

# HYDROGEN STORAGE IN CHEMISORBED COMPLEXES OF COMPOUNDS ON METALS

Davydov V.Ya.\*

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

## INTRODUCTION

Global ecological problems at present force to use ecological clean source of energy. Hydrogen has been recognized as an ideal energy carrier because it using does not produce neither air pollution nor carbon dioxide gas emissions.

One of the most complicate problem which have to be solved for the utilization of hydrogen energy is how to store H<sub>2</sub> easily and cheaply. Therefor the working out a safe, economical, and effective storage system is very important for the future utilization of hydrogen as a pollution-free energy resource.

To solve this problem the advances in storage density, energy efficiency, safety, and cost have to be made by the using of a light-weight material capable of reversibly storing and releasing hydrogen in a modest range of near-ambient temperatures and pressures.

At present some hydrogen storage systems such as compressed gas storage, liquid storage, a metals hydrides and hydrides of intermetallic compounds, adsorption methods of storage on a new carbon materials such as graphite nanofibers and single-walled carbon nanotubes as adsorbents, storage of hydrogen as fullerene hydrides are worked out having some advantages and disadvantages.

One of the possible novel way of hydrogen storage may be the reversible chemisorption of hydrogen on some adsorbent-supported metal with immobilized aromatic molecules and this way was proposed in (1).

## RESULTS AND DISCUSSION

The mechanism of hydrogenation and dehydrogenation of aromatic compounds such as benzene, toluene, p-xylene, mesitylene as well as naphthalene, anthracene and fullerene C<sub>60</sub> chemisorbed on silica-supported platinum were investigated by infrared spectroscopy (2).

The possibility of using of hydrogenation and dehydrogenation of the chemisorbed complexes of aromatic compounds with Pt for hydrogen storage systems is considered in detail in (3).

Probably for benzene and for all benzene derivatives under investigation at ambient temperature there are a strong chemisorbed complexes on the surface of platinum particles which can easily gain hydrogen from the gas phase and lose it under evacuation. The complexes of different benzene derivatives of cause should be somewhat different due to the presence of -CH<sub>3</sub> groups in the benzene substitutes. For all these compounds chemisorbed complexes the very weak bands 3040 – 3050 cm<sup>-1</sup> due to aromatic  $\geq$ CH absorption after evacuation appear in a spectrum and disappear under pressure of H<sub>2</sub>. The intensity of this band a little decreases with increasing of number of hydrogenation – dehydrogenation cycles since at evacuation part of hydrogenated complexes are desorbed from the surfaces of platinum particles as a products of hydrogenation. For benzene and its derivatives these reversible processes of hydrogenation and dehydrogenation occur at very soft conditions: at ambient temperature and under pressure of hydrogen lower then 1 bar.

Although hydrogenation and dehydrogenation by evacuation of naphthalene and anthracene also occur at ambient temperature there is the possibility to increase temperature of reaction to accelerate hydrogenation and dehydrogenation of complexes since these compounds are more heavier than benzene for example and its will not desorb from the platinum surface in vacuum in large extent even at relatively higher temperature than ambient temperature.. So for hydrogenation and dehydrogenation of naphthalene and anthracene complexes with Pt the temperatures 323 and 373 K were used respectively

\* Fax:095-932-88-46 E-mail: [VYaDavydov@phys.chem.msu.ru](mailto:VYaDavydov@phys.chem.msu.ru)

The spectral pictures of hydrogenation and dehydrogenation of naphthalene and anthracene complexes with Pt are very similar to the picture for benzene. The only difference is that after evacuation of hydrogen in spectra of samples with chemisorbed hydrogenated naphthalene and anthracene the relatively intensive bands remain in contrast of spectra of sample with chemisorbed hydrogenated benzene where bands practically disappear.

### CONCLUSION

Thus all aromatic hydrocarbons form strong chemisorbed complexes with Pt which very easy can be hydrogenated under relatively small hydrogen pressure (~ 1 bar or lower) even at ambient temperature and can be dehydrogenated by evacuation at the same temperature. Hydrogenation and dehydrogenation of these complexes can be repeated for several times. For more heavier compounds like naphthalene, anthracene as well fullerene C<sub>60</sub> the processes of hydrogenation and dehydrogenation of these complexes occur with lower rate at ambient temperature but can be accelerated at higher temperature 323 – 373 K and at that temperatures complexes of these molecules exist long time which make it possible to hydrogenate and dehydrogenate them many times which can be used in hydrogen storage systems.

In all these cases it is necessary to have supports allowing to prepare adsorbents with metals in highly dispersed state for the increasing of capacity of storage systems. One of the possible way of the increasing of capacity is the using of

nanoporous silica as support.

At present the methods of syntheses of nanoporous materials such as MCM-41 or FSM-16 with high specific surface area (~1300 m<sup>2</sup>/g) and uniform almost cylindrical pore diameter (3 – 4nm) were worked out. Such adsorbents can be used as supports for these purposes.

The results show that at least problem of reversibly storing and releasing of hydrogen in a modest range of near – ambient temperatures and pressures is solved but hydrogen capacity and kinetics of hydrogenation – dehydrogenation of aromatic compounds complexes with Pt by using nanoporous silica is under investigation.

### REFERENCES

1. Davydov, V.Ya., Sheppard, N., Osawa, E., Storage of hydrogen in chemisorbed state in aromatic compounds and fullerene C<sub>60</sub> complexes with platinum, International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, 2000, 1, 182.
2. Davydov, V.Ya., Sheppard, N., Osawa, E., An Infrared Spectroscopic Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation of the Complexes of Aromatic Compounds and of Fullerene C<sub>60</sub> with Silica – Supported Platinum, J. Catalysis, 2002, 211, 42 – 52.
3. Davydov, V.Ya., Sheppard, N., Osawa, E., Unsaturated and aromatic hydrocarbons-metal complexes as potential near-ambient temperature and pressure hydrogen storage systems, Int. J. Hydr. Energy, 2003, (in press).

# ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ХЕМОСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛАХ

Давыдов В.Я.\*

Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова, 119992 Москва, Россия

## ВВЕДЕНИЕ

Глобальные экологические проблемы заставляют использовать экологически чистые источники энергии. Водород считается идеальным топливом, так как при использовании не производит загрязняющие окружающую среду продукты. Наиболее сложной проблемой использования водородной энергетики является создание простой экономической системы хранения водорода. Поэтому разработка безопасной и экономически оправданной системы хранения водорода является важнейшей задачей в использовании водорода как источника энергии в будущем.

Для решения этой задачи требуются легкие, энергетически емкие, безопасные материалы, способные обратимо поглощать и выделять водород в мягких условиях, близким к комнатным температурам и небольшим давлениям. В настоящее время разрабатываются системы хранения водорода, имеющие свои преимущества и недостатки: хранение водорода в сжатом и жидком состоянии, в гидридах металлов и гидридах интерметаллических соединений, адсорбционные методы хранения в новых углеродных материалах – нановолокнах, одностенных углеродных нанотрубках, в гидридах фуллерена.

Одним из возможных новым способом хранения водорода, предложенным в (1), может быть хемосорбция водорода на комплексах ароматических соединений с металлами, нанесенных на носитель.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В работе изучен механизм гидрирования и дегидрирования ароматических соединений: бензола, толуола, п-ксилола, мезитилена, а также нафталина, антрацена и фуллерена C<sub>60</sub>, хемосорбированных на платине, нанесенной на силикагель (2).

Возможность использования гидрирования и дегидрирования хемосорбционных комплексов ароматических соединений с Pt для хранения водорода более подробно рассмотрена в (3).

Вероятно, бензол и все его исследованные производные при комнатной температуре образуют устойчивые хемосорбционные комплексы на поверхности частиц платины, которые могут легко принимать водород из газовой фазы и отдавать его при эвакуировании. Эти комплексы различных производных бензола несколько отличаются друг от друга из-за наличия разного количества метильных групп. Для всех этих комплексов хемосорбированных соединений слабая полоса 3040 – 3050 см<sup>-1</sup> появляется в спектре после откачки и исчезает после введения водорода. Интенсивность этой полосы немного уменьшается с числом циклов гидрирования - дегидрирования, так как при эвакуировании часть гидрированных комплексов десорбируется с поверхности частиц платины как продукты реакции гидрирования. Для бензола и его производных эти обратимые процессы гидрирования - дегидрирования протекают при очень мягких условиях: комнатные температуры и давления водорода меньше одной атмосферы.

Хотя гидрирование и дегидрирование нафталина и антрацена также протекают при комнатной температуре, имеется возможность увеличить температуру реакции, чтобы ускорить гидрирование комплексов, так как более тяжелые соединения не будут десорбироваться даже при повышенной температуре. Поэтому гидрирование и дегидрирование комплексов нафталина и антрацена проводились при 323 и 373К соответственно.

Спектральные картины гидрирования и дегидрирования комплексов нафталина и антрацена с платиной очень похожи на спектральную картину для бензола. Различие

\* Факс: 095-932-88-46 E-mail: [VYaDavydov@phys.chem.msu.ru](mailto:VYaDavydov@phys.chem.msu.ru)

состоит лишь в том, что после откачки водорода в спектрах комплексов нафталина и антрацена остаются сравнительно интенсивные полосы гидрированной формы, тогда как для бензола эти полосы практически отсутствуют.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, все ароматические углеводороды образуют прочные хемосорбционные комплексы с платиной, которые могут быть гидрированы при сравнительно низком давлении водорода (~ 1 атм или ниже) даже при комнатной температуре и могут быть дегидрированы при откачке при той же температуре.

Гидрирование и дегидрирование этих комплексов можно повторять много раз. Для более тяжелых соединений, таких как нафталин, антрацен, а также фуллерен  $C_{60}$ , процесс гидрирования и дегидрирования этих комплексов происходит с меньшей скоростью при комнатной температуре, но может быть ускорен при более высоких температурах 323 — 373К. При таких температурах комплексы этих соединений сохраняются в течение долгого времени, что позволяет гидрировать и дегидрировать их много раз и использовать для систем хранения водорода.

Во всех случаях необходимо иметь носитель, позволяющий приготовить адсорбент с металлом в высокодисперсном состоянии для увеличения емкости системы. Одним из возможных путей увеличения емкости является использование нанопористых силикагелей в качестве носителя. В настоящее время

разработаны методы синтеза нанопористых материалов, таких как MCM-41 и FSM-16 с большой удельной поверхностью (~ 1300 м<sup>2</sup>/г) и однородными почти цилиндрическими порами с диаметром 3 – 4 нм. Такие адсорбенты можно использовать как носители для этих целей.

Результаты показывают, что проблема обратимого хранения и выделения водорода в мягких условиях решена, но остаются проблемы емкости и кинетики гидрирования – дегидрирования комплексов ароматических соединений с платиной с использованием нанопористого силикагеля, которые изучаются сейчас.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ding R.G., Lu G.Q., Yan Z.F., Wilson M.A., Resent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, J. of Nanoscience and Nanotechnology, 2001; 1 (1): 7 – 29.
2. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пищук В.К., Загинайченко С.Ю., Фуллерены – основа материалов будущего, Изд. АДЕФ-Украина, Киев, 2001, с. 77-110.
3. Давыдов В.Я., Калашникова Е.В., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А., Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на молекулярных кристаллах  $C_{60}$ , Журн.Физ.Химии, 2000, 74 (4): 712 – 717.