



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **94810** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C01B 3/00
C22C 1/04 (2006.01)
C22C 23/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: а 2014 06633	(72) Винахідник(и): Завалій Ігор Юліянович (UA), Денис Роман Володимирович (UA), Березовець Василь Васильович (UA), Рябов Олександр Броніславович (UA), Лютий Павло Ярославович (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.06.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.12.2014	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2014, Бюл.№ 23	(73) Власник(и): ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Наукова, 5, м. Львів, 79061 (UA)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТНИХ ВОДЕНЬАКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ

(57) Реферат:

Спосіб отримання композитних воденьакумулюючих матеріалів на основі магнію з покращеною кінетикою та температурою сорбції/десорбції водню полягає у тому, що як добавки використовують відносно дешеві кисеньстабілізовані гідридотвірні інтерметалічні сполуки на основі титану та цирконію в кількостях від 5 до 25 ваг. %.

UA 94810 U

Корисна модель належить до способу виробництва матеріалів для зберігання водню, а саме виготовлення композитних матеріалів на основі легких елементів або сполук на їх основі, та може бути використана для отримання матеріалів для ефективного зберігання та транспортування водню. Зокрема, спосіб стосується: виготовлення композитів на основі магнію з додаванням інтерметалічних сполук для покращення кінетики поглинання та виділення водню з одночасним зниженням температури даних процесів.

Найближчим аналогом (прототипом) виготовлення композитів на основі магнію є спосіб [1], в основу якого покладено виготовлення нанокристалічних порошків на основі магнію за допомогою реактивного помелу з додавання каталітичних домішок з загальною формулою $(M_{1-x}A_x)D_y$, де $x=0-0,3$; $y=0-0,15$, M-Mg, Be або їх суміш; A - елемент вибраний з групи Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C та F; D - один з металів ряду Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt (переважно Pd).

Недоліком даного способу є порівняно висока температура десорбції водню ($\sim 330^\circ\text{C}$), низька кінетика процесу та неповне перетворення магнію в його гідрид. Крім того, недоліком даного способу є висока вартість легуючих компонентів, зокрема благородних металів (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Внаслідок цього, використання магнію та матеріалів на його основі для компактного зберігання (транспортування) водню стає менш ефективним.

В основу корисної моделі поставлено задачу знизити температуру десорбції водню, досягти повного перетворення магнію в його гідрид та здешевити водень акумулюючі матеріали на основі магнію шляхом високоенергетичного помелу магнію у водні з каталітичними добавками.

Поставлена задача вирішується тим, що як добавки використовують відносно дешеві кисеньстабілізовані гідридотвірні інтерметалічні сполуки на основі титану та цирконію в кількостях від 5 до 25 ваг. %.

Перелік креслень:

фіг. 1 - дифрактограма гідридного композиту Mg-10 мас. %; $Zr_3V_3O_{0,6}$; експериментальний (+), розрахований (лінія) і різницевий (лінія знизу) рентгенівський профіль; бреггівські піки встановлених гідридних фаз показані (знизу вгору): $\alpha\text{-MgH}_2$, $\gamma\text{-MgH}_2$ і $Zr_3V_3O_{0,6}H_{-10}$;

фіг. 2 - дифрактограма гідридного композиту Mg-10 мас. %; $Ti_4Fe_2O_{0,25}$; експериментальний (+), розрахований (лінія) і різницевий (лінія знизу) рентгенівський профіль; бреггівські піки встановлених гідридних фаз показані (знизу вгору): $\alpha\text{-MgH}_2$, $\gamma\text{-MgH}_2$ і $Ti_4Fe_2O_{0,25}H_{-5}$;

фіг. 3 - крива механохімічного гідрування композиту Mg-10 мас. %; $Zr_3V_3O_{0,6}$;

фіг. 4 - спектр вакуумної термодесорбції з Mg-10 мас. %; $Zr_3V_3O_{0,6}$ гідридного композиту;

фіг. 5 - крива механохімічного гідрування композиту Mg-10 мас. %; $Ti_4Fe_2O_{0,25}$;

фіг. 6 - спектр вакуумної термодесорбції з Mg-10 мас. %; $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ гідридного композиту.

Спосіб здійснюють наступним чином. Вихідними компонентами для приготування гідридних нанокompозитів були порошок магнію (Fluka, 99+%) з розміром частинок 0,1-0,3 мм та компактні сплави $A_4B_2O_x$ та $A_3B_3O_x$, де A - Ti, Zr; B - V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, або їх суміш; $x=0,2-0,6$. Сплави готували методом електродугової плавки в атмосфері очищеного аргону з компактних металів високої чистоти (>99,9 %) та спресованого порошку оксиду TiO_2 або ZrO_2 . Сплавлені зразки відпалювали у вакуумі при 980°C протягом 120 год.

Гідридні композити на основі магнію готували методом реактивного кульового помелу у середовищі водню (2-3 МПа) на планетарному млині Fritsch Pulverisette-6. Співвідношення маси мелючих тіл (≈ 120 г) і маси зразка становило 80:1. Помел проводили при швидкості обертання диска млина 500 об./хв. Рентгенівським фазовим аналізом гідридного Mg-10 ваг. % $Zr_3V_3O_{0,6}$ виявлено: $\alpha\text{-MgH}_2$, $\gamma\text{-MgH}_2$ і $Zr_3V_3O_{0,6}H_{-10}$ (фіг. 1). Гідридний композит у випадку з додаванням $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ складається з α і γ гідридів магнію та $Ti_4Fe_2O_{0,25}H_{-5}$ гідриду (фіг. 2). Аналіз кривих механохімічного гідрування показав значне покращення кінетики гідрування в порівнянні з чистим магнієм, що свідчить про каталітичний вплив кисеньстабілізованих інтерметалічних сполук.

Десорбцію водню вивчали методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС). Встановлено зниження температури десорбції водню приблизно на 150°C , що свідчить про значний каталітичний вплив η -фази на розклад гідриду магнію.

Приклад 1. Гідридний композит Mg-10 ваг. % $Zr_3V_3O_{0,6}$ готували методом реактивного кульового помелу магнієвого порошку та $Zr_3V_3O_{0,6}$ у середовищі водню за тиску 2 МПа у планетарному млині Fritsch Pulverisette-6. Співвідношення мелючих тіл до маси зразка становило 80:1, швидкість обертання камери млина 500 об./хв. Крива механохімічного гідрування показана на фіг. 3. Спектр ТДС для даного композиту показаний на фіг. 4. Пік виділення водню спостерігається при $\sim 240^\circ\text{C}$, що є нижчим на 150°C в порівнянні зі звичайним гідридом магнію.

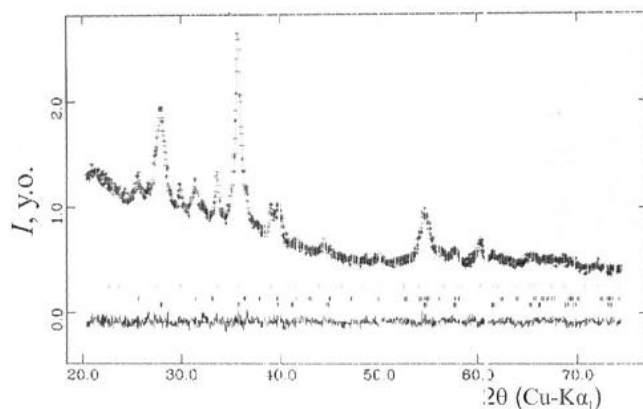
Приклад 2. Гібридний композит Mg-10 ваг. % $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ готували методом реактивного кульового помелу магнієвого порошку та $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ у середовищі водню за тиску 2 МПа у планетарному млині Fritsch Pulverisette-6. Співвідношення мелючих тіл і маси зразка становило 80:1, швидкість обертання камери млина 500 об./хв. Крива механохімічного гідрування показана на фіг. 5. Спектр ТДС для даного композиту показаний на фіг. 6. Температура піку розкладання гібридного нанокompозиту Mg-10 ваг. % $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ (η -фази) є більш ніж на 150 °C нижчою в порівнянні зі звичайним гібридом магнію.

Джерело інформації:

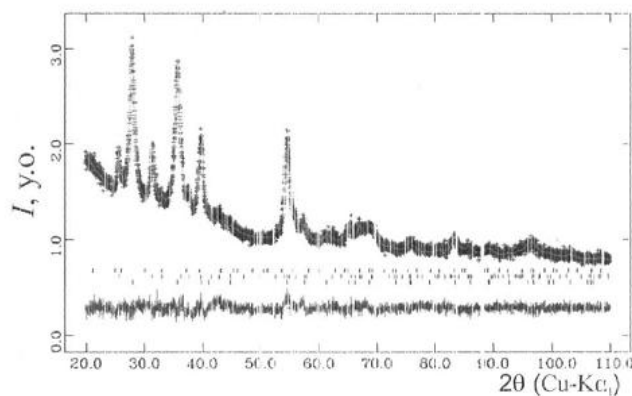
1. WO 1996023906 A1.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання композитних воденьнакопуючих матеріалів на основі магнію з покращеною кінетикою та температурою сорбції/десорбції водню, який **відрізняється** тим, що як добавки використовують відносно дешеві кисеньстабілізовані гідрidotвірні інтерметалічні сполуки на основі титану та цирконію в кількостях від 5 до 25 ваг. %.



Фиг. 1



Фиг. 2

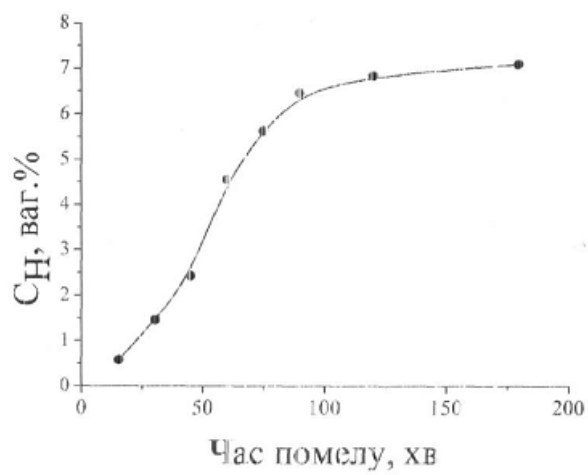


Fig. 3

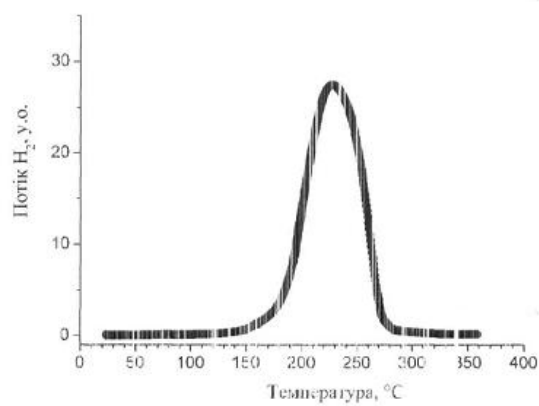


Fig. 4

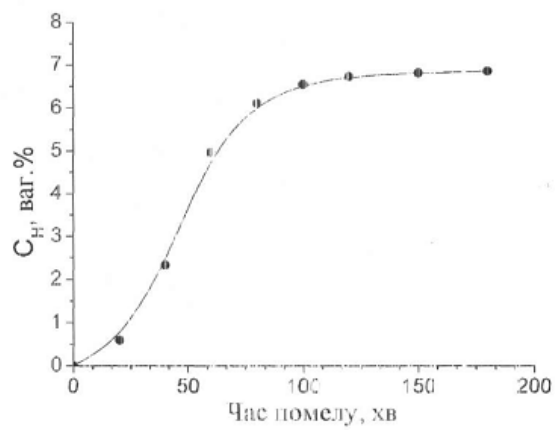


Fig. 5

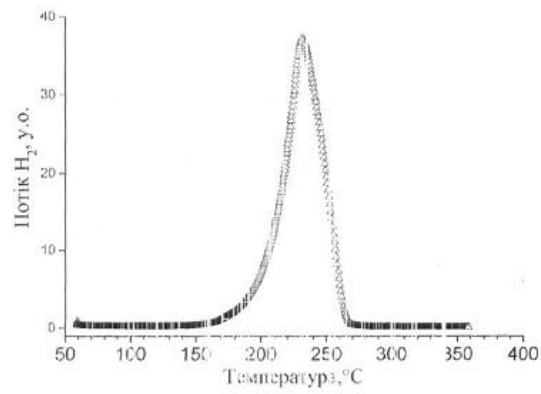


Fig. 6

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601