Inovatyvios energijos Saugojimo technologijos

LEI Vandenilio energetikos technologijų centro vyriausiasis mokslo darbuotojas

Dr. Martynas Lelis

Vilnius, 2019 06 11

Žmonės, publikacijos, patentai:

- *10 žmonių (4 daktarai; 3 magistrantai, 3 inžinieriai);*
- *virš 50 metalų hidridų ir oksidų taikymo energetikos srityje publikacijų;*
- *6 LR Patentų biuro išduoti patentai;*
- *EPO metalų hidridų sintezės patentas (EP2338834 (B1) — 2017-02-15):*
- ***Vertinama PCT patentinė gama Al_2O_3 sintezės paraiška. 2018.***

Tarptautiniai projektai:

- *USA DoE/Sandia National Lab (JAV) 2002-2005;*
- *JRC Institute for Energy (ES) 2005-2008;*
- *EU 6th Framework Programme (6BP) - 4 projektai;*
- *Nordic Energy Research (NoE) – 2 projektai 2002-2010;*
- *Task 22 of The International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement (IEA HIA) 2002-iki dabar;*
- *H2020 projektas, akronimas: iDistributed. 2017-2020*

Pajėgumų apžvalga

Medžiagų sintezė:

- Magnetroninio dulkinimo fizikinio garo nusodinimas (PVD)
- Elektroninio spindulio garinimas
- Rutulinis malimas

Tūrinio tyrimo metodai:

- Rentgeno spindulių difrakcija (XRD)
- Rusenančio išlydžio spektrometras (GDS)
- Azoto, deguonies ir vandenilio kiekio analizatorius
- Impedanso spektroskopija

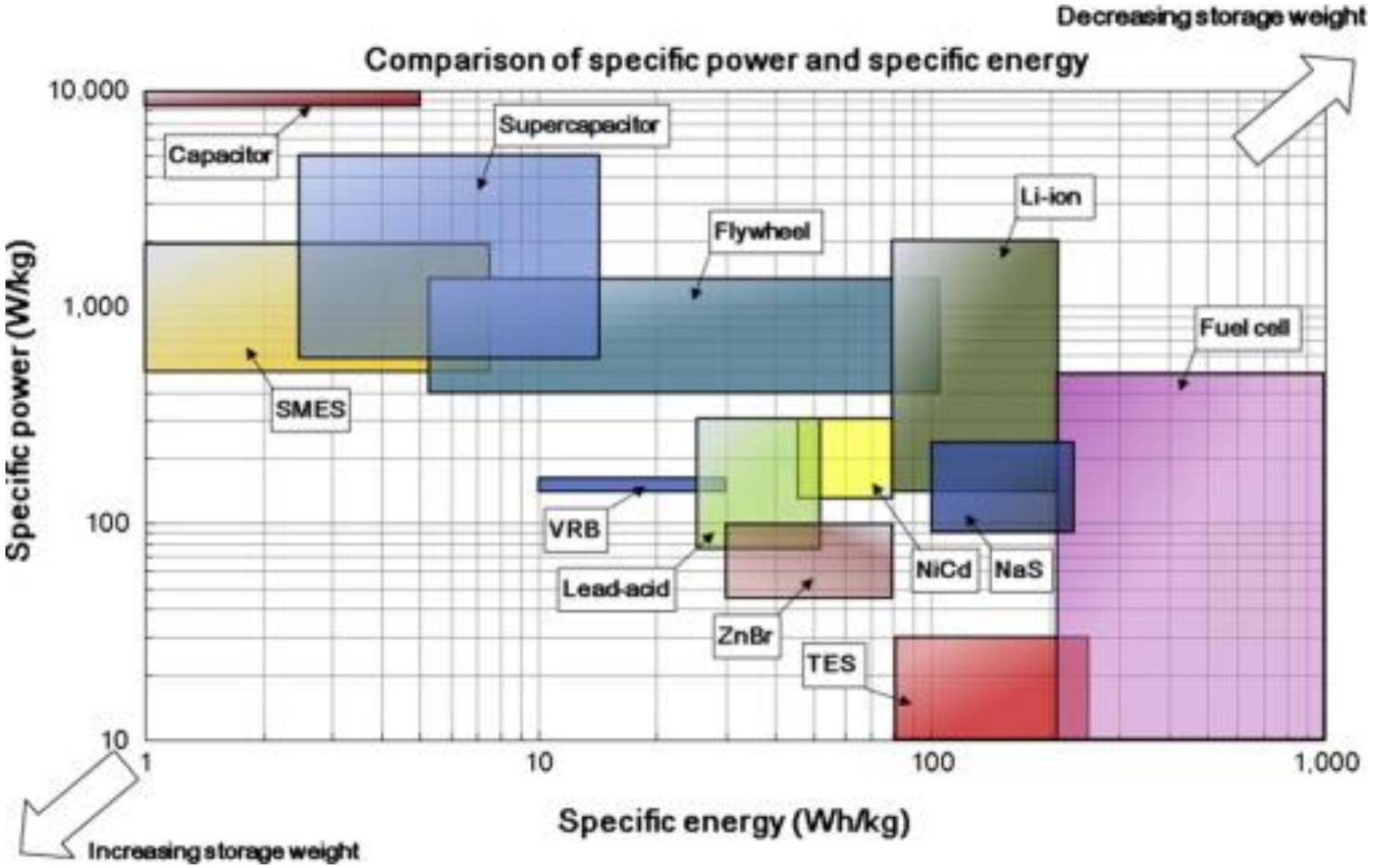
Paviršiaus analizės metodai:

- Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (**XPS**)
- Auger elektronų spektroskopija (**AES**)
- Skenuojanti elektroninė mikroskopija (**SEM**)
- Energijos dispersijos spektroskopija (**EDS**)
- Atominės jėgos mikroskopas (**AFM**)
- Kontaktinis profilometras
- **Nanoidentacinis mikrokietumo analizė**

Other :

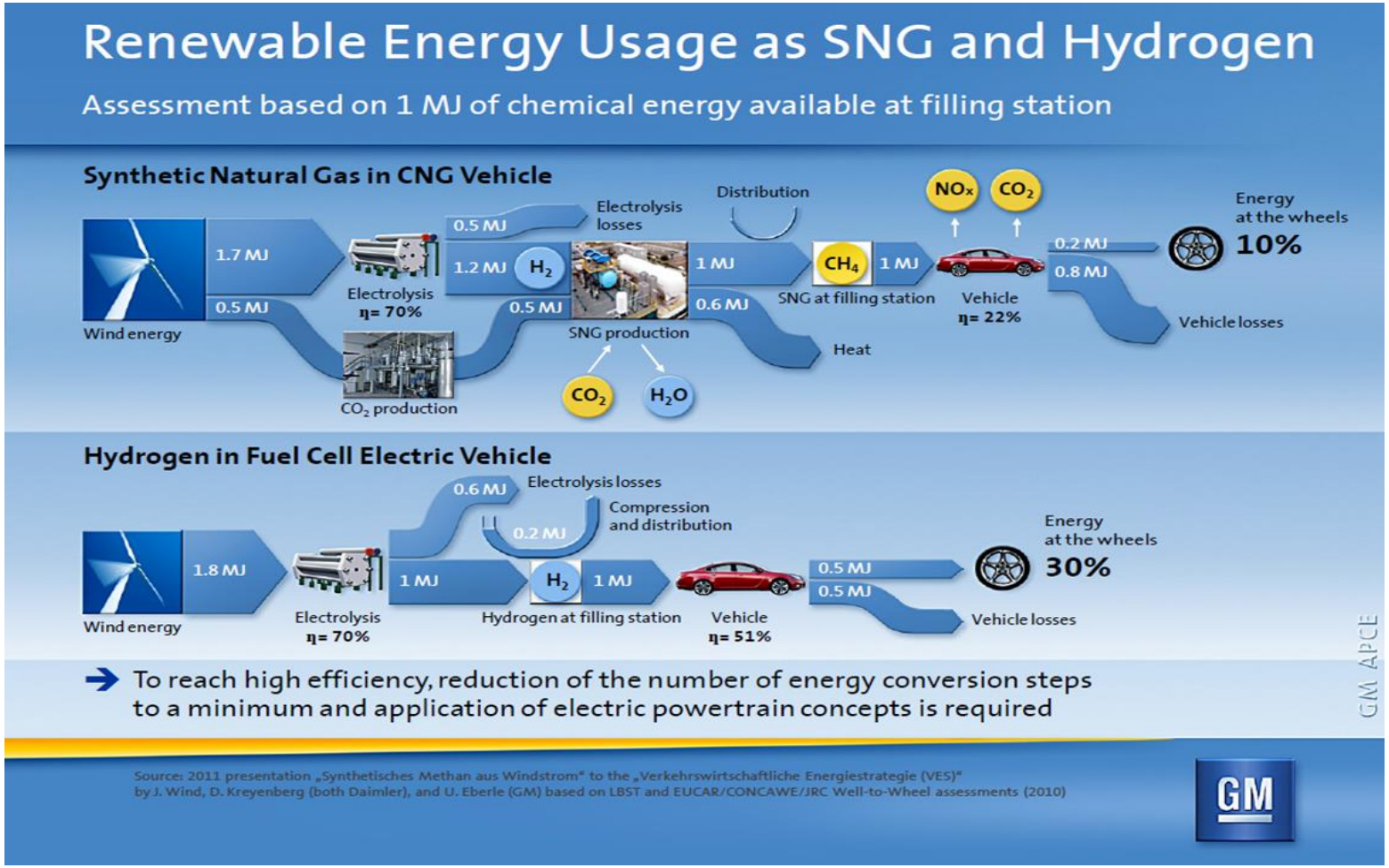
- Sievert type volumetric **gas sorption/desorption** analysis
- **Optical spectroscopy and microscopy**
- Other auxiliary laboratory equipment

Esamų energijos saugojimo sprendimų palyginimas



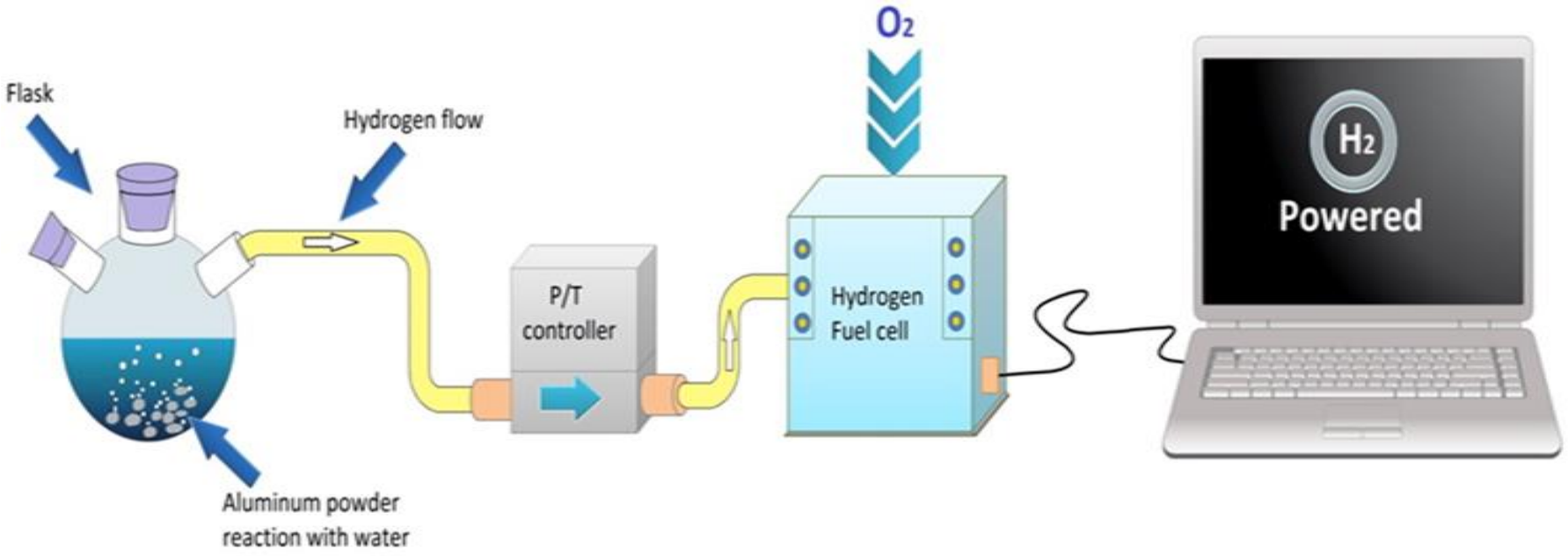
X.Luo et al., Applied Energy Vol. 137, 2015, p. 511-536

Vandenilio technologijos mobilioms sistemoms



Ulrich Eberle, IEA HIA Expert meeting 2012

Vandenilio gamyba aktyvių metalų reakcijos su vandeniu metu



Vykstantys tyrimai: 3.75 kg vandenilio per dieną iš aliuminio atliekų reakcijų su vandeniu

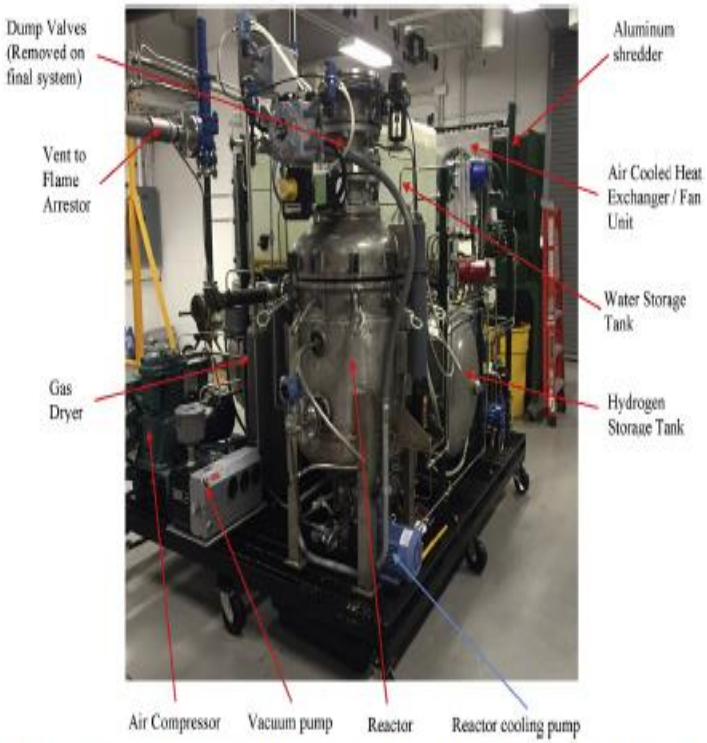
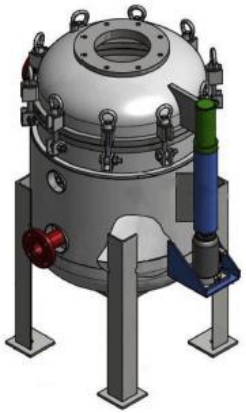
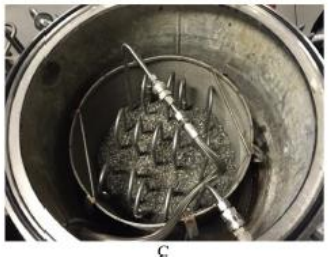


Fig. 1 – DAHG apparatus (including double dump valves on top of reactor, which were removed in the final version).





c

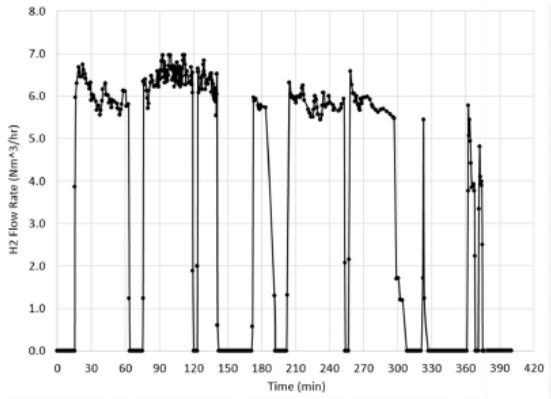
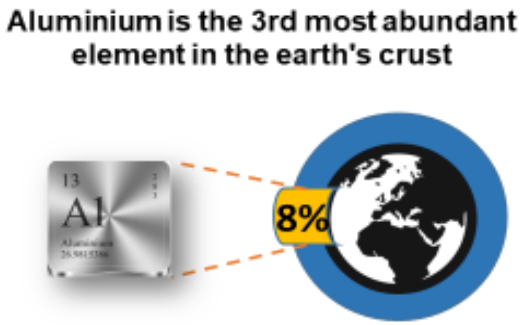
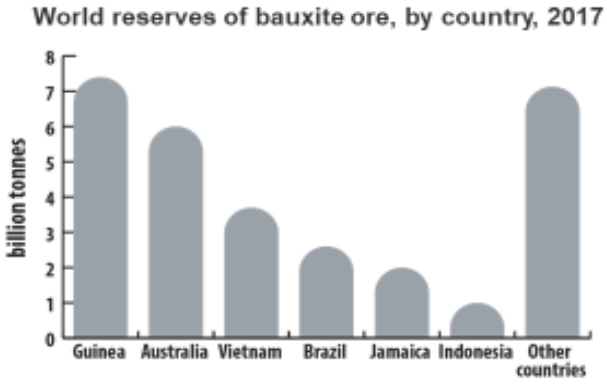


Fig. 6 – Hydrogen gas flow rate results for 22.7 kg batch of aluminum.

Development and demonstration of a deployable apparatus for generating hydrogen from the hydrolysis of aluminum via sodium hydroxide.D. W. Hurtubise, D. Klosterman, A. B. Morgan. University of Dayton Research Institute, 300 College Park, Dayton, OH 45469, USA Chemical & Materials Engineering Dept., University of Dayton, 300 College Park, Dayton, OH 45469, USA. I n t e r n a t i o n a l journal o f hydrogen energy 4 3 (2 0 1 8) 6 7 7 7 e6 7 8 8

Aliuminis kaip pirminė žaliava





World production of primary aluminum, by country, 2017

Ranking	Country	Thousand tonnes	Percentage of total
1	China	32,600	54.4%
2	Russia	3,600	6.0%
3	**Canada**	**3,212**	**5.4%**
4	India	3,200	5.3%
5	United Arab Emirates	2,600	4.3%
6	Australia	1,490	2.5%
7	Norway	1,220	2.0%
8	Bahrain	960	1.6%
9	Iceland	870	1.5%
10	Brazil	800	1.3%
11	Malaysia	760	1.3%
12	United States	740	1.2%
	Other countries	7,900	13.2%
Total		**59,952**	**100.0%**

https://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/facts/aluminum/20510

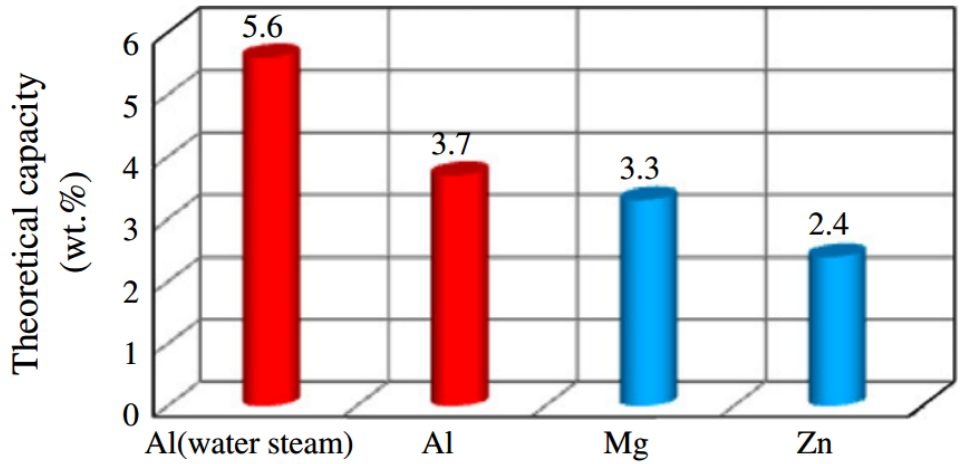
Vidutinės mėnesinės aliuminio kainos, 2008-2017

https://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/facts/aluminum/20510

Aliuminio reakcija su vandeniu ir vandenilio generavimas

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + Al_2O_3$$

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 3H_2 + 2Al(OH)_3$$



Wang H., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes. *Applied Energy*, 2012, Vol. 90, no. 1, p. 100–105.

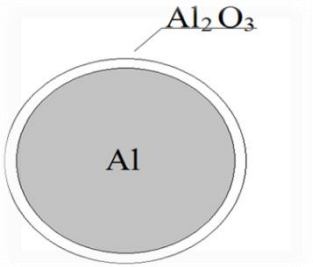
Aliuminio – vandens reakcijų termodinamika

$2/3Al + 2H_2O = 2/3Al(OH)_3 + H_2(g)$

T	ΔH	ΔS	ΔG
°C	kJ/mol H2	J/K	kJ/mol H2
0	-277	26.2	-284
100	-284	3.29	-285
200	-291	-12.1	-285

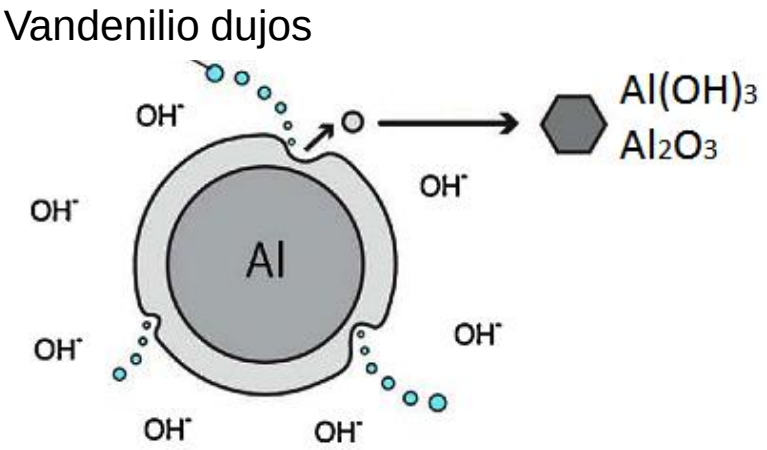
Reakcijos termodinamika sako, kad teoriškai aliuminis turėtų spontaniškai reaguoti su vandeniu. Tačiau praktika rodo, kad į vandenį įmestas aliuminio gabalėlis išlieka visiškai nepakitęs nei kambario temperatūroje nei po ženklaus pakaitinimo.

Pagrindinis iššūkis: natūralus 5-10 nm Al_2O_3 skluoksnis esantis Al paviršiuje.



Aliuminio reakcija su vandeniu turi tris pagrindinius etapus:

1. Pirminis etapas – laikotarpis nuo panardinimo iki H_2 generavimo pradžios, šiame etape vyksta vandens molekulių difuzija per oksidinės dangos defektus iki grynojo metalo paviršiaus;
2. Greitasis reakcijos etapas, kuomet oksidinis sluoksnis ima trūkinėti ir jame atsiveria naujos reakcijos vietos;
3. Trečiasis etapas – lėtoji reakcijos stadija, kuomet likęs aliuminis verčiamas į reakcijos produktus.



Būdai paskatinti reakciją

Hidroksidiniai aktyvatoriai:

$2Al + 2NaOH + 2H_2O = Na_2Al_2O_4 + 3H_2$

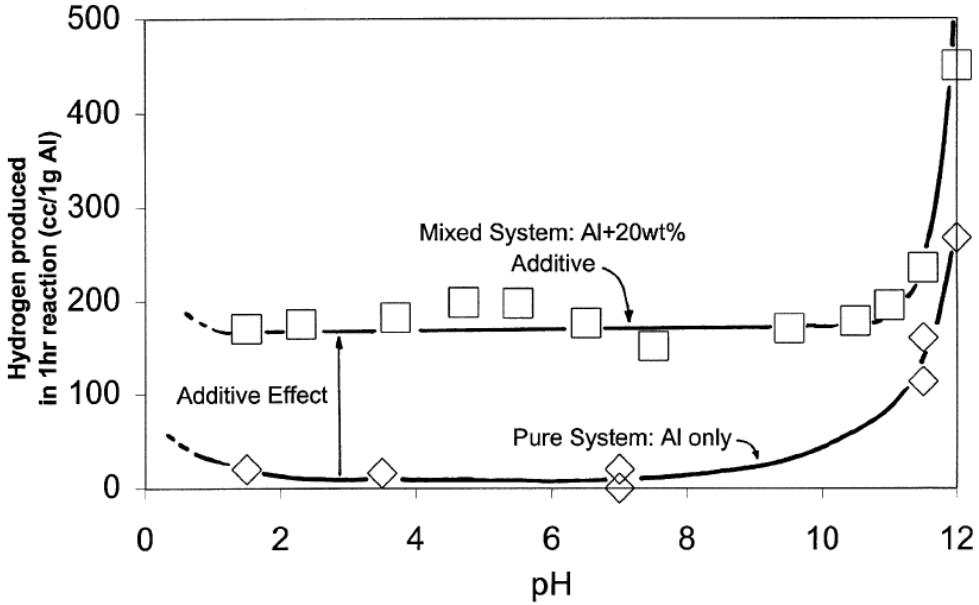
$2Al + 6NaOH + xH_2O = Na_6Al_2O_6 + xH_2O + 3H_2$

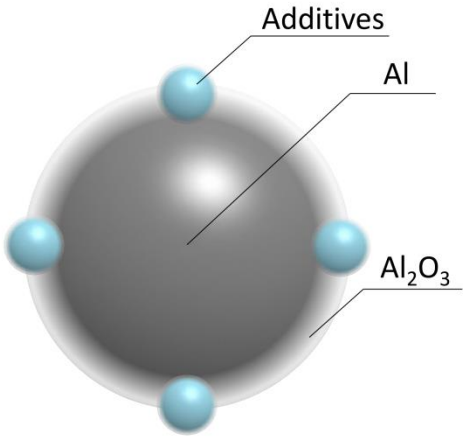
Pagrindinis iššūkis: vandeniniai NaOH tirpalai pasižymi ėsdinančiomis savybėmis, todėl jų naudojimas gali sukelti įprastinių įrengimų ir sistemų komponentų koroziją.

PETROVIC, J., THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. US Department of Energy . 2008. p. 1–26

Oksidiniai aktyvatoriai:

Tyrimai parodė, kad 4-9 pH vandenyje aukštu aktyvumu pasižymi metalinio aliuminio ir aliuminio oksido miltelių mišiniai. Tačiau toks aktyvumas pasiekiamas tik po ilgo ir energetiškai intensyvaus Al-Al_2O_3 miltelių mišinio paruošimo rutulinio malimo būdu.

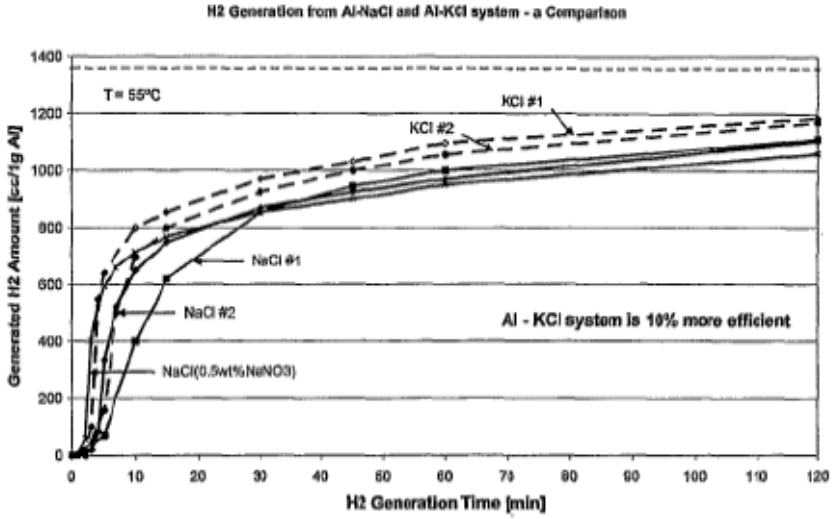


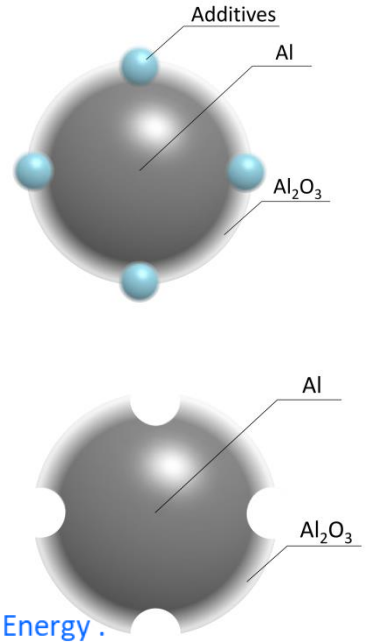


International Patent Application PCT/CA2001/001115; Hydrogen generation from water split reaction; February 21, 2002; Inventors: Asoke Chaklader, Das Chandra; Assignee: The University of British Columbia.

Druskų aktyvatoriai:

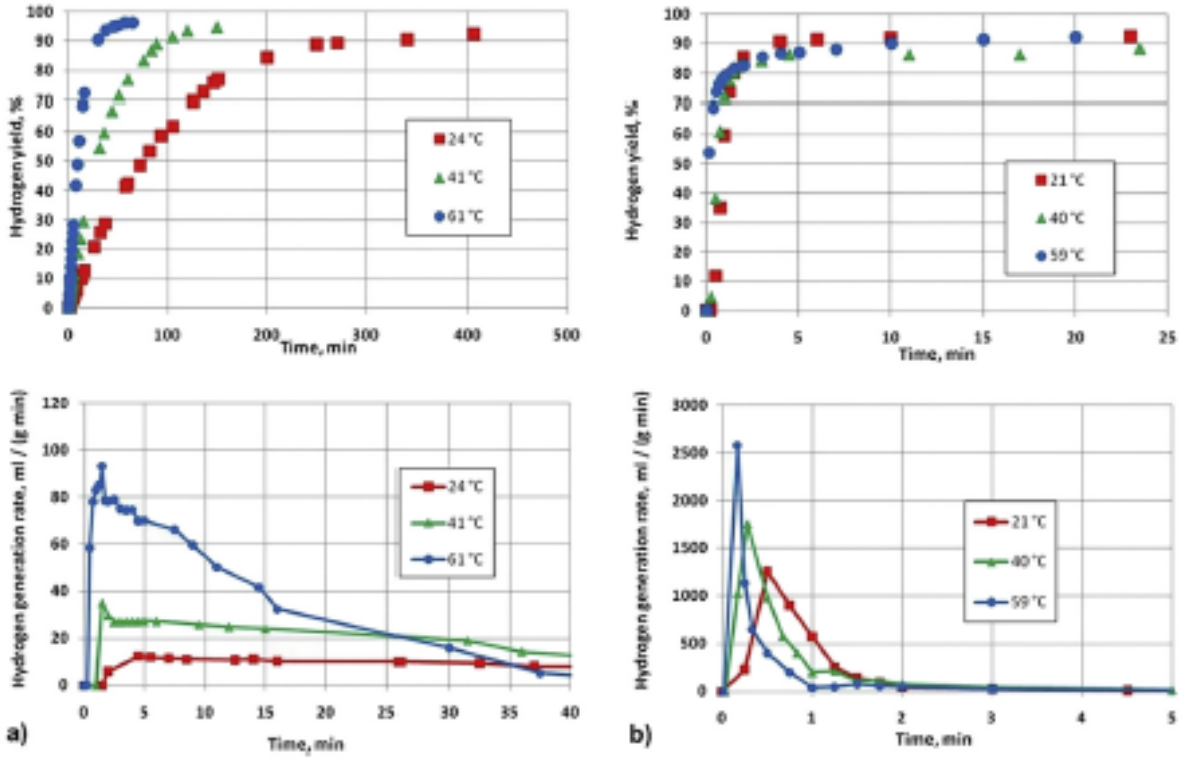
Vandenyje tirpios druskos gali sukelti lokalių aliuminio oksido sluoksnio skylučių susidarymą ir viso oksido sluoksnio sueižėjimą. Šiuo atžvilgiu didžiausiu efektu pasižymi Al miltelių mišiniai su NaCl ir KCl druskomis (masių santykis 1:1)





PETROVIC, J., THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. US Department of Energy . 2008. p. 1–26

Aliuminio aktyvavimas malimu su Ga-In lydiniais

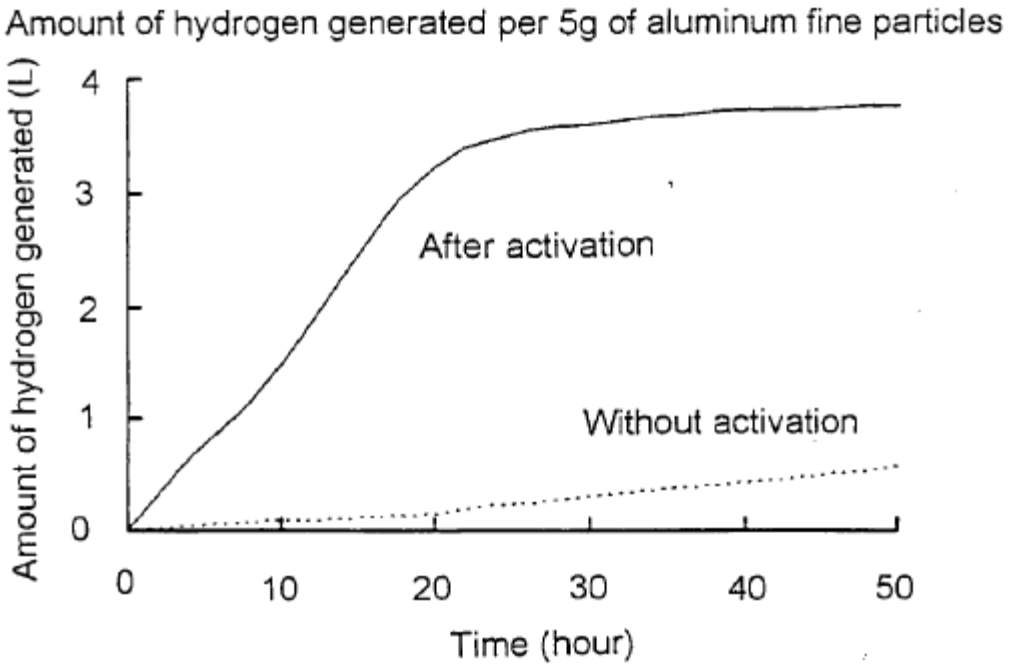


. Hydrogen yields and hydrogen generation rates for (*a*) LE-activated and (*b*) HE-activated aluminum at different temperatures (from 21 to 61 °C).

A.V. Ilyukhina et al. / Journal of Alloys and Compounds 690 (2017) 321–329

Aliuminio parengimas rutuliniu malimu

Patento paraiškoje nurodoma, kad aliuminio milteliai gali būti aktyvuojami rutuliniu malimu vandenyje, po kurio greitu kaitinimu ir šaldymu sukeliamas terminis šokas



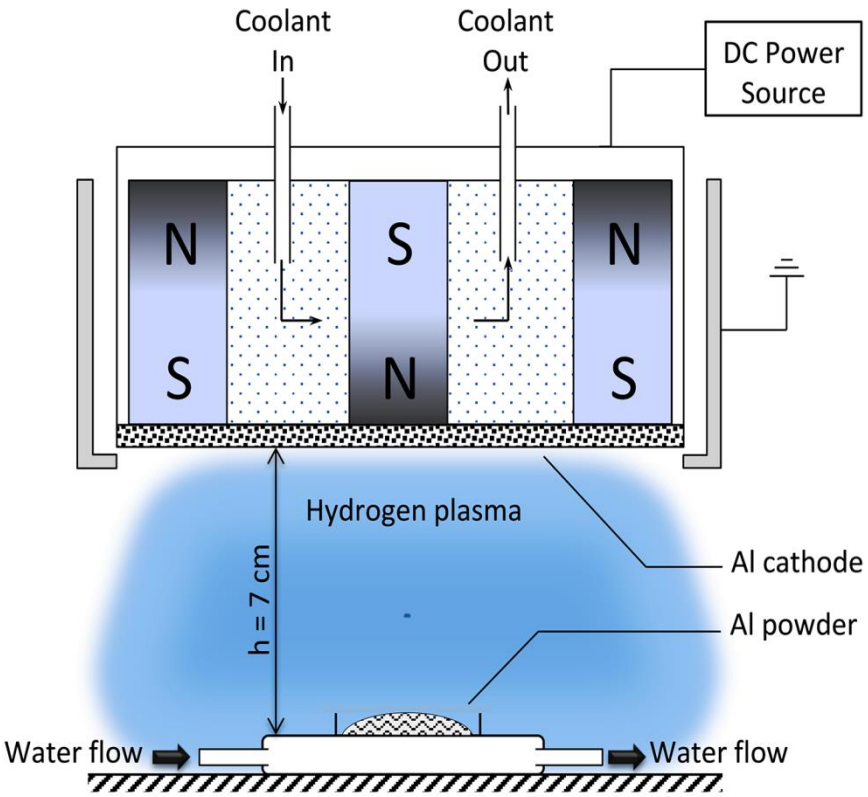
U.S. Patent Application 20060034756; Method for generating hydrogen gas utilizing activated aluminum fine particles; February 16, 2006; Inventors: Maseo Watanabe, Ximeng Jiang, Ryuichi Saito; Assignee: Dynax Corporation

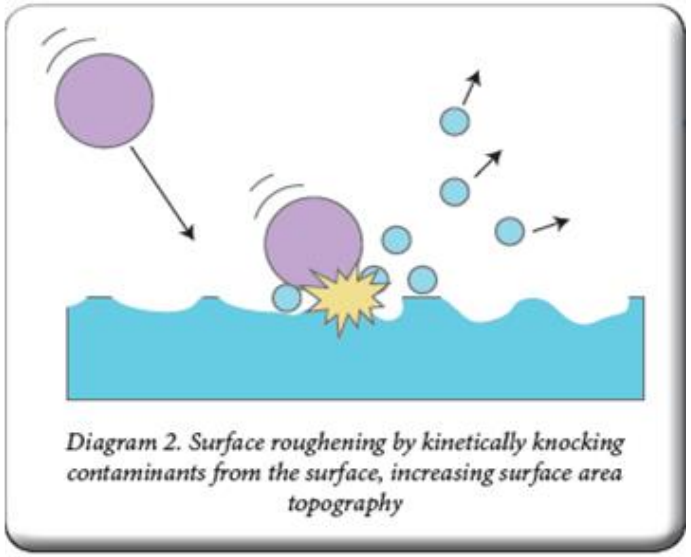
Vandenilio išeigų palyginimas skirtingų aktyvatorių naudojimo atvejais

Aktyvatorius	Išeiga pagal masę, % H_2	Išeiga pagal tūrį, g H_2/L
Grynas aliuminis	3,7	46
Hidroksidinis aktyvatorius	2,5	36
Oksidinis aktyvatorius	2,5	40,6
NaCl druskos aktyvatorius	2,8	39
Ga20/Al80 lydiniai	3,0	37

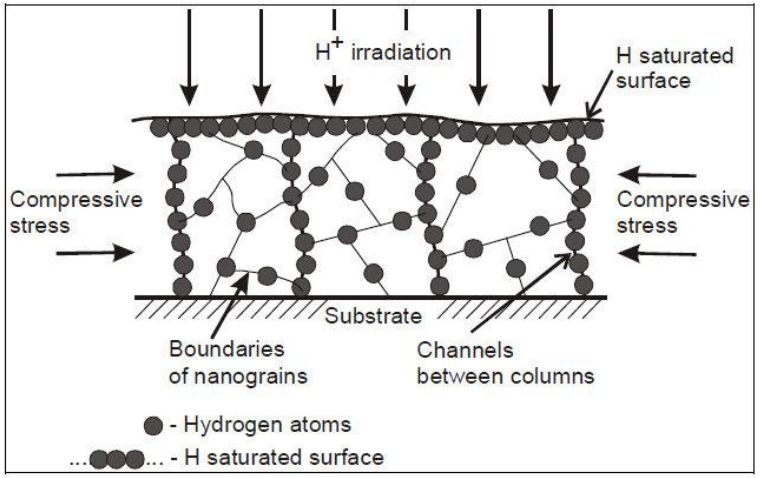
PETROVIC, J., THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. US Department of Energy . 2008. p. 1–26

Aliuminio aktyvacija vandenilio plazma





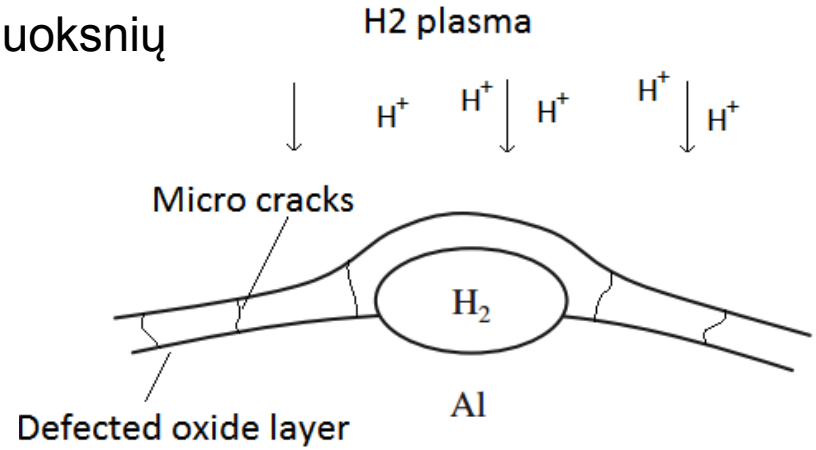
http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Plasma/surface.html



Aktyvavimo plazma privalumai:

1. Tai aplinkai nekenksmingas būdas: nenaudojamos jokios toksinės medžiagos.

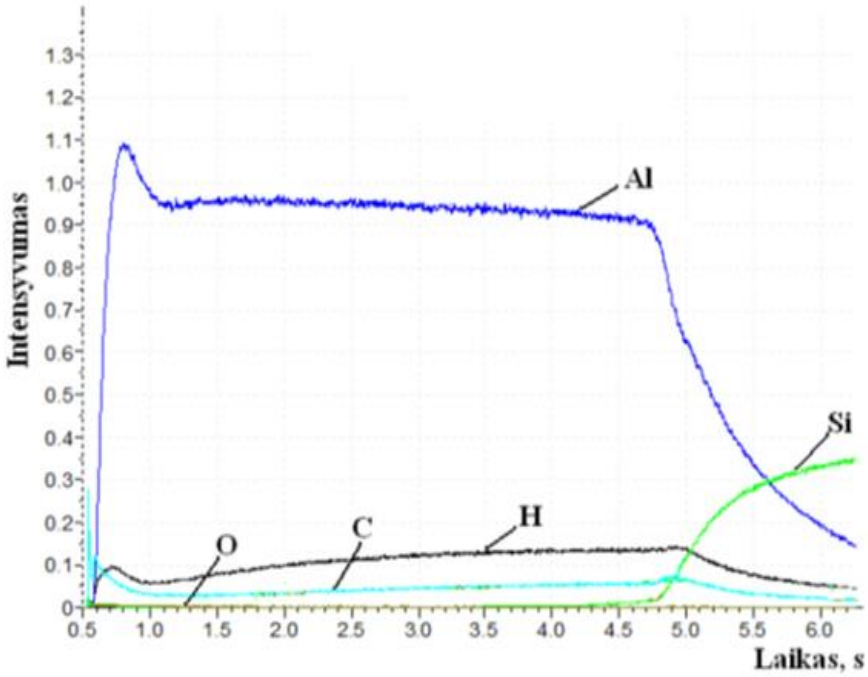
2. Gerai žinoma, kad apšvitos vandenilio jonais metu vandenilis gali kauptis metalo-oksido sluoksnių sandūroje ir ten sudaryti burbulus.



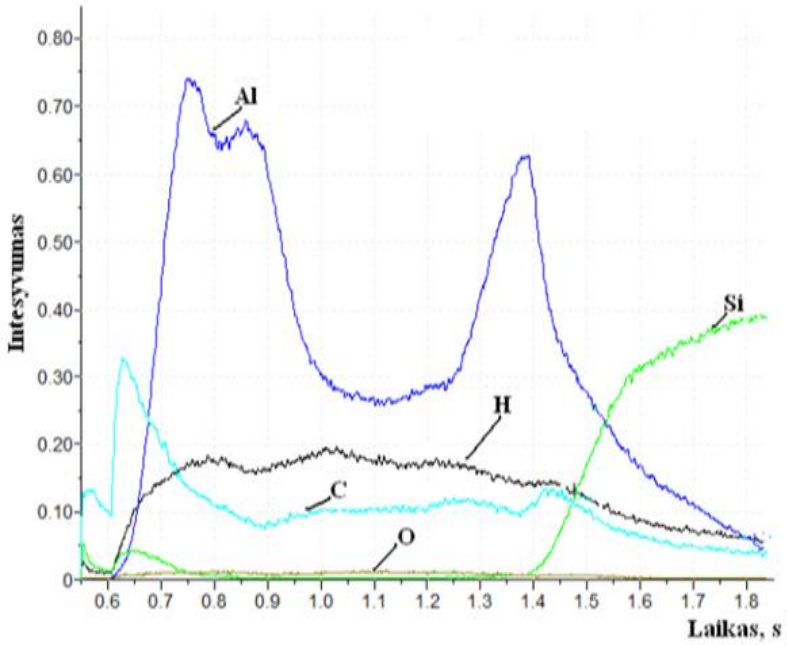
3. Žemas vandenilio tirpumas aliuminyje lemia vandenilio jonų/atomų difuziją į vakancinius defektus ir tarpgranulines zonas, kur vandenilis jungiasi į molekules ir formuoja mikrojtrūkimus.

4. Aktyvavimas rutuliniu malimu yra sudėtingas procesas reikalaujantis didelių laiko, energijos ir papildomų medžiagų sąnaudų. Tuo tarpu aktyvavimas plazma yra tiesioginis, santykinai greitas, vieno etapo procesas, kurio realizavimas kelia mažiau iššūkių nei mechaninių ar cheminių procesų naudojimas.

Vandenilio plazmos sąveika su Al dangomis: elementinių profilių matavimai (GDOES)

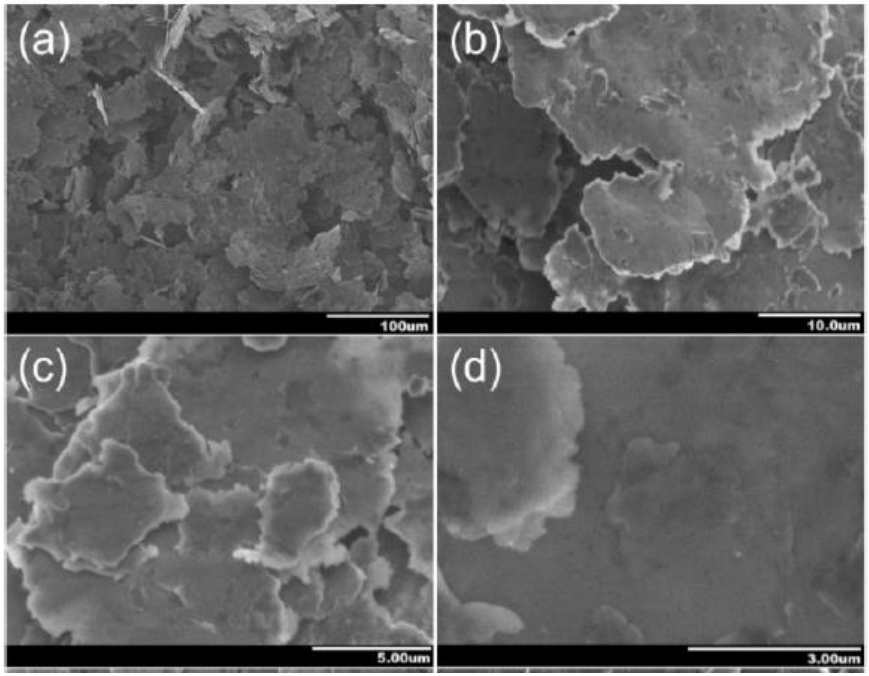


Prieš sąveiką

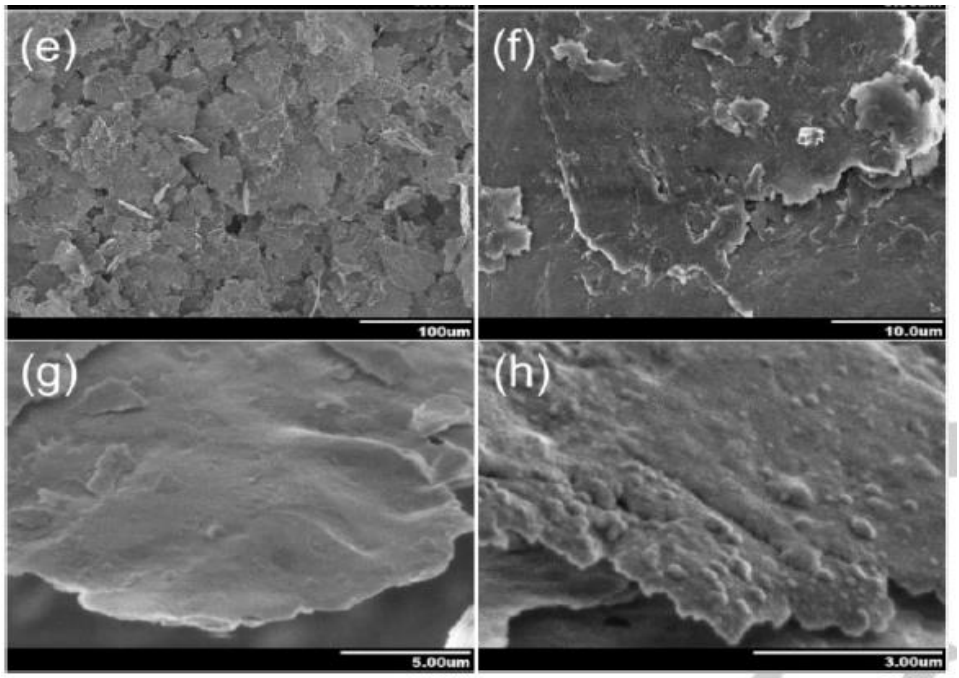


Po sąveikos

Aliuminio aktyvacija: paviršiaus morflogijos pokyčiai



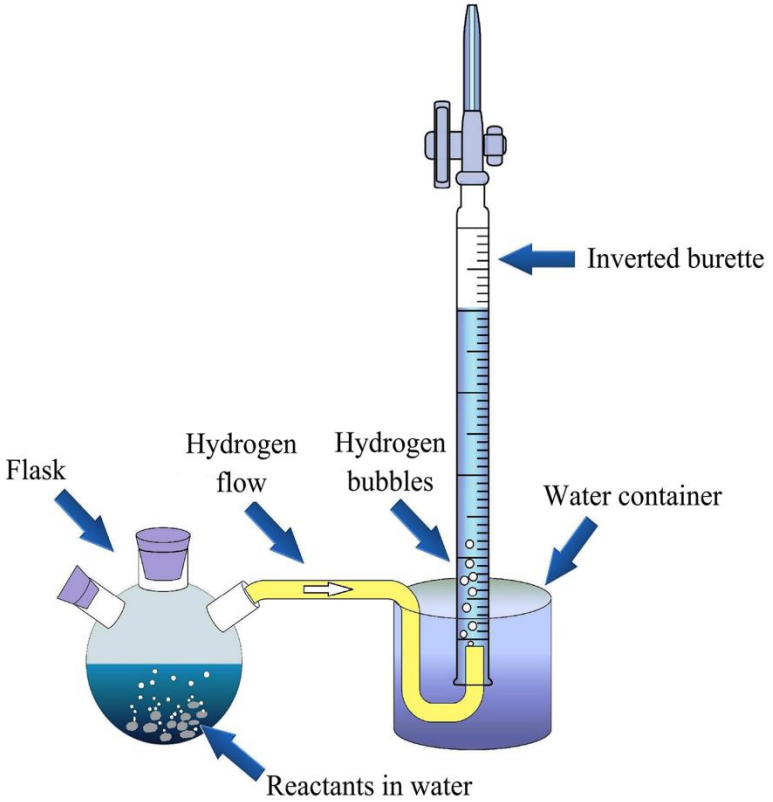
Nepaveiktų Al miltelių SEM nuotraukos rodo santykinai lygų paviršių

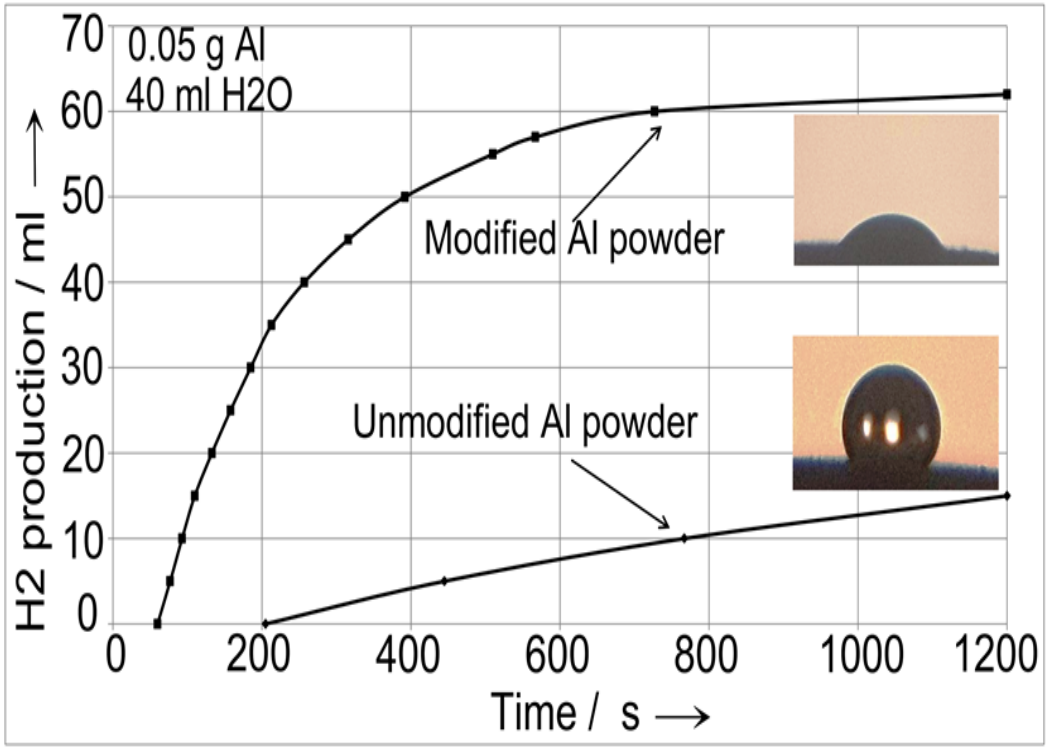


Al miltelių SEM nuotraukos po 1 h vandenilio plazmos poveikio rodo burbulų susiformavimą.

Urbonavicius M., Varnagiris S., Milcius D. Generation of hydrogen by the reaction between plasma modified aluminium and water (doi: 10.1002/ente.201700344) // Energy Technology. ISSN 2194-4288. Vol. 5. No. 12. 2017. p. 2300-2308

Vandenilio išeigos matavimai

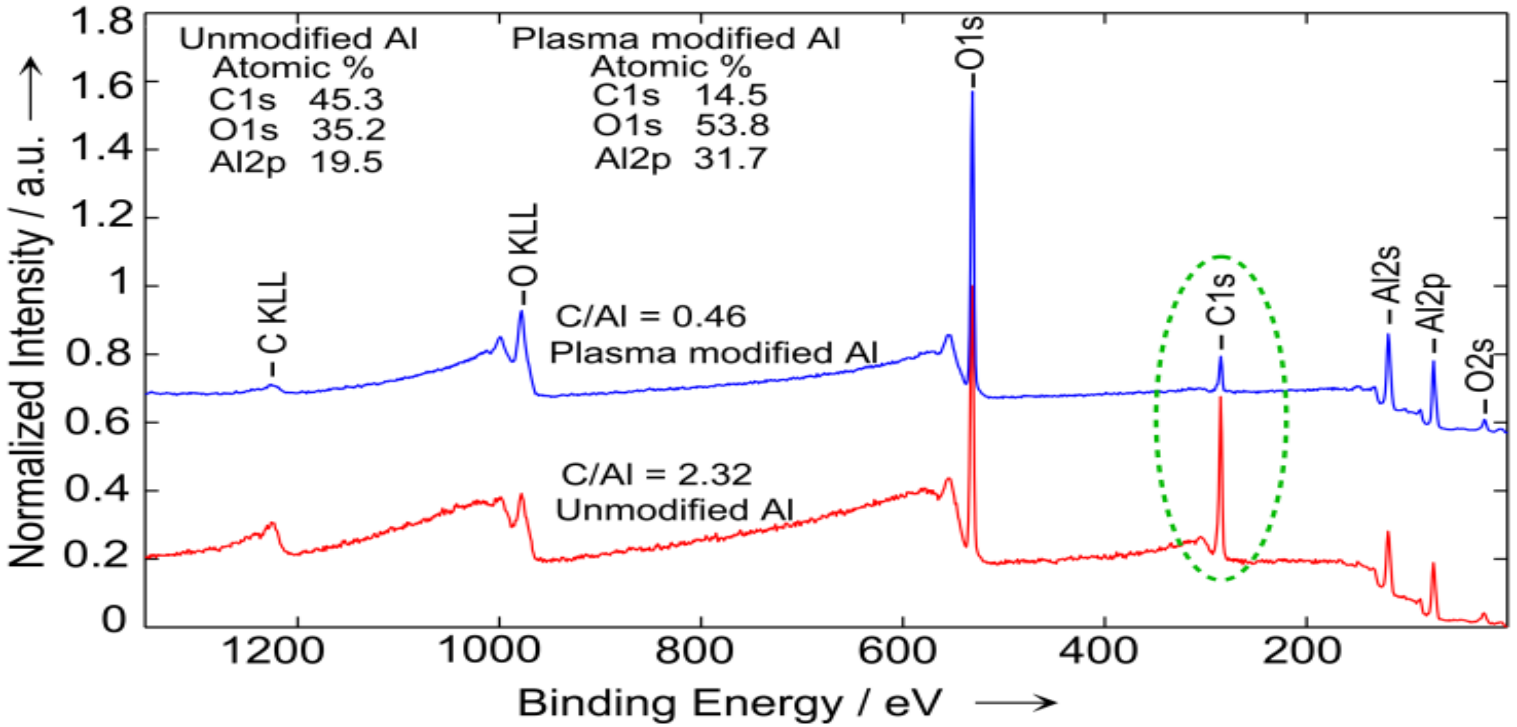




Pirminių ir plazmoje paveiktų 0.05 g aliuminio miltelių reakcijos su vandeniu (40 ml) metu išsiskyręs vandenilio kiekis. Intarpai rodo pirminio (viršuje) ir plazmoje aktyvuoto (apačioje) aliuminio paviršiaus drėkinimą.

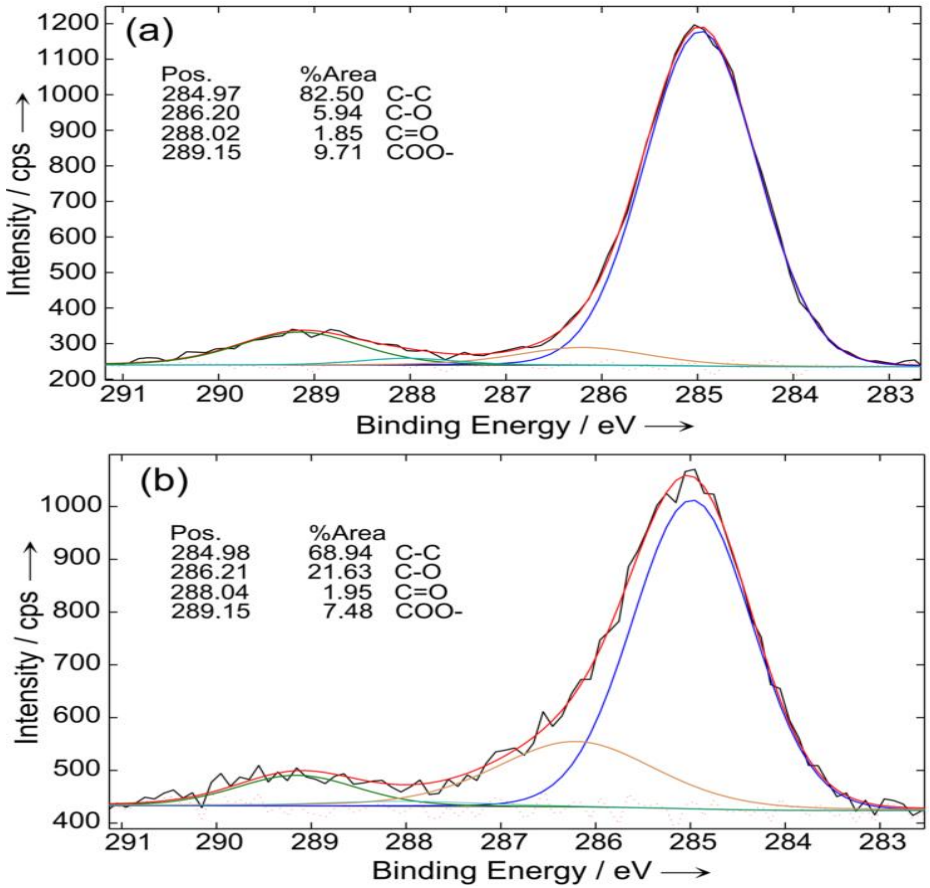
Urbonavicius M., Varnagiris S., Milcius D. Generation of hydrogen by the reaction between plasma modified aluminum and water (doi: 10.1002/ente.201700344) // Energy Technology. ISSN 2194-4288. Vol. 5. No. 12. 2017. p. 2300-2308

Paviršiaus tyrimai: pirminio ir 1 h 250 W vandenilio plazmoje paveikto Al paviršiaus sudėtis nustatyta XPS metodu



Urbonavicius M., Varnagiris S., Milcius D. Generation of hydrogen by the reaction between plasma modified aluminum and water (doi: 10.1002/ente.201700344) // Energy Technology. ISSN 2194-4288. Vol. 5. No. 12. 2017. p. 2300-2308

Anglies C1s smailių prieš ir po plazmos poveikio analizė



Po plazmos poveikio aliuminio paviršiuje stebime stipriau oksiduotus anglies darinius. Ženklus nepolinių (C-C) sumažėjimas iki 68.9 % ir atitinkamai išaugęs polinių grupių (C-O, C=O) kiekis, stiprina paviršiaus hidrofiliškumą.

Po plazmos poveikio Al paviršius pasikeičia iš hidrofobinio į hidrofilinį.

Urbonavicius M., Varnagiris S., Milcius D. Generation of hydrogen by the reaction between plasma modified aluminium and water (doi: 10.1002/ente.201700344) // Energy Technology. ISSN 2194-4288. Vol. 5. No. 12. 2017. p. 2300-2308

Pagrindiniai vandenilio generavimo naudojant aliuminio reakciją su vandeniu skaičiai:

Aliuminio sąnaudos: 9 kg Al vienam H_2 kg (esant 100 % baigtai reakcijai)
Vandenilio išeiga pagal masę: 3.7 wt.% (tik medžiagos)
Vandenilio išeiga pagal tūrį: 36-46 kg H_2 /L (tik medžiagos)
Reakcijų kinetika: 2 x 10^{-4} g H2/sec/g Al – pagal iki šiol paskelbtus duomenis
Kaina: $7 vienam kg H_2 (remiantis elektros kaina, kuri reikalinga tik aliuminio oksido redukcijai iki aliuminio)

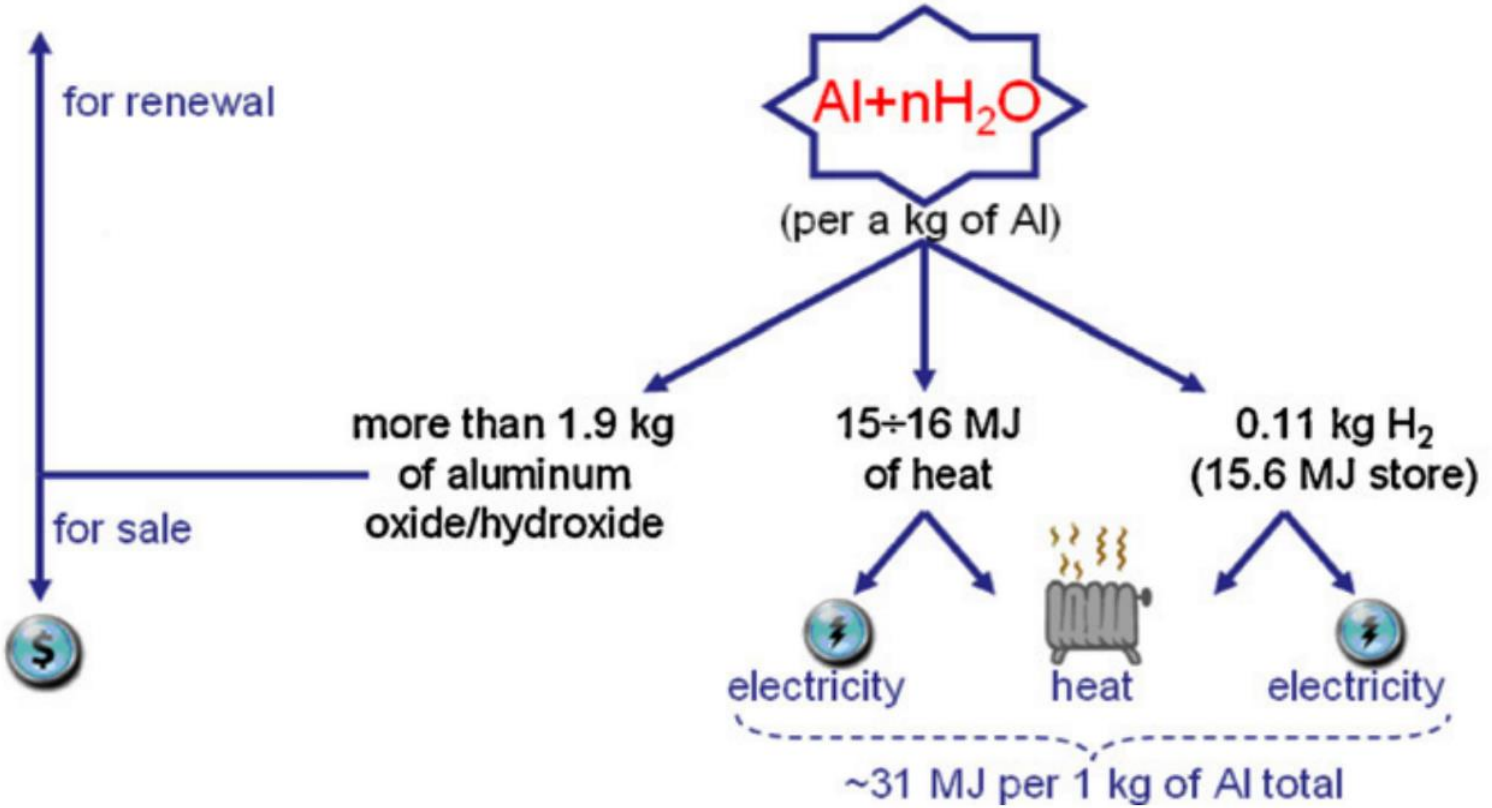
Reali vandenilio gamybos kaina iš aliuminio reakcijos su vandeniu kaina bus didesnė dėl papildomų kaštų susijusi su medžiagų transportavimu, perdirbimu, sugražinimo darbui, aliuminio oksido paruošimo perdirbimui ir kt. Pavyzdžiui, 2007 metų studijos duomenimis tuometinė aliuminio kaina galutiniam vartotojui buvo $2.36/kg, o atitinkama vandenilio gamybos kaina būtų siekusi **$21/kg H_2**.

PETROVIC, J., THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. *US Department of Energy* . 2008. p. 1–26

Siūlomo proceso ekonomija

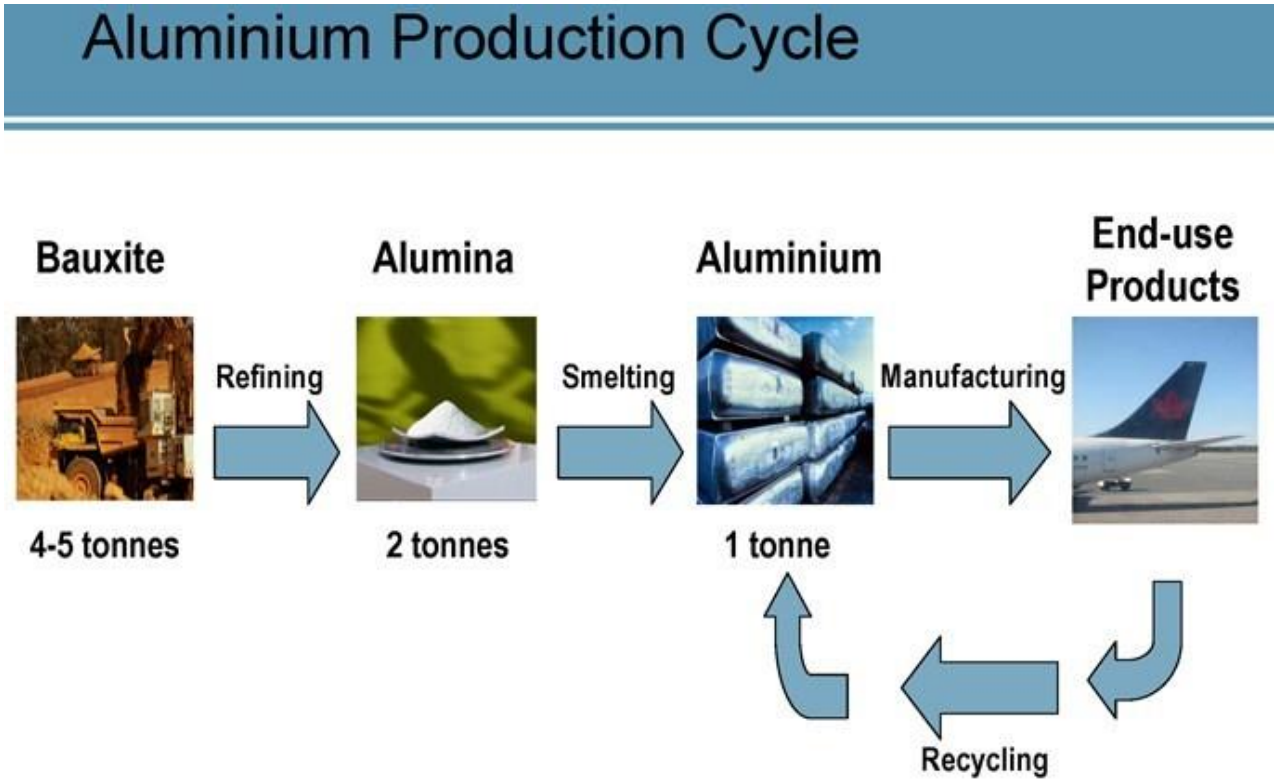
Aluminum production reaction: $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 1.5O_2$

Reaction of aluminum oxidation in water: $Al + nH_2O \rightarrow 0.5Al_2O_3 \cdot (H_2O)_{2n-3} + 1.5H_2$



[SHKOLNIKOV, E.I. et al. Aluminum as energy carrier : Feasibility analysis and current technologies overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews . 2011. Vol. 15, no. 9, p. 4611–4623]

Siūlomo proceso ekonomija



Aliuminio gamyba yra paremta aliuminio oksido elektrolitiniu redukavimu. Tai yra energetiškai imlus procesas (apie **13-16 kWh** vienam kg aluminio) ir išskirią ženklų kiekį šiltnamio dujų (pagrinde CO_2 dėl tiesioginio kuro deginimo šilumai gauti)

http://www.climatetechwiki.org/technology/alu

Siūlomo proceso ekonomija

Al_2O_3 fazės: γ, η, θ, χ, δ, κ ir α

γ-Al_2O_3

- as catalyst carrier
- petroleum industry
- optoelectronics
- water treatment
- membranes
- as an absorbent
- and etc.

Aukšto grynumo γ-Al_2O_3 :

Na_2O <100 ppm,

SO_4 < 100 ppm,

Fe_2O_3 < 100 ppm

Kristalitų dydis < 10 nm

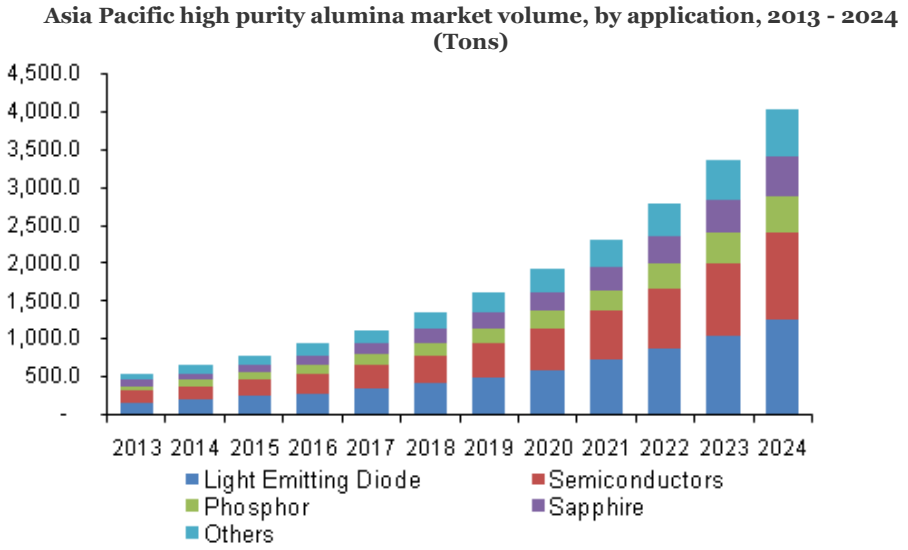
γ-Al_2O_3 oksido kaina:

Aukšto grynumo (≥ 99.99 %) – **350-700 €/kg**

Pramoninio grynumo (92-98 %) – **1-1.5 €/kg**

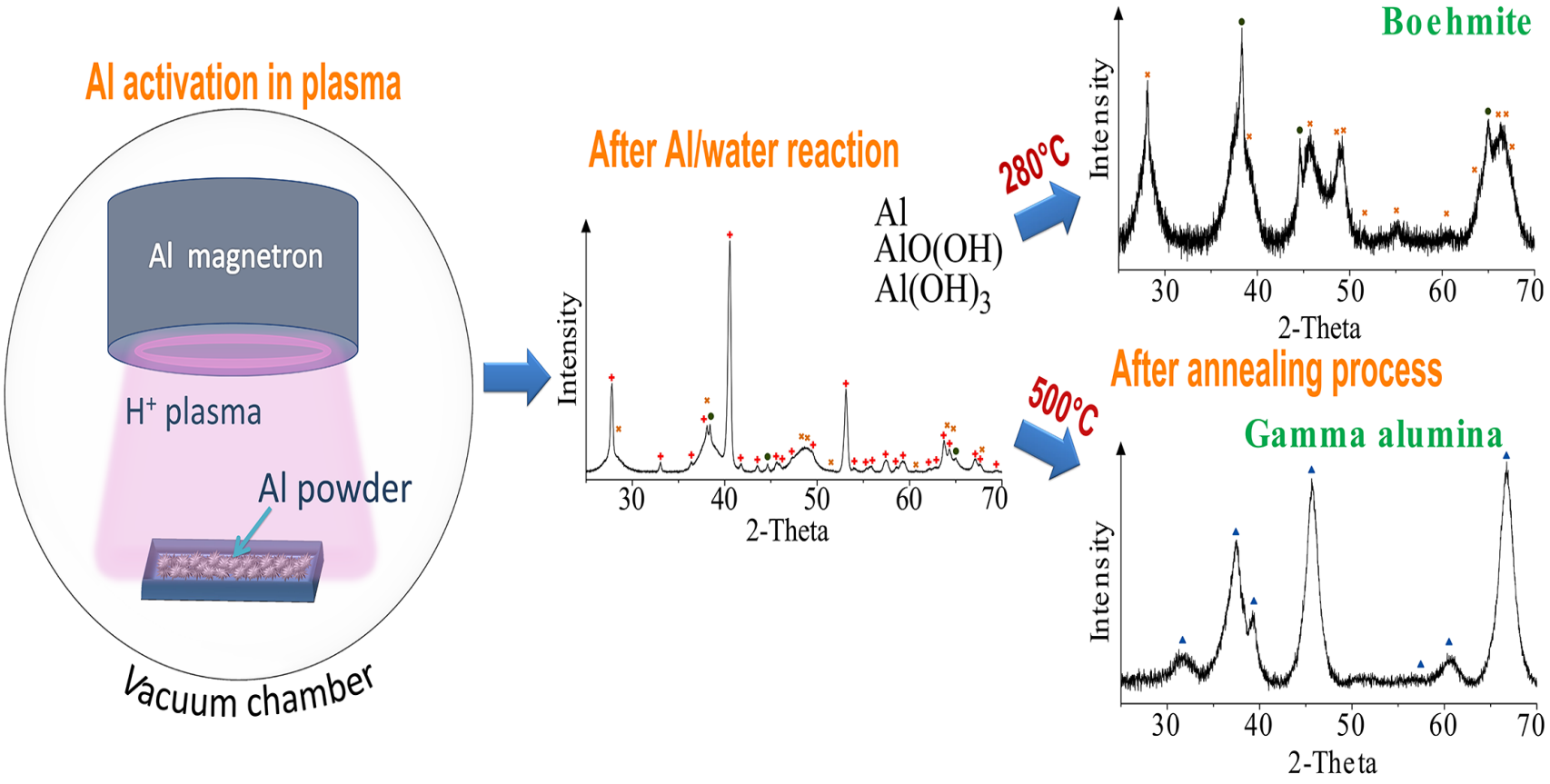
Siūlomo proceso ekonomija

Remiantis Allied Market Research paskelbta ataskaita **"World High Purity Alumina (HPA) Market - Opportunities and Forecasts, 2017-2023",** 2023 metais aukšto grynumo aliuminio oksido rinka turėtų pasiekti 5,293 milijonų USD, tai 2017-2023 metų laikotarpiui numatomas metinis rinkos augimas 17.0%.

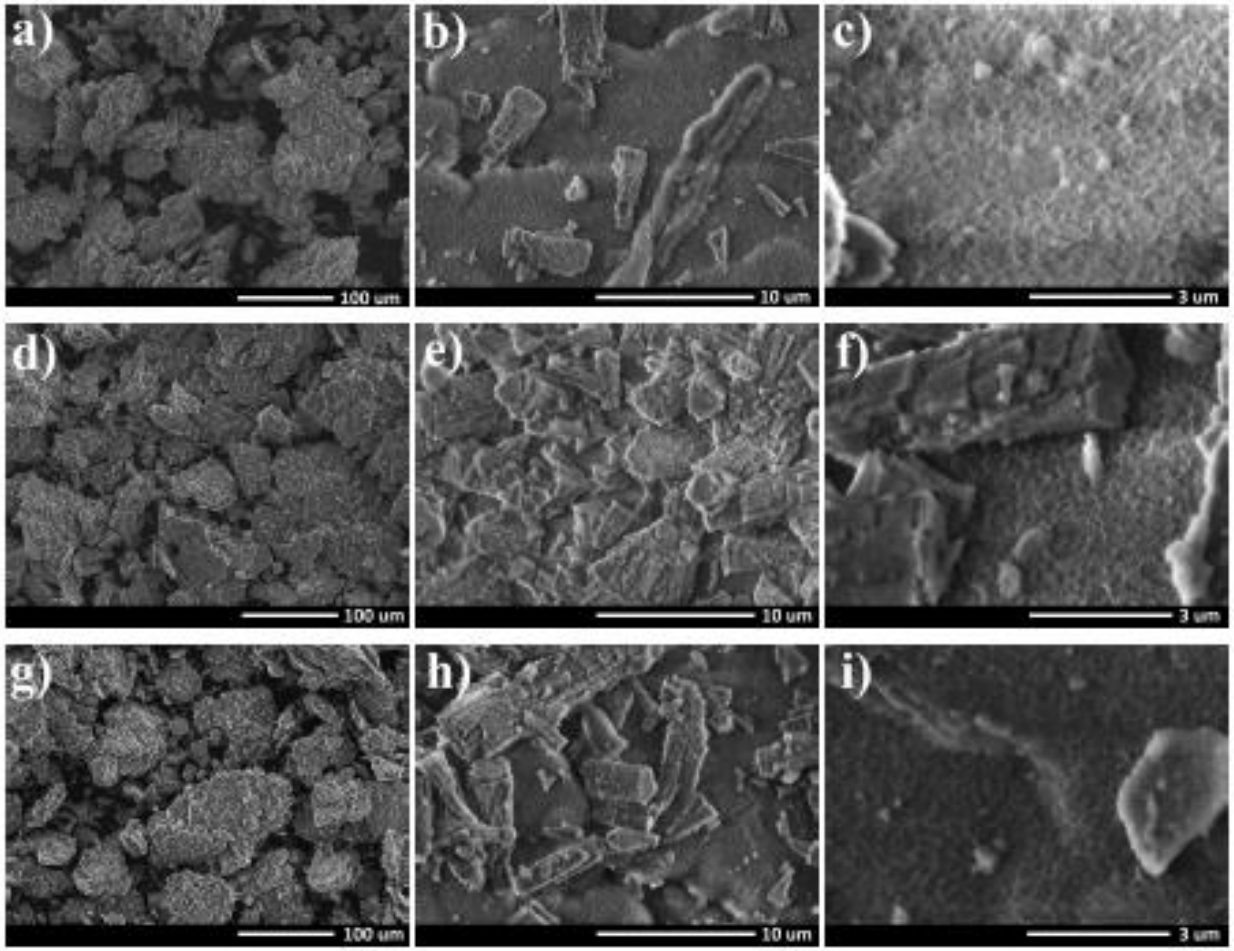


Iki 2016 aukšto grynumo aliuminio oksido gamyba buvo dominuojama hidrolizės procesų, manoma, ši tendencija išliks dominuojanti ir iki 2023.

Aukšto grynumo γ-Al_2O_3 sintezė



M. Urbonavicius. D. Milcius. Under preparation



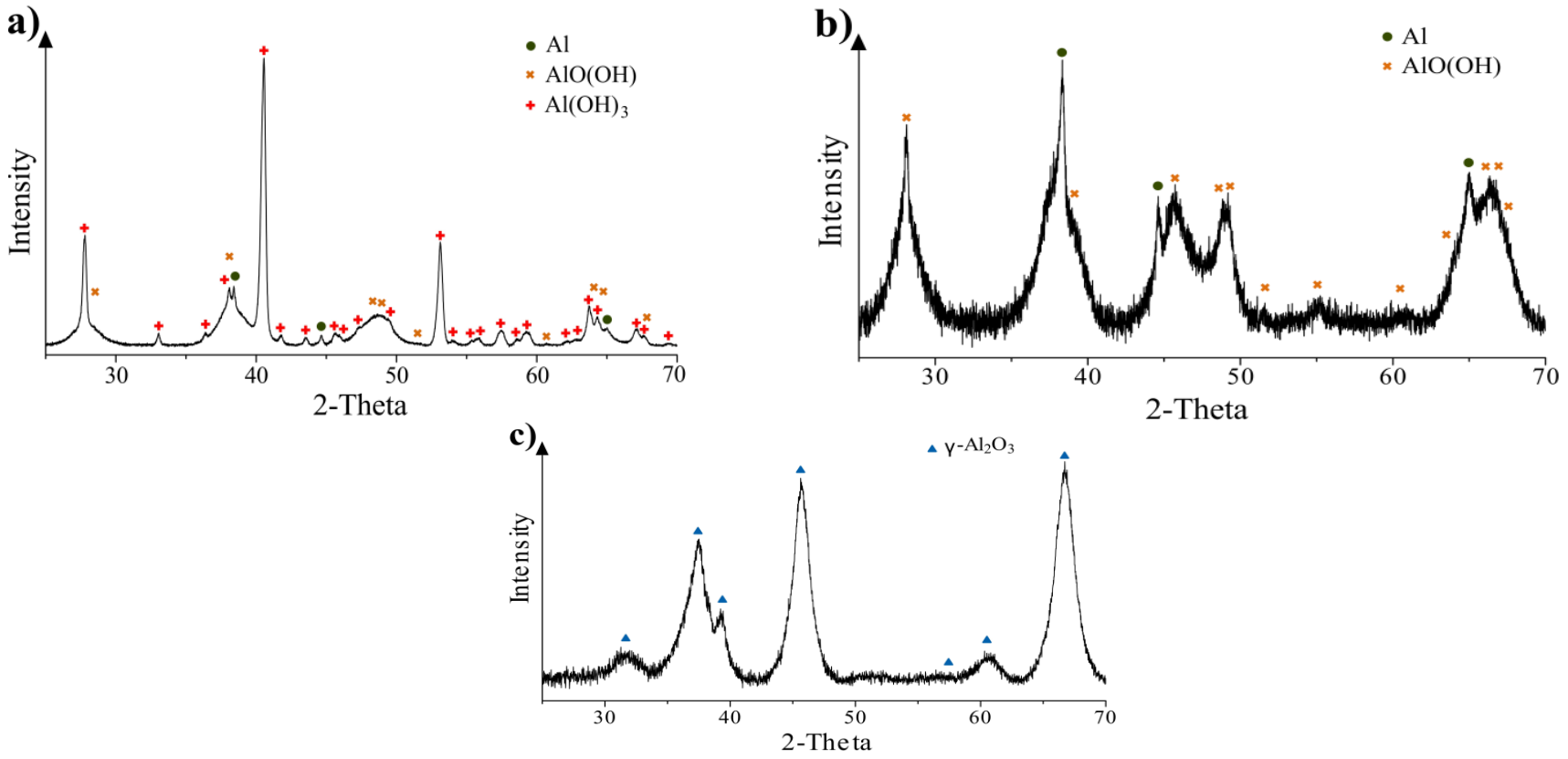
SEM nuotraukos: pirminio reakcijos produkto (daugiausia $Al(OH)_3$) paviršius po vandenilio reakcijos su vandeniu (a–c), boehmito (AlO(OH)) paviršius po aliuminio oksido pakaitinimo iki 280 °C (d–f), ir gamma-aliuminio oksido paviršius po hidroksido pakaitinimo iki 500 °C (g–i)

M. Urbonavicius. D. Milcius. Under preparation

Elementinė sudėtis (nustatyta EDS metodu)

	Elementinė sudėtis pagal EDS		
	Deguonis, at.%	Aliuminis, at.%	Anglis, at.%
Pirminiai produktai	75.71	22.52	1.77
Boehmitas	67.26	29.77	2.97
Gamma aliuminio oksidas	64.82	31.53	3.66

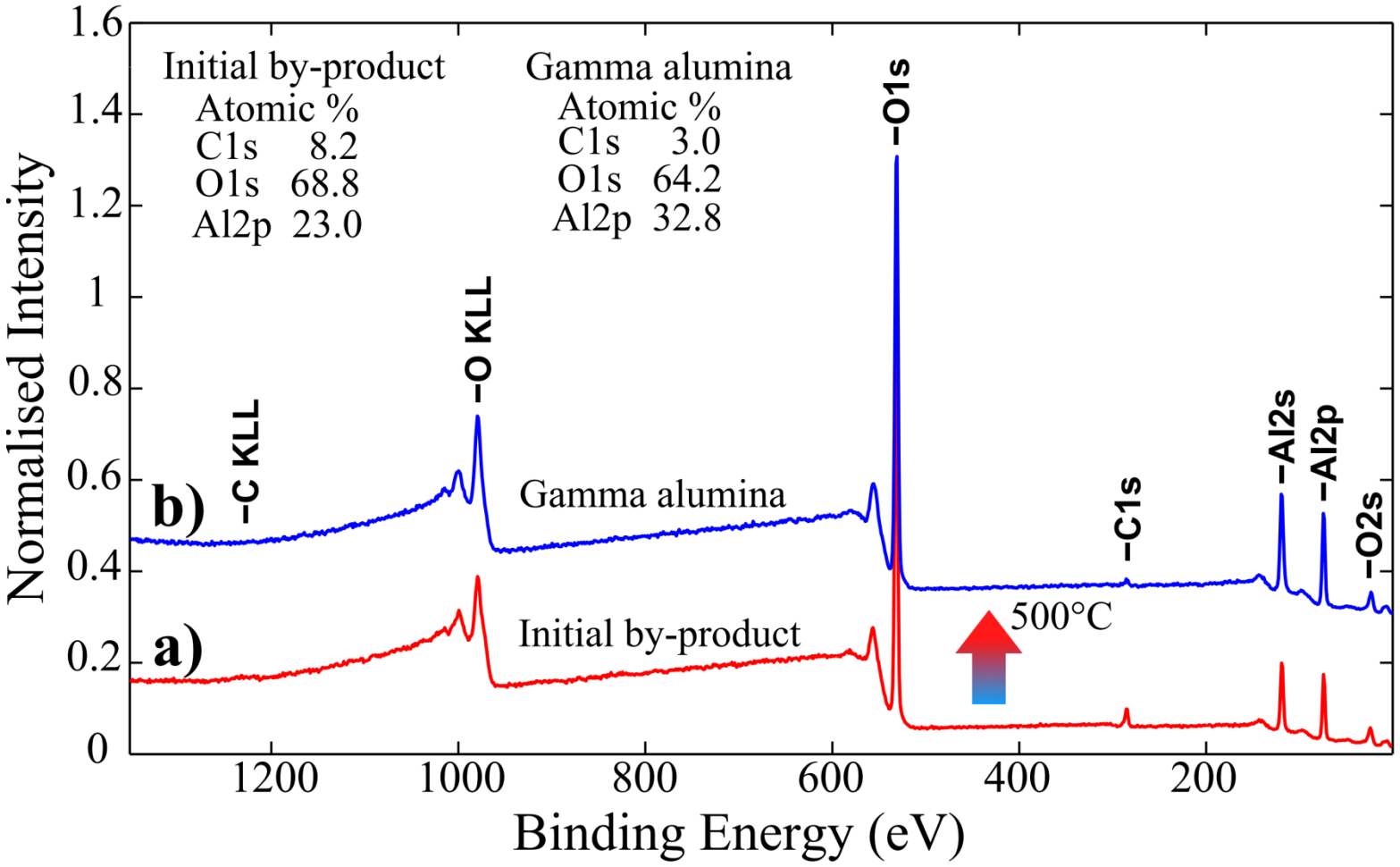
M. Urbonavicius. D. Milcius. Under preparation



XRD tyrimai: pirminio reakcijos produkto (daugiausia $Al(OH)_3$) po vandenilio reakcijos su vandeniu (a), boehmito (AlO(OH)) po aliuminio oksido pakaitinimo iki 280 °C (b), ir gamma-aliuminio oksido po hidroksido pakaitinimo iki 500 °C (c)

M. Urbonavicius. D. Milcius. Under preparation

Paviršiaus analizė: XPS tyrimai



Išvados

Naudojant aliuminio miltelių aktyvaciją plazmoje ir jų reakciją su vandeniu iš reakcijos produktų (aliuminio hidroksido ir boehmito) mums pavyko sintezuoti aukšto paviršiaus ploto (apie 250 m^2g^{-1}) γ-Al_2O_3 oksidą.

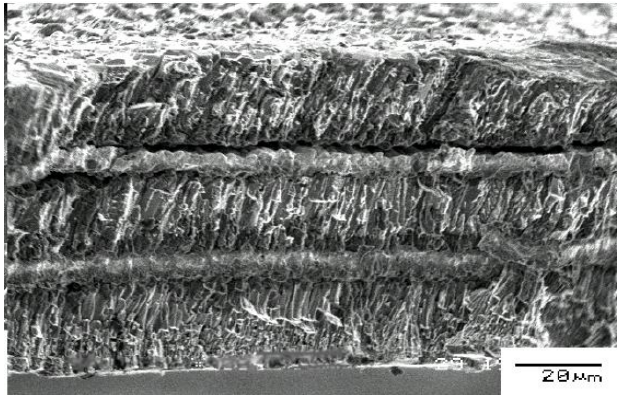
Gautojo gamma aliuminio oksido grynumas priklauso nuo pradinių miltelių ir plazminio aktyvavimo metu naudotų dujų grynumo.

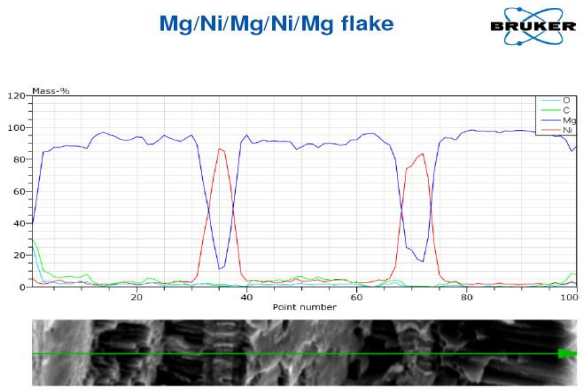
Aukšto grynumo vandenilio ir/arba γ-Al_2O_3 oksido gamybos kaina gali būti ženkliai sumažinama dėl abiejų šių komponentų vertingumo. Pavyzdžiui, vandenilis galėtų būti panaudojamas aukšto efektyvumo aplinkai draugiškos energijos generavimui ar laikinam saugojimui.

Metalų hidridai vandenilio saugojimui, baterijoms ir protingiems langams:

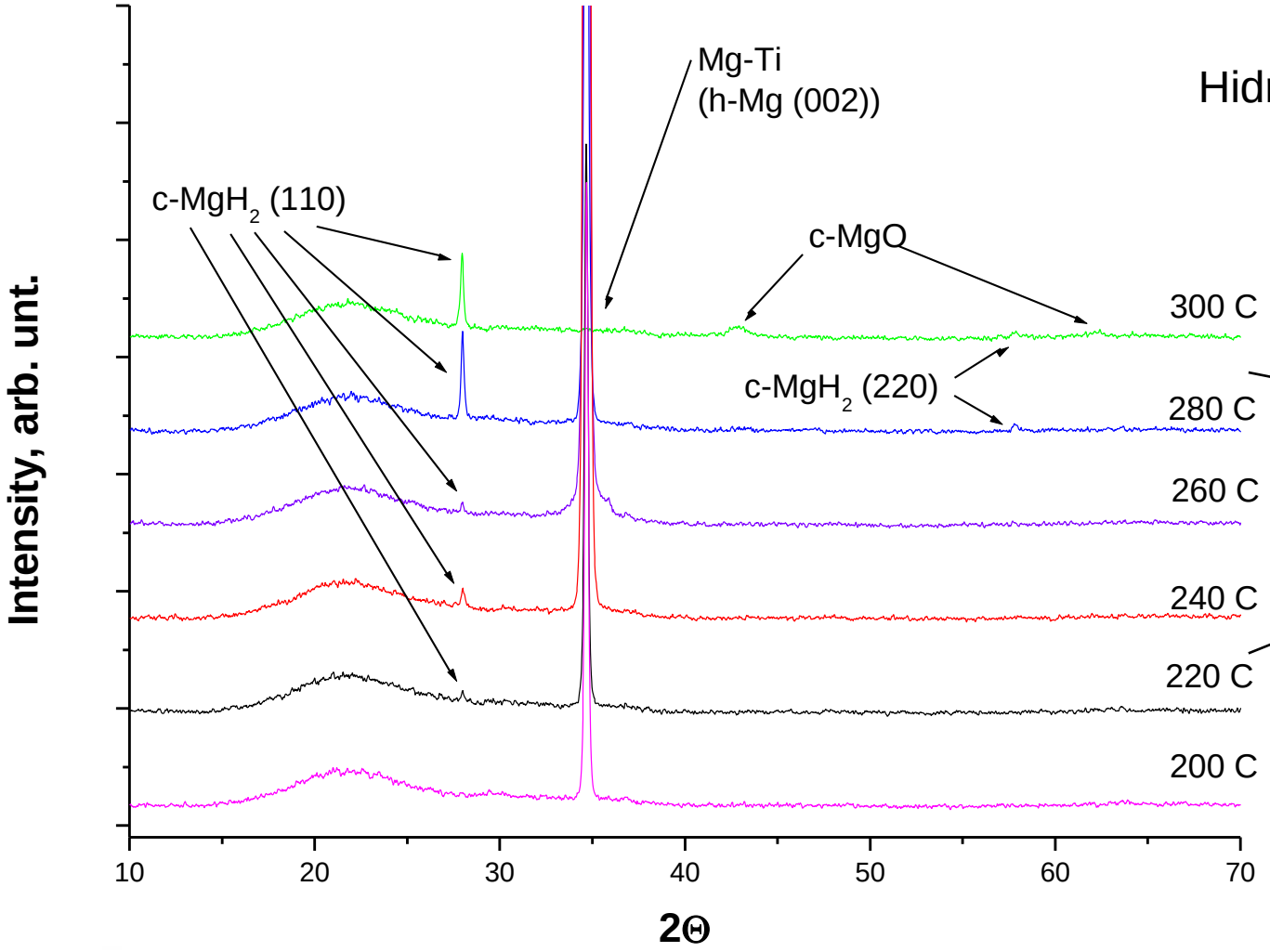
Mg_2NiH_4 vandenilio saugojimui ir protingiems langams
Mg-TM vandenilio ir/ar šilumos saugojimui ir protingiems langams
Al-H; Mg-Al-H vandenilio generavimui ir/ar saugojimui

Mg + Ni thin films and flakes





Mg-Ti-H sistemų hidridinimas



Hidrinimo parametrai:

Slėgis: 10 bar

Laikas: 6 h

E_A ~ 120 kJ/mol

E_A ~ 80 kJ/mol

Mg_2NiH_4

Mg + Ni powder

$+ H_2$ (T < 235 ºC)

LT-1
(monoclinic, black)

$+ H_2$ (T > 235 ºC)

HT
(cubic, black)

cooling (T < 235 ºC)

LT-2
(monoclinic with microtwinings, orange)

Mg + Ni thin film

$+ H_2$ (any T)

Pseudo cubic – *D. Milcius D. Noréus presentation in Sankt Petersburg*

Color and transparency strongly depending on Mg:Ni ratio

Protingi langai: Mg2NiH4

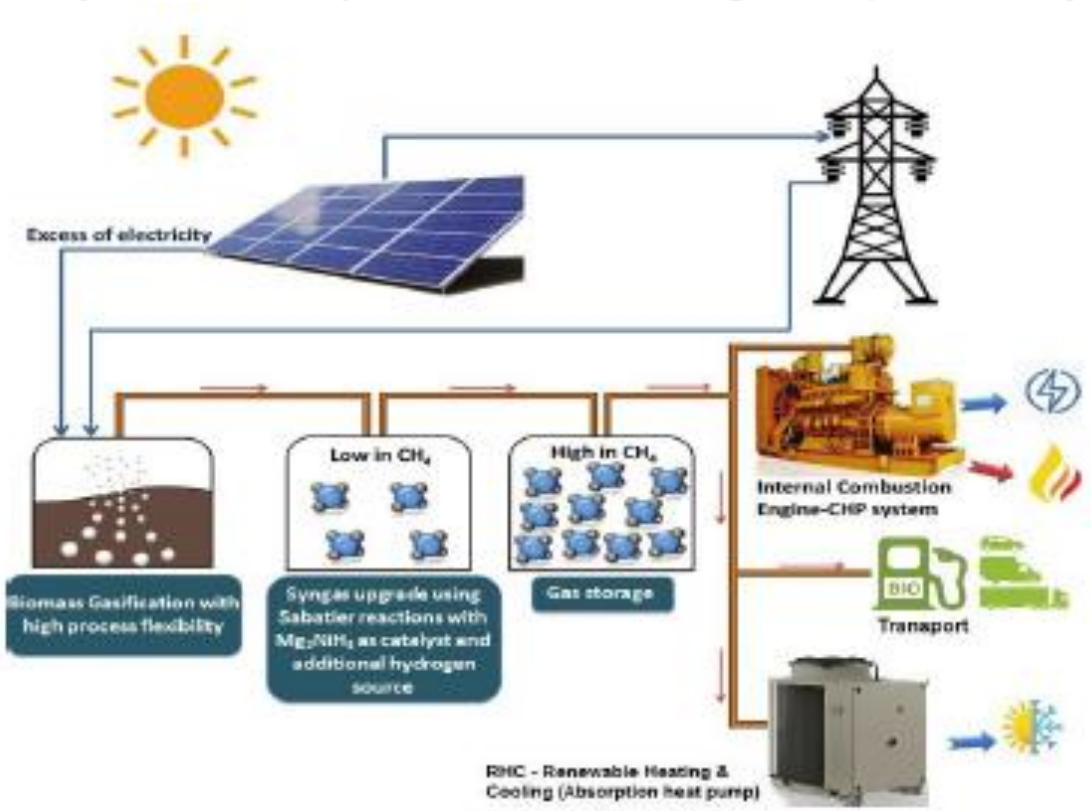
Mg2Ni

Mg2NiH4

c-Mg2NiH4 – m-Mg2NiH4

Taken from: Baldi et all.

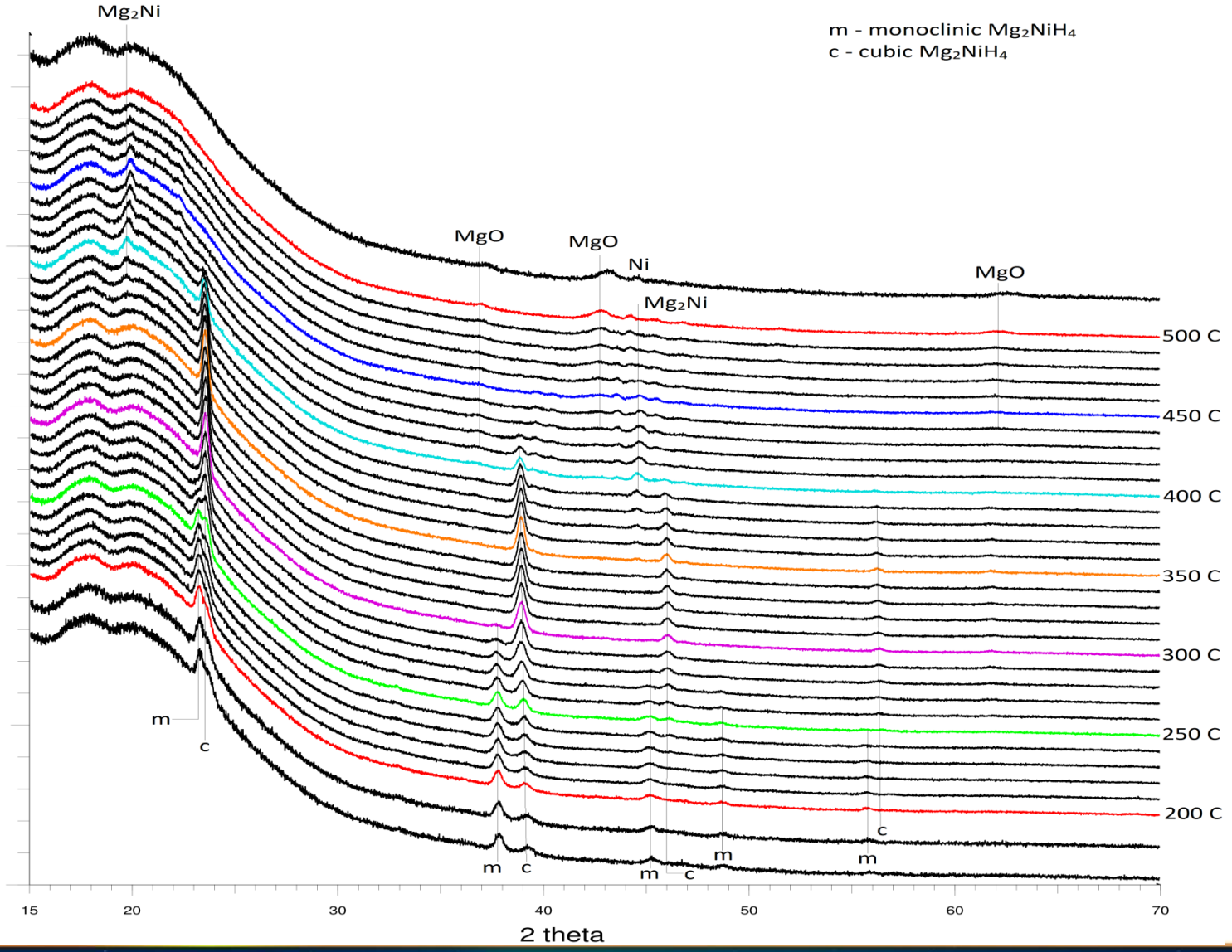
LEI veiklos biodujų kaloringumo keitimo srityje, naudojant metalų hidridus (LEI VETC, Degimo procesų laboratorija)



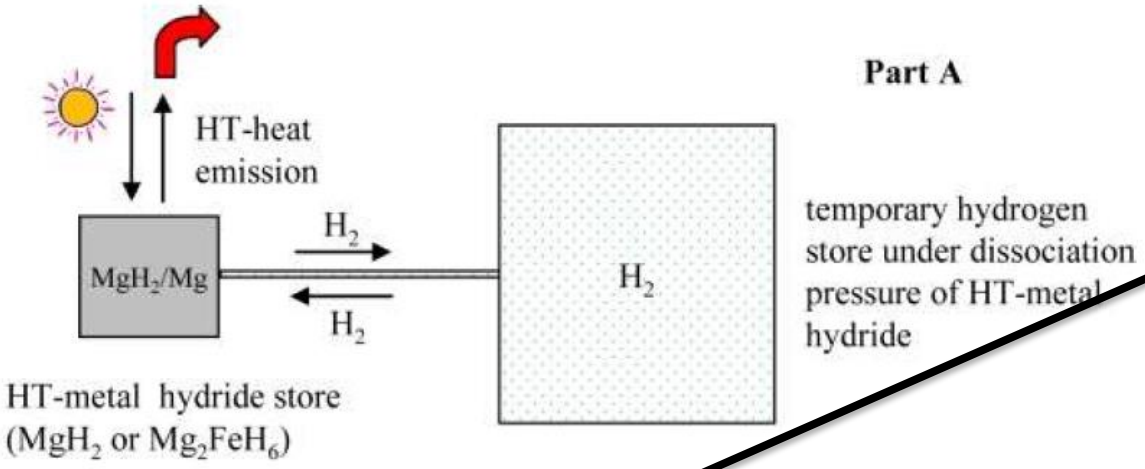
Mg_2NiH_4 panaudojimas kaip vandenilio šaltinio ir katalizatoriaus Sabatier reakcijai:

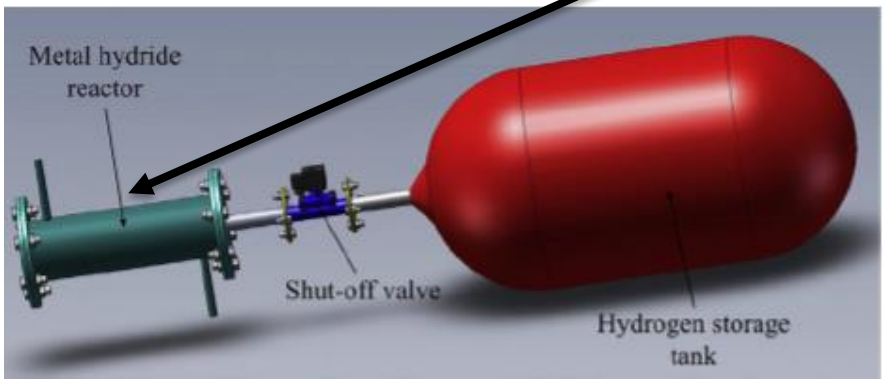
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

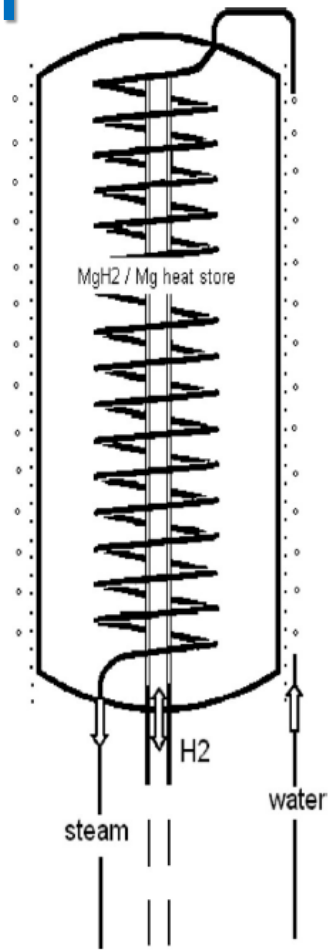
Mg_2NiH_4 dangų kaitinimas CO_2 atmosferoje



Hidridai šilumos saugojimui







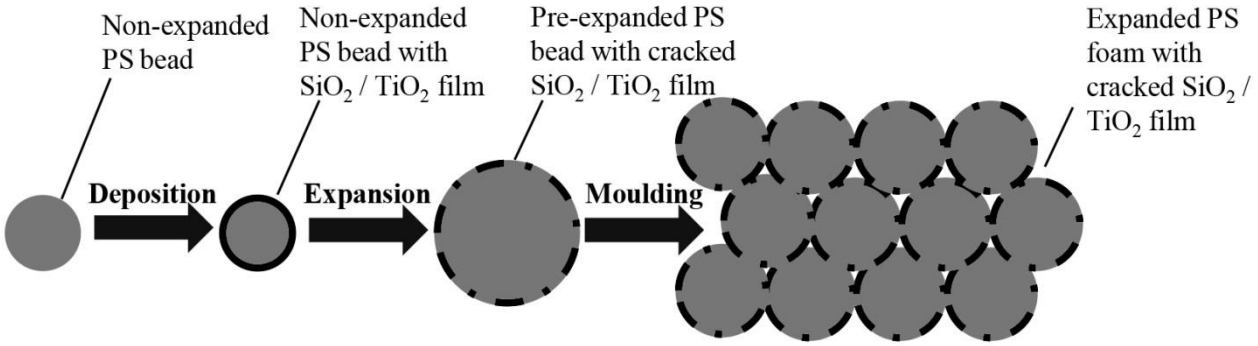
Bao, Zewei , and Shengyi Yuan. "Performance investigation of thermal energy storage systems using metal hydrides adopting multi-step operation concept." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016: 5361 - 5370.

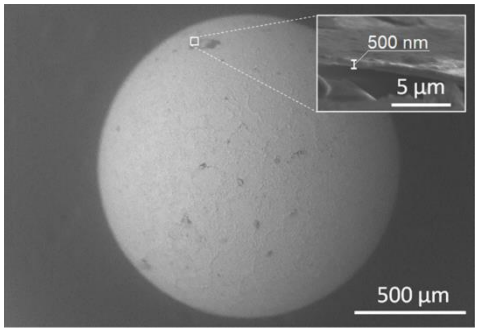
Hidridai šilumos saugojimui

Table 2 Thermal energy storage capacity of metal hydrides compared to molten salt

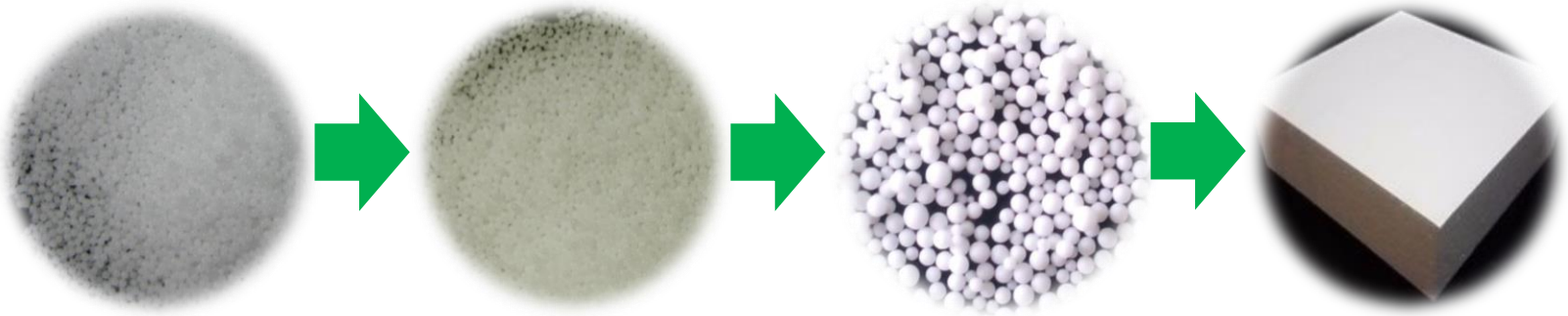
	Theoretical Heat Storage Capacity (kJ/kg)	Operating Temperature (°C)
Sensible Heat		
$NaNO_3/KNO_3$	150 per 100°C	>290
Metal Hydrides		
$Mg_2NiH_4 \longleftrightarrow Mg_2Ni + 2H_2$	1158	250–400
$MgH_2 \longleftrightarrow Mg + H_2$	2811	300–400
$Mg_2FeH_6 \longleftrightarrow 2Mg + Fe + 3H_2$	2096	350–550
$NaMgH_3 \longleftrightarrow NaH + Mg + H_2$	1721	430–585
$NaMgH_3 \longleftrightarrow Na + Mg + 1.5H_2$	2881	>585
$TiH_{1.7} \longleftrightarrow Ti + 0.85H_2$	2842	700–1000
$CaH_2 \longleftrightarrow Ca + H_2$	4934	>1000
$LiH \longleftrightarrow Li + 0.5H_2$	8397	>850

Polimerinių medžiagų savybių keitimas įvedant priemaišas

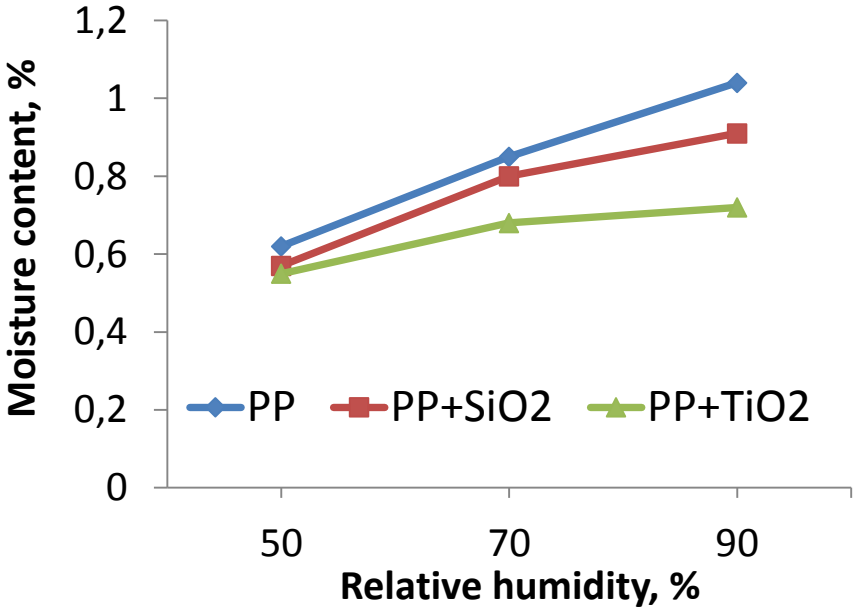




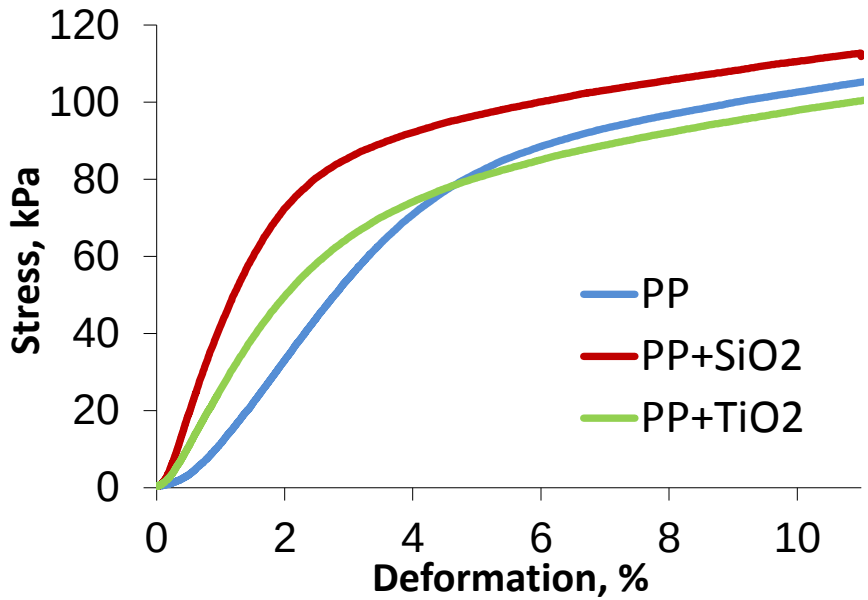
Non-expanded PS bead with TiO_2 film



Polimerinių medžiagų savybių keitimas įvedant priemaišas



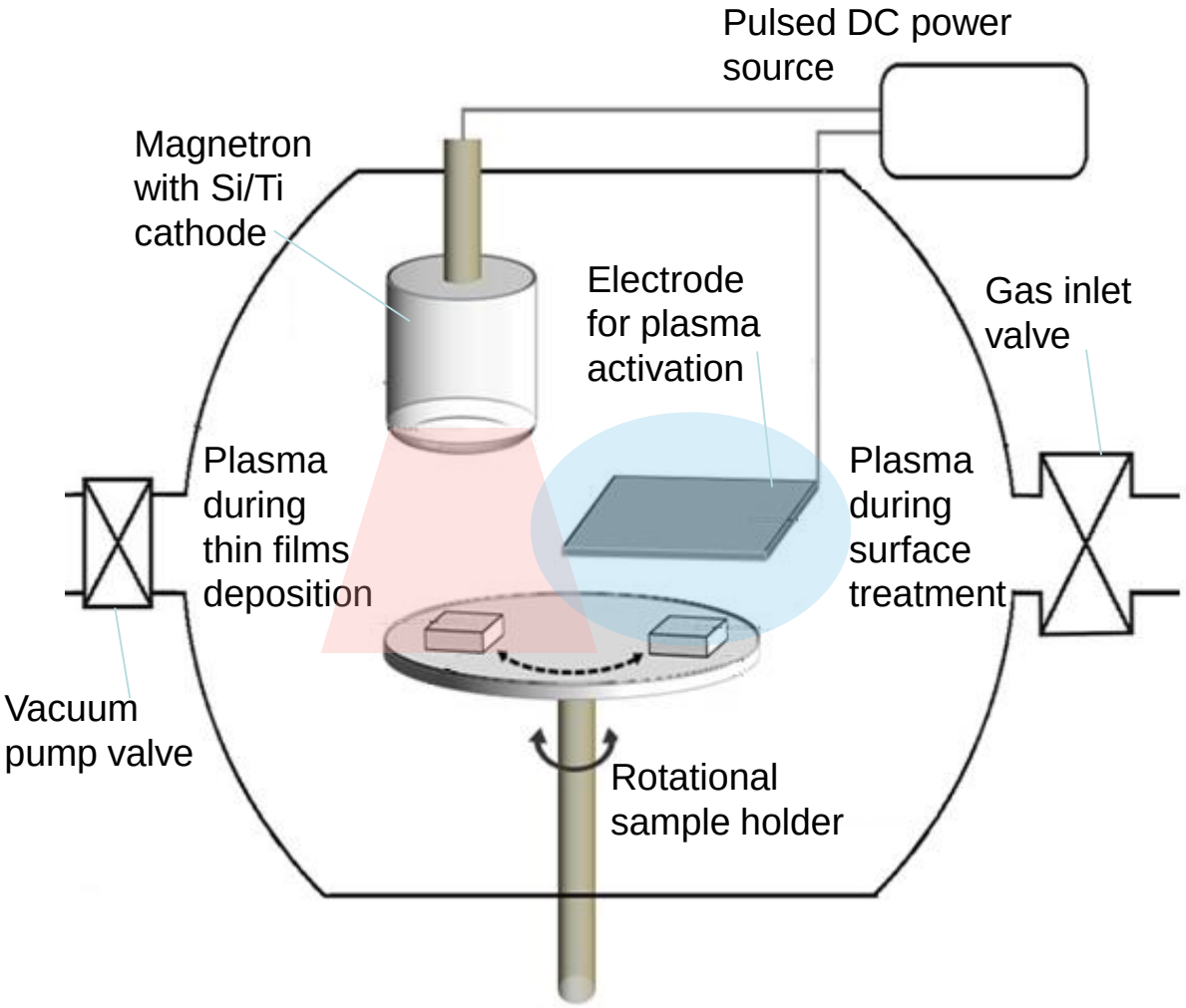
Absorbed moisture content dependence on relative humidity after 4 hours in climatic chamber

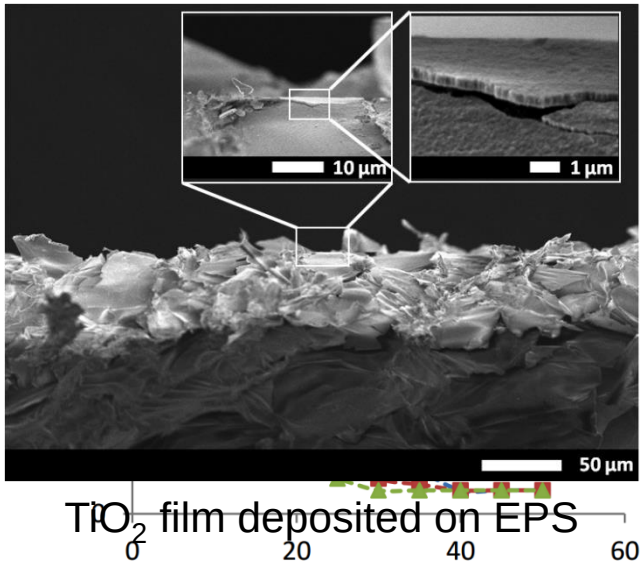


Compressive stress dependence on deformation (EN 826:2013)

EPS drėgmės sugėrimas ir atsparumas liepsnai gali būti padidinti į tūrį įvedant SiO_2 / TiO_2.

Plonų dangų formavimas ant polimerinių paviršių



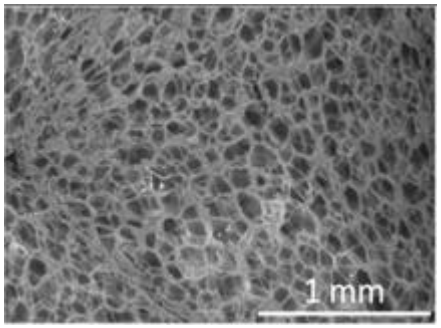
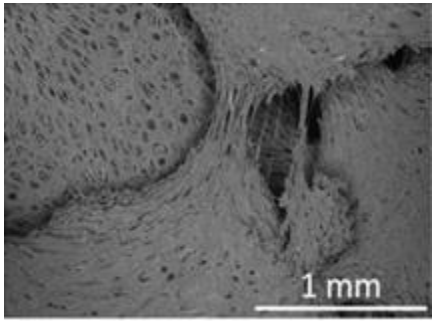
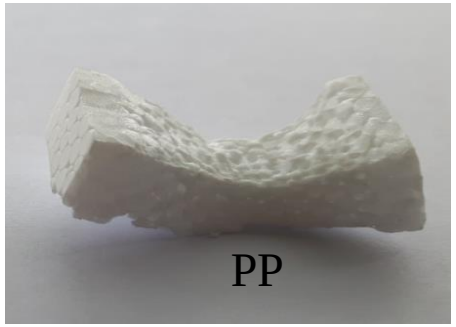
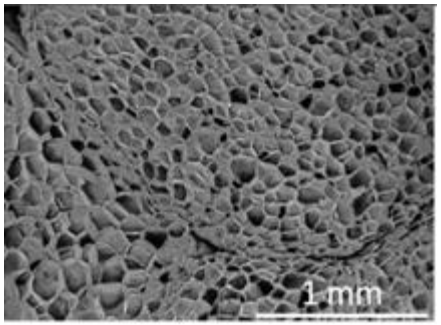
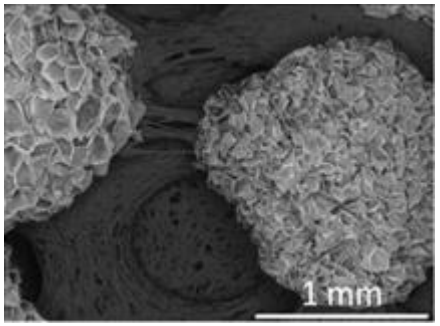
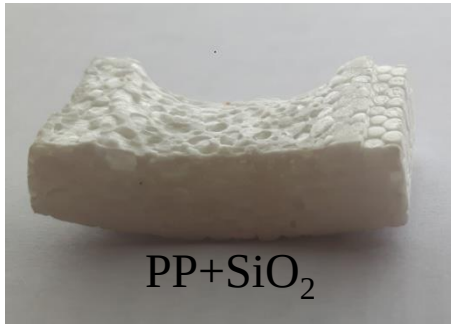


TiO_2 film deposited on EPS

Thin films could be successfully deposited on the polymer surface

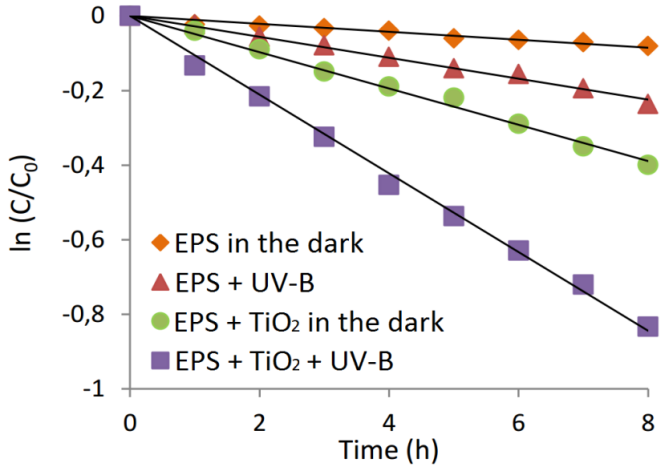
Adhesion to the polymer surface could be improved by plasma treatment

Padidintas EPS atsparumas karščiui su SiO_2 danga

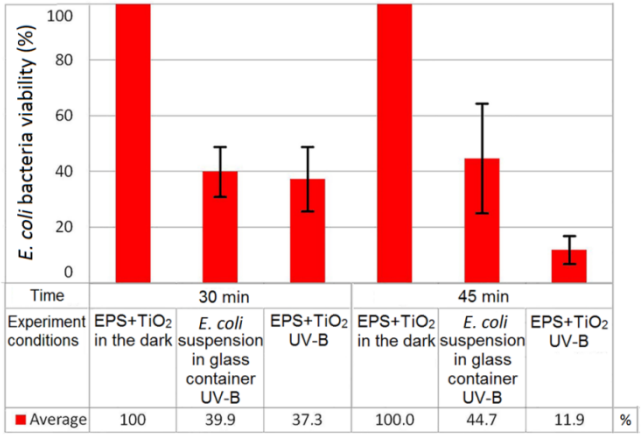
	0 s	60 s	
PP			
PP+SiO_2			

Results of flame resistance test after 60 s (160±2,5 °C)

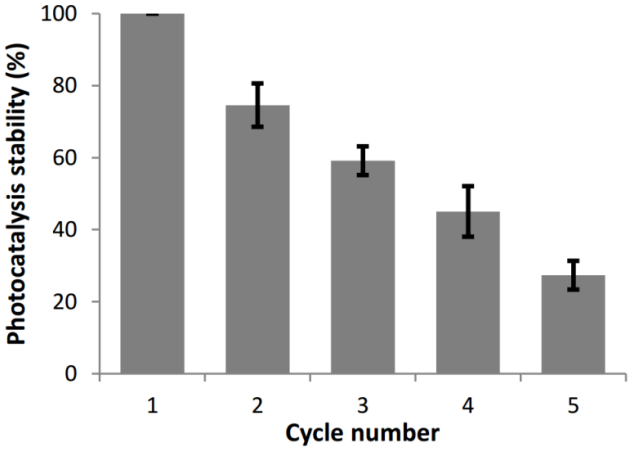
TiO_2 dangos fotokatalitiniam ir antibakteriniam poveikiui



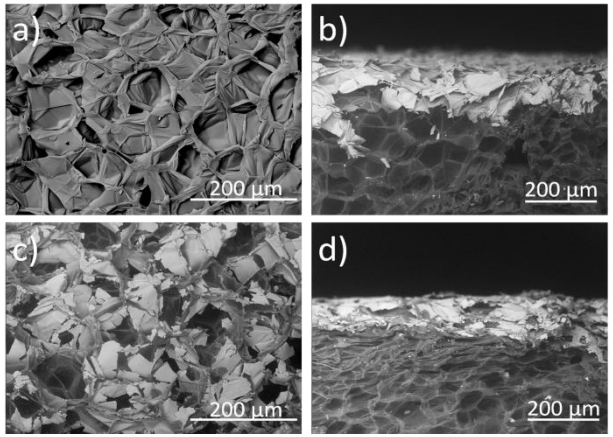
Decomposition of methylene blue (MB)



Viability of *E. coli* bacteria

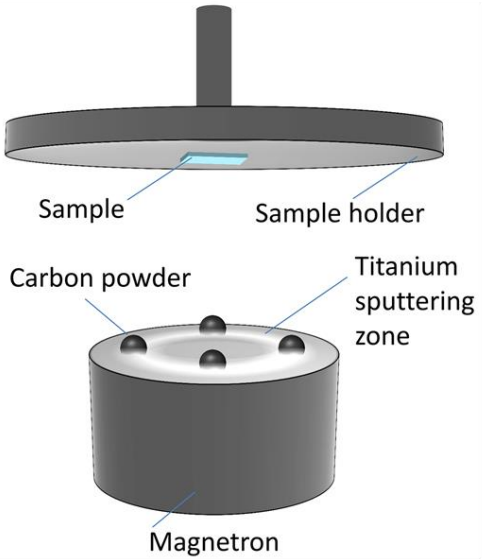


Photocatalytical stability of EPS with TiO_2 films



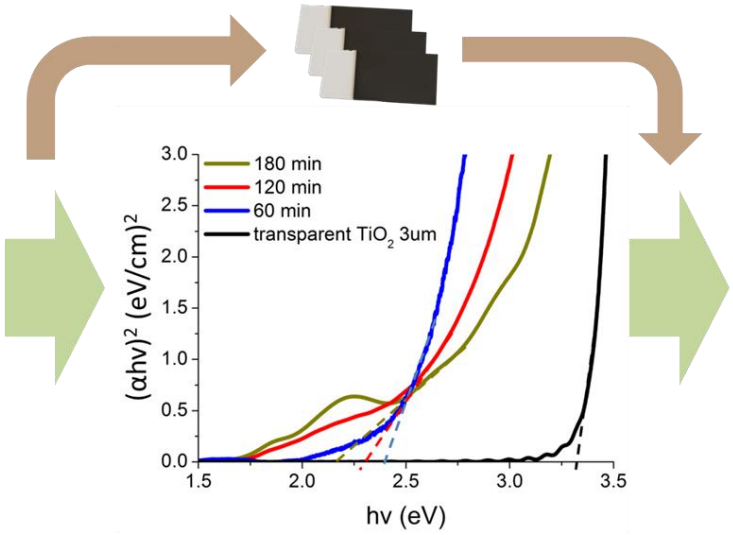
TiO_2 film before and after MB decomposition

Juodos spalvos anglimi legiruoto TiO_2 sintezė

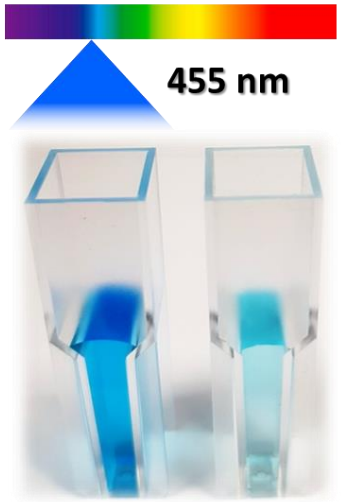


Carbon-doped TiO_2

Black colour TiO_2

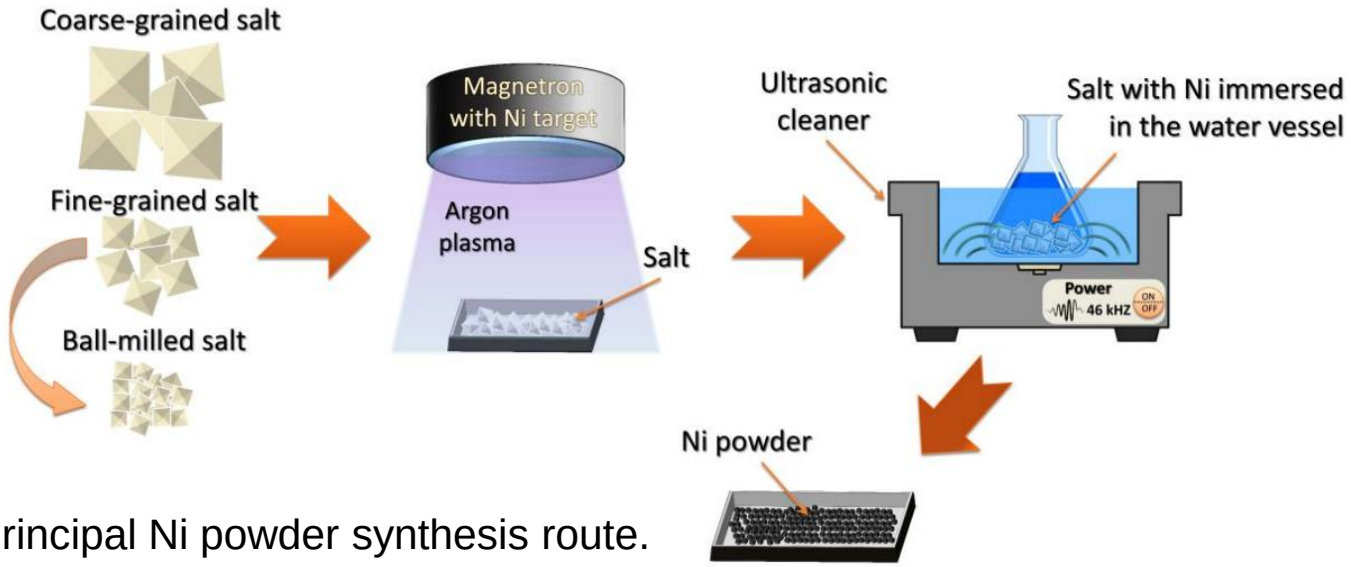


Band gap reduction

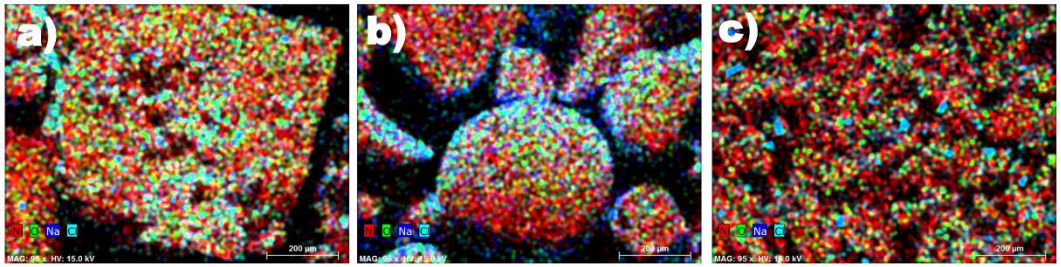


Decomposition

Nanokristalinių Ni miltelių formavimas: Ni dalelių formavimas ant vandenyje tirpių padėklų

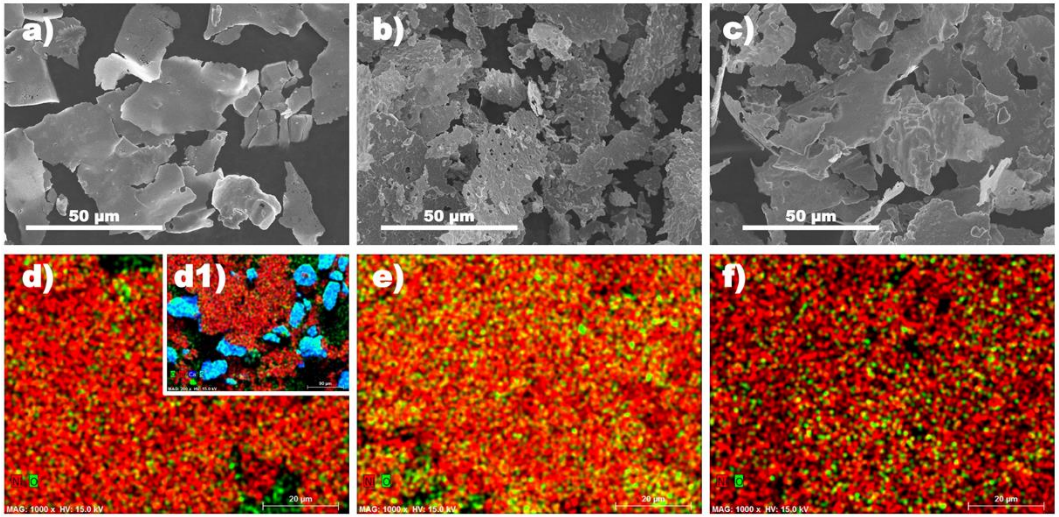


Principal Ni powder synthesis route.



EDS elemental mapping of Ni deposited on the coarse-grained salt (a), fine-grained salt (b) and ball-milled salt (c).

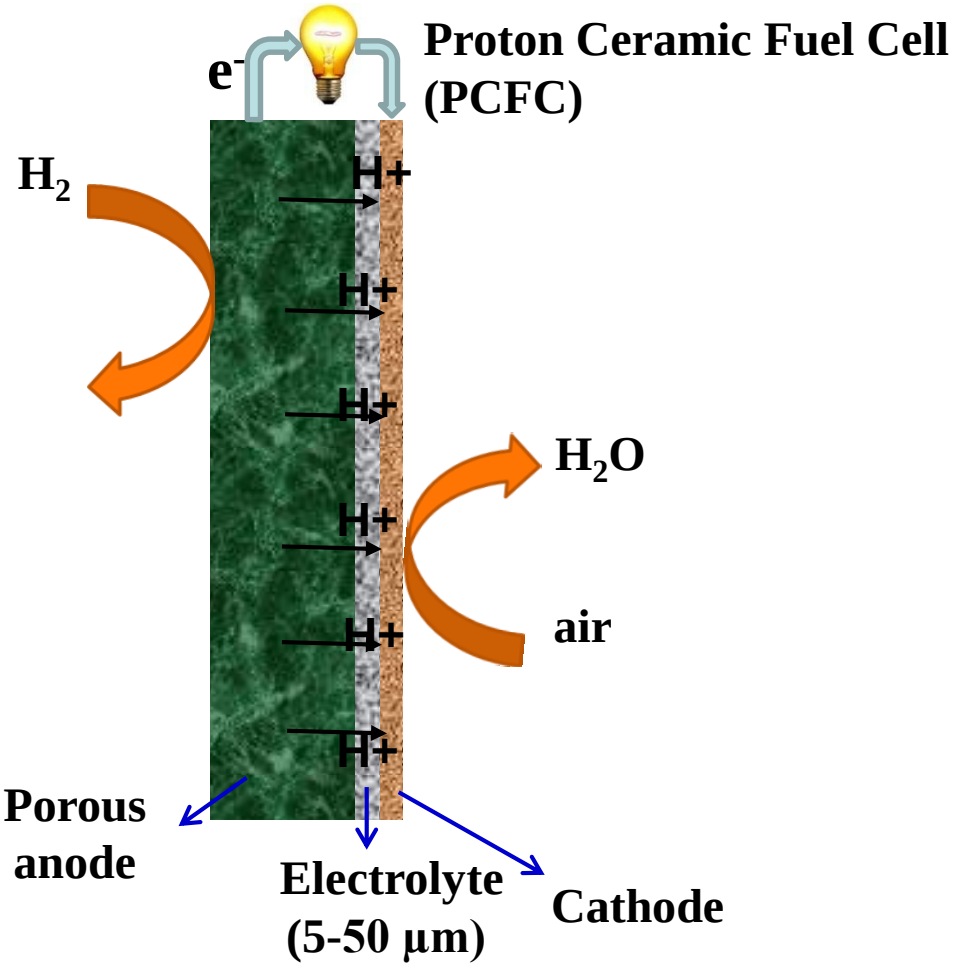
Nanokristalinių Ni miltelių formavimas: Ni dalelės po plovimo proceso

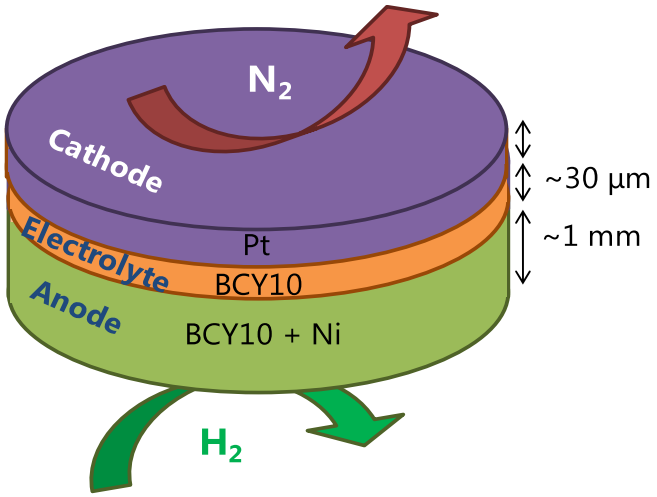


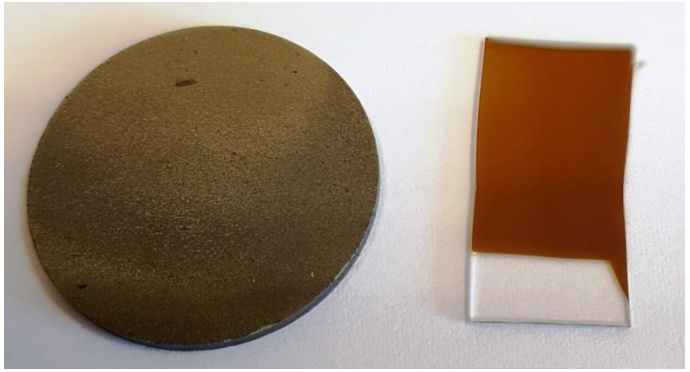
SEM views and EDS elemental mapping (red – Ni, green – O, cyan – Ca and S) of Ni particles after washing coarse-grained salt (a, d, d1), fine-grained salt (b, e) and ball-milled salt (c, f).

	O, at.%	Ni, at.%	C, at.%	Ca, at.%	S, at.%	Na, at.%	Cl, at.%
Coarse salt	8.26	72.18	6.07	6.81	6.68	-	-
Fine salt	5.44	83.48	11.08	-	-	-	-
Ball-milled salt	5.92	77.69	13.79	-	-	1.58	1.02

$Ba(Zr_{1-y-x}Ce_xY_y)O_{3-d}$ dangų sintezė PCFC elektrolitams







Ačiū už Jūsų dėmesį