RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **208498** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **380059**

(22) Data zgłoszenia: **28.06.2006**

(51) Int.Cl.
C01B 3/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C01B 17/18 (2006.01)
C01B 7/13 (2006.01)

(54) **Sposób magazynowania zwłaszcza wodoru i materiał magazynujący zwłaszcza wodór**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.01.2008 BUP 01/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2011 WUP 05/11

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARIAN NOWAK, Katowice, PL
PIOTR SZPERLICH, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 208498 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób magazynowania zwłaszcza wodoru przeznaczonego do zasilania ogniw paliwowych i materiał magazynujący zwłaszcza wodór.

Magazynowanie wodoru jest kluczowym problemem warunkującym wykorzystanie wodoru jako źródła energii dla ogniw paliwowych. Do tej pory rozwijano głównie następujące sposoby magazynowania wodoru: zbiorniki zawierające sprężony wodór, zbiorniki zawierające ciekły wodór, związki chemiczne zawierające wodór, zbiorniki zawierające wodorki metali oraz zbiorniki zawierające nanostruktury węglowe.

Wodór może być sprężany w zbiornikach wysokociśnieniowych. Proces takiego sprężania jest kosztowny i wymaga dużej energii a przestrzeń, która zajmuje sprężony wodór jest zwykle stosunkowo duża ze względu na małą gęstość energii. Zbiornik gazowego wodoru, który zawierałby energię równoważną tej jaka znajduje się w zbiorniku z benzyną musiałby być ponad 3.000 razy większy od tego ostatniego. Stosowanie zbiorników wysokociśnieniowych wymaga także kosztownych okresowych przeglądów w celu zapewnienia odpowiedniego bezpieczeństwa.

Wodór istnieje w stanie ciekłym jedynie w bardzo niskich temperaturach. Typowa temperatura przechowywania ciekłego wodoru wynosi 20 K (-253°C). Schłodzenie do tej temperatury i jej utrzymywanie jest bardzo kosztowne i wymaga także znacznej energii.

Wodór jako najpowszechniej występujący we wszechświecie pierwiastek występuję w bardzo wielu związkach chemicznych. Liczne spośród nich są wykorzystywane do magazynowania wodoru. Ten sposób magazynowania wymaga zarówno reakcji, w której tworzony jest dany związek chemiczny zawierający wodór, jak i reakcji, w której wodór jest uwalniany w celu jego wykorzystania w ogniwie paliwowym.

Wodorki metali posiadają zdolność absorbowania wodoru i następnie oddawania go w temperaturze pokojowej lub podczas ogrzewania zasobnika, w którym się znajdują. Całkowita ilość zaadsorbowanego w nich wodoru wynosi zwykle 1% - 2% całkowitej masy zbiornika. Niektóre wodorki metali mogą zatrzymywać 5% - 7% ich własnej masy jednak wymagają ogrzewania do temperatur 250°C lub wyższej. Zawartość procentowa zaabsorbowanego wodoru do objętości metalu jest ciągle stosunkowo niewielka.

Nanostruktury węglowe magazynują wodór w nanoporach swej struktury oraz na swej powierzchni. Zaletą nanorurek węglowych w stosunku do wodorków metali jest większa ilość wodoru, jaki są one w stanie zatrzymać i wyzwolić. Uważa się, iż teoretycznie mogą one zatrzymać od 4.2% do 65% wodoru w stosunku do swojej własnej masy. Jednak do tej pory ta metoda magazynowania wodoru stwarza problem związane z powtarzalnością uzyskiwanych rezultatów i pozostaje ciągle w fazie badań i rozwoju. Badania te koncentrują się na poprawieniu technologii wytwarzania i zredukowaniu kosztów produkcji nanostruktur węglowych, bez czego niemożliwa jest ich komercjalizacja jako zasobnika wodoru.

Adsorpcja wodoru na powierzchni lub w porach ciał stałych posiada nieodłączne zalety w postaci zapewnienia bezpieczeństwa oraz potencjalnie dużej gęstość energii magazynowanego wodoru. Z tego powodu uważa się ją za efektywniejszą i ekonomiczniejszą niż inne metody magazynowania wodoru. Równocześnie intensywnie poszukuje się materiałów, które pozwalałyby zrealizować cel w postaci magazynowania wodoru na powierzchni i wewnątrz swojej struktury najefektywniej. Oczywistym faktem jest to, iż preferowaną pod tym względem klasą materiałów są materiały o strukturze nanokrystalicznej posiadające bardzo rozbudowana powierzchnie na jednostkę masy oraz korzystny stosunek swojej objętości do objętości por.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zasobnik na wodór wypełnia się nanokrystalicznym materiałem porowatym porowatym jodosiarczkiem antymonu o własnościach ferroelektrycznych i strukturze wielodomenowej.

Materiał według wynalazku ma porowatą strukturę nanokrystaliczną o własnościach ferroelektrycznych i strukturze wielodomenowej w postaci żelu jodosiarczku antymonu, którego molekuła składa się z atomów antymonu, siarki i jodu, składający się z włókien i rurek monokrystalicznych o wymiarze poprzecznym od $5 \cdot 10^{-9}$ m do 10^{-6} m oraz o długości do $7 \cdot 10^{-5}$ m tworzących sieć przestrzenną, która nadaje mu sztywność postaci zajmując od 2% do 60% jego objętości. W szczególności zasobnik na wodór wypełniony jest nanokrystalicznym materiałem w postaci wysuszonego żelu jodosiarczku antymonu SbSI.

Zaletami proponowanego materiału nanokrystalicznego wypełniającego zasobnik na wodór są łatwość jego produkcji połączona z niską ceną i możliwością jego produkcji masowej. Istotną zaletą proponowanego materiału jest rozbudowana powierzchnia oraz niewielki stosunek objętości zajmowanej przez fazę stałą do całkowitej objętości dostępnej dla wodoru. Znanym faktem jest adsorpcja wodoru na powierzchniach monokryształów jodosiarczku antymonu wskutek jego oddziaływania ze ścianami domen ferroelektrycznych występujących w tym materiale. Jednak do tej pory doniesienia literaturowe na temat tego typu adsorpcji dotyczyły jedynie litych monokryształów o niewielkiej powierzchni dostępnej dla adsorbowanego wodoru. Tymczasem zastosowanie według wynalazku nanokrystalicznego materiału porowatego o własnościach ferroelektrycznych i strukturze wielodomenowej. szczególnie w postaci żelu jodosiarczku antymonu znacznie zwiększa tę powierzchnię na jednostkę masy.

P r z y k ł a d: W probówkach termisilowych umieszczano stechiometryczną mieszaninę Sb (1,84280 g). S (0,48535 g) oraz I (1,92082 g). Probówki zalewano wodą destylowaną o trzykrotnie większej masie w stosunku do sumy mas Sb, S i I. Probówkę umieszczano w płuczce ultradźwiękowej wypełnionej wodą o temperaturze 321 K i poddawano działaniu fali ultradźwiękowej o częstotliwości 40 kHz i mocy skutecznej 40 W. Proces prowadzono przez czas około 5 godzin, aż do utworzenia żelu. Otrzymany materiał poddano badaniom mikroskopem elektronowym, mikroanalizatorem rentgenowskim, proszkowym dyfraktometrem rentgenowskim, dyfuzyjnym reflektometrem optycznym, a także badaniom przewodnictwa elektrycznego i przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatur. Stwierdzono, iż żel SbSI jest utworzony przez podłużne nanokryształy o wymiarze poprzecznym około 20 - 70 nm i długości w przedziale od setek nanometrów do mikrometrów. Skład chemiczny nanokryształów odpowiadał SbSI. Dyfraktogram rentgenowski ujawnił stale sieciowe sproszkowanego żelu jako odpowiadające stałym sieciowym monokryształów SbSI. Optyczna przerwa energetyczna żelu w temperaturze pokojowej jest równa około 1,87 eV co odpowiada wartości pośredniej przerw energetycznych dla światła o różnej polaryzacji pochłanianego w monokrystalicznym SbSI. Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej żelu wykazała charakterystyczne dla przejścia fazowego w SbSI ostre maksimum w temperaturze Curie 290,4 K. Wartość maksymalna przenikalności dielektrycznej dla częstotliwości pomiarowej 1 kHz wyniosła ε_{max} (T_c = 290.4 K) = 16000. Wielodomenową strukturę żelu SbSI zaobserwowano w temperaturze pokojowej transmisyjnym mikroskopem elektronowym o dużej zdolności rozdzielczej JEM 3010. Przewodnictwo elektryczne żelu rosło ze wzrostem temperatury, przy czym w zakresie temperatur od 278 K do 290.2 K energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego bez oświetlenia wyniosła 1,42 eV, zaś w zakresie od 290,2 K. do 313 K energia aktywacji była równa 0,11 eV. Przewodnictwo elektryczne właściwe przy przepływie stałego prądu elektrycznego w temperaturze 292 K było w przybliżeniu równe $\sigma = 10^{-5}\ \Omega^{-1}m^{-1}$. Otrzymany żel zajmował objętość 17,0 cm^3. Dzieląc masę SbSI znajdującego się w tym żelu (4,24897 g) przez gęstość monokrystalicznego SbSI (5,275 g/cm^3), otrzymano objętość 0,805 cm^3. Zatem stosunek objętości zajmowanej przez nanokryształy SbSI do całkowitej objętości żelu wynosił 4,7%. Wynik ten był zgodny z obserwacjami dokonanymi za pomocą mikroskopu elektronowego. Podgrzanie żelu SbSI do temperatury około 370 K powodowało wydzielenie się wody. Materiał po wysuszeniu w nieznacznym stopniu kurczył się zachowując swoja postać. Przyjmując, iż średni wymiar poprzeczny nanokrystalitów SbSI wyznaczony za pomocą mikroskopu elektronowego o dużej zdolności rozdzielczej wynosi 40 nm oraz znając ilość użytych do syntezy substancji, jak również literaturową gęstość SbSI 5,275 g/cm^3 wyliczono powierzchnię przypadającą na jednostkę masy żelu SbSI. Powierzchnia ta wynosi około 76 m^2/g i jest porównywalna z wartościami podawanymi dla nanorurek węglowych 19,65 - 41,45 m^2/g. W połączeniu z duża porowatością otwartą może predysponować to żel SbSI do roli adsorbera wodoru. Wysuszony żel nanokrystalicznego SbSI umieszczono w zasobniku podłączonym do turbomolekularnej pompy próżniowej, za pomocą, której odpompowano powietrze z zasobnika do ciśnienia rzędu 10^{-3} Pa. Następnie do odpompowanego zasobnika wpuszczono wodór pod ciśnieniem 10^5 Pa. Po upływie 15 minut zasobnik ponownie odpompowano i wypełniono argonem o ciśnieniu $1,5 \cdot 10^5$ Pa. Proces odpompowania zasobnika i wypełniania go argonem powtórzono kilkukrotnie. Następnie wypełniono zasobnik azotem pod ciśnieniem $2 \cdot 10^5$ Pa i wykorzystując ciśnienie tego gazu dokonano badań chromatograficznych, które wykazały występowanie wodoru w gazie wychodzącym z zasobnika wypełnionego nanokrystalicznym żelem SbSI. Ostatnie czynności powtórzono jeszcze dwukrotnie umieszczając zasobnik w temperaturach 363 K oraz 223 K. Za każdym razem w azocie wylatującym z zasobnika stwierdzano obecność wodoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób magazynowania zwłaszcza wodoru w zasobniku **znamienny tym**, że zasobnik wypełnia się nanokrystalicznym materiałem porowatym jodosiarczkiem antymonu o własnościach ferroelektrycznych i strukturze wielodomenowej.

2. Materiał magazynujący zwłaszcza wodór, **znamienny tym**, że jest jodosiarczkiem antymonu. ma porowatą strukturę nanokrystaliczną o własnościach ferroelektrycznych i strukturze wielodomenowej w postaci żelu, którego molekuła składa się z atomów antymonu, siarki i jodu, składający się z włókien i rurek monokrystalicznych o wymiarze poprzecznym od $5 \cdot 10^{-9}$ m do 10^{-6} m oraz o długości do $7 \cdot 10^{-5}$ m tworzących sieć przestrzenną, która nadaje mu sztywność postaci zajmując od 2% do 60% jego objętości.

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)