



(51) МПК
C01B 6/04 (2006.01)
C01B 32/194 (2017.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 6/04 (2018.02); *C01B 32/194* (2018.02); *C01B 2204/20* (2018.02); *B82B 3/0095* (2018.02); *B82Y 40/00* (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2016150246, 21.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.12.2016

Дата регистрации:
25.12.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.12.2016

(43) Дата публикации заявки: 22.06.2018 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 25.12.2018 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Арбузов Артем Андреевич (RU),
 Можжухин Сергей Александрович (RU),
 Володин Алексей Александрович (RU),
 Фурсиков Павел Владимирович (RU),
 Тарасов Борис Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: С.А.МОЖЖУХИН и др. Влияние добавок восстановленного оксида графита и никеля на процесс обратимого гидрирования магния. Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология", 2015, no. 23 (187), с.с. 78-86. RU 2333150 C1, 10.09.2008. RU 2359901 C1, 27.06.2009. WO 2016/179567 A1, 10.11.2016. US 4368143 A, 11.01.1983. US 2002/0197181 (см. прод.)

(54) ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к водородным технологиям и водородной энергетике. Водород-аккумулялирующие материалы содержат следующие компоненты, мас. %: 97-75 MgH₂ и 3-25 никель-графенового катализатора гидрирования, представляющего собой 10 или 25 мас. % наночастиц Ni размером 1-10 нм, равномерно закрепленных на графеновой поверхности. Указанные материалы получают

механохимической обработкой металлического магния с никель-графеновым катализатором гидрирования при комнатной температуре и давлении водорода 10-30 атм. Полученные водород-аккумулялирующие материалы обладают большим содержанием обратимого водорода и высокой циклической стабильностью при уменьшении содержания и размеров наночастиц никеля. 2 н.п. ф-лы, 5 пр.

(56) (продолжение):

A1, 26.12.2002. US 6680042 B1, 20.01.2004. US 7201789 B1, 10.04.2007. CN 105460892 A, 06.04.2016. ФРОЛОВ Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные и дисперсные системы, Москва, Химия, 1989, с. 12.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 6/04 (2006.01)
C01B 32/194 (2017.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C01B 6/04 (2018.02); *C01B 32/194* (2018.02); *C01B 2204/20* (2018.02); *B82B 3/0095* (2018.02); *B82Y 40/00* (2018.02)

(21)(22) Application: **2016150246, 21.12.2016**(24) Effective date for property rights:
21.12.2016Registration date:
25.12.2018

Priority:

(22) Date of filing: **21.12.2016**(43) Application published: **22.06.2018** Bull. № 18(45) Date of publication: **25.12.2018** Bull. № 36

Mail address:

142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, pr-
kt Akademika Semenova, 1, Federalnoe
gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki
Institut problem khimicheskoy fiziki Rossijskoj
akademii nauk (IPKHF RAN), direktoru IPKHF
RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Arbuzov Artem Andreevich (RU),
Mozhzhukhin Sergej Aleksandrovich (RU),
Volodin Aleksej Aleksandrovich (RU),
Fursikov Pavel Vladimirovich (RU),
Tarasov Boris Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) HYDROGEN-ACCUMULATING MATERIALS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: power engineering.

SUBSTANCE: invention relates to hydrogen technology and hydrogen energy. Hydrogen-accumulating materials contain the following components, wt. %: 97–75 MgH₂ and 3–25 nickel-graphene hydrogenation catalyst, representing 10 or 25 wt. % Ni nanoparticles with a size of 1–10 nm, uniformly fixed on the graphene surface. These

materials are obtained by mechanochemical treatment of metallic magnesium with a nickel-graphene hydrogenation catalyst at room temperature and a hydrogen pressure of 10–30 atm.

EFFECT: resulting hydrogen-accumulating materials have a high content of reversible hydrogen and high cyclic stability with a decrease in the content and size of nickel nanoparticles.

2 cl, 5 ex

Изобретение относится к водородным технологиям и водородной энергетике, а именно к поиску и разработке новых материалов для компактного и безопасного хранения водорода в связанном состоянии и способу их получения.

Предлагаемые настоящей заявкой водород-аккумулирующие композиционные материалы могут быть использованы для создания компактных и безопасных металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия, которые могут быть востребованы для водородных технологий, в том числе при использовании водорода в качестве химического реагента, восстанавливающей среды, для гидридного диспергирования, для обеспечения питанием топливных элементов, как высокоэффективного энергоносителя, для водородных систем резервного электропитания и аккумуляирования электроэнергии. Такие системы нужны для обеспечения непрерывной работы телекоммуникационного оборудования, компьютерной техники, транспортной инфраструктуры, автономных объектов электропотребления, систем безопасности и т.д. Спрос на водородные системы резервного электропитания обусловлен необходимостью снижения эксплуатационных затрат при обеспечении функционирования и повышения надежности и экологичности по сравнению с применяемыми в настоящее время дизельными или бензиновыми электрогенераторами и электрохимическими батареями. Спрос на водородные системы аккумуляирования электроэнергии вызван необходимостью повышения эффективности использования обычных и возобновляемых источников энергии, поскольку используемые в настоящее время электрохимические аккумуляторы обладают эксплуатационными ограничениями.

Одним из перспективных материалов для хранения водорода является гидрид магния, обладающий высоким массовым (7.6 мас. % H_2) и объемным (110 г H_2 /л) содержанием водорода. Гидрид магния может быть получен прямым синтезом, при этом взаимодействие с водородом характеризуется практически полной обратимостью. Однако имеется ряд недостатков, препятствующих широкому использованию магния в качестве водород-аккумулирующего материала. Из-за высокого активационного барьера диссоциации молекул H_2 и медленной диффузии атомов водорода через слой гидроксида магния скорости как гидрирования, так и дегидрирования при температурах ниже 350°C невысоки.

Известным способом гидрирования магния является метод активации поверхности путем нагревания металла в вакууме либо в водороде при высоких температурах. Например, в [патент US 3479165] гидрирование проводят обработкой металлического порошка магния водородом при давлении 30-60 атм и температурах более 400°C в течение нескольких дней, при этом степень превращения составляет 90%. Однако длительность времени синтеза и использование высоких температур и давлений делают практически неприменимым данное техническое решение в промышленных масштабах.

Более перспективным методом получения MgH_2 является механохимический синтез -обработка Mg в атмосфере водорода при давлениях от 5 до 30 атм в шаровой мельнице [Huot J., et al. Prog. Mater. Sci. 58 (2013) 30]. В процессе механохимической обработки удаляется оксидный слой и слой образующегося гидроксида, тем самым обеспечивая водороду доступ к поверхности магния. Получаемый при этом MgH_2 имеет микронный размер и локальные поверхностные дефекты, что значительно снижает скорость дегидрирования. В работе [Chen Y., Williams J.S. J. Alloys Comp. 217 (1995) 181] предложено проводить гидрирование магния механохимический обработкой металлического порошка в шаровой мельнице в атмосфере водорода при давлениях

до 5 атм. Степень превращения 97% достигается после 47.5 ч такой обработки. Такое длительное время процесса неприемлемо с точки зрения практического использования вследствие высоких энергозатрат и износа измельчительного оборудования.

Для увеличения скорости гидрирования Mg часто в процессе механохимического синтеза используют различные каталитические добавки. Например, присутствие 3d переходных металлов (Fe, Ni, Co, Mn, V и др.), их оксидов и галогенидов увеличивает скорость диссоциации молекул водорода, тем самым ускоряя процесс гидрирования [патент US 4368143, патент US 6680042, патент US 20020197181, патент US 7201789]. Положительный эффект на скорость гидрирования магния так же наблюдается при добавке в процессе механохимической обработки различных углеродных материалов, таких как графит, углеродные нанотрубки, фуллереновая сажа, графеновые материалы. Исследования, проведенные в [Lototskyu M., et. al Carbon 57 (2013) 146], показали, что при использовании в процессе гидрирования Mg добавок углеродных наноматериалов возможно образование графеновых слоев. Предполагается, что графеновые слои предотвращают спекание кристаллов Mg и MgH₂, тем самым увеличивая кинетику процессов гидрирования и дегидрирования, при этом положительный эффект сохраняется после нескольких циклов сорбции/десорбции.

Известен способ получения гидрида магния [патент US 6680042] путем высокотемпературного помола магния в атмосфере водорода с добавкой композитного ванадий-графитового катализатора. Обработка в шаровой мельнице с механической энергией 0.05 кВт/л при давлении 4 атм и температуре 300°C магниевых порошков с добавкой смеси 5 мас. % V и 3 мас. % графита позволяет достичь степени превращения ~100% в течение 1 ч.

Недостатки данного способа заключаются в использовании высоких температур и дорогостоящего ванадиевого катализатора.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ [патент RU 2333150], согласно которому процесс получения гидрида магния состоит из двух стадий: (1) механическая активация магния с добавкой катализатора при комнатной температуре и давлении H₂ 1 атм в течение 1-2 часов; (2) прогревание полученного материала при 300°C в атмосфере водорода при давлении 5-10 атм в течение 1-2 часов. В качестве катализатора используют нанокристаллический порошок никеля или железа, или кобальта с размером частиц 3-10 нм, частицы которых покрыты углеродом с толщиной углеродного покрытия 0.5-2 нм, при этом количество катализатора составляет 5-10% от общего количества материала. Степень превращения составляет 51, 59 и 92% при использовании в качестве катализатора 5 мас. % Fe-C, Co-C и Ni-C, соответственно. Данный способ был выбран в качестве прототипа настоящего изобретения.

Согласно техническому решению, изложенному в описании к патенту-прототипу, композит, получаемый механической обработкой на первой стадии необходимо переносить в реактор для последующего высокотемпературного гидрирования. В связи с высокой активностью полупродукта данный процесс следует проводить в инертной атмосфере, что трудно осуществимо в промышленных масштабах. Поэтому существенным недостатком способа гидрирования магния, описанного в прототипе, является многостадийность. В процессе механической активации также происходит разрушение углеродного слоя катализатора и 3d-металл образует с материалом соединения (например, Mg₂Ni, если в качестве катализатора берут нанокристаллический порошок никеля, покрытый углеродом), что приводит к деградации катализатора, и кинетика гидрирования значительно замедляется. Описанные недостатки делают данный

водород-аккумулирующий материал не применимым в накопителях водорода многократного действия.

Задачей изобретения является разработка новых магнийсодержащих водород-аккумулирующих материалов, обладающих большим содержанием обратимого водорода и высокой циклической стабильностью.

Поставленная задача решается заявляемым водород-аккумулирующим материалом, содержащим 97-75 мас. % MgH_2 и 3-25 мас. % никель-графенового катализатора гидрирования, представляющего собой наночастицы Ni размером 1-10 нм, равномерно закрепленных на графеновой поверхности. Также задача решается заявляемым способом получения магниевых водород-аккумулирующих композитов, включающим механохимическую обработку металлического магния с никель-графеновым катализатором при комнатной температуре и давлении водорода 30 атм.

В заявляемом способе высокая скорость гидрирования достигается за счет механохимической обработки металлического магния с никель-графеновым катализатором при давлении водорода 30 атм. Закрепление наночастиц никеля на графеноподобном материале позволяет создать большое количество центров диссоциации водорода. При этом графеноподобный материал, обладающий высокой удельной поверхностью, предотвращает агломерацию, сохраняя субмикронный размер магниевых частиц при проведении многократных циклов гидрирования. Таким образом, перечисленные выше отличительные от прототипа признаки позволяют сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения критерию «новизна». Признаки, отличающие заявляемое техническое решение от прототипа, не выявлены в других технических решениях и, следовательно, обеспечивают заявляемому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

Никель-графеновый катализатор и способ его получения является изобретением авторов. Способ получения водород-аккумулирующего материала осуществляют следующим образом.

В сухом аргоновом боксе необходимое количество катализатора, магниевый порошок с диаметрами частиц 0.5-1 мм и стальные шары диаметром 10 мм (соотношение массы образца к массе шаров составляло 1/40) загружали в стальной стакан объемом 80 мл. Затем стакан герметично закрывали специальной крышкой, снабженной впускным клапаном, вынимали из аргонового бокса, вакуумировали до $4 \cdot 10^{-4}$ атм и заполняли водородом (чистотой 99.99%) до достижения в системе давления 30 атм.

Механохимический синтез проводили обработкой в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. Скорость гидрирования определяли по падению давления водорода (с точностью 0.2 атм) после каждого часа механохимической обработки. Для этого останавливали помол, погружали стакан в термостат с температурой рабочей жидкости $30^\circ C$ и измеряли давление до момента, пока изменение не будет менее 0.2 атм в течение 10 мин. После измерения доводили давление водорода в стакане до 30 атм и продолжали гидрирование, пока изменение давления в течение 1 ч обработки не будет менее 0.2 атм.

Пример 1. В сухом аргоновом боксе 1.00 г магниевый порошок и 40 г стальных шаров загружали в стакан объемом 80 мл, вакуумировали до $4 \cdot 10^{-4}$ атм и заполняли водородом (чистотой 99.99%) до достижения в системе давления 30 атм. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. После каждого часа механохимической обработки помол останавливали и доводили давление водорода до 30 атм. Степень

превращения Mg в MgH₂ составила 85% после 10 ч.

Пример 2. В сухом аргоновом боксе 1.00 г магниевых порошка, 0.05 г никель-графенового катализатора (содержание никеля 10 мас. %) и 40 г стальных шаров загрузали в стакан объемом 80 мл, вакуумировали до $4 \cdot 10^{-4}$ атм и заполняли водородом (чистотой 99.99%) до достижения в системе давления 30 атм. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. После каждого часа механохимической обработки помол останавливали и доводили давление водорода до 30 атм. Степень превращения Mg в MgH₂ составила 88% после 6 ч.

Пример 3. В сухом аргоновом боксе 1.00 г магниевых порошка, 0.11 г никель-графенового катализатора (содержание никеля 10 мас. %) и 40 г стальных шаров загрузали в стакан объемом 80 мл, вакуумировали до $4 \cdot 10^{-4}$ атм и заполняли водородом (чистотой 99.99%) до достижения в системе давления 30 атм. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. После каждого часа механохимической обработки помол останавливали и доводили давление водорода до 30 атм. Степень превращения Mg в MgH₂ составила 87% после 5 ч.

Пример 4. В сухом аргоновом боксе 1.00 г магниевых порошка, 0.11 г никель-графенового катализатора (содержание никеля 25 мас. %) и 40 г стальных шаров загрузали в стакан объемом 80 мл, вакуумировали до $4 \cdot 10^{-4}$ атм и заполняли водородом (чистотой 99.99%) до достижения в системе давления 30 атм. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. После каждого часа механохимической обработки помол останавливали и доводили давление водорода до 30 атм. Степень превращения Mg в MgH₂ составила 90% после 5 ч.

Таким образом, в заявляемом способе гидрирование магния проводится в одну стадию с высоким выходом (87-90%). Как видно из приведенных примеров процесс гидрирования магния наиболее эффективно проходит при использовании катализатора, содержащего 10 мас. % никеля, нанесенного на графеноподобный материал. Высокая скорость гидрирования достигается благодаря большому количеству центров диссоциации водорода и стабильности катализатора на протяжении всего процесса гидрирования. Количество катализатора должно составлять 3-25%, при этом время механохимического синтеза составляет 5 ч.

Исследования устойчивости заявляемых водород-аккумулирующих материалов при проведении многократных циклов дегидрирования/гидрирования проводили в специальной установке, количество выделившегося/поглощенного водорода измеряли волюметрическим методом. Для этого полученную в результате механохимического синтеза смесь гидроксида магния и катализатора загрузали в автоклав объемом 10 мл. Процесс дегидрирования проводили при давлении 1 атм и температуре 350°C, гидрирования - при 5.5 атм и температуре 300°C. Ниже приведены примеры исследования циклической стабильности заявляемого водород-аккумулирующего материала.

Пример 5. В сухом аргоновом боксе в автоклав (объем 10 мл) загрузали 0.33 г композита, полученного в Примере 4. Автоклав присоединяли к калиброванной, термостатируемой установке объемом 1 л. Систему вакуумировали до $4 \cdot 10^{-4}$ атм, затем заполняли водородом (чистота 99.99%) до достижения давления около 5 атм. Данную процедуру повторяли 3 раза. После этого доводили давление водорода до 15 атм,

автоклав нагревали до 350°C и выдерживали 30 мин для установления градиента температуры вдоль всей установки. По окончании данного процесса открывали вентиль между автоклавом и буферной емкостью и следили за изменением давления в системе. Пересчет давления в количество выделившегося/поглощенного водорода проводили по уравнению состояния идеального газа. Через 20 мин степень превращения для первого процесса дегидрирования достигла 85%. После образец дополнительно нагревали до 400°C при $P(H_2)=1$ атм. При достижении 400°C температуру автоклава понижали до 300°C. Гидрирование проводили при 300°C. Для этого систему наполняли водородом до давления 10 атм, после чего открывали вентиль между буфером и автоклавом и следили за изменением давления в системе. Менее чем за 2 мин реакция первого процесса сорбции прошла на 75%. Через 20 мин степень превращения достигла 90%. После этого давление водорода довели до 15 атм, нагревали автоклав до 350°C и выдерживали 30 мин для выравнивания температуры во всем объеме материала и более полного гидрирования композита. После этого аналогично проводили второй процесс дегидрирования и гидрирования. Подобные процедуры выполнялись для 10 циклов дегидрирования/гидрирования. Определено, что после проведения 10 циклов дегидрирования/гидрирования степень превращения Mg в MgH_2 составляла не менее 90%.

Таким образом, заявляемые водород-аккумулирующие материалы могут быть использованы для создания компактных и безопасных металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия.

(57) Формула изобретения

1. Водород-аккумулирующие материалы, содержащие 97-75 мас.% MgH_2 и 3-25 мас.% никель-графенового катализатора гидрирования, представляющего собой 10 или 25 мас.% наночастиц Ni размером 1-10 нм, равномерно закрепленных на графеновой поверхности.

2. Способ получения магниевых водород-аккумулирующих материалов по п. 1, включающий механохимическую обработку металлического магния с никель-графеновым катализатором гидрирования при комнатной температуре и давлении водорода 10-30 атм.