



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ana Husinec

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

MATERIJALI ZA REVERZIBILNU POHRANU VODIKA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

4. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2017.

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Kemijska pohrana vodika	2
2.1.1. Jednostavni metalni hidridi.....	2
2.1.2. Kompleksni hidridi; tetrahidridoborati i tetrahidridoaluminati ($[BH_4]^-$ i $[AlH_4]^-$).....	3
2.1.3. Kompleksni 'protonski' hidridi; nitridi, imidi i amidi	6
2.1.4. Ostali višekomponentni sustavi	8
2.1.5. Sustavi: Amonijak-boran i amido-borani.....	11
2.2. Fizikalna pohrana vodika.....	13
2.3. Novi materijali za pohranu vodika.....	15
2.4. Budućnost i izazovi u odabiru materijala za pohranu vodika	16
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XVII

§ Sažetak

Ovaj rad opisuje neka od dosadašnjih dostignuća u razvoju materijala za reverzibilnu pohranu vodika. Rad zasebno obrađuje materijale za kemijsku i fizikalnu pohranu vodika te mehanizme reverzibilne pohrane vodika. Među materijalima za kemijsku pohranu vodika nalaze se jednostavni i kompleksni metalni hidridi, višekomponentni sustavi poput sustava nitridi–imidi–amidi te amido–borani, dok su potencijalni materijali za fizikalnu pohranu vodika koordinacijski polimeri (MOFovi).

Istaknuto je na koji je način tekao razvoj razumijevanja mehanizama pohrane vodika, bilo kao samostalnog procesa ili kao događaja tijekom kružnog ciklusa vodika, jednako kao i na koji će način to razumijevanje utjecati na dizajn materijala u budućnosti.

Mnogi su izazovi u usklađivanju samog sustava pohrane vodika u čvrstom stanju i praktičnih potreba njegovih korisnika, kao što su kapacitet pohrane vodika, termodinamika i kinetika procesa sorpcije.

U ovom prikazu težište je stavljeno na mogućnost povećanja brzine i kapaciteta pohrane vodika u nanomaterijalima, kao i na ulogu kompleksnih sustava u budućim istraživanjima pohrane vodika.

§ 1. UVOD

Ograničeni izvori fosilnih goriva i njihov utjecaj na okoliš te sve veći porast populacije i sve veća potreba za energijom stvaraju potrebu za novim obnovljivim izvorima energije. Fosilna goriva imaju široku primjenu u pokretanju vozila, za što je potreban učinkovit prijenosnik energije koji se može ciklički proizvoditi i iskorištavati. Trenutno, vodik je jedini prijenosnik energije koji se može lako dobiti u velikim količinama i u kratkom vremenskom periodu. Električna energija, dobivena iz obnovljivih izvora energije, kao što su vjetar i solarna energija, ili dobivena iz fuzijskih reaktora, može se iskoristiti za dobivanje vodika iz vode procesom elektrolize. Sagorijevanjem vodika nastaje voda te se na taj način krug zatvara. No, prije nego što se iskoristi potencijal vodika kao novog prijenosnika energije, potrebno je provesti temeljita istraživanja, kao i dobiti socioekonomsko prihvaćanje.

Za razliku od ugljena i nafte, vodik nije dostupan u prirodi. Vodik bi bio idealno sintetsko gorivo jer je lagan, ima ga u velikim količinama, a osim toga, produkt njegove oksidacije je voda, koja je ekološki prihvatljiva. No, veliki problem je pohrana vodika.¹

Pohrana vodika je izazov jer se traže materijali s jakim međudjelovanjem ili materijali bez ikakvog međudjelovanja s vodikom. Cilj je molekule vodika upakirati što je moguće bliže jedne drugima, odnosno postići što veću volumnu gustoću koristeći što manje dodatnih materijala. Pohrana vodika implicira smanjenje volumena vodika u plinovitom stanju. Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, 1 kg plina vodika ima volumen od 11 m³. Da bi se povećala gustoća plina, nužno je rad upotrijebiti ili za kompresiju plina, ili sniženje temperature ispod kritične, ili odbijanje smanjeno interakcijama vodika s materijalom.²

Drugo važno obilježje spremnika za pohranu vodika je reverzibilnost. Materijali koji reagiraju s vodikom, kao i inertni materijali, jednako su važni. Tu se mogu isključiti svi kovalentni spojevi vodika s ugljikom jer se vodik otpušta samo ako se ti spojevi zagriju na temperaturu iznad 800 °C ili ako se ugljik oksidira. Danas je poznato šest metoda reverzibilne pohrane vodika: pohrana vodika kao plina u visokotlačnom cilindru, pohrana tekućeg vodika, fizikalna adsorpcija vodika na materijale velike specifične površine, metalni hidridi, kompleksni hidridi i pohrana vodika temeljena na metalima i vodi.² Ovaj rad prikazuje dosad otkrivene potencijalne materijale za pohranu vodika te na koji način razumijevanje kemijskih procesa unutar spremnika utječe na dizajn materijala.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Kemijska pohrana vodika

Kemijska pohrana vodika podrazumijeva kemijsku reakciju kod koje se vodik veže na materijal, te iz tog razloga, procesi hidriranja i dehidriranja uključuju kemijsku adsorpciju prije same apsorpcije vodika.

2.1.1. Jednostavni metalni hidridi

U tablici 1 dana je usporedba masenih i volumnih udjela vodika zajedno s temperaturom i brzinom desorpcije vodika za određene binarne hidride (s vodikom u tekućem i plinovitom stanju). Od jednostavnih metalnih hidrida treba izdvojiti magnezijev hidrid, MgH_2 , koji se zbog male molarne mase, dobrog kapaciteta pohrane vodika i pristupačne cijene pokazao kao pogodan materijal za pohranu vodika. MgH_2 ima visoki maseni udio vodika od 7,6 %, ali usprkos tome reakcija raspada je spora, a temperatura pri kojoj se odvija visoka (330 °C).³ Iz tog razloga nužno je poboljšanje njegovih svojstava.

Tablica 1. Usporedba masenih i volumnih udjela, temperature raspada i brzine desorpcije vodika za određene binarne hidride.

Spoj	$w(H_2) / \%$	Volumetrijska gustoća N_H (atomski H / ml * 10^{-22})	$T_{raspad} /$ °C	Brzina desorpcije vodika
H_2 (l)	100,0	4,2	/	/
H_2 (g, 100 atm)	100,0	0,49	/	/
LiH	12,6	5,3	720	spora
NaH	4,2	2,3	425	dobra
CaH_2	4,8	5,1	600	dobra
MgH_2	7,6	6,7	330	jako spora
AlH_3	10,0	8,84	150	ireverzibilan
TiH_2	4,0	9,1	380	/ ^a

Indeks a označava da nema poznatih literaturnih podataka za određeni spoj

Najkorišteniji pristupi ubrzavanja reakcije u Mg–H sustavu su smanjenje veličine čestica kugličnim mlinom i uvođenje primjesa, katalizatora, kao što su na pr. ugljik, prijelazni metali, oksidi i halogenidi.¹⁻³ Sustavi s katalizatorima pokazali su velik napredak u razvoju materijala

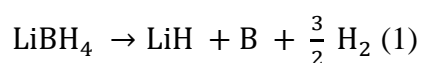
za pohranu vodika. Tako mljeveni MgH_2 s dodatkom nikla pokazuje maseni udio vodika od 6,5 % pri temperaturi od 150–250 °C. Također je zabilježeno značajno poboljšanje sorpcije za mljeveni MgH_2 uz dodatak 1 mol Nb_2O_5 kao i brza reakcija uklanjanja apsorbirane tvari pri temperaturi od 160 °C u struji vodika. Nadalje, efekt Zr–Ni legura na mljeveni MgH_2 pokazuje značajno poboljšanje u reakciji uklanjanja apsorbirane tvari. Usporedbom sastava legura, zaključeno je da legure igraju ključnu ulogu u katalitičkom procesu. Iako je razvoj pogodnog katalizatora drastično ubrzao vrijeme procesa hidriranja i dehidriranja, termodinamika procesa ostala je skoro nepromijenjena.³

2.1.2. Kompleksni hidridi; tetrahidridoborati i tetrahidridoaluminati ($[\text{BH}_4]^-$ i $[\text{AlH}_4]^-$)

Kompleksni "kemijski" hidridi naziv je za hidride koji sadrže kompleksne anionske vrste s laganim elementima kao što su Al i B te postižu neutralni naboj kroz ionsku ili djelomično kovalentnu vezu s elektropozitivnijim kationom, kakvi su Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} . U kompleksnim hidridima vodik se nalazi na vrhovima tetraedra, a B ili Al u sredini, tvoreći tako tetrahidroborate, $\text{Li}(\text{BH}_4)$ i $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, odnosno tetrahidroaluminat, $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ i $\text{Na}(\text{AlH}_4)$. Iako ti spojevi tvore zanimljivu grupu spojeva za pohranu vodika, često nisu prikladni za upotrebu zbog svoje velike termičke stabilnosti i visoke temperature pri kojima se odvijaju reakcije uklanjanja apsorbirane tvari.²⁻³ U tablici 2 dan je pregled kapaciteta pohrane vodika u postocima i temperatura desorpcije za izabrane kompleksne hidride.³

Litijev tetrahidroborat, LiBH_4 , privukao je golem interes zbog velikog masenog udjela vodika od 18,4 %, no do sada još nisu riješena pitanja termodinamike, kinetike kao i reverzibilnosti same reakcije do koje dolazi.

Diferencijalna termička analiza LiBH_4 pokazala je da pri razgradnji dolazi do tri endotermna događaja. Prvi reverzibilni endotermni događaj u području od 108 do 112 °C odgovara polimorfnoj transformaciji, dok drugi u temperaturnom intervalu od 268 do 286 °C predstavlja taljenje s početkom postepenog raspada LiBH_4 . Oslobođanje vodika počinje kod temperature od 380 °C, uz otpuštanje 80 % vodika sadržanog u LiBH_4 . Termički događaj oko 490 °C nije objašnjen.³ Termičkom analizom LiBH_4 pod tlakom vodika od 10 bar dolazi do dehidriranja LiBH_4 , uz otpuštanje 3 od 4 atoma vodika iznad temperature od 268 °C. Taj proces može se prikazati jednadžbom kemijske reakcije:



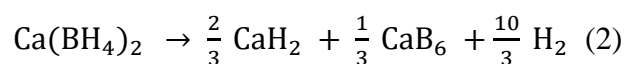
Tablica 2. Kapacitet pohrane vodika u postocima i temperatura desorpcije za izabrane kompleksne hidride.

Spoj	$T_{des} / ^\circ\text{C}$	Kapacitet pohrane / %
LiBH ₄	380	18,4
NaBH ₄	400	10,6
KBH ₄	500	7,4
Mg(BH ₄) ₂	260-280	14,8
Ca(BH ₄) ₂	320	11,5
Al(BH ₄) ₃	20	16,8
LiAlH ₄	125	9,5
NaAlH ₄	210	7,4
KAlH ₄	270	5,7
Mg(AlH ₄) ₂	140-200	9,3
Ca(AlH ₄) ₂	250 ^a	7,8

Indeks a označava temperaturu desorpcije iz čistog Ca(AlH₄)₂

Slični putevi raspada uočeni su i kod drugih hidridoborata alkalijskih metala, NaBH₄ i KBH₄, gdje se, kako raste atomski broj alkalijskog metala, povećava i temperatura raspada. Nedavno je ustanovljeno da je hidridoboradni kluster Li₂B₁₂H₁₂ intermedijer u termičkoj desorpciji litijeveg tetrahidroborata.³

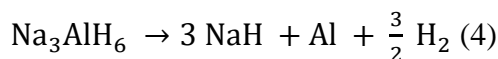
Napravljeno je mnogo studija, što teoretskih, što eksperimentalnih, u pokušaju razumijevanja termodinamičke stabilnosti metalnih tetrahidridoborata formule M(BH₄)_n, pri čemu je M oznaka za Li, Na, K, Mg, Cu, Zn, Sc, Zr i Hf. Na temelju dobivenih rezultata ustanovljena je povezanost temperature desorpcije (T_d), entalpije desorpcije (ΔH_{des}) i Paulingovog koeficijenta elektronegativnosti (χ_P). Slična istraživanja provedena su za Ca(BH₄)₂ i utvrđena je ionska veza između iona Ca²⁺ i kovalentnog [BH₄]⁻ sustava kao i linearna povezanost između topline stvaranja i χ_P kationa. Istraživanjem je predviđen tijek raspada Ca(BH₄)₂ uz otpuštanje 9,6 % vodika (jednadžba (2));



Iako Ca–B–H sustav ima veliki kapacitet pohrane vodika, nije pogodan jer proces dehidriranja počinje na temperaturi od 366,85 °C, a sama je reakcija dehidriranja vrlo spora.³

Korišteni su različiti pristupi u određivanju termodinamike i kinetike vezanja i oslobađanja vodika kod LiBH₄ i ostalih kompleksnih hidrida. Jedan od pristupa uključuje kemijsku aktivaciju NaAlH₄ dodatkom 2 % Ti, pri čemu dolazi do reverzibilne reakcije u čvrstom stanju. Desorpcija vodika odvija se u dva koraka:





U prvom koraku (jednadžba (3)) otpušta se 3,7 % vodika ($\Delta H = 37 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$), dok se u drugom koraku (jednadžba (4)) otpušta 1,8 % vodika ($\Delta H = 47 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$) što je ukupno 5,5 % otpuštenog vodika.²⁻³ Vrijednosti entalpije procesa otpuštanja vodika odgovaraju procesima u temperaturnom intervalu od 35 do 100 °C. Teorijska vrijednost kapaciteta pohrane vodika za sustav NaAlH_4 može se postići ako se preostali vodik pohranjen u NaH otpusti, što zahtijeva temperature veće od 500 °C zbog visoke termičke stabilnosti NaH. Slična dva koraka u otpuštanju vodika primijećena su i kod LiAlH_4 i KAlH_4 . Iako je ustanovljena reverzibilnosti u tim sustavima, reakcije su izuzetno spore i potrebne su više temperature reakcije (200–400 °C) i tlakovi (100–400 bar).³

Katalitička svojstva titanija pokazala su se izrazito efikasnim kod materijala za reverzibilnu pohranu vodika u čvrstom stanju. Upotreba različitih katalizatora koji sadrže Ti u smjesi s NaAlH_4 dala je različite rezultate katalitičke efikasnosti. I metode uvođenja primjesa (katalizatora) pokazale su utjecaj na reakciju hidriranja. Primjerice, početak procesa dehidriranja primjetno se razlikuje za otopine u koje je dodan katalizator od onih kod kojih je u čvrstom stanju dodan katalizator. Tako na pr. nanokristal NaAlH_4 , priređen mljevenjem NaH i Al u kugličnom mlinu, s TiF_3 kao katalizatorom i pri tlaku vodika od 15–25 bar, doveo je do visoke reverzibilne pohrane vodika od 4,7 % i sama reakcija hidriranja bila je brza.³

Kemijskom aktivacijom LiBH_4 mehaničkim mljevenjem 3 ekvivalenta LiBH_4 s 1 ekvivalentom TiF_3 moguće je brzo otpuštanje 5,7 % vodika pri temperaturi od 70–90 °C. No, potrebno je barem sat vremena za potpuno otpuštanje vodika. Mehanički mljevena smjesa LiBH_4 i MgH_2 ili LiH i MgB_2 uz dodatak TiCl_3 može reverzibilno pohraniti 8–10 % vodika.⁴ Teorijska i eksperimentalna istraživanja provedena su korištenjem zemnoalkalijskih metala (Ca i Mg), na Al i na miješanim Li–Mg–Ca hidridoboratima zbog velikog kapaciteta pohrane vodika (tablica 2). Izlazak hidrida iz čistog $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ počinje blizu 226,85 °C, a dodatkom TiCl_3 ta se temperatura smanji na 87,85 °C, pri čemu kuglični mlin ne utječe na temperaturu desorpcije. Potrebno je još mnogo raditi na razumijevanju utjecaja Ti kao katalizatora na sustave tetrahidridoborata i tetrahidridoaluminata.³

2.1.3. Kompleksni 'protonski' hidridi; nitridi, imidi i amidi

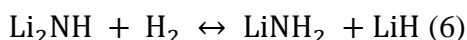
Nitridi, imidi i amidi tvore drugu vrstu kompleksnih hidrida, koji se nazivaju kompleksni protonski hidridi.

Ključni kemijski procesi koji se događaju prilikom procesa hidriranja i dehidriranja Li_3N prikazani su jednadžbom (5):



Iako je teorijska vrijednost masenog udijela vodika u ovom sustavu 11,5 %, eksperimentalno dobivena vrijednost je smanjena za oko 2 %, što iznosi između 9,3 i 10 % vodika. Usprkos tome što sustav nudi visoki kapacitet pohrane vodika, postoji nekoliko nedostataka koji se očituju u visokoj temperaturi desorpcije, reverzibilnosti i sporosti reakcije. U drugom koraku u jednadžbi (5) dolazi do nastanka amida iz imida i obratno, dok je za korak nastanka litijevog nitrida i vodika potrebna visoka temperatura i nizak tlak ($>320 \text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-5} mbar). Istraživanja idu u smjeru smanjenja temperature desorpcije prilikom procesa oslobađanja vodika u sustavu Li–N–H kao i na razumijevanju mehanizma pohrane.

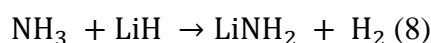
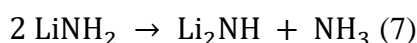
Mjerenjem tlaka ovisno o sastavu na litijevom imidu, pokazano je da je moguće reverzibilno pohraniti oko 6,5 % vodika pri temperaturi od $255 \text{ }^\circ\text{C}$ (jednadžba (6)).



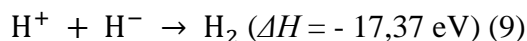
Temperatura desorpcije vodika i dalje ostaje visoka za praktičnu upotrebu u pohrani vodika. Kemijskom destabilizacijom LiNH_2 pokušalo se doći do novih materijala sa smanjenom temperaturom desorpcije vodika. Zamjenom Li s elektronegativnijem elementom u LiNH_2 došlo je do slabljenja veze između Li^+ i $[\text{NH}_2]^-$, što je dovelo do smanjenja temperature desorpcije. Sintezom Mg supstituiranog LiNH_2 iz Li–Mg legura dobiveno je smanjenje temperature desorpcije na početnu temperaturu oko $100 \text{ }^\circ\text{C}$ za $(\text{Li},\text{Mg})\text{NH}_2$, za razliku od čistog LiNH_2 kojem temperatura desorpcije iznosi oko $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

U teoriji, N–H veza kod izmijenjenih amida, $(\text{Li},\text{Mg})\text{NH}_2$, slabija je nego kod LiNH_2 . Relativna jačina veze metal–N ključan je faktor u objašnjenju eksperimentalnih rezultata smanjenja temperature desorpcije vodika kod $(\text{Li},\text{Mg})\text{NH}_2$.

U pokušaju razumijevanja mehanizma pohrane vodika u jednadžbi (6) predložen je nastanak amonijaka u međukoraku:



Ta dva elementarna procesa, jednađba (7) i (8), potvrđena su *in situ* pomoću ^1H NMR spektroskopije. Također, predložen je mehanizam reakcije oslobađanja vodika kao i redoks reakcije ili kiselinsko-bazne reakcije gdje proton (H^+) iz LiNH_2 i hidridni ion (H^-) iz LiH daju molekularni vodik (jednađba 9).



Egzotermna reakcija hidridnog iona i protona mogući je put kojim dolazi do desorpcije vodika. Ona također uspješno objašnjava kemijsku destabilizaciju u amido-hidridnom sustavu.

Proučavanjem utjecaja upotrebe kugličnog mlina i katalizatora na desorpciju vodika pokazano je da upotreba kugličnog mlina smanjuje temperaturni interval desorpcije vodika na 180–400 °C. Nadalje, upotrebom katalizatora prilikom mljevenja, temperatura desorpcije vodika se dodatno smanjila, a nastanak amonijaka bio je zanemariv. Najbolji rezultati dobiveni su prilikom dodatka 1 % TiCl_3 kao katalizatora, gdje je otpušteno 5,5 % masenog udjela vodika u temperaturnom intervalu od 150 do 200 °C i ne dolazi do nastanka amonijaka. No, djelovanje tih katalizatora i njihov utjecaj na mehanizam reakcije do koje dolazi nije još u potpunosti razjašnjen.

Uloga strukturnih modifikacija na kinetiku pohrane vodika kod jednostavnog Li_2NH nije do kraja razjašnjena. Fazni prijelazi u Li_2NH ovise o metodi pripreme samog spoja. α -faza pokazuje visoki kapacitet pohrane vodika (6,8 %) i bržu kinetiku. α - Li_2NH upija 5,4 % masenog udjela vodika u 10 minuta, a β - i γ - polimorfi pokazuju sporu reakciju hidriranja s manje od 2 % i 4 % masenog udjela vodika. Kapacitet pohrane vodika ovisi o veličini čestica spoja dobivenih termičkom obradom pri pripravi samog spoja. Također, dodatak Mg ili Ca može smanjiti temperaturu dehidriranja Li_2NH .

Strukturne promjene i promjene sastava Li-N-H sustava istraživane su *ex situ* mjerenjem na sinkrotronu difrakcijom X-zraka kako bi se rasvijetlili procesi hidriranja i dehidriranja. Istraživanjem amidno-hidridnih sustava Li-Mg-N-H metodom difrakcije X-zraka, identificiran je miješani imid α - $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ čija je struktura temeljena na visokotemperaturnoj kubičnoj antifuoritnoj strukturi Li_2NH . Na visokim temperaturama dolazi do prelaska α - $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ u β - i γ - $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$, gdje su Li i Mg nasumično raspoređeni unutar tetraedra.

Zbog sličnosti u mehanizmu Li-N-H sustava i Li-Mg-N-H sustava, očigledno je da raspored praznina i defekti u strukturi kao i ionska mobilnost Li^+ i H^+ iona igraju važnu ulogu u procesu pohrane vodika. Prazna mjesta Li nedostatak su u reakcijama koje se odvijaju pri

povišenim temperaturama i gdje je mehanizam dehidriranja potaknut migracijom iona i kod amida i kod hidrida.³

2.1.4. Ostali višekomponentni sustavi

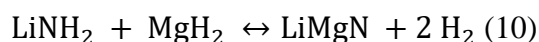
U višekomponentnim sustavima temperature desorpcije vodika su niže i reakcije hidriranja brže nego kod jednokomponentnog sustava. Svojstva ovise o reakcijskom mehanizmu, kao i o stabilnosti nastalog produkta.

Višekomponentni sustavi uglavnom se dijele na binarne (dvokomponentne) i ternarne (trokomponentne) sustave. Pod binarne sustave spadaju jednostavni dvokomponentni sustavi, kombinacija jednostavnog metalnog hidrida i imida ili amida, te kompleksni binarni sustavi gdje hidrid sadrži kompleksni anion, kao što je npr. tetrahidridoboratni anion.

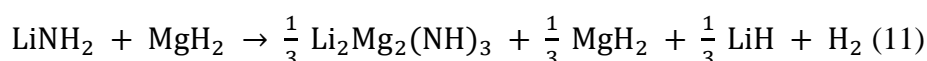
Jednostavni binarni sustav: amido–hidridi. Ispitivanja sustava $\text{LiNH}_2\text{--LiH}$, koji sadrži i proton i hidridni anion, bio je prvi korak prema reverzibilnoj i lakoj višekomponentnoj pohrani vodika. Sustav $\text{LiNH}_2\text{--LiH}$ ograničen je otpuštanjem vodika pri povoljnim i praktičnim reakcijskim uvjetima te su iz tog razloga istraživane i druge binarne kombinacije amida i hidrida, kao što su npr. kombinacija LiNH_2 s MgH_2 ili CaH_2 . Druga opcija bila je kombinacija LiH s $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ zato što $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ima nižu temperaturu raspada od LiNH_2 .

Temeljeno na početnom sastavu, predložena kemijska formula produkta nastalog reakcijom u omjeru 2:1 je $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$. Nakon koraka rehidriranja nastaju $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ i LiH , umjesto LiNH_2 i MgH_2 . Varirajući omjere LiNH_2 i MgH_2 ili $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ i LiH u sustavu Li--Mg--N--H , ustanovljeno je da je moguće postići maseni udio vodika od oko 5 % uz početnu temperaturu desorpcije vodika od 150 °C.

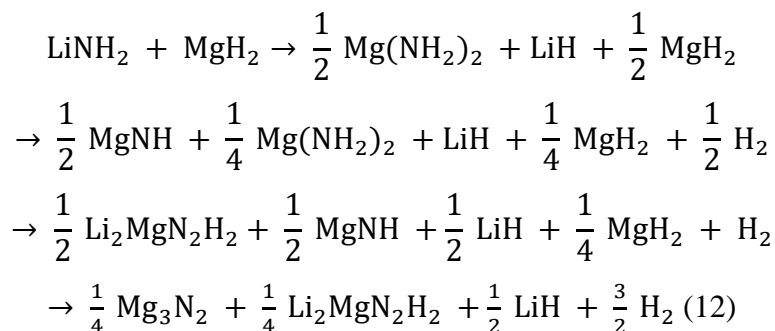
DFT metoda predviđa da je u sustavu $\text{LiNH}_2\text{--MgH}_2$ (1:1) moguće pohraniti 8,19 % vodika a kemijska reakcija se odvija prema jednadžbi (10):



Eksperimentalno je utvrđeno postojanje međuprodukta $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ pri temperaturi 210 °C (jednadžba (11)):

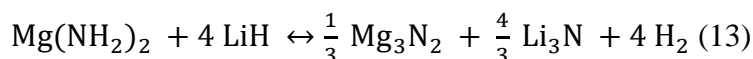


Difrakcijom X-zraka i IR spektroskopijom potvrđeno je da $\text{LiNH}_2\text{--MgH}_2$ (1:1) dolazi do otpuštanja 6,1 % vodika tijekom prvog mljevenja uz naknadno zagrijavanje. Reakcija se događa u četiri koraka, kao što je prikazano jednadžbom kemijske reakcije(12):

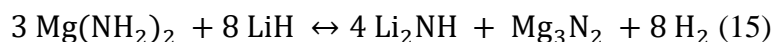


Predviđen produkt reakcije litijev magnezijev nitrid, LiMgN, nije dobiven.

Sumarna jednažba kemijske reakcije za Mg(NH₂)₂-LiH (1:4):



za koju maseni udio vodika iznosi 9,1 %, no eksperimentalno dolazi do gubitka od oko 7 % pri temperaturi od 527 °C. Očekivano je da u reakcijama za Mg(NH₂)₂-LiH sustave dolazi do 1:2 i 3:8 otpuštanja 5,6 (jednažba (14)) i 6,9 % vodika (jednažba (15)).



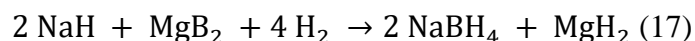
Istraživanja 3 Mg(NH₂)₂ + 8 LiH sustava dovela su do identifikacije Li-bogatog i H-siromašnog imida, Li_{2+x}MgN₂H_{2-x}. Prijelazna faza je Li_{2,6}MgN₂D_{1,4}, čija struktura ima istu simetriju kao Li₂Mg(NH)₂, samo s manjim dimenzijama ćelije. Li_{2,6}MgN₂D_{1,4} je dobiven i okarakteriziran upotrebom LiND₂ i plina D₂, uz kombinaciju difrakcije sinhrotonskog i neutronskega zračenja³

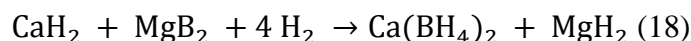
Dublje razumijevanje prijelaznih struktura i mehanizama reakcija ključno je u budućem dizajnu materijala za pohranu vodika.

Kompleksni binarni sustavi su reaktivne smjese kompleksnih hidrida, kao što su tetrahidridoborati i tetrahidridoaluminati, s amidima ili binarnim hidridima. Termodinamička destabilizacija u ovim složenim kemijskim sustavima odvija se kroz kemijsku destabilizaciju hidriranog stanja ili nastajanjem stabilnog produkta dehidriranja. Kemijska destabilizacija LiBH₄ pomoću MgH₂ uz nastajanje stabilnog MgB₂ prikazana je jednažbom (16):



Dodatkom 2–3 mol% TiCl₃ postiže se reverzibilna pohrana vodika za više od 9 % vodika (teoretska vrijednost 11,9 %).³⁻⁴ Reakcije hidrogeniranja (17) i (18) pokazuju da MgB₂ olakšava nastajanje metalnog hidridoborata formiranjem [BH₄]⁻ kompleksnog aniona.



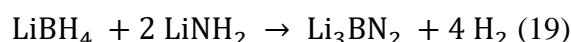


Sustav $6\text{LiBH}_4\text{--CaH}_2$ (jednadžba (19)) ima teoretsku vrijednost kapaciteta pohrane vodika od 11,7 %, a dodatkom TiCl_3 pohranjuje 9,1 % udjela vodika.



Usprkos mnogim pozitivnim stranama, taj sustav nije pogodan zbog visoke temperature desorpcije (418 °C) pri tlaku vodika od 1 bar.

Kompleksna dvokomponentna smjesa LiBH_4 i LiNH_2 (1:2) ima entalpiju dehidriranja 23 kJ mol^{-1} i proces se odvija prema kemijskoj reakciji prikazanoj jednadžbom:

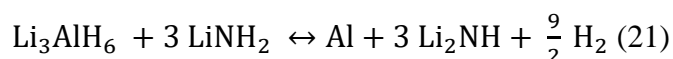


Novi spoj identificiran je nakon mljevenja kugličnim mlinom kao litijev borohidrid amid formule $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ i strukture volumno centrirane kubične slagaline s parametrom ćelije $10,66 \text{ \AA}$. Taj spoj ne odgovara početnoj stehiometriji reaktanata, što ukazuje na nestehiometrijsku reakciju između LiBH_4 i 2LiNH_2 . Idealan stehiometrijski omjer bio bi 1:3 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiNH}_2$). Iako $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ ima maseni udio vodika od 11,9 %, ne nastaje reverzibilno.

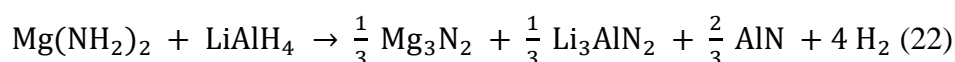
Kemijski destabiliziran LiAlH_4 pomoću LiNH_2 (2:1) otpušta oko 8,1 % vodika između 85 i 320 °C. Reakcija se odvija u tri koraka bez prisutnosti katalizatora. Dva koraka raspada LiAlH_4 odvijaju se slično kao za NaAlH_4 (jednadžba (3) i (4)), koje slijedi dehidrogenacija prikazana jednadžbom (6). Ukupna jednadžba kemijske reakcije glasi:



Reverzibilna pohrana vodika zabilježena je i kod drugih spojeva Li–Al–N–H sustava. Smjesa $\text{Li}_3\text{AlH}_6\text{--}3\text{LiNH}_2$ primjer je jednog takvog sustava gdje se uz dodatak 4 % $\text{TiCl}_3 - 1/3\text{AlCl}_3$ otpušta 7,1 % vodika u dva reakcijska koraka između 150 i 300 °C. Sustav je 100 % reverzibilan. Ukupna jednadžba reakcije je:

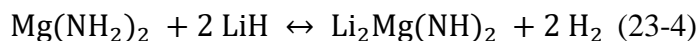
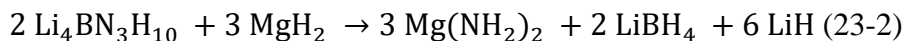
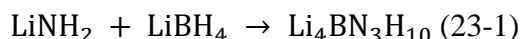


Sustav $\text{LiAlH}_4\text{--Mg}(\text{NH}_2)_2$ (1:1) s udjelom vodika 8,5 % otpušta 6,2 % mljevenjem kugličnim mlinom. Ukupna jednadžba reakcije glasi:



Trokomponentni sustav: amid-hidrid-tetrahidridoborat. Samokatalizirajući trokomponentni sustav $\text{LiNH}_2\text{--LiBH}_4\text{--MgH}_2$ (2:1:1) pokazuje nisku temperaturu desorpcije uz smanjenje

oslobađanja amonijaka. Samokatalizirajući efekt je posljedica skupa prikazanih kemijskih reakcija:



Prva reakcija desorpcije vodika počinje pri 150 °C i prikazana je jednadžbom (23-3). Potpuni kapacitet pohrane vodika, koji iznosi 8,2 %, može se postići pri temperaturama višim od 375 °C reakcijom $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ i LiBH_4 uz nastajanje Mg_3N_2 , Li_3BN_2 , LiH u tragovima i nepoznatog spoja. Važno je spomenuti da je korak (23-4) jedini reverzibilni korak u skupu tih reakcija.

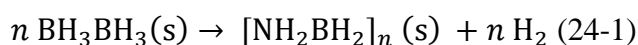
Istraživanjem utjecaja MgH_2 na trokomponentni sustav $\text{LiNH}_2\text{--LiBH}_4\text{--MgH}_2$ s molarnim omjerom 2:1: x , gdje je $0 \leq x \leq 1$, potvrđeno je da MgH_2 direktno sudjeluje u prvoj reakciji desorpcije. Dodatkom MgH_2 olakšavaju se reakcije potaknute mljevenjem i smanjuje se otpuštanje amonijaka. Nasuprot tome, dodatkom MgH_2 smanjuje se ukupni teorijski kapacitet sustava.

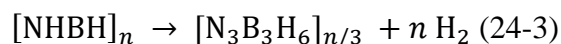
Ternarni sustav $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{--}2\text{LiH--LiBH}_4$ u usporedbi s $\text{LiNH}_2\text{--LiBH}_4\text{--MgH}_2$ sustavom pokazuje sličnu reakciju oslobađanja vodika, termički efekt i strukturne promjene. No, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{--}2\text{LiH--}0,67\text{LiBH}_4$ daje 9,1 % masenog udjela vodika pri 300 °C, što je više nego ukupni teoretski kapacitet pohrane vodika 2 $\text{LiNH}_2\text{--LiBH}_4\text{--MgH}_2$ sustavom.³

2.1.5. Sustavi: Amonijak-boran i amido-borani

Amonijak-boran, NH_3BH_3 , bezbojna je krutina stabilna pri sobnoj temperaturi s visokim masenim udjelom vodika od 19,6 %. Zanimljiv je spoj zato što sadrži hidridnu B–H i protonsku N–H vezu. Jaka B–H veza sprječava otpuštanje amonijaka i borana prije vodika pri termolitičkim uvjetima.

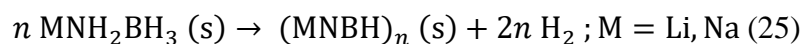
Prilikom termičkog raspada otkriveno je nastajanje intermedijera, a produkti se razlikuju ovisno o termolitičkim uvjetima. Prilikom procesa otpuštanja vodika, kao intermedijeri nastaju poliaminoboran, $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$, poliiminoboran, $[\text{NHBH}]_n$ i u malim količinama borazin, $[\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6]$. Raspad NH_3BH_3 u čvrstom stanju odvija se u tri koraka uz otpuštanje 12 % masenog udjela vodika:





Upotrebom ionskih otapala ubrzava se otpuštanje vodika.

Alkalijskih metalni amidoborani LiNH_2BH_3 i NaNH_2BH_3 otpuštaju 10,9 %, odnosno 7,5 % masenog udjela vodika pri temperaturi od oko 90 °C (jednadžba (25)).



Ti spojevi ne otpuštaju borazin kao jedan od produkata reakcije pa je proces slabo egzoterman. Derivat amonijak-borana, $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$, pokazuje bolju reakciju otpuštanja vodika i smanjeno otpuštanje borazina, no otpušta značajnu količinu amonijaka.³

Usprkos mnogim prednostima navedenih sustava, najveći nedostatak im je što nisu reverzibilni.

2.2. Fizikalna pohrana vodika

Kod fizikalne pohrane vodika, vodik je slabim interakcijama vezan na površinu ili pore domaćina u krutom stanju. Kod fizikalne adsorpcije, interakcije koje djeluju između atoma vodika i domaćina slabe su van der Waals interakcije koje smanjuju ikakvu značajnu adsorpciju na onu pri niskim temperaturam i visokom tlaku. Koordinacijski polimeri, metaloorganske strukture (MOFs), polimeri s unutrašnjom mikroskopskom poroznošću (PIMs), aktivirani ugljik i zeoliti nalaze se među široko istraživanim materijalima za fizikalnu pohranu vodika.

MOFovi sintetski su analozi zeolita koji pokazuju mrežu kanala i pora unutar strukture. Zbog svoje porozne strukture, različite male organske molekule te molekule otapala i plina mogu ući i izaći iz tih struktura. Primarni spojevi koji formiraju MOF su multidentantni organski ligandi koji koordiniraju metalni ion ili kluster metalnih iona. Prvi predloženi MOF kao sustav za pohranu vodika je MOF-5, sastava $Zn_4O(1,4\text{-benzendikarboksilat})$, koji otpušta 4,5 % masenog udijela vodika pri temperaturi od $-195,15\text{ }^\circ\text{C}$ i 1 % pri sobnoj temperaturi i tlaku od 20 bar. Zamjenom 1,4-benzendikarboksilata s naftalenom kao ligandom (MOF-8) dobiveno je otpuštanje 2 % masenog udjela vodika pri sobnoj temperaturi i tlaku 10 bar. Koordinacijski nezasićeni MOFovi pokazali su se pogodni za pohranu vodika. Primjer takvih spojeva je HKUST-1 ili Cu-BTC, koji se sastoji od $\text{Cu}(\text{COO})_4$ jedinica i benzen-1,3,5-trikarboksilatnog liganada koji sadrže male pore i Cu(II) ione koji imaju slobodno mjesto za interakciju s vodikom. Za brzu kinetiku i reverzibilnost zaslužne su niske vrijednosti topline adsorpcije MOFova. Toplina adsorpcije mijenja se s vrstom metala, površinom, strukturnom topologijom i veličinom pora, pa se na adsorpciju vodika u MOF materijalima može utjecati mijenjanjem tih parametara.³⁻⁴

Sintetizirani su i kovalentne organske strukture (COFs) kod kojih su organske molekule međusobno vezane jakim kovalentnim vezama (npr. C–C, C–O, B–O, Si–C). Nastale krutine odlikuju se malom gustoćom i jako velikom poroznošću. Ta svojstva čine ih dobrim kandidatima za materijale za reverzibilnu pohranu vodika. Teoretske studije predviđaju da je moguće pohraniti do 10 % masenog udijela vodika u COF-5 pri tlaku od 80 bar i u COF-8 pri tlaku od 100 bar.⁴

Materijali s velikom specifičnom površinom, kao što su aktivirani ugljik ili nanostrukturirani ugljik i nanocjevčice ugljika (CNTs), također su mogući supstrati prilikom fizikalne adsorpcije. Velika unutrašnja površina i jedinstvena svojstva adsorpcije nanomaterijala pomažu kod disocijacije plinovitog vodika. Mali volumeni pojedinih

nanočestica uzrokuju kratke puteve difuzije do unutrašnjosti materijala. Upotreba nanoprimesa omogućuje veću disperziju katalitički aktivnih vrsta, što olakšava prijelazne reakcije.^{2,3,5}

Fuleren kao materijal za pohranu vodika u teoriji može vezati 60 vodikovih atoma izvana i u unutrašnjosti sferične površine fulerena. Prema tome, stabilni C₆₀H₆₀ izomer može nastati s masenim udjelom vodika od oko 7,7 %. Ipak, reakcija nije moguća jer su uvjet njene reverzibilnosti temperature od oko 550–600 °C.⁵

Prednosti fizikalne pohrane vodika su nizak tlak pri kojem se reakcije odvijaju, relativno niske cijene potrebnih materijala i jednostavan dizajn sustava za pohranu vodika.

2.3. Novi materijali za pohranu vodika

Novi materijali za pohranu vodika obuhvaćaju nanomaterijale krutina metalnih hidrida i kompleksnih hidridoborata. Dokazano je da smanjenje veličina čestica na nano veličinu poboljšava kinetiku procesa hidriranja i dehidriranja kod metalnih hidrida i legura.

Metalni hidrid MgH_2 ima visoki maseni udio vodika od 7,6 %, ali je njegova primjena ograničena slabom reverzibilnošću koja je posljedica visoke termičke stabilnosti i spore desorpcijske kinetike. Iskušani su različiti pristupi da se izmjeni kinetika i smanji temperatura desorpcije, ali postignut je mali napredak.³⁻⁴

Kombinacijom Hartee–Fock i DFT metode dokazano je da i Mg i MgH_2 postaju manje stabilni smanjenjem veličine klustera (ispod 20 Mg atoma), smanjujući tako energiju desorpcije vodika. Značajno smanjenje energije desorpcije vodika postiže se za veličinu kristala od oko 1,3 nm. Izračuni pokazuju moguće postojanje materijala za pohranu vodika od MgH_2 nanožica promjera 0,85 nm pri sobnoj temperaturi. Zabilježen je i materijal za pohranu vodika od Mg nanocjevčica promjera 5 nm blizu sobne temperature, s kapacitetom pohrane vodika od 7,6 %. Da o veličini čestica ovise svojstva materijala, primjer je i kompleksni hidrid $NaAlH_4$. Temperature za desorpciju vodika ispod 70 °C postignute su za 2–10 nm nanočestice natrijevog tetrahidroaluminata.³

Koncept destabilizacije metalnih hidrida pomoću nanožica, nanocjevčica ili nanočestica otvara velike mogućnosti za buduća istraživanja. Mnoga istraživanja usmjerena su prema razvoju sintetskih metoda novih nanomaterijala i istraživanju njihovih struktura.

2.4. Budućnost i izazovi u odabiru materijala za pohranu vodika

Usprkos značajnom napretku u razvoju materijala za pohranu vodika, ostaje ogroman broj neodgovorenih pitanja prije nego što nastupi doba vodika kao glavnog izvora energije. Razmotrene mogućnosti kemijske i fizikalne pohrane vodika imaju i prednosti, i mane za mobilnu upotrebu vodika. Primjerice, mnogi kompleksni hidridi imaju visok kapacitet pohrane vodika, ali reakcije otpuštanja vodika nisu reverzibilne. Nasuprot tome, MOF imaju dobru reverzibilnost, ali je visoki kapacitet pohrane vodika moguć samo pri niskim temperaturama.

Postoji još mnogo vrsta materijala koji se istražuju kao potencijalni materijali za pohranu vodika. Jedni od njih su i zeoliti i klatrati. Klatrati nastaju kada male molekule neke tvari budu "zarobljene" unutar kristalne rešetke druge čvrste tvari, pri čemu nisu vezane jakim kemijskom vezom. Vodik je pohranjen unutar hidrokinon klatrata i može se otpustiti promjenom tlaka ili temperature. Poznat je hidrokinon klatrat s CO₂ koji je sintetiziran reakcijom između hidrokinona kao domaćina i molekule CO₂ kao gosta, uz uklanjanje molekule CO₂ kontroliranim termičkim procesima.⁶ Potrebno je provesti još mnogo istraživanja na klatratima da bi se moglo procijeniti jesu li dobri materijali za pohranu vodika.

Ulaže se veliki napor u istraživanje nanocjevčica ugljika kao materijala za pohranu vodika. Kod poroznih ugljikovih materijala, zabilježena je reverzibilna pohrana vodika od 6,9 % pri -196,15 °C i tlaku od 20 bar. Osim ugljika, poznati su i drugi nanomaterijali, poput nanožica i nanocjevčica borovog nitrida (BN), titanijevog disulfida (TiS₂) i molibdenovog disulfida (MoS₂). Prema malom broju dostupnih istraživačkih radova na temu tih elemenata kao nanomaterijala može se zaključiti da su lakši elementi privlačniji od težih elemenata.³ Prikazom različitih primjera materijala koji su u mogućnosti pohraniti vodik vidi se da postoji još mnogo prostora za nova otkrića.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, **414** (2001) 353–358.
2. A. Züttel, *Mater. Today* (Oxford, U. K.) **6** (2003) 24–33.
3. D. H. Gregory, T. K. Mandal, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **105** (2009) 21–54.
4. S. L. Skeith, J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 3719–3722.
5. M. U. Niemann et al., *J. Nanomater.*, **2008** (2008) 1–9.
6. K. W. Han et al., *Chem. Phys. Lett.*, **546** (2012) 120–124.