В проекте обосновывается целесообразность создания

(в рамках Кластера энергоэффективных технологий Фонда Сколково (ЕЕ-Кластер))

Мультидисциплинарного исследовательского центра термодинамического анализа, оптимизации свойств и коммерциализации наноструктурированных материалов водородной энергетики

Первостепенный научный проект Центра:

РАЗРАБОТКА «ПРОРЫВНОЙ» НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ ТВЕРДОГО «МЕГАБАРНОГО» ВОДОРОДА (H_2), *ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО В ПОЛИ-СЛОЙНЫЕ «НАДМЕГАБАРНЫЕ» ГРАФАНОВЫХЕ* НАНОСТРУКТУРЫ*, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ВЫСОКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

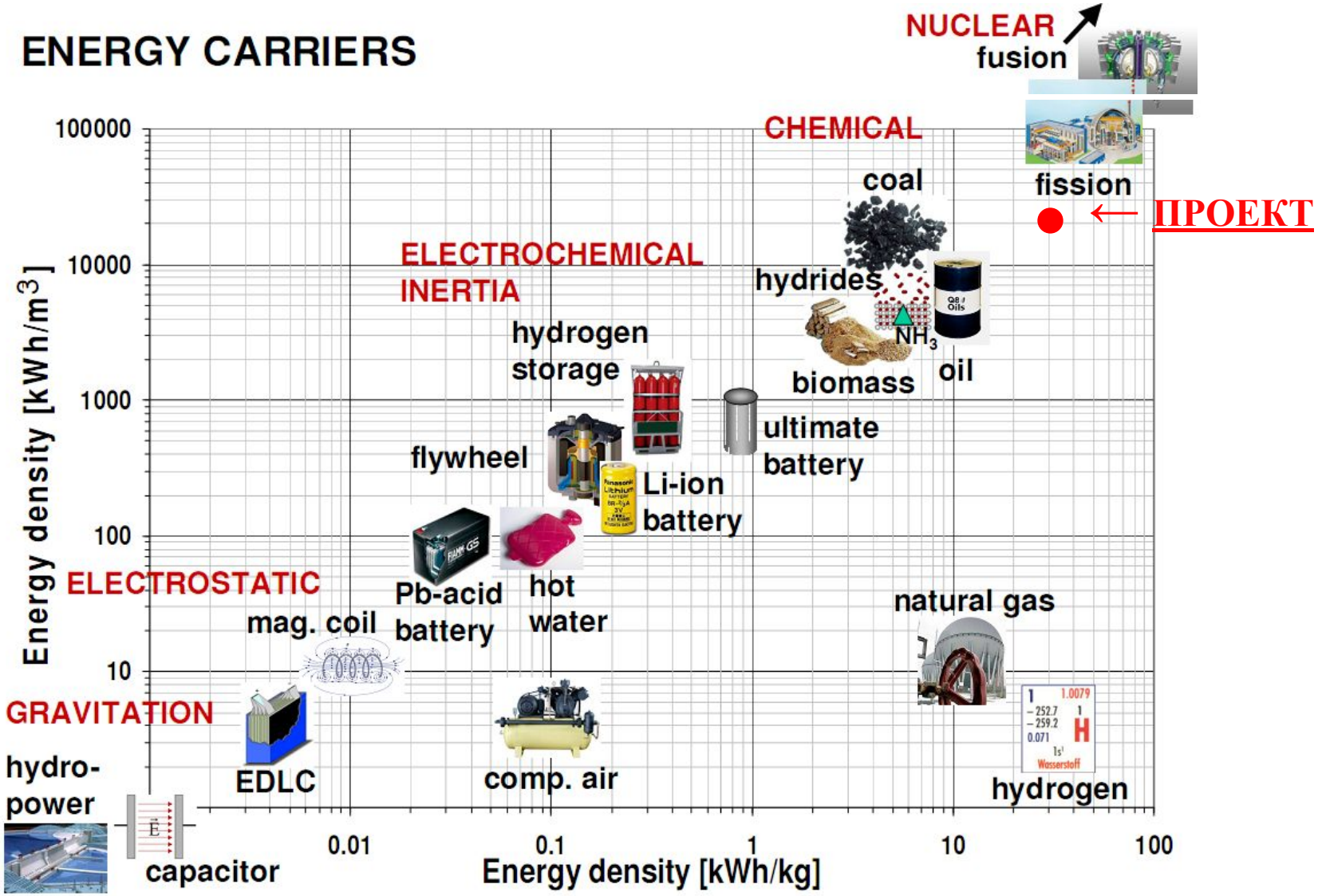
Приоритетное научное направление ЕЕ-Кластера в Фонде Сколково – ***«Повышение эффективности и инновации в сфере возобновляемых источников энергии»***

- **Сертифицированные углеродные наноматериалы (углердные нанотрубки, графитовые нановолокна и др.) приобретаются Центром в соответствующих российских и/или зарубежных фирмах с высокой репутацией.**
- **Наводороживание углеродных наноматериалов (*по разработанным Центром режимам*) и их аттестация заказываются Центром в соответствующих российских и/или зарубежных институтах с высокой репутацией (в рамках договорных отношений).**

Некоторые из потенциальных участников проекта:

проф. Ю.С. Нечаев, инженер-физик (менеджер) М. Ю. Нечаев, проф. Е.Ф. Шека (Российский Университет дружбы народов, г. Москва), аспирант Н.А. Попова (РУДН), аспирант В.А. Попова (РУДН), проф. С.А. Безносюк (Алтайский государственный университет, г. Барнаул), к.х.н. М.С. Жуковский (АГУ), к.ф.-м. н. С.В. Важенин (АГУ), к.ф.-м.н. О.А. Мас-лова (АГУ), prof. M.L. Terranova and prof. M. Rossi (Univ. Di Roma “Tor Vergata”, Italy), prof. L. Palumbo (Sapienza Univ. Di Roma, Italy) и др.

Имеются рекомендательные письма поддержки проекта


ENERGY CARRIERS
NUCLEAR
fusion
CHEMICAL
fission
ПРОЕКТ
coal
ELECTROCHEMICAL
INERTIA
hydrides
hydrogen
storage
biomass
oil
ultimate
battery
flywheel
Li-ion
battery
Pb-acid
battery
hot
water
ELECTROSTATIC
mag. coil
natural gas
GRAVITATION
EDLC
comp. air
hydrogen
hydro-
power
capacitor
Energy density [kWh/m3]
Energy density [kWh/kg]
100000
10000
1000
100
10
0.01
0.1
1
10
100

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТА

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ЗНАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА [1-5] - «*ОПОС-РЕДОВАННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ*» (Ю.С. Нечаев (2004-2011 г.г.)) МНОГИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ и ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ 1995-2011 г.г., в том числе:

1) СЕНСАЦИОННЫЕ, *НИКЕМ ДО СИХ ПОР НЕ ВОСПРОИЗВЕДЕННЫЕ* "KNOW-HOW" РАБОТЫ

{1} N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker (1995-2003 г.г.),

{2} НОБЕЛЕВСКОГО ЛАУРЕАТА ПО ХИМИИ (1996 год) R.E. Smalley et al. Appl. Phys. Lett. 74 (1999 г.),

{3} B.K. Gupta et al. J. Alloys Comp. 381 (2004 г.);

2) {4} ДАННЫЕ НОБЕЛЕВСКИХ ЛАУРЕАТОВ ПО ФИЗИКЕ (2010 год) А.К. Гейма и К.С. Новоселова.

НИ В ОДНОЙ ИЗ РАБОТ ({1-4} И ДР.) *НЕ УПОМИНАЛОСЬ* О ТВЕРДОМ ВОДОРОДЕ (H_2) В «МУЛЬТИГРАФАНЕ*»!

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ПРОЕКТУ:

[1] Yu.S. Nechaev. *Carbon nanomaterials, relevance to solving the hydrogen storage problem*. // J. Nano Research, Vol. 12, p.p. 1-44 (2010).

[2] Yu.S. Nechaev. *On the solid hydrogen intercalation in multilayer carbohydride graphane-like nanostructures, relevance to storage applications*. // J. Nano Research, Vol. 15, p.p. 75-94 (2011).

[3] Yu.S. Nechaev. *On the solid hydrogen carrier intercalation in graphane-like regions in carbon-based nanostructures*. // Intern. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, p.p. 9023-9031 (2011).

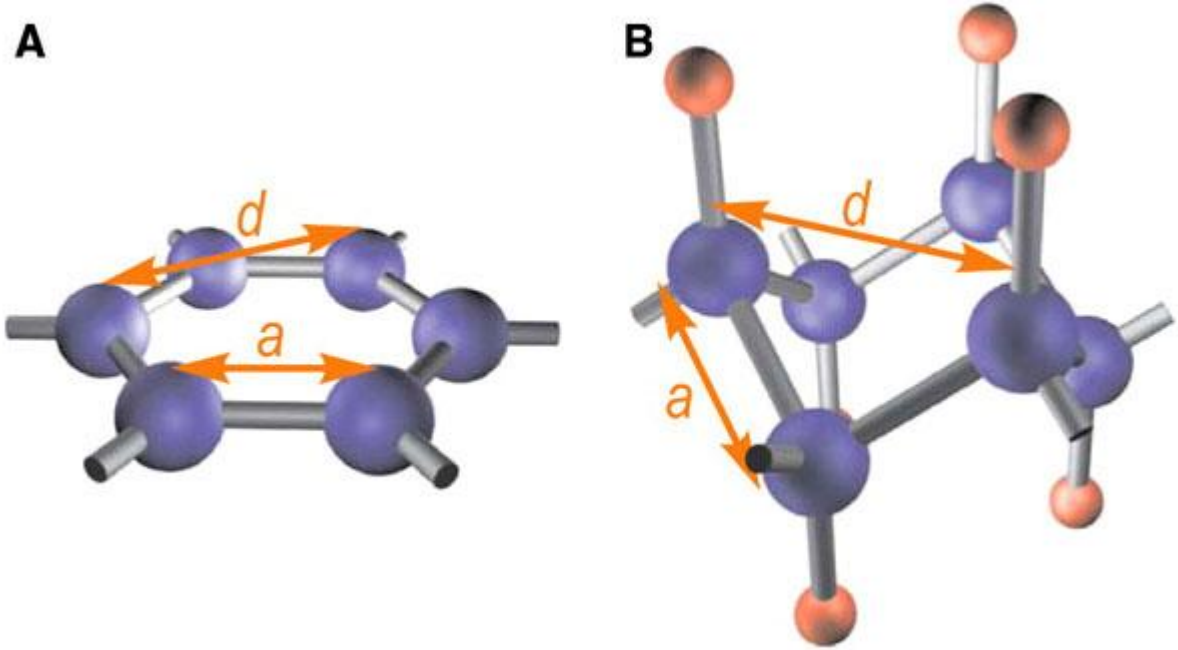
[4] Yu.S. Nechaev. *The high-density solid hydrogen carrier intercalation in graphane-like nanostructures, relevance to its on-board storage in fuel-cell-powered vehicles*. // The Open Fuel Cells Journal, Vol. 4, p.p. 16-29 (2011).

[5] Yu.S. Nechaev // In: Materials of Int. Hydrogen Research Showcase 2011, University of Birmingham, UK (2011); http://www.uk-shec.org.uk/uk-shec/showcase/ShowcasePresentations.html.

Схематически показаны: A – ‘*графитоподобная*’ *структура* графена; B – *‘алмазоподобная’ (двусторонняя)* структура графана CH (*теория* {5} J.O. Sofo et al. Phys. Rev. B (2007)).

Может ли существовать «*графито-подобный*» графан* CH *(двусторон.)* или C_2H *(односторон.)*?

ДА, МОЖЕТ [2-5]!

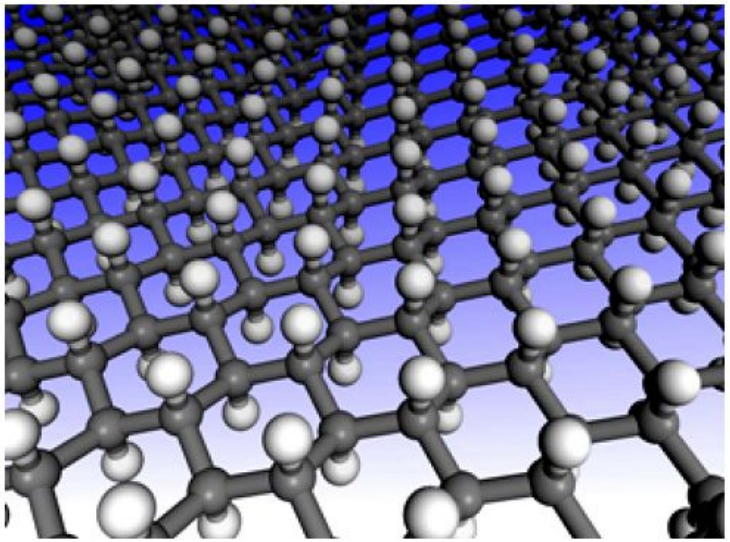


{5} J.O. Sofo et all. "*Graphane: A two-dimen-sional hydrocarbon*". Phys. Rev. B 75 (2007).

Теоретическая {5} 'алмазоподобная' структура графана: тёмные шары – С-атомы (в состоянии sp^3 гибридизации), светлые шары – Н-атомы.

Возможны ли 'графитоподобные' графан* и полиграфан* (карбогидриды графена и полиграфена)?

***ДА*, ВОЗМОЖНЫ [2-5]!**



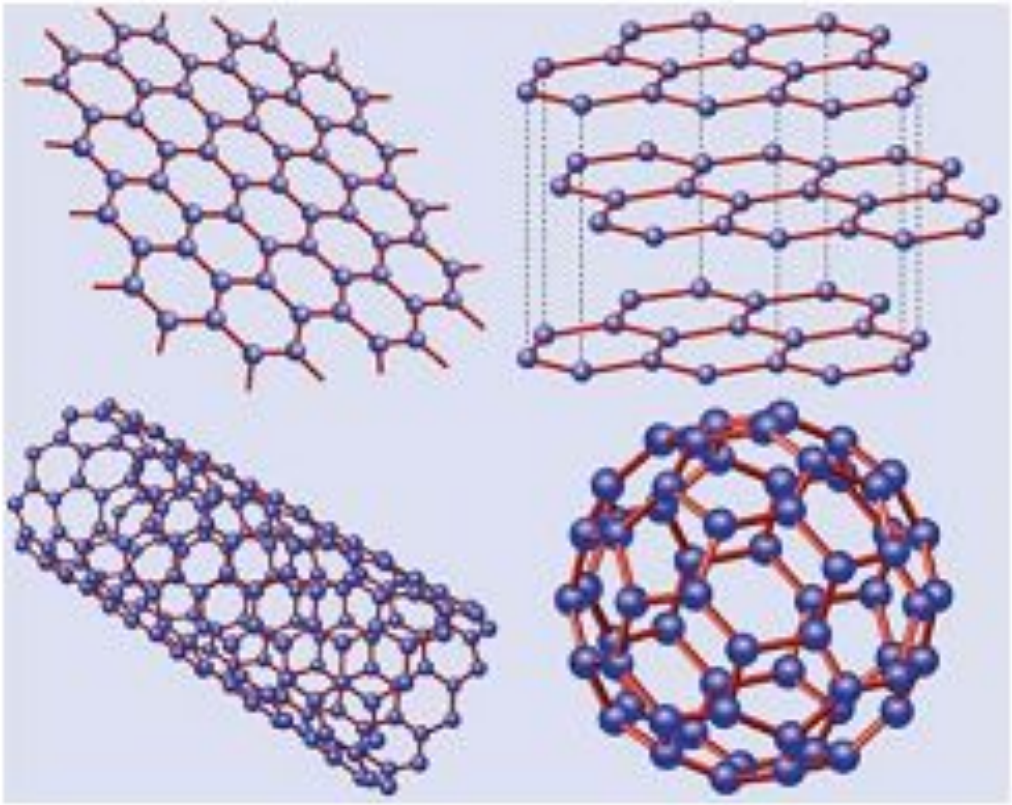
{4*} A.K. Geim, K.S. Novoselov et al. *"Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane"*. // Science, vol. 323, no.5914, 610-613 (2009).

1) Данные **{4*}** об образовании **«односто-роннего» графана C_2H** ***не сог-ласуются* с теоретической моделью** **{5}**.

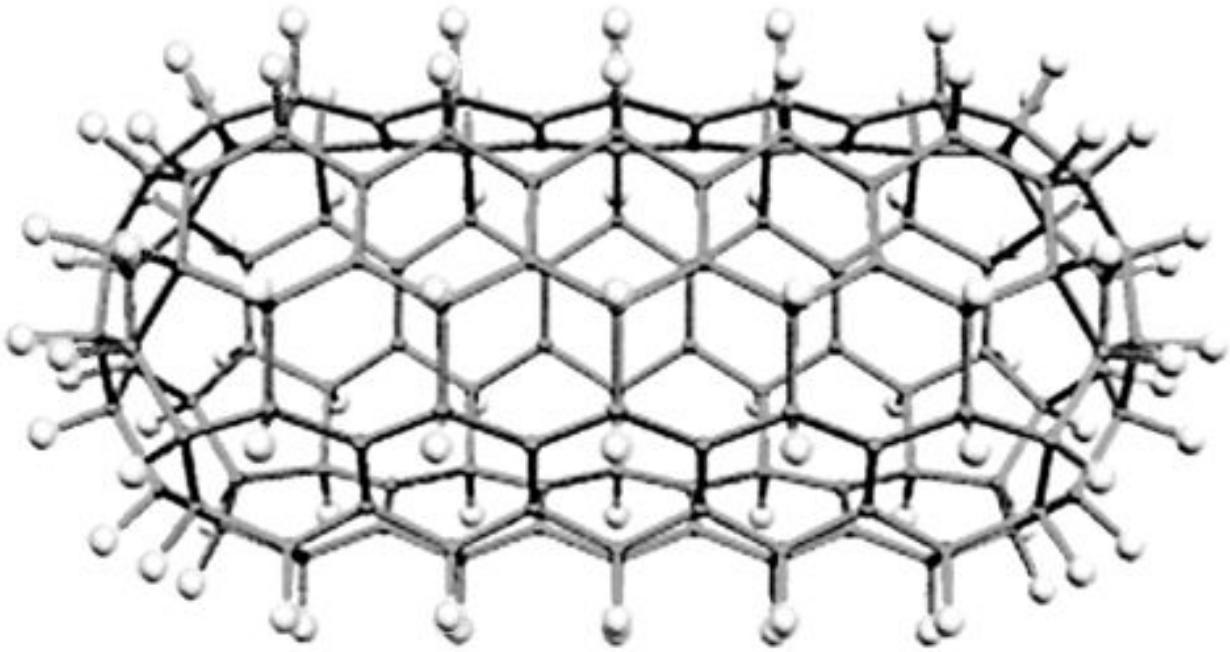
2) Возможны *более прочные С-С связи в экспе-риментальном двустороннем графане* **{4*}** по сравнению с теоретической моделью **{5}**.

3) Предсказанный в **{5}** «**алмазоподобный**» двусторнний **графан СН** до настоящего вре-мени является **теоретическим материалом** ("the **until-now-theoretical** material").

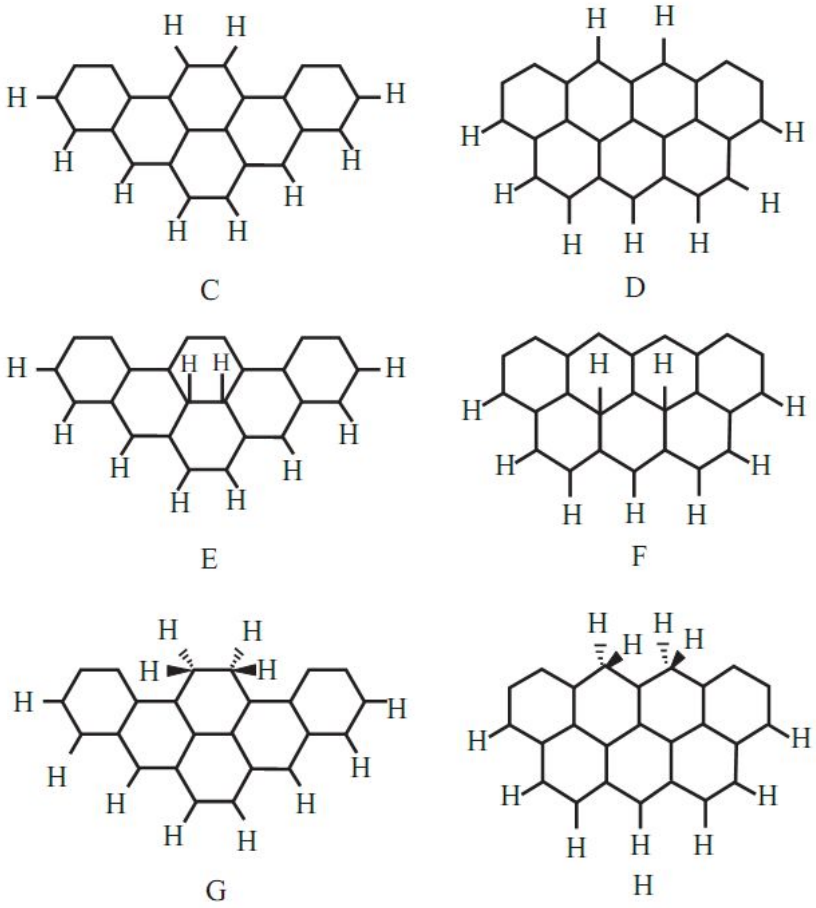
Показаны структуры: 1) (*слева вверху*) <u>графен</u> (С-атомы в состоянии sp^2-гибридизации, как и в графите); 2) <u>графит</u> и/или <u>графитовые нановолокна</u> (*справа вверху*); 3) <u>углеродные нанотрубки</u> (*слева внизу*); 4) <u>фуллерены</u> (*справа внизу*). Структуры графита и графитовых нановолокон состоят из слабо связанных (Ван-дер-Ваальсово взаим.) монослоев графена - «<u>полиграфена</u>».



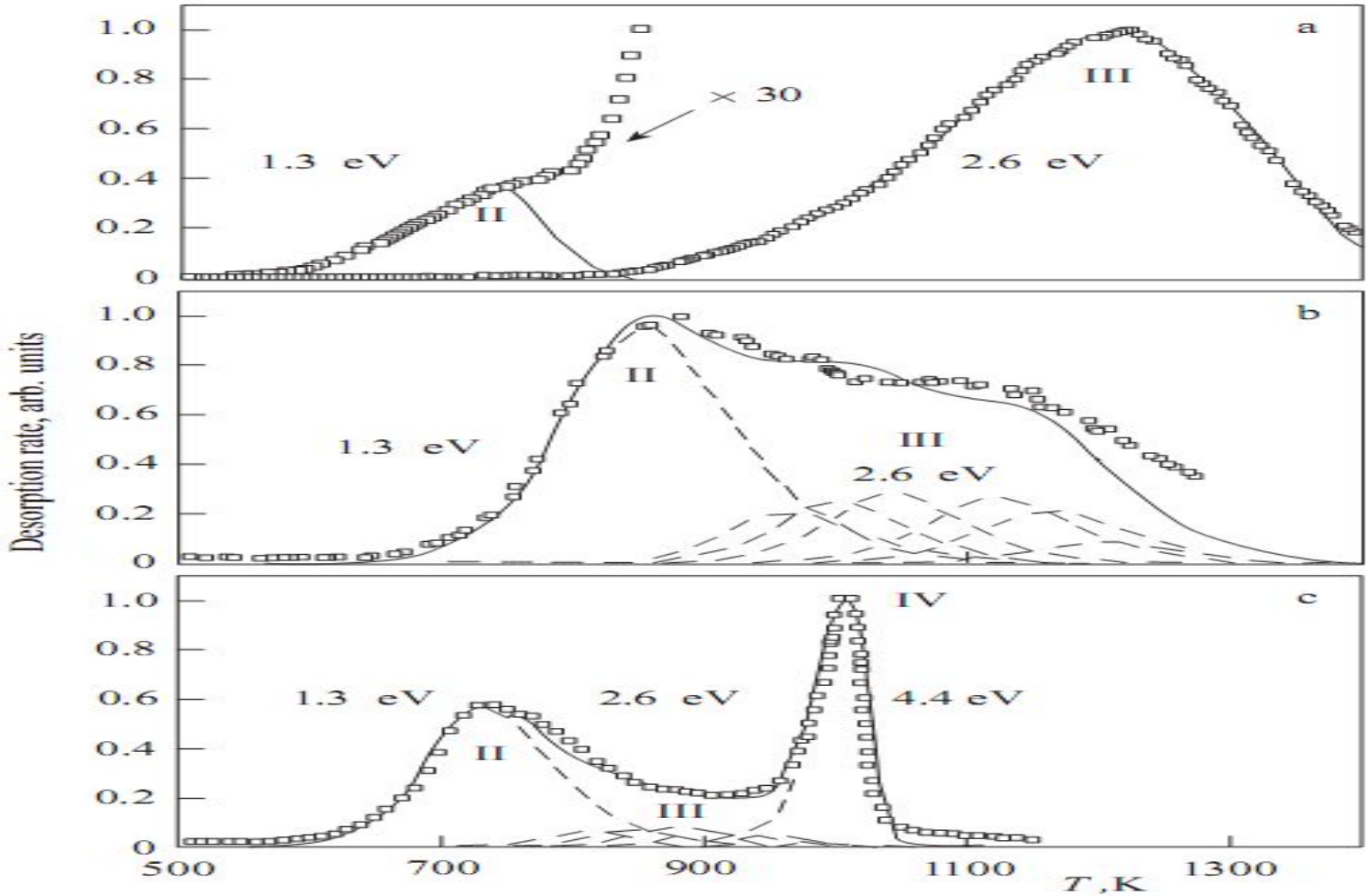
Теоретическая ({6} *C.W. Bauschlicher* (2002)) модель 50%-ного («одностороннего») хемосорбционного заполнения водородом графеновой поверхности однослойной углеродной нанотрубки до состава C_2H ($\Delta H_{C\text{-}H} \approx 2.5$ эВ). Близкую экспериментальную величину (2.6 эВ) получили ({7} *S.M. Pimenova et al.* (2002)) для гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$.



Теоретические модели ({8} F.H. Yang (2002)) хемосорбции атомов водорода в графеновой и краевой плоскостях графита. Согласно **[1-5],** модели **«F»** отвечает энергия активации термодесорбции атомов водорода **~2.6 эВ, как для графана*** (ТПД-пик **III),** модели «H» – ~1.3 эВ (ТПД-пик II), моделям «C» и «D» – ~4 эВ (ТПД-пик IV).



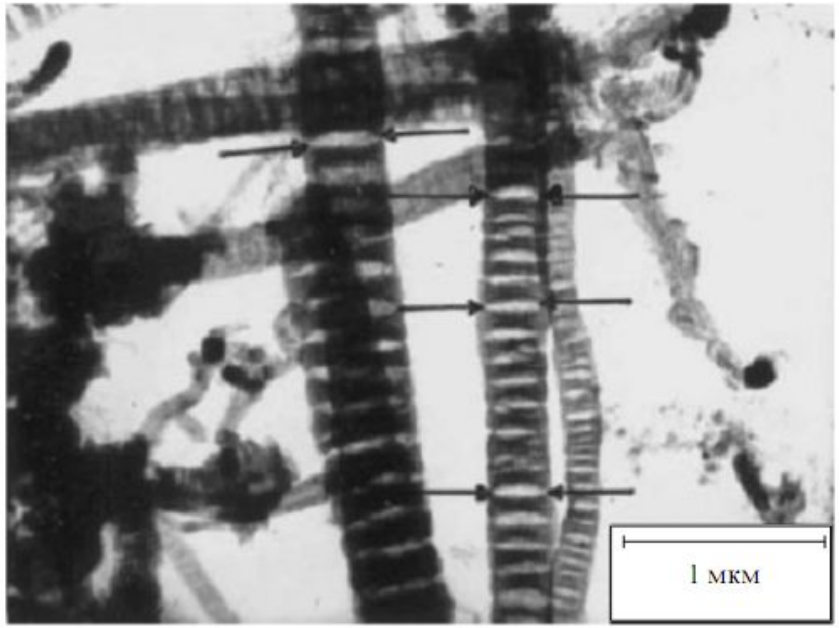
ТПД-спектры (пики) дейтерия и «подгоночные» кривые {9} (H. Atsumi (2003)) : (a) для изотропного графита ISO-88, наводороженного в $D_{2(газ)}$ в течение 5 ч при 973 K и 60 кПа; (b) для графита ISO-88 после облучения ионами D_2 с энергией 20 кэВ при дозе $5 \cdot 10^{23}$ м$^{-2}$; (c) – для наноструктурированного графита (механосинтезом с $D_{2(газ)}$ в шаро-вой мельнице при 1 МПа, 300 K, 80 ч). ТПД-пик III как для графана*.



Определение [2-5] *термодинамических характеристик ряда углеродных материалов*

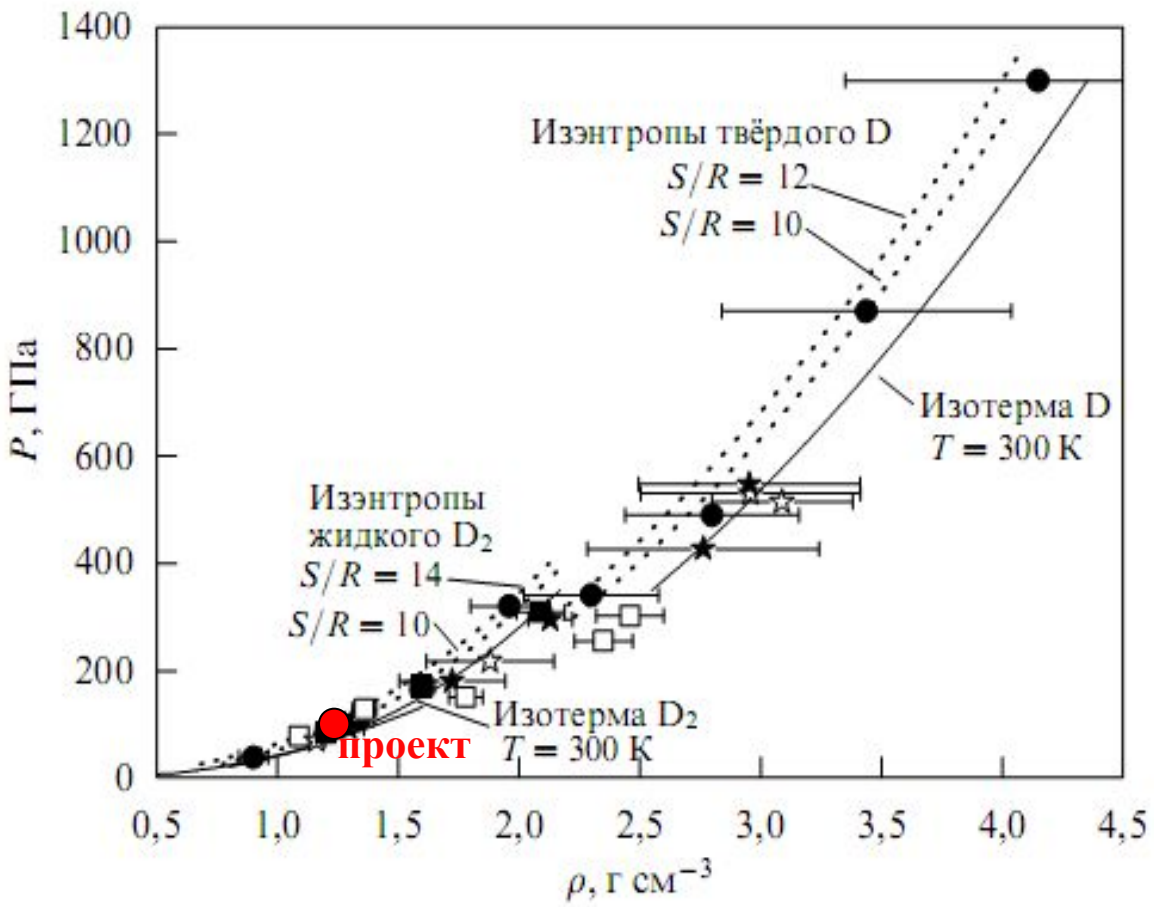
Углеродный материал	$\Delta H^0_{f(298)}$ (эВ/ат.)	ΔH_{C-C} (эВ)	ΔH_{C-H} (эВ)
Алмаз	0.020 ±0.001	3.69 ± 0.01 (~1 Мбар)	
Графен	≤ 0.1 {4}	4.94 ± 0.03 (~10 Мбар)	
Графан CH *'алмазоподобный'*	- 0.15 ± 0.05 {5}	2.7 ± 1.5 (~ 4.2 Эв)	2.5 ± 0.1
Графан* CH и C_2H *'графитоподобный'*	-0.15 ± 0.05 *карбогидрид графена* [2-5]	4.9 ± 0.1 (~10 Мбар)	2.5 ± 0.1

Микрофотографии {3} (B.K. Gupta) графано-вых* нановолокон (Г*НВ); анализ [2-5]↓:



Г*НВ состоят из нано-областей полислойного графана* (СН) - *темные полосы*, разделенных щелевидными нано-полостями (*светлые полосы*), в которых нахо-дился *интеркалированный твердый* H_2 (≥ 17 мас. %) *с высокой плотностью* (~0.7 г/см^3(H_2)), отвечаю-щей мегабарному сжатию H_2 {10}, (*экстремаль-ное состояние* H_2).

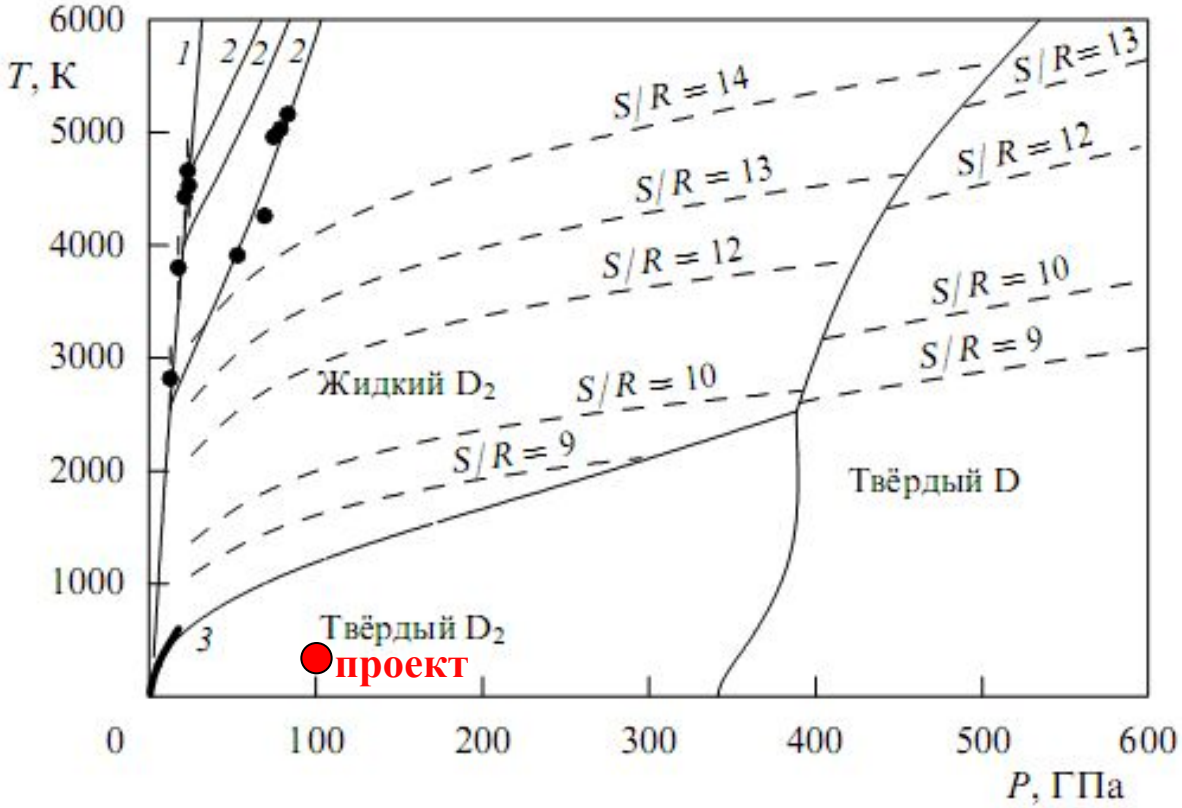
Изэнтропы и изотермы D_2, D {10}. Символами показаны экспериментальны данные, кривыми – результаты расчета. Плотность (ρ) протия (H) увеличена в два раза. *Утолщенный отрезок кривой – экспериментальная изотерма (300 K) для твердого H_2.* Точка ●-проект ([2-5]).



<u>Фазовая диаграмма для дейтерия</u> {10}. Ударные адиабаты и изэнтропы по уравнению состояния: *1* и *2* – однократная и двукратная адиабаты, ● – экспериментальные данные,

– кривая плавления, <u>утолщенный участок – эксперимент.</u>

Точка ● - проект ([2-5]).



The mass action law for the reaction of

$2H_{(gas)} \square H_{2(intercalated)}$, **[2-5]:**

$$(P_{H2} / P^0) \approx (P_H / P^0)^2 \exp \{ [\Delta H_{dis} - T \Delta S_{dis} - P_{H2} \Delta V] / RT \}, \quad \textbf{Eq.1}$$

$\Delta V \approx M_{H2} / \rho_{H2}$ (at P_{H2} and T, from **{10}**)

$P^0 = 1$ Pa, $\Delta H_{dis} =$ **448 kJ/mol(H_2),**

$\Delta S_{dis} \approx$ **99** J/K·mol(H_2),

$P_{H2} \approx 10^2$ GPa (~1 Mbar),

at $P_H \approx 1$ Pa and $T = 300$ K.

Твердый «мегабарный» водород

- *Твердый водород такой плотности* ~0.7 г/см^3(H_2) соответствует т.н. «экстремальному состоянию» вещества и возникает, например, *во время кратковременного импульсного воздействия (удара)* на водородную «мишень» при помощи газовых пушек, мощных лазеров и др. {10}, а также *при кратковременном* мегабарном (100 ГПа) сжатии водорода в алмазных «наковальнях» {11}, где изучали также (при ~3 Мбар) металлический водород (?).
- Поэтому предлагаемый метод [2-5] получения и «консервации» (в закрытых графановых* «надмегабарных-ТПа» наноструктурах) *такого уникального «мегабарного» водорода* является «прорывом» в физике и технологии получения и определенной стабилизации экстремального состояния вещества (водорода), *включая проблему получения металлического водорода в «мультиграфане*»*.

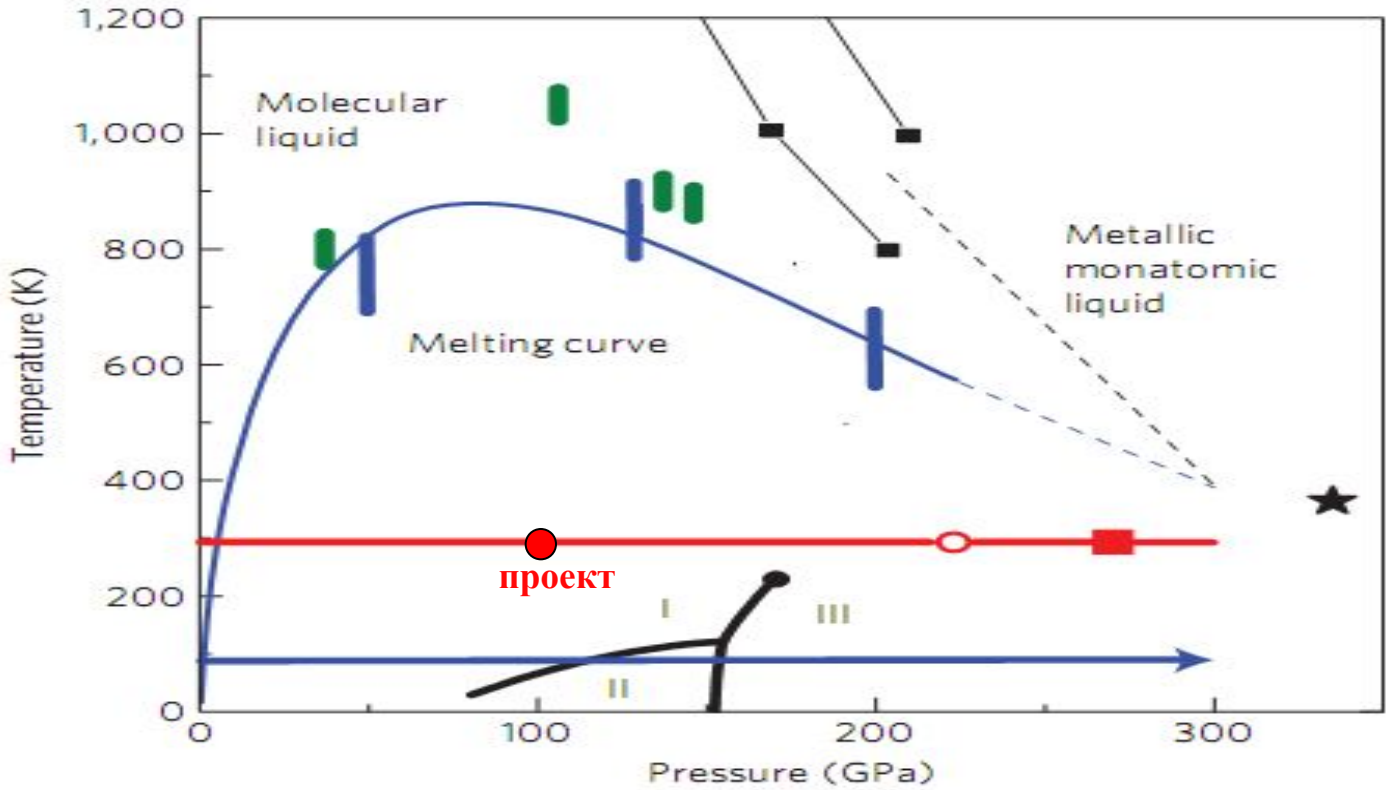
{10} Р.Ф. Трунин, В.Д. Урлин, А.Б. Медведев. «*Динамическое сжатие изотопов водорода при мегабарных давлениях*». Журнал РАН «Успехи физических наук», 2010, том 180, № 6, стр. 605-622.

{11} M.I Eremets, I.A. Troyan. «*Conductive dense hydrogen*». *Nature Materials (2011)* doi:10.1038/nmat3175.

{11} M.I. Eremets, I.A. Troyan. «Conductive dense hydrogen». // *Nature Materials (2011).*

PHASE DIAGRAM OF HYDROGEN

Точка ● - проект ([2-5]).



Графен **(C)** *и графан** **(CH)** - самые прочные *(«надмегабарные -ТПа»)* наноматериалы **{4, 4*}** **[2-5]**

Предлагаемый метод [2-5] получения и расщепления («мегабарным» твердым водородом) полиграфановых* «надмегабарных-ТПа» наноструктур, основанный на использовании и дальнейшем развитии результатов {1-11} и др., является «прорывом» в физике и технологии получения (из высокопрочного ТПа полиграфена) «надмегабарного» полиграфана* - полислойного карбогидрида CH [2-5].

Результаты [1-5] анализа данных {1-12} и др. и *раскрытия физики интеркаляции* тв. H_2 *в закрытые графановые* наноструктуры*

используют в данном проекте для раскрытия технологических элементов "know-how" в работах {1-3} и развития нанотехнологии получения и хранения тв. «мегабарного» H_2 в таких «надмегабарных» наноструктурах.

Эта нанотехнология характеризуется *высокой безопасностью*, поскольку в таких наноструктурах наблюдается {1-3} *самопроизвольная редукция* «мегабар-ного» давления H_2 при десорбции твердого водорода из наноматериала, которая проходит за ~10 мин при 300 K (при снятии «запирающего» внешнего давления H_2 (~100 бар)).

***Актуальность ПРОЕКТА*:**

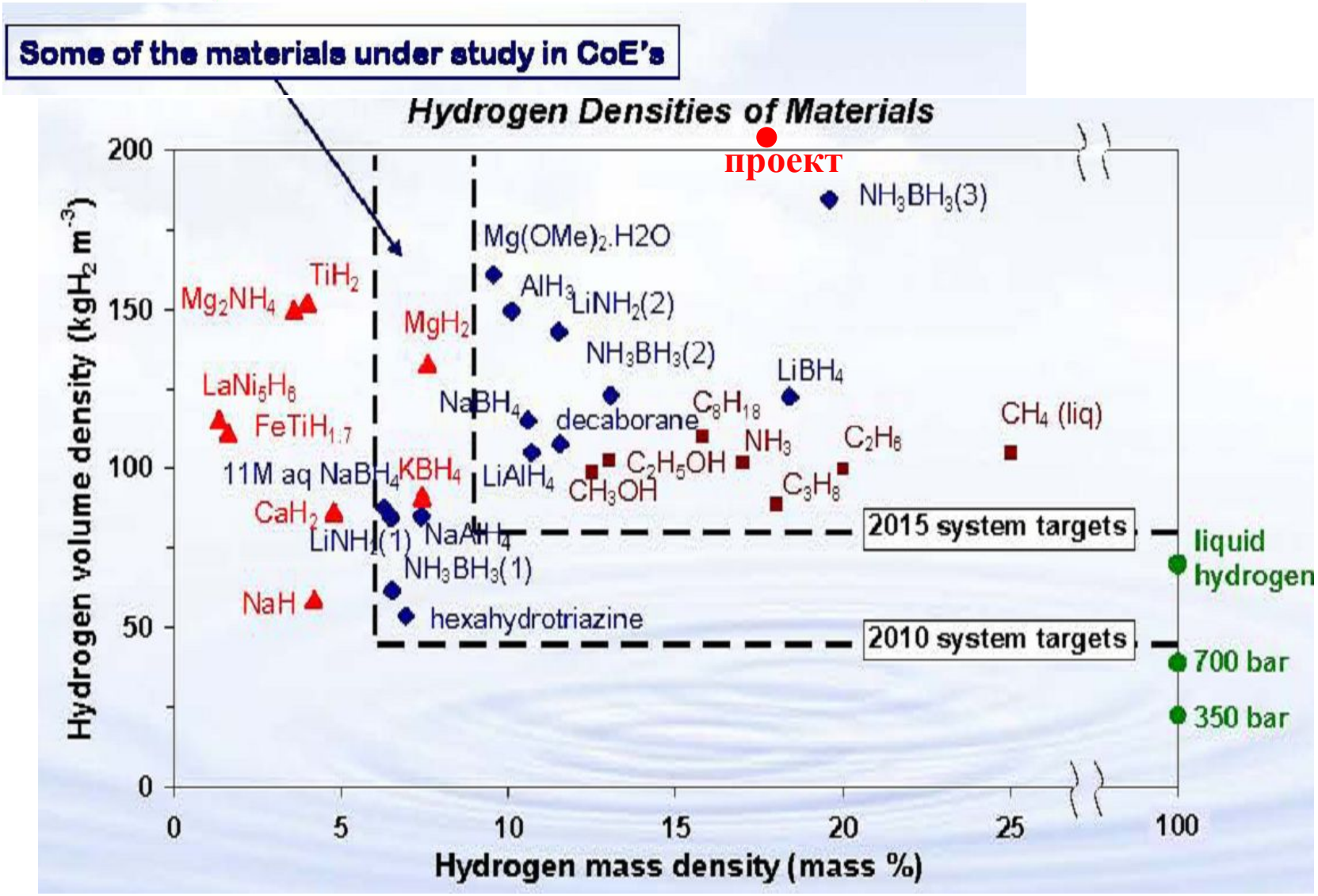
В настоящее время обычно используют **дорогостоящие** композитные баллоны (без сорбента-наполнителя) **с газообразным H_2 при 700 бар**, что

не отвечает целевым требованиям **на 2015** год к системам хранения водорода в отношении **гравиметрической** и

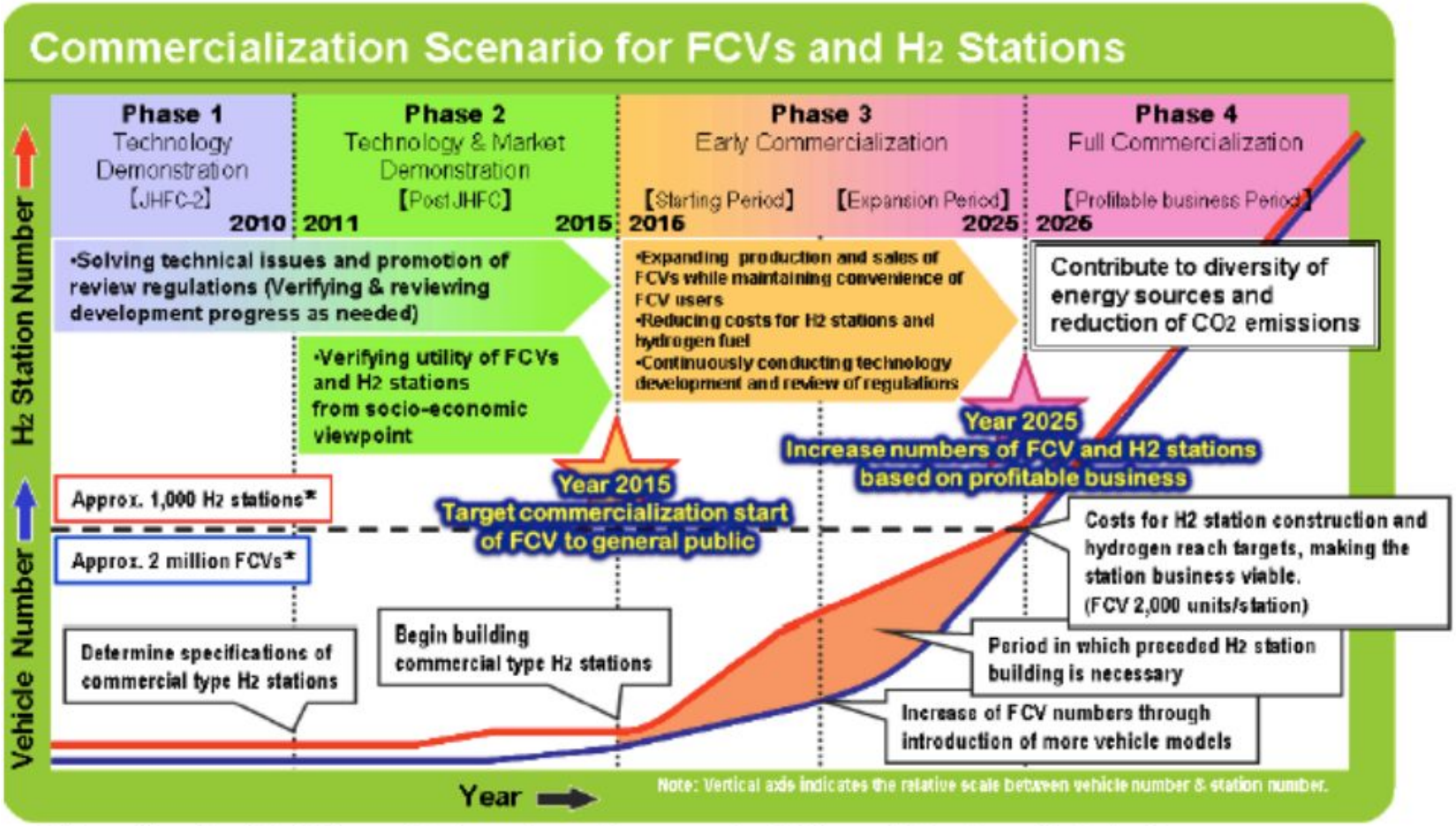
волюметрической емкостей, чистоты H_2 и **безопасности**.

Поэтому *актуальны* новые «прорывные» технологии [2-5].

Mass and Volume Densities



Fuel Cell Vehicle: Market Entry revised in June 2010 and amended in January 2011



* Precondition: Benefit for FCV users (price/convenience etc.) are secured, and FCVs are widely and smoothly deployed

2015 FCV 1000~3000/year Station ~100

2025 FCV 2 million Station 1000

{AKIBA}↓: ОЧЕНЬ ВОСТРЕБОВАНЫ «ПРОРЫВЫ» В КОМПАКТНОМ И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОМ ХРАНЕНИИ H_2 {SHOWCASE}

Advanced Fundamental Research Project on Hydrogen Storage Materials
HYDRO☆STAR

Term: **FY2007～FY2011** FY07: 0.74BY, FY08: 0.9BY, FY09 1BY, FY10 0.9BY FY 11 0.56BY

To establish compact and energy efficient hydrogen storage system through fundamental studies of materials

Background

- To realize compact and energy efficient hydrogen storage is a key technology
- Japanese technology of hydrogen storage materials is significantly competitive
- Breakthroughs in hydrogen densities are strongly required

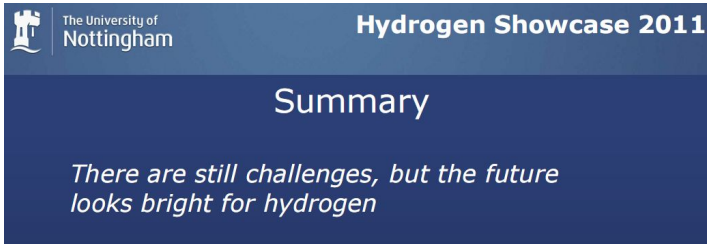
Plan

- Make network among research labs
- Invite young scientists from other fields
- Large scale facilities such as Spring-8 (synchrotron X-ray) and J-PARC (Neutron) should be used for characterization
- Combine experiments and computation

{KIM}↓: НЕОБХОДИМО ИСКАТЬ «ПРОРЫВНУЮ» ТЕХНОЛОГИЮ КОМПАКТНОГО И БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ H_2

Key Question …?

- **What we want to make with our work….**
  - ✓ Hydrogen from renewables – to solve energy and environmental problem
  - ✓ Realize hydrogen economy - efficiency/ cost/ durability
  - ✓ Find Niche Market - create jobs and industries
- **to Overcome challenge…**
  - ✓ Find new material – International collaboration
    - Solicit new Idea annually(Hydrogen is in interdisciplinary area),
- **Message to the future leaders**
  - ✓ Hydrogen is an energy carrier for the future !
  - ✓ Hydrogen economy is on the way in Korea.
- **wishes for achieving positive change…**
  - ✓ Think together: Find a breakthrough technology.
  - ✓ Act together..: without act for realization, hydrogen economy will be in basic level forever.
  - ✓ Build together: Hydrogen economy based on renewable energy is a dream of mankind.



В «ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ» ПЕРИОД 2012-2015 г.г., ОБОЗНАЧЕННЫЙ НА H_2 SHOWCASE 2011, «ПРОРЫВНАЯ» И АКТУАЛЬНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ, ФИЗИКА КОТОРОЙ РАСКРЫТА В [2-5], МОЖЕТ ПОЛУЧИТЬ *РАЗВИТИЕ (В ПРОЕКТЕ) ВПЛОТЬ ДО ‘ПИЛОТНЫХ’ ОБРАЗЦОВ, ОПТИМИЗАЦИЮ, ПАТЕНТНУЮ ЗАЩИТУ И ПРИЗНАНИЕ*, ЧТО ПОЗВОЛИТ ВПЛОТНУЮ ПОДОЙТИ К ЕЕ *КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ*. ОСОБО СЛЕДУЕТ ВЫДЕЛИТЬ ПРОБ-ЛЕМУ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОДОРОДА.