.
- [6]. Yee Mah AX, Ho WS, Hassim MH, Hashim H, Liew PY, Muis ZA (2021) *Energy* 218:119475. DOI:10.1016/j.energy.2020.119475.
- [7]. Zhao Y, Xu Y, Yüksel S, Dinçer H, Ubay GG (2021) *Int. J. Hydrog. Energy* 46:8835-8851. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.12.211.
- [8]. Kurtz J, Bradley T, Winkler E, Gearhart C (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:32298-32310. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.10.014.
- [9]. Mouli-Castillo J, Heinemann N, Edlmann K (2021) *Appl. Energy* 283:116348. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.116348.
- [10]. Newborough M, Cooley G (2020) *Fuel Cells Bull.* 2020(10):16-22. DOI:10.1016/S1464-2859(20)30486-7.
- [11]. Yue T, Jiang D, Zhang Z, Zhang Y, Li Y, Zhang T, Zhang Q (2021) *Bioresour. Technol.* 331:125048. DOI:10.1016/j.biortech.2021.125048.
- [12]. Xin Y, Sun B, Liu J, Wang Q, Zhu X, Yan Z (2021) *Renew. Energy* 171:728-734. DOI:10.1016/j.renene.2021.02.150.
- [13]. Zeng Z, Jing D, Guo L (2021) *Energy* (2021) 120578. DOI:10.1016/j.energy.2021.120578.
- [14]. Qyyum MA, Dickson R, Ali Shah SF, Niaz H, Khan A, Liu JJ, Lee M (2021) *Renew. Sustain. Energy Rev.* 110843. DOI:10.1016/j.rser.2021.110843.
- [15]. Kerscher F, Stary A, Gleis S, Ulrich A, Klein H, Spliethoff H (2021) *Int. J. Hydrog. Energy* S0360319921010260. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.03.114.
- [16]. Şahin S, Şahin HM (2021) *Int. J. Hydrog. Energy* S0360319920348175. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.12.182.
- [17]. Sharma P, Bera T, Semwal K, Badhe RM, Sharma A, Ramakumar SSV, Neogi S (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:25386-97. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.06.269.
- [18]. Zheng J, Zhou H, Wang C-G, Ye E, Xu JW, Loh XJ, Li Z (2021) *Energy Storage Mater.* 35:695-722. DOI:10.1016/j.ensm.2020.12.007.
- [19]. Doğan M, Sabaz P, Bicil Z, Koçer Kizilduman B, Turhan Y (2020) *J. Energy Inst.* 93:2176-2185. DOI:10.1016/j.joei.2020.05.011.
- [20]. Guo F, Namba K, Miyaoka H, Jain A, Ichikawa T (2021) *Mater. Lett. X.* 9:100061. DOI:10.1016/j.mlblux.2021.100061.
- [21]. Cabria I (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 46:12192-12205. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.04.212.
- [22]. Karatas M (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:16227-16238. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.11.130.
- [23]. Elberry AM, Thakur J, Santasalo-Aarnio A, Larimi M (2021) *Int. J. Hydrog. Energy* S0360319921005838. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.02.080.A
- [24]. Kumar P, Singh S, Hashmi SAR, Kim K-H (2021) *Nano Energy* 85:105989. DOI:10.1016/j.nanoen.2021.105989.
- [25]. Shet SP, Shanmuga Priya S, Sudhakar K, Tahir M (2021) *Int. J. Hydrog. Energy* 46:11782-11803. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.01.020.
- [26]. Gholami T, Pirsaeheb M (2021) *Int. J. Hydrog. Energy* 46:783-795. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.10.003.
- [27]. Lin H-J, Li H-W, Shao H, Lu Y, Asano K (2020) *I Mater. Today Energy* 17:100463. DOI:10.1016/j.mtener.2020.100463.
- [28]. Suyetin M (2017) *Int. J. Hydrog. Energy* 42:3114-3121. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.01.062.
- [29]. Archana K, Pillai NG, Sai Srinivasan KV, Chauhan PK, Sujith R, Rhee KY, Asif A (2020)

- Int. J. Hydrog. Energy 45:33818-33831. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.09.137.
- [30]. Liu M, Zhao S, Xiao X, Chen M, Sun C, Yao Z, Hu Z, Chen L (2019) Nano Energy 61:540-549. DOI:10.1016/j.nanoen.2019.04.094.
- [31]. Jain V, Kandasubramanian B (2020) J. Mater. Sci. 55:1865-1903. DOI:10.1007/s10853-019-04150-y
- [32]. Li Y, Liu H (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46(9):6623-6631. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.11.139.
- [33]. Zhao Z, Zhu Z, Wang F, Li S, Bao X, Zhang L, Lin S, Yang Y (2021) Chem. Eng. J. 415:128885. DOI:10.1016/j.cej.2021.128885.
- [34]. Lu X, Zhang L, Yu H, Lu Z, He J, Zheng J, Wu F, Chen L (2021) Chem. Eng. J. 422:130101. DOI:10.1016/j.cej.2021.130101.
- [35]. Kag D, Luhadiya N, Patil ND, Kundalwal SI (2021) Int. J. Hydrog. Energy S0360319921014476. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.04.098.
- [36]. Öztürk Z (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46:11804-11814. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.01.073.
- [37]. Petrushenko IK, Petrushenko KB (2019) Surfaces and Interfaces 17:100355. DOI:10.1016/j.surfin.2019.100355.
- [38]. Yuan W, Li B, Li L (2011) Applied Surface Science 257(23):10183-10187. DOI:10.1016/j.apsusc.2011.07.015.
- [39]. Anafcheh M, Naderi F (2018) Int. J. Hydrog. Energy 43(27):12271-12277. DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.05.027.
- [40]. Qingrong Z, Weidong Z, Xuan Z, Mengbo W, Shengping L (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46:18412-18422. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.02.210.
- [41]. Prasetyo N, Pambudi FI (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46:4222-4228. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.10.222.
- [42]. Huang T, Huang X, Hu C, Wang J, Liu H, Xu H, Sun F, Ma Z, Zou L, Ding W (2020) Chem. Eng. J. 127851. DOI:10.1016/j.cej.2020.127851.
- [43]. Tarasov BP, Fursikov PV, Volodin AA, Bocharnikov MS, Shimkus YY, Kashin AM, Yartys VA, Chidziva S, Pasupathi S, Lototskyy MV (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46:13647-13657. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.
- [44]. Wang C-S, Brinkerhoff J (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46:12031-12034. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.01.067.
- [45]. Yartys VA, Lototskyy MV, Linkov V, Pasupathi S, Davids MW, Tolj I, Radica G, Denys RV, Eriksen J, Taube K, Bellosta von Colbe J, Capurso G, Dornheim M, Smith F, Mathebula D, Swanepoel D, Suwarno S (2021) Int. J. Hydrog. Energy S0360319921003608. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.01.190.
- [46]. Eisapour AH, Eisapour M, Talebizadehsardari P, Walker GS (2021) J. Energy Storage 36:102443. DOI:10.1016/j.est.2021.102443.
- [47]. Urunkar RU, Patil SD (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46(37):19486-97. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.03.090.
- [48]. Zhang X, Cao S, Zhang N, Wang L, Chen X, Li Z (2018) Materials Chemistry and Physics 209:134-145. DOI:10.1016/j.matchemphys.2017.12.082.
- [49]. Tavhare P, Chaudhari A (2019) Materials Letters 244:104-107. DOI:10.1016/j.matlet.2019.02.054.
- [50]. Petrushenko IK, Tsar'kova AI, Petrushenko KB (2020) Diam. Relat. Mater. 108:107968. DOI:10.1016/j.diamond.2020.107968.
- [51]. Rathinavel S, Priyadharshini K, Panda D (2021) Mater. Sci. Eng. B 268:115095. DOI:10.1016/j.mseb.2021.115095.
- [52]. Jain N, Jee Kanu N (2021) Mater. Today Proc. 43:2998-3005. DOI:10.1016/j.matpr.2021.01.331.
- [53]. Hussain RA, Hussain I (2020) Mater. Chem. Phys. 256:123691. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.123691.
- [54]. Sultanov F, Bakbolat B, Daulbaev Ch, Urazgalieva A, Azizov Z, Mansurov Z, Tulepov M, Pei SS (2017) J. Eng. Phys. Thermophys. 90:826-830. DOI:10.1007/s10891-017-1631-9.
- [55]. Aly K, Muhuri AK, Bradford PD (2021) J. Eur. Ceram. Soc. 41:3303-3313. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.035.
- [56]. Das P, Das S, Ratha S, Chakraborty B, Chatterjee S (2021) Electrochimica Acta 371:137774. DOI:10.1016/j.electacta.2021.137774.
- [57]. Laikhtman A, Michaelson S, Hoffman A, Kim TK, Moon HR, Zak A (2014) Int. J. Hydrog. Energy 39:9837-9841. DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.02.033.
- [58]. Cardoso GL, Piquini PC, Khossossi N, Ahuja R (2021) Int. J. Hydrog. Energy S0360319921010752. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.03.146.
- [59]. Kosar N, Munsif S, Ayub K, Mahmood T (2021) Int. J. Hydrog. Energy 46:9163-9173. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.01.011.
- [60]. Ma L-C, Sun Y-R, Wang L-C, Ma L, Zhang J-M (2021) Mater. Today Commun. 26:101985. DOI:10.1016/j.mtcomm.2020.101985.
- [61]. Bi L, Yin J, Huang X, Ren S, Yan G, Wu Q, Wang Y, Yang Z (2019) Int. J. Hydrog. Energy 44:2934-2942. DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.11.212.
- [62]. Matsumoto N, Kinoshita H, Shimanaka Y, Ohmae N (2020) Chem. Phys. Lett. 751:137530. DOI:10.1016/j.cplett.2020.137530.
- [63]. Noura M, Rahdar A, Taimoory SM, Hayward JJ, Sadraei SI, Trant JF (2020) Int. J. Hydrog. Energy 45:11176-11189. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.02.053.
- [64]. Wu G, Li J, Tang C, Ouyang T, He C, Zhang C, Zhong J (2019) Appl. Surf. Sci. 498:143763. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.143763.

- [65]. Aghababaei M, Ghoreyshi AA, Esfandiari K (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:23112–23121. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.06.201.
- [66]. Liu Y, Lu F, Gao S, Shi H, Mai Y, Zhang L, Dai Y, Liao B, Hu W (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:10797–10805. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.01.249.
- [67]. Zhang L, Sun Z, Cai Z, Yan N, Lu X, Zhu X, Chen L (2020) *Appl. Surf. Sci.* 504:144465. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.144465.
- [68]. Ghosh S, Padmanabhan V (2017) *Diam. Relat. Mater.* 77:46-52. DOI:10.1016/j.diamond.2017.05.013.
- [69]. Liu C, Chen H, Wu C-Z, Xu S-T, Cheng H-M. (2010) *Carbon* 48(2):452-455. DOI:10.1016/j.carbon.2009.09.060.
- [70]. Sawant SV, Banerjee S, Patwardhan AW, Joshi JB, Dasgupta K (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:13406–13413. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.03.019.
- [71]. Sharma A (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:2967–2974. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.11.093.
- [72]. Bi L, Yin J, Huang X, Wang Y, Yang Z (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:17637–17648. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.04.227.
- [73]. Sharma A (2020) *Int. J. Hydrog. Energy* 45:23966–23970. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.09.025.
- [74]. Yartys VA, Lototskyy MV, Akiba E, Albert R, Antonov VE, Ares JR, Baricco M, Bourgeois N, Buckley CE, Bellosta von Colbe JM, Crivello J-C, Cuevas F, Denys RV, Dornheim M, Felderhoff M, Grant DM, Hauback BC, Humphries TD, Jacob I, Jensen TR, de Jongh PE, Joubert J-M, Kuzovnikov MA, Latroche M, Paskevicius M, Pasquini L, Popilevsky L, Skripnyuk VM, Rabkin E, Sofianos MV, Stuart A, Walker G, Wang H, Webb CJ, Zhu M (2019) *Int. J. Hydrog. Energy* 44:7809–7859. DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.12.212.
- [75]. Wang K, Zhang X, Liu Y, Ren Z, Zhang X, Hu J, Gao M, Pan H (2021) *Chem. Eng. J.* 406:126831. DOI:10.1016/j.cej.2020.126831.
- [76]. Huang T, Huang X, Hu C, Wang J, Liu H, Ma Z, Zou J, Ding W (2021) *Mater. Today Energy* 19:100613. DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100613.
- [77]. Pan WY, Liu BH, Li ZP (2014) *Int. J. Hydrog. Energy* 39:15595–15603. DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.07.151.
- [78]. Tarasov BP, Lototskii MV, Yartys' VA (2007) *Russ J Gen Chem* 77:694-711. DOI:10.1134/S1070363207040329
- [79]. Heo Y-J, Park S-J (2018) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31: 330-334.
- [80]. Wang LF, Yang RT (2010) *Catalysis Reviews* 52:411-461.
- [81]. Chung T-Y, Tsao C-S, Tseng H-P, Chen C-H, Yu M-S (2015) *Journal of Colloid and Interface Science* 441:98-105.
- [82]. Parambath VB, Nagar R, Ramaprabhu S (2012) *Langmuir* 28:7826-7833.
- [83]. Vinayan BP, Sethupathi K, Ramaprabhu S (2013) *Int. J. Hydrog. Energy* 38:2240-2250.
- [84]. Zhao W, Luo L, Chen T, Li Z, Zhang Z, Wang H, Rao J, Feo L, Fan M (2019) *Composites Part B: Engineering* 161:464-472.
- [85]. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp>

### Nanostructured materials in hydrogen storage systems (review)

B.T. Lesbaev<sup>1,2\*</sup>, Ch. Daulbaev<sup>3</sup>, M. Auelkhankyzy<sup>1,2</sup>, M. Yeleuov<sup>1,4</sup>, N.B. Rakhymzhan<sup>2</sup>, G.S. Ustaeva<sup>1,2</sup>, A.B. Maltai<sup>1,2</sup>, E.M. Maral<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay Batyr str., Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Nazarbayev University, 53 Kabanbai Batyr str., Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>4</sup>Satbayev University, 22a Satpaev str., Almaty, Kazakhstan

### Abstract

Hydrogen is a promising universal energy carrier that can replace fossil fuels in the energy industry, as it is environmentally friendly and has a variety of energy conversion options. At present, hydrogen production technologies are provided with an unlimited raw material base and make it possible to produce hydrogen on an industrial scale. However, for the large-scale development of hydrogen energy, it is necessary to solve a number of scientific and technological problems. The development of the most economical and efficient methods of hydrogen storage is one of the main technological problems of hydrogen energy. In this regard, the review discusses in detail the studies carried out to solve the problems of hydrogen storage using hydrides, nanoporous carbon, porous nanomaterials and composites based on them, and also analyzes the related tasks and future prospects associated with the search for methods for its production.

*Keywords:* hydrogen storage, nanomaterials, hydride, nanotubes, adsorption, desorption.

## Сутегін сақтау жүйелеріндегі наноқұрылымдық материалдар (шолу)

Б.Т. Лесбаев<sup>1,2\*</sup>, Ч. Даулбаев<sup>3</sup>, М. Ауельханқызы<sup>1,2</sup>, М. Елеуов<sup>1,4</sup>, Н.Б. Рахымжан<sup>2</sup>, Г.С. Устаева<sup>1,2</sup>, А.Б. Малтай<sup>1,2</sup>, Е.М. Марал<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к-сі, 172, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғ., 71, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Назарбаев университет, Қабанбай батыра даңғ., 53, Нур-Султан, Қазақстан

<sup>4</sup>Сәтпаев Университеті, Сәтпаев к-сі, 22, Алматы, Қазақстан

### Аңдатпа

Сутегі – энергетикалық салада қазба отындарын алмастыра алатын перспективті әмбебап энергия тасымалдаушысы, өйткені ол эко-

логиялық таза және энергияны түрлендірудің әртүрлі нұсқаларына ие. Қазіргі уақытта сутегі өндіру технологиялары шексіз шикізат базасымен қамтамасыз етілген және өнеркәсіптік ауқымда сутегін өндіруге мүмкіндік береді. Дегенмен, сутегі энергетикасын ауқымды игеру үшін бірқатар ғылыми-техникалық мәселелерді шешу қажет. Сутегін сақтаудың ең үнемді және тиімді әдістерін жасау сутегі энергетикасының негізгі технологиялық мәселелерінің бірі болып табылады. Осыған байланысты шолуда гидридтерді, нанокеуекті көміртекті, кеуекті наноматериалдарды және олардың негізіндегі композиттерді пайдалана отырып, сутегін сақтау мәселелерін шешу үшін жүргізілген зерттеулер егжей-тегжейлі талқыланады, сонымен қатар осыған байланысты міндеттер мен әдістерді іздеумен байланысты болашақ перспективалар талданады. оның өндірісі.  
*Кілт сөздер:* сутегі қоймасы, наноматериалдар, гидрид, нанотүтіктер, адсорбция, десорбция.