

VODÍK A COLD SPRAY

HYDROGEN AND COLD SPRAY

Ondřej Chocholatý a Lucie Jarolímová

Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Tylova 1581/46, 301 00 Plzeň

Abstrakt

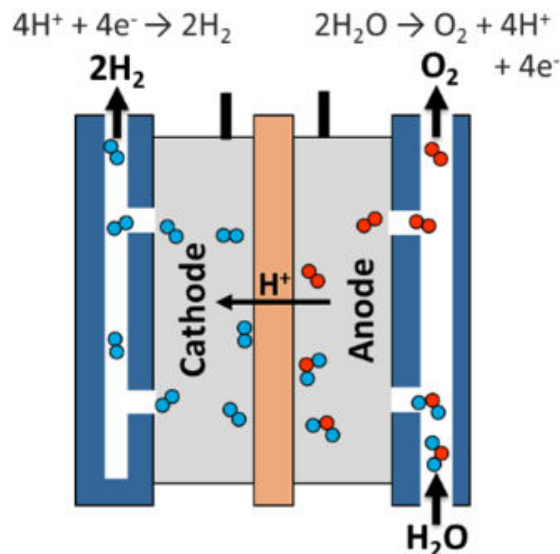
Cold Spray (CS) je nejmodernější metodou ze skupiny žárových nástřiků. Technologie spočívá v urychlení mikroskopických částic na několikanásobnou rychlost zvuku a jejich depozici na substrát, kde dojde v okamžiku dopadu k přeměně kinetické energie na deformační a tepelnou. CS technologii lze využít i pro 3D tisk. Takto připravené materiály nacházejí uplatnění ve vodíkovém hospodářství. CS je vhodný pro výrobu a povlakování elektrod elektrolyzérů využívaných ve výrobě vodíku. Technologie CS také nalézá využití pro výrobu součástek z materiálů, které odolávají vodíkové křehkosti.

Abstract

Cold Spray (CS) is state-of-the-art technology in the family of thermal spraying. The principle of this technology is to accelerate microscopic particles to a very high speed and deposit them on a substrate where the kinetics energy is converted into deformation and thermal energy. CS can also be used for additive manufacturing. CS is suitable for the production and coating of electrodes of electrolysers used in hydrogen production. CS technology also finds applications for the production of components made of materials that resist hydrogen embrittlement.

Úvod

Vodík je nejlehčí plynný chemický prvek, který nachází velmi široké využití v průmyslu. Je považován za důležitý nosič při skladování energie, umožňující lepší využití výhod obnovitelné a udržitelné energie. V přírodě není snadno dostupný, je však možné ho získat z různých zdrojů, a to jak obnovitelných (vodní, větrné, solární, biomasové a geotermální) tak i neobnovitelných (uhlí, jaderná energie a zemní plyn). V současné době výrazně převažuje výroba vodíku z fosilních paliv, tzv. parním reformingem zemního plynu. Vodík je netoxický a v přepočtu na hmotnost obsahuje mnohem více energie (33.3 kWh/kg) než kterákoliv jiná látka, jako je např. zemní plyn (13,9 kWh/kg), benzín (12.8 kWh/kg) nebo uhlí (8.2 kWh/kg). [5]. Nejslibnější a také komerčně nejvyspělejší technologií pro uskladnění vodíku je v současné době využíváno stlačování vodíku v plynném skupenství. Takto uchovaný vodík má však vzhledem k velmi malé velikosti molekuly tendenci unikat. Z tohoto důvodu jsou moderní zásobníky vyrobeny z mimořádně pevných a neprodyšných materiálů [6]. Vodík navíc kvůli svému malému atomovému poloměru snadno interaguje s krystalovou mřížkou kovů běžně používaných ve strojírenství, čímž může výrazně snížit jejich mechanické vlastnosti [7].

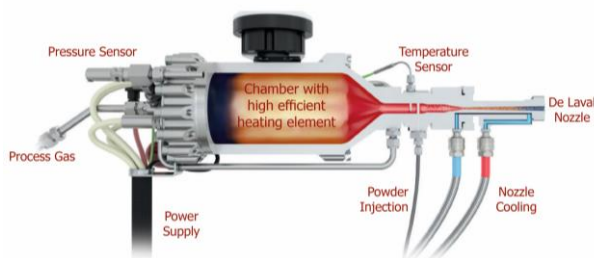


Obr. 1: Výroba H₂ [8]

Cold Spray

CS je moderní a velmi zajímavá technologie, která patří do rodiny žárových nástřiků. Princip spočívá v urychlení mikroskopických částic (cca 5–50 μm) na několikanásobnou rychlost zvuku. Jako procesní plyn je využíván dusík, nebo helium, který je pod tlakem až 50 bar přiváděn do CS pistole. Ta je zahřáta na max. 1100 °C. Následná expanze ohřátého a vysoce natlačeného plynu v trysce vede ke zrychlení procesního plynu. Deponované prášky jsou podávány do trysky z práškového podavače. Částice se při dopadu na substrát deformují a vytvářejí silně kohezivní povlak s velmi nízkým obsahem oxidů. Obr. 2, obr. 3.

Vysoká kinetická energie částic a s ní spojený vysoký stupeň deformace při dopadu na substrát umožňuje výrobu homogenních povlaků. Rozsah tloušťky povlaku se pohybuje od setin milimetrů až po několik centimetrů. Fyzikální a chemické vlastnosti vrstev připravených pomocí CS se téměř neliší od vlastností konvenčně vyrobených materiálů.



Obr. 2: CS – princip [4]

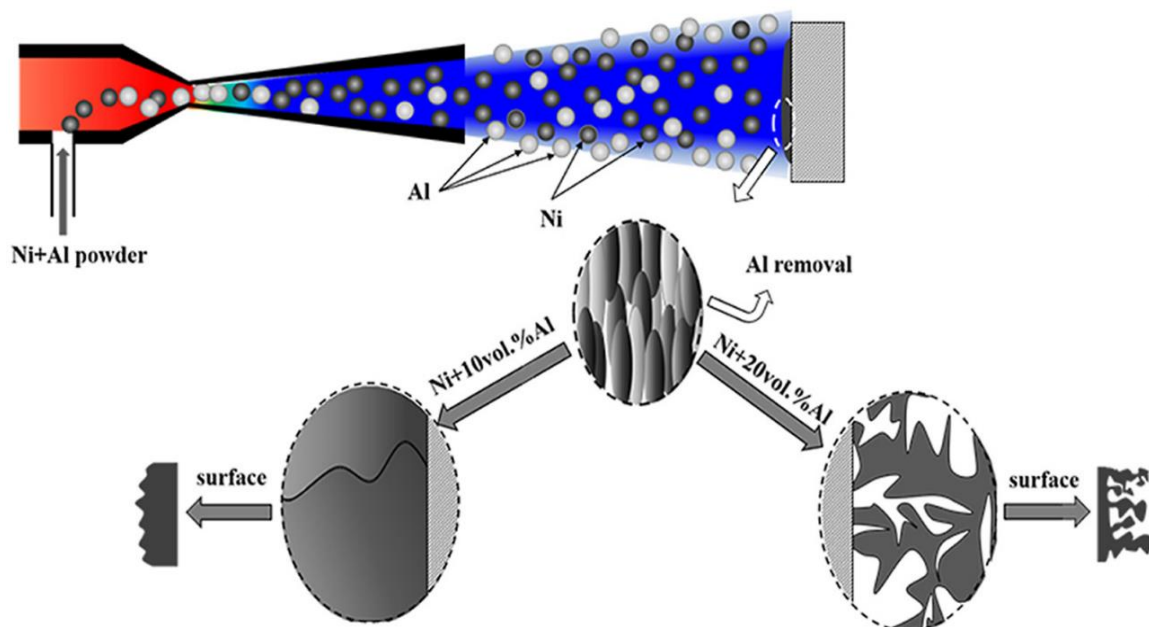


Obr. 3: CS – VZÚ Plzeň

Během procesu nedochází k natavení, ani roztavení deponovaného materiálu. Tepelný vliv jak na povlak, tak na základní materiál je minimální. Depoziční účinnost CS technologie přesahuje 95 %, což umožňuje snížení spotřeby surovin v porovnání s ostatními technologiemi žárových nástřiků.

Využití CS ve vodíkovém hospodářství

Při základní elektrolýze vody prochází stejnosměrný proud katodovými a anodovými elektrodami umístěnými ve vodivém elektrolytickém roztoku a rozkládá vodu na vodík a kyslík. Tento proces je poměrně náročný na energii, proto výroba vodíku ve velkém měřítku tímto způsobem je ekonomicky neatraktivní. Energetickou účinnost elektrolýzy vody však lze zlepšit snížením nadměrných potenciálů vývoje vodíku a kyslíku, které se významně podílejí na energetických ztrátách článků. Použitím vysoce vnitřně aktivních elektrodoových materiálů se snižují vnitřní ztráty napětí a zvyšuje se účinnost reakce vývinu vodíku. Jedním z těchto materiálů je nikl, který je široce používán jako elektrodoový materiál pro elektrolýzu alkalické vody díky své vysoké elektrokatalytické aktivitě, dostupnosti, stabilitě v alkalických roztocích a relativně nízké ceně. Kromě výběru materiálu má významný vliv také fyzikální morfologie elektrody. Větší efektivní povrch elektrody zvětšuje reakční plochu tím, že poskytuje větší rozhraní elektroda-elektrolyt, snižuje provozní proudovou hustotu a přispívá k vyšší elektrokatalytické aktivitě. [9] Díky technologii CS je možné takto upravit niklové elektrody tím, že se na povrch elektrody řízeně přidává hliník vytvářející 3D pórovité struktury, [10,11]



Obr. 4: Schéma vzniku 3D strukturovaného povlaku [12]

Z hlediska morfologie povrchu lze pomocí CS upravit povrch katalyzátorů používaných při výrobě vodíku, například depozicí $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vrstvy. Další oblastí, kde nachází CS využití je 3d tisk výrobků z materiálů, které jsou odolné proti navodíkování a praskání způsobené vodíkem.

Závěr

Technologie CS je ve vodíkovém hospodářství využívána zejména při výrobě a povrchových úpravách elektrod a katalyzátorů při výrobním procesu vodíku. Další možné využití je při budování infrastruktury.

Literatura

- [1] ZHANG, Fan, ZHAO, Pengcheng, NIU, Meng, MADDY, Jon. The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, issue 33, pp. 14535-14552, ISSN 0360-3199.
- [2] RIVARD, Etienne, TRUDEAU, Michel, ZAGHIB, Karim. Hydrogen Storage for Mobility: A Review, *Materials*, 2019 12, no. 12: 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- [3] ABDALLA M., Abdalla, HOSSAIN, Shahzad, NISFINDY, Ozzan B, AZAD, Atia T., DAWOOD, Mohamed, AZAD, Abul K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, *Energy Conversion and Management*, 2018, vol. 165, pp. 602-627, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- [4] *Cold Spray Technology*. <https://impact-innovations.com/en/technology/> (accessed Sept 08, 2022).
- [5] EDWARDS, Peter, KUZNETSOV, Vladimir L. and DAVID, William I. F. Hydrogen energy, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2007, vol. 365, pp. 1043-1056, <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1965>
- [6] HYTEP Česká vodíková technologická platforma. *Základní informace o vodíku* [online], [vid. 9.9.2022] Dostupné z: <https://www.hytep.cz/o-vodiku/ve-zkratce>
- [7] BARRERA, O., BOMBAC, D., CHEN, Y. et al. Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. *J Mater Sci* 53, 2018, pp. 6251–6290. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>
- [8] Energy Efficiency & Renewable Energy. *Hydrogen production: Electrolysis* [online], [vid. 9.9.2022] Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>
- [9] AGHASIBEIG, Maniya, MONAJATIZADEH, Hossein, BOCHER, Philippe, DOLATABADI, Ali, WUTHRICH, Rolf, MOREAU, Christian. Cold spray as a novel method for development of nickel electrode coatings for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, issue 1, pp. 227-238, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.123>
- [10] JIANG X.G., SONG J.W., WANG X.B., SONG, C., XIE Z.C., LIU T.K., DENG C.M., LIU M., ZHANG N.N., LIAO H.L., Improved 3D porous structures of Ni electrodes prepared by high-pressure cold spray and post Annealing for water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, issue 27, pp. 13226-13239, ISSN 0360-3199.
- [11] AGHASIBEIG, Maniya, MONAJATIZADEH, Hossein, BOCHER, Philippe, DOLATABADI, Ali, WUTHRICH, Rolf, MOREAU, Christian, Cold spray as a novel method for development of nickel electrode coatings for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, issue 1, pp. 227-238, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.123>.
- [12] JIANG, X.G., ZHANG, Y.P., SONG, C., XIE, Y.C., LIU, T.K., DENG, C.M., ZHANG, N.N., Performance of nickel electrode for alkaline water electrolysis prepared by high pressure cold spray, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 58, pp. 33007-33015, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.022>
- [13] WANG G., WANG F., LI L., ZHAO M., Methanol steam reforming on catalyst coating by cold gas dynamic spray, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, issue 4, pp. 2391-2398, ISSN 0360-3199.