

# HIGH EFFICIENCY NANOCOMPOSITION HYBRID “CARBON-METAL HYDRIDE” MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE AND IT’S REVERSIBLE USAGE

Prof. Valentin Mitkin, NIIC SB RAS



Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева  
СО РАН (г. Новосибирск)



Группа окислительного фторирования ИИХ СО РАН



## Заказчик НИОКР – ФАНИ Роснаука

- **Тема НИОКР: “Создание нанопористых матриц на основе металлуглеродных наноконкомпозитов для эффективной адсорбции водорода и разработка методов изготовления этих материалов”.**
- **Госконтракт № 02.513.11.3212 от 18.05.2007**



# Требования Технического Задания к материалам для хранения водорода

- **4.2.1.1. Физико-химические и технические свойства разрабатываемых композитных материалов для хранения водорода, на основе нанопористых углеродных и металл-углеродных матриц, наполненных гидридными фазами, должны обеспечивать достижение следующих параметров и свойств:**
  - - сорбционная емкость по водороду при насыщении водородом под давлением 8-15 МПа (80-150 атм), не менее 5 %<sub>мас.</sub> от массы энергоносителя;
  - - температура десорбции водорода (дегидрирования) 25-350 °С;
  - - величина удельной поверхности исходных углеродных нанопористых матриц и металл-углеродных нанокомпозитов должна обеспечивать достижение в получаемом материале заданной сорбционной емкости по водороду (ориентировочный диапазон - 100-1600 м<sup>2</sup>/г);
  - - размер микро- и нанопор 0.7-5 нм;
  - - размер мезопор – 3-100 нм;
  - - суммарный объем открытых пор - не менее 67% от объема частицы материала, но предпочтительнее 67-85%;
  - - химическая чистота исходного углеродного материала для получения нанопористых матриц - не менее 99.9 %
  - - должна быть предусмотрена возможность регенерации основных характеристик и свойств энергоносителя в процессах термоциклирования (эксплуатации в циклах сорбции и десорбции водорода);
  - - форма хранения водорода - гидридные фазы металлов I-III групп, нанесенные в поры нанокомпозитных углеродных и металл-углеродных матриц;



**Теоретические оценки требуемой пористости углеродных матриц для достижения требуемой 5% удельной массовой емкости материалов МУМ-ГФ по водороду ( $\beta = 0.9$ ) (при расчете на  $1 \text{ см}^3$  принято, что насыпная плотность матрицы  $0.9 \text{ г/см}^3$ )**

№ № п/п	Химическая формула гидридной фазы	Плотность, $\text{г/см}^3$	Содержание водорода в фазе, % <sub>масс.</sub>	Кoeffициент использования $\text{H}_2$ для фазы, теор. *)	Температура 100% разложения гидридной фазы, °С	Требуемая пористость, % отн.
1	$(\text{AlH}_3)_x$ полимер	1.45	<b>10.08</b>	100%	~100 (начало) [4] ~283 (оконч) [10]	<b>62.8</b>
2	$\text{MgH}_2$	1.42	<b>7.6</b>	100%	250-300 [4]	<b>76.6</b>
3	$\text{LiAlH}_4$	0.917 <sub>монок.</sub> 1.02 <sub>тетр.</sub> 1.20 <sub>ромб..</sub>	<b>10.54</b>	75%	175-230 [10], в продуктах термоллиза остается $\text{LiH}$ [4]	<b>78.2</b> <b>77.3</b> <b>75.9</b>
4	$\text{Mg}[\text{AlH}_4]_2$	1.05	<b>9.34</b>	100%	100-200	<b>69.2</b>
5	$\text{Ca}[\text{AlH}_4]_2$	(~1.2??)	<b>7.89</b>	~100%	230 [4, 10]	<b>~ 76</b>
5	$\text{Na}[\text{AlH}_4]$	1.28	<b>7.46</b>	75%	~ 220-300 в продуктах термоллиза остается $\text{NaH}$ [4]	<b>93.8</b>



# Расчетная таблица удельных содержаний H в 1 см<sup>3</sup> металл-углеродных нанокompозитов МУМ-ГФ, наполненных гидридной фазой

Нанокompозитная матрица	Единица измерения параметра ОСП, размерность	Достигнутое в НИР 2 этапа измеренное значение параметра или свойства ОСП	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Пикнометрическая плотность, $d_{\text{плк}}$ , г/см <sup>3</sup>	Расчетное удельное содержание водорода при 90% заполнении ОСП матрицы гидридной фазой, % <sub>отн.</sub> от массы композита МУМ-ГФ		
					(AlH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> , полимер, 10.08% H, $d_{\text{плк}} = 1.45$ г/см <sup>3</sup>	LiAlH <sub>4</sub> , 75% от 10.54 % H, $d_{\text{плк}} = 1.0$ г/см <sup>3</sup>	Mg[AlH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> , 9.34 % H, $d_{\text{плк}} = 1.05$ г/см <sup>3</sup>
<b>Матричные нанокompозиты 3 этапа НИР с достигнутым параметром ОСП</b>							
Нанокompозит ККП-70-15-600-5	% <sub>отн.</sub>	<b>63</b>	0.58	2.02±0.09	<b>5.28</b>	<b>3.41</b>	<b>4.13</b>
Нанокompозит НУМС-О-350-5	% <sub>отн.</sub>	<b>65</b>	0.49	2.13±0.02	<b>5.37</b>	<b>3.47</b>	<b>4.22</b>
Нанокompозит НУМС-О-380-5	% <sub>отн.</sub>	<b>67</b>	0.45	2.10±0.03	<b>5.28</b>	<b>3.67</b>	<b>4.46</b>
Нанокompозит НУМС-О-450-5	% <sub>отн.</sub>	<b>72.8</b>	0.38	2.08±0.02	<b>6.31</b>	<b>4.44</b>	<b>5.12</b>
Нанокompозит НУМС-О-500-5	% <sub>отн.</sub>	<b>70</b>	0.40	2.11±0.09	<b>5.95</b>	<b>4.06</b>	<b>4.77</b>
Нанокompозит НУМС-О-520-5	% <sub>отн.</sub>	<b>67</b>	0.36	1.97±0.05	<b>5.78</b>	<b>3.80</b>	<b>4.60</b>
<b>ТРГ – 175</b>	% <sub>отн.</sub>	<b>88</b>	0.141	~2.0	<b>8.34</b>	<b>5.08</b>	<b>7.24</b>
<b>ТРГ – 250</b>	% <sub>отн.</sub>	<b>96</b>	0.059	~2.0	<b>9.47</b>	<b>7.23</b>	<b>8.58</b>
<b>ТРГ – 275</b>	% <sub>отн.</sub>	<b>98</b>	0.024	~2.0	<b>9.77</b>	<b>7.56</b>	<b>8.95</b>
<b>ТРГ – 400</b>	% <sub>отн.</sub>	<b>99</b>	0.017	~2.0	<b>9.93</b>	<b>7.72</b>	<b>9.15</b>



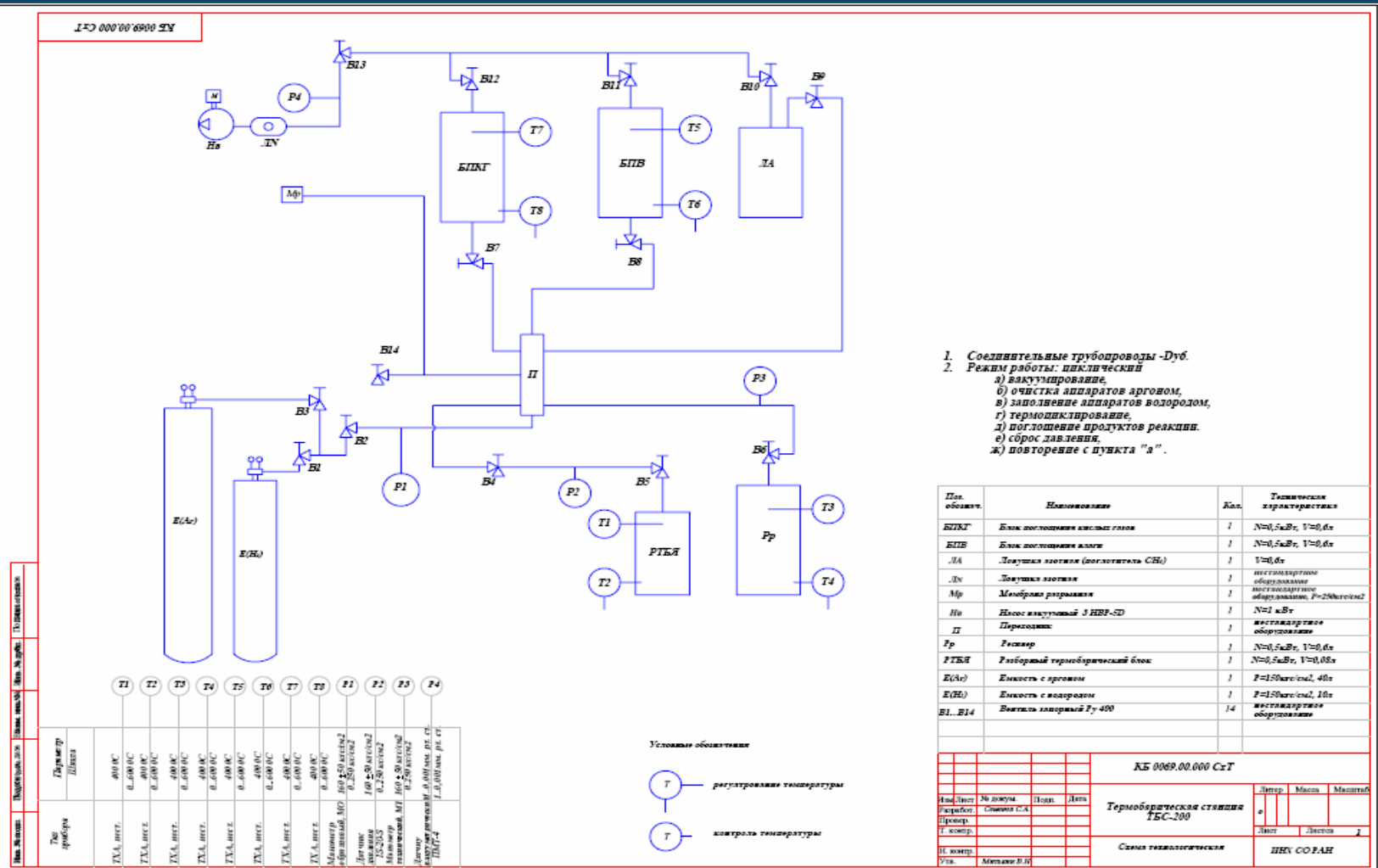
# Основные методы направленного синтеза нанокомпозитов (НК) типа МУМ-ГФ

1. Пропитка подготовленных углеродных матриц (НУМС, ТРГ, Таунит) с заданным объемом свободных пор 69-85 %<sub>отн.</sub> расплавами комплексных гидридов алюминия ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ), либо расплава-ми Li ( Na) в смеси с Al (Mg) и последующим их гидрированием и получением наноккомпозитов (НК) МУМ-ГФ непосредственно в условиях термобаростанции ТБС-200.

2. Механохимический синтез наноккомпозитов МУМ-ГФ из различных исходных углеродных материалов (НУМС, ТРГ, Тауниты и др.) с заданным объемом свободных пор 67-95 %<sub>отн.</sub>, смешанных с исходными гидридными фазами (или металлами), в инертной среде или водорода, с последующим изготовлением лабораторных изделий заданной геометрии и пористости (таблеток ) методами прессования, в условиях, исключающих преждевременное разложение полученных в НК (МУМ-ГФ) гидридов легких металлов.



# Технологическая схема термобарической станции ТБС-200 (КБ 0069.00.000)



1. Соединительные трубопроводы - Дуб.
2. Режим работы: циклический
  - а) вакуумирование,
  - б) очистка аппаратов аргоном,
  - в) заполнение аппаратов водородом,
  - г) термоклевирование,
  - д) поглощение продуктов реакции,
  - е) сброс давления,
  - ж) повторение с пункта "а".

Имя	Наименование	Кол.	Технические характеристики
БПДГ	Блок подготовки кислорода	1	N=0,5м³, V=0,6л
БПВ	Блок подготовки влаги	1	N=0,5м³, V=0,6л
ЛА	Ложушка азотная (поглотитель СН <sub>4</sub> )	1	V=0,6л
Лн	Ложушка азотная	1	интегрированное оборудование
Лр	Ложушка азотная	1	интегрированное оборудование
Мр	Мембрана разделения	1	интегрированное оборудование, P=25kg/cm²
Нв	Нсос вакуумный 3 НВР-SD	1	N=1 м³/ч
П	Переключатель	1	интегрированное оборудование
Рр	Регулятор	1	N=0,5м³, V=0,6л
РБТБ	Разборный термобарический блок	1	N=0,5м³, V=0,6л
E(Ar)	Емкость с аргоном	1	F=15kg/cm², 40л
E(H <sub>2</sub> )	Емкость с водородом	1	F=15kg/cm², 10л
B1...B14	Вентиль запорный Ру 400	14	интегрированное оборудование

**КБ 0069.00.000 СуТ**

**Термобарическая станция ТБС-200**

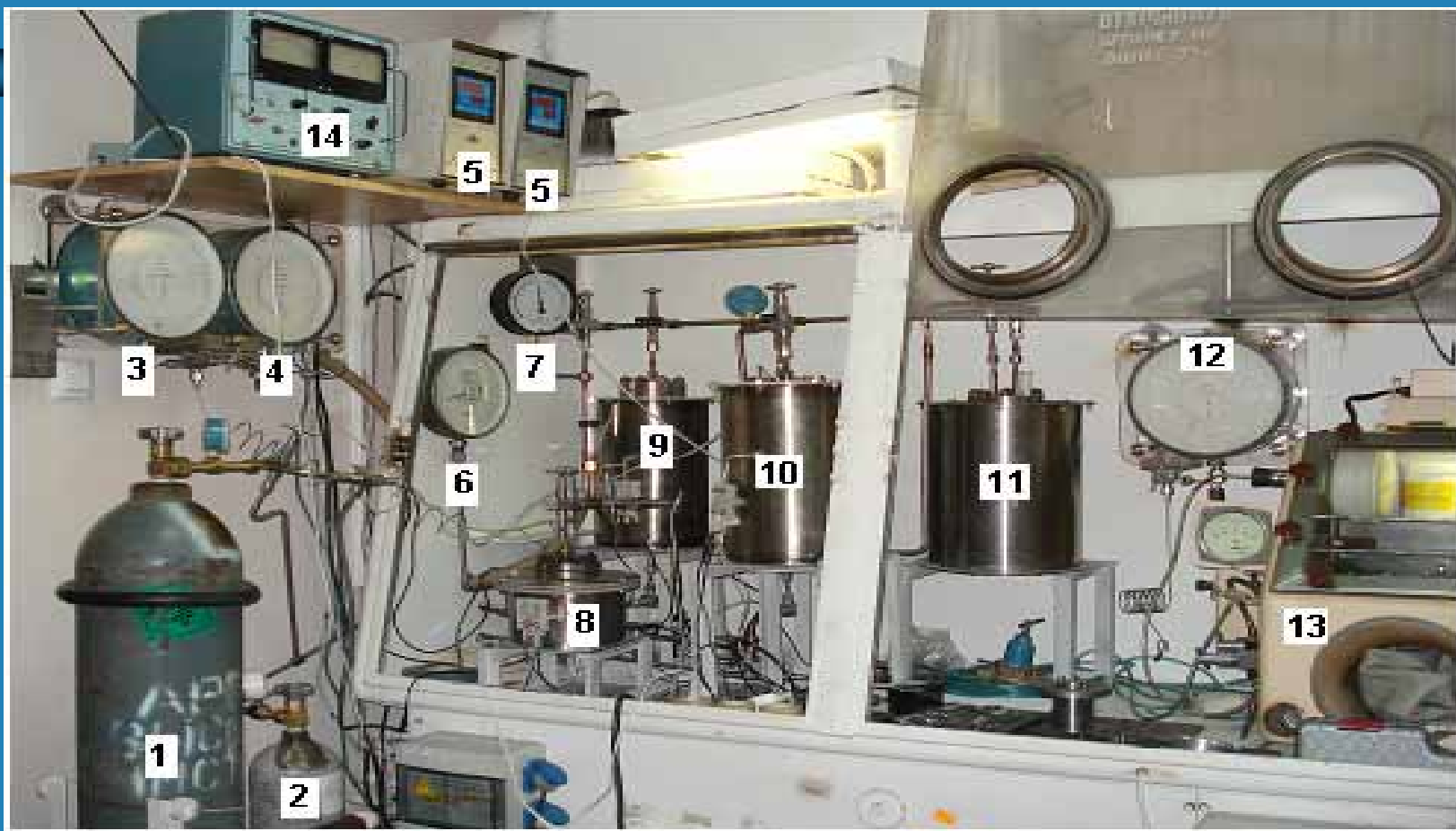
Схема технологическая

ИЗУ СО РАН





# Фотографии общего вида смонтированной установки ТБС-200-М

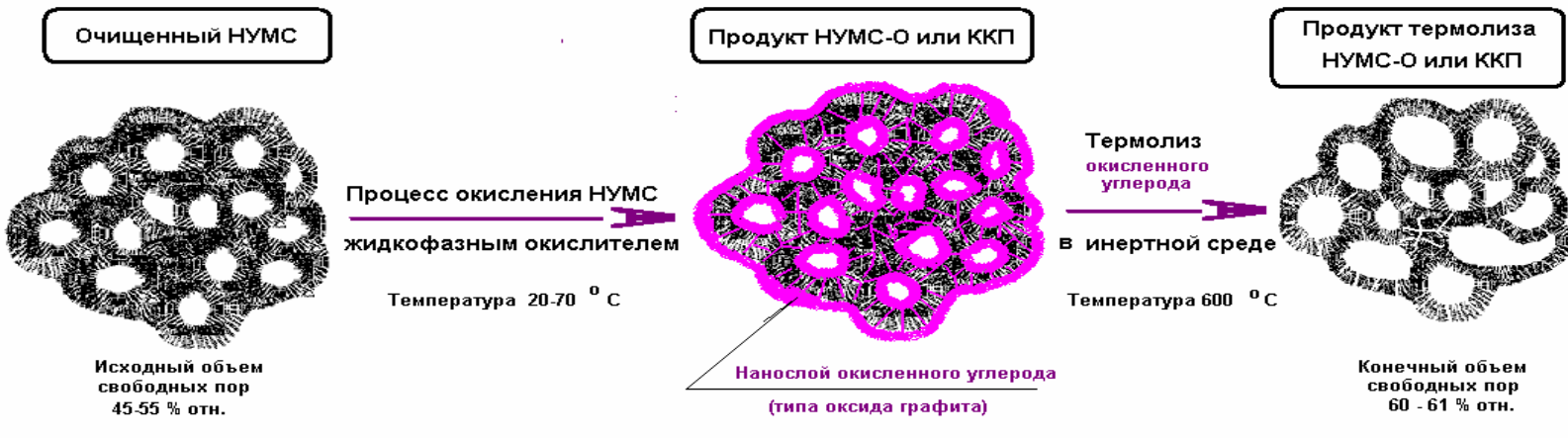


1 – Ar, 2 – H<sub>2</sub>, 3 – прецизионный манометр МО 1226 0-250 атм, 4 – прецизионный вакуумметр ВО 1227  
5 - терморегулятор, 6 – прецизионный манометр 0-400 атм, 7 - мановакуумметр, 8 – термблок нагрева ячейки,  
9 – блок поглощения кислых газов, 10 – ресивер, 11 – ловушка с жидким N<sub>2</sub>, 12 – прецизионный манометр  
низкого давления МО 0 – 2.5 атм, 13 – перчаточный бокс БП-1-НЖ для подготовки гидридных образцов



# Две основные схемы получения высокопористых нанокompозитных углерод-углеродных матриц из очищенных нанокompозитов НУМС (ОСП – 60 - 73 %отн.)

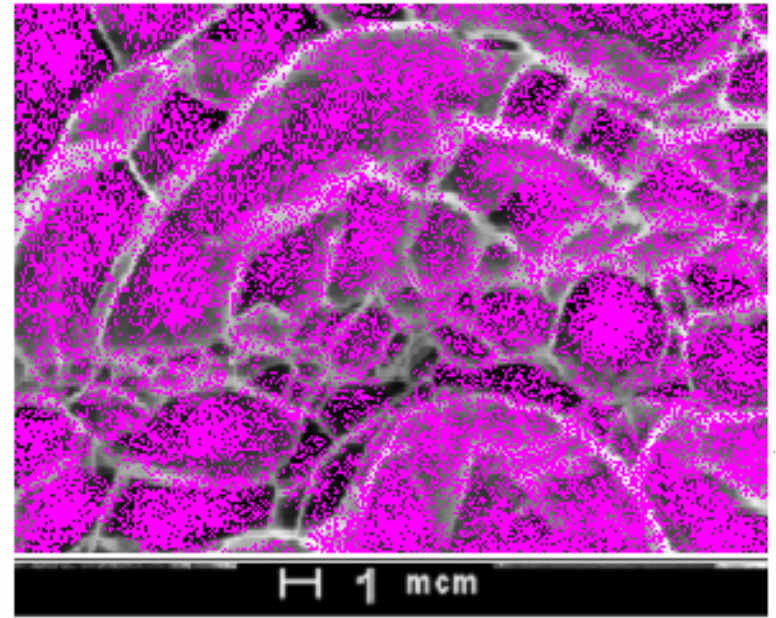
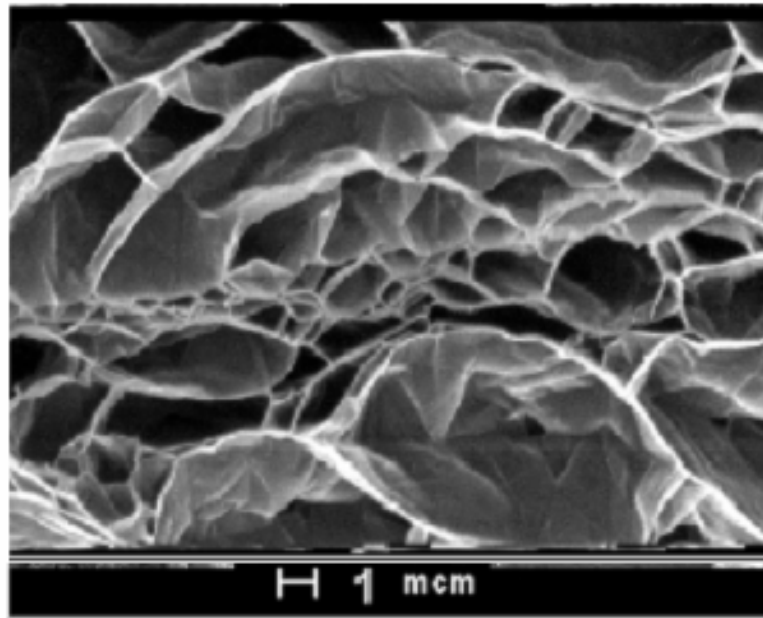
## Схема № 1 (двухстадийная)



## Схема № 2 (одностадийная)

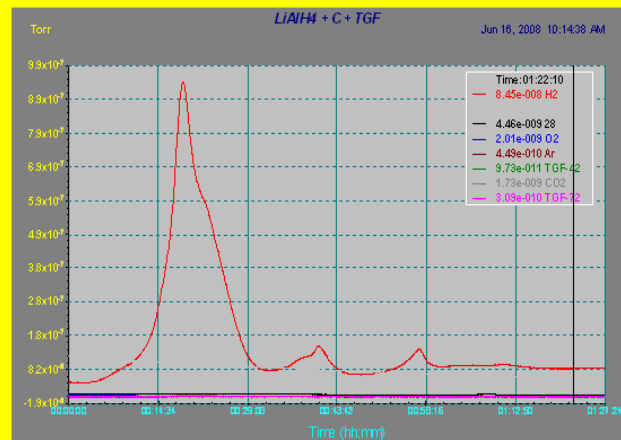
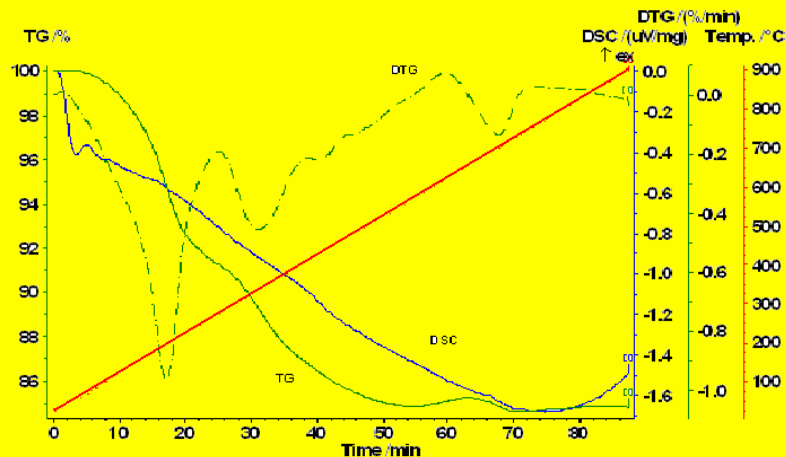
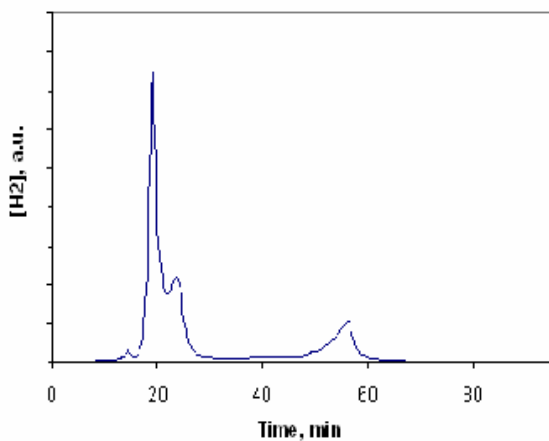
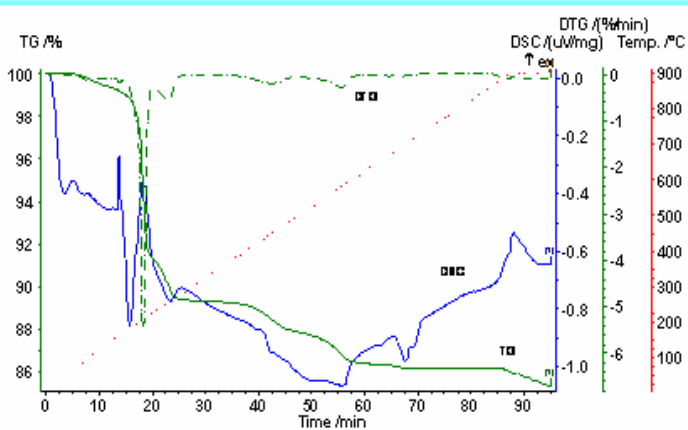


**Микрофотография ТРГ-400 и модель  
нанокompозита МУМ-ГФ (ГФ – гидридная фаза)**



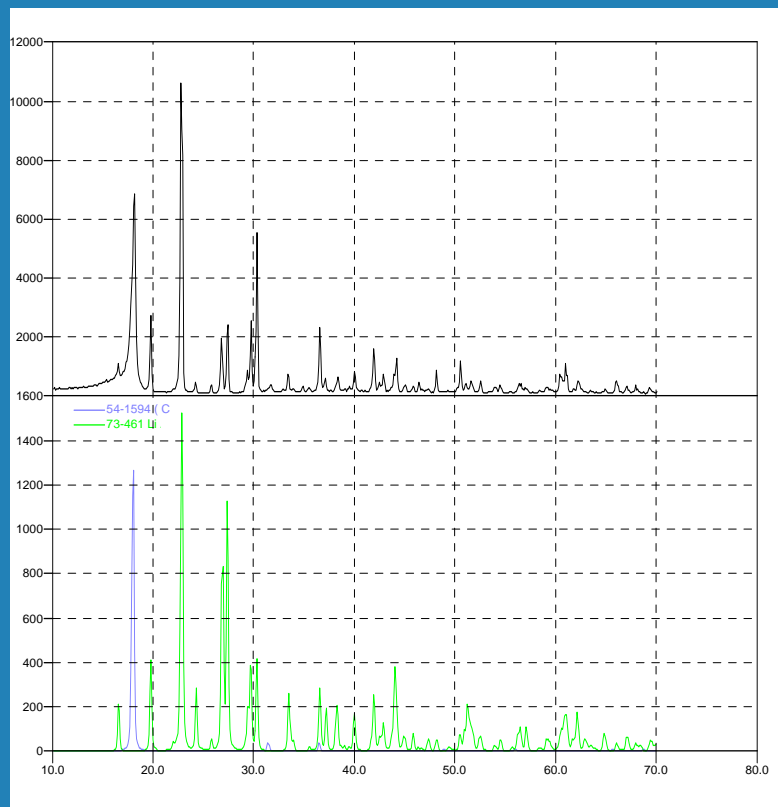


# Данные термо-масс-спектрометрии по термолизу нанокompозитов МУМ-ГФ - ЛАГ-ТРГ (гексан) и ЛАГ-НУМС-450-5-ТГФ

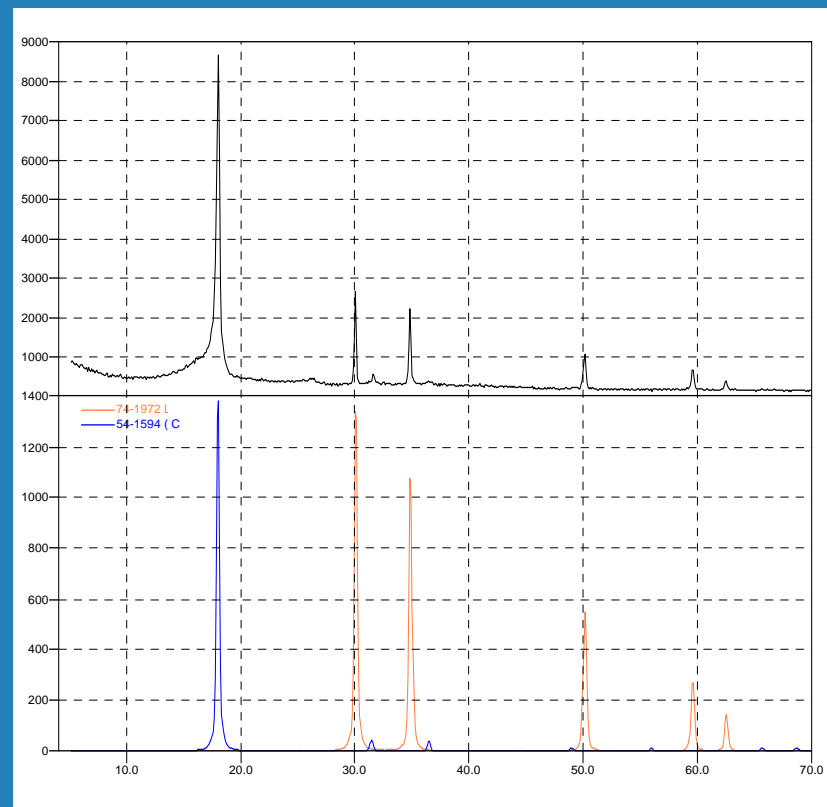




# Дифракционные данные для ЛАГ и продуктов термообработки МУМ-ГФ



Дифрактограмма  $\text{LiAlH}_4$

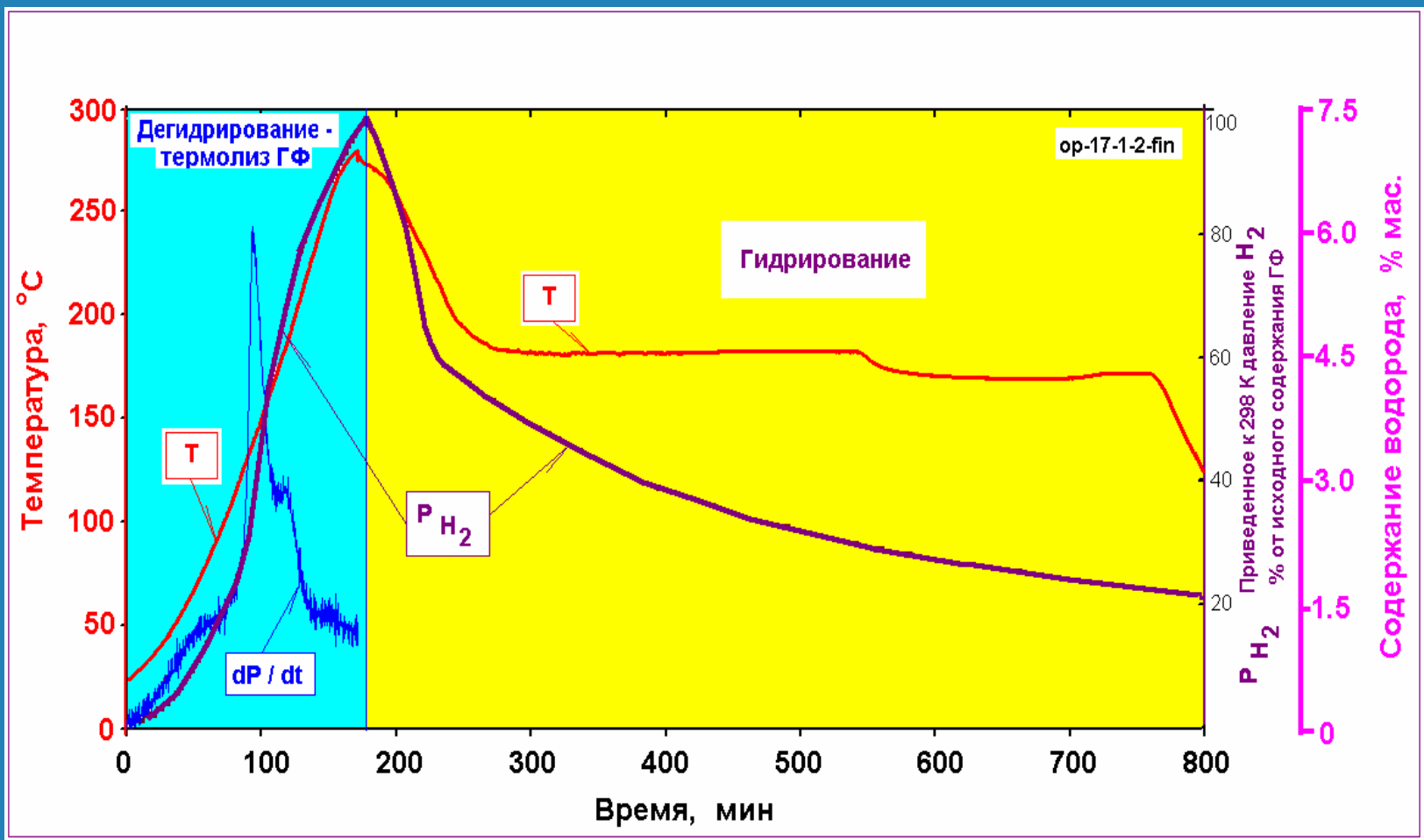


Дифрактограмма ТРГ+ЛАГ после термообработки



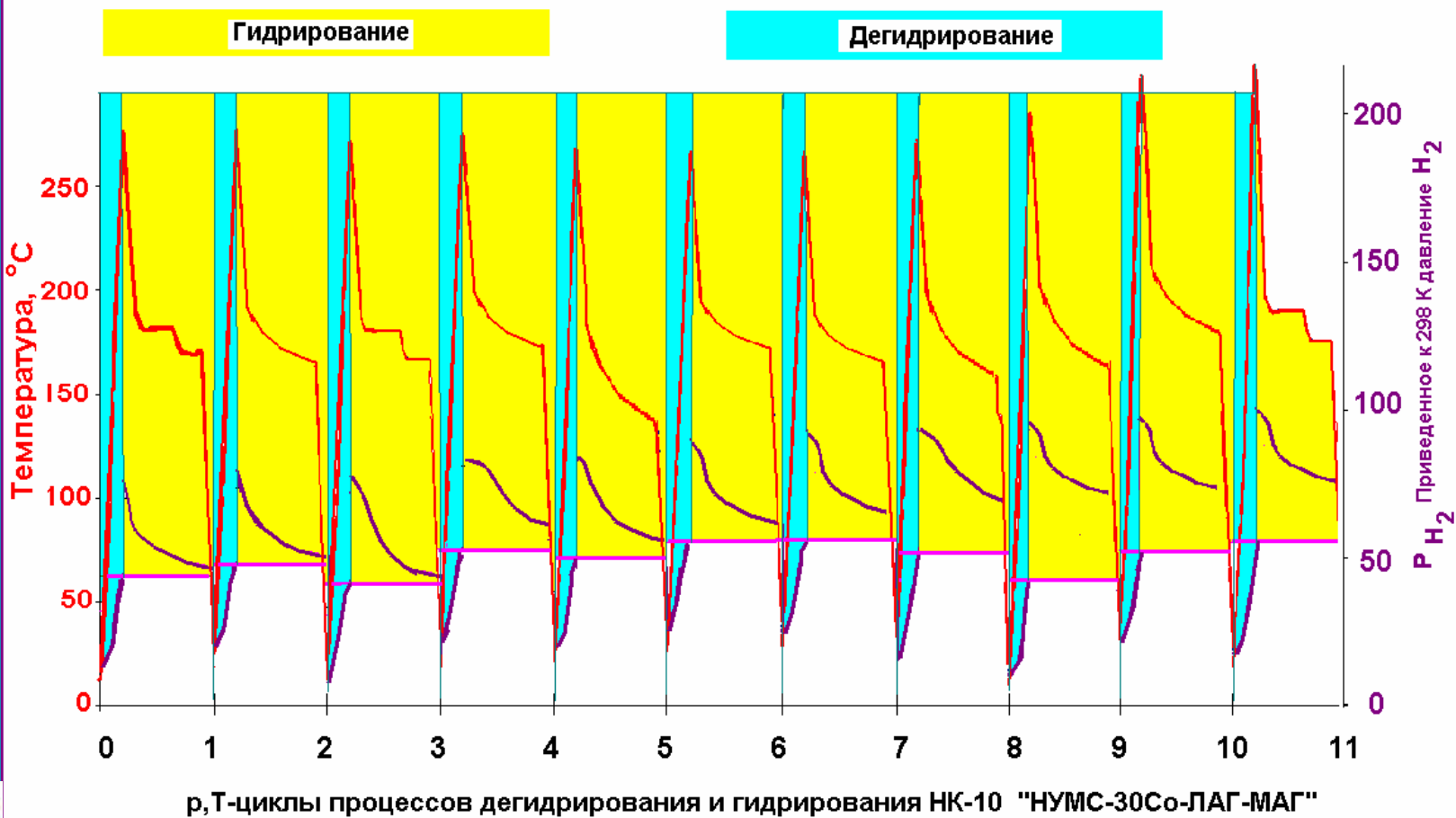


# Термобарограмма процессов дегидрирования и гидрирования в системе ЛАГ-МАГ-НУМС+Д “ $LiAlH_4 - MgH_2 - C + Д$ ”, первый цикл





# Термоциклирование процессов дегидрирования и гидрирования в системе “ $\text{LiAlH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-HUMC+D}$ ”





# ОКР исходных пористых С-матриц

Образец	2θ	d, Å	Интенсивность	Интенсивность интегральная	ОКР, Å (±50%)
ТАУНИТ-Т2	23.352	3.81	551	4210	12
	26.145	3.41	4995	8560	53
	42.972	2.11	404	634	61
	44.413	2.04	311	424	71
	45.939	1.98	146	1393	14
	51.814	1.77	74	102	71
	53.983	1.70	126	356	35
ТАУНИТ-Т2-Н <sub>2</sub>	7.8	11	126	620	18
	23.436	3.80	563	4420	12
	26.139	3.41	4717	8080	53
	42.996	2.10	348	554	60
	44.486	2.04	352	656	56
	46.113	2.0	123	1220	13
	51.951	1.76	94	196	54
	54.041	1.70	108	259	41
ТРГ-400	25.832	3.45	4972	2370	24
	26.517	3.36	283581	78280	370
	54.646	1.680	13110	3657	430
ТРГ-670-Н <sub>2</sub>	26.496	3.363	204000	56605	380
	54.631	1.680	16790	1960	1600





# ОКР исходных пористых С-матриц

Образец	2 $\theta$	d, $\text{Å}$	Интенсивность	Интенсивность интегральная	ОКР, $\text{Å}$ ( $\pm 50\%$ )
НУМС-70-30	23.198	3.83	696	5920	11
	25.657	3.47	2635	6950	34
	30.230	2.957	1232	100	2100
	43.43	2.08	303	1175	25
	52.551	1.74	74	382	21
	25.52	3.49			
	25.92	3.44			
НУМС-70-30-H <sub>2</sub>	22.810	3.90	711	5840	11
	25.643	3.48	2535	6960	33
	43.486	2.08	316	1570	21
	52.0	1.8	84	960	9
	25.58	3.48			
	25.90	3.44			
НУМС-70-30-450-5	7.3	12.0	238	1782	12
	22.820	3.90	690	6900	10
	25.641	3.48	2068	5345	35
	43.355	2.09	200	730	28
	53.349	1.7	40	96	42
	25.41	3.51			
	25.70	3.47			
	44.38	2.04			
НУМС-70-30-450-5 H <sub>2</sub>	6	14.7	256	2400	10
	23.099	3.85	684	7470	10
	25.675	3.47	2355	6190	35
	43.391	2.08	280	1540	20
	50.667	1.8	95	1720	7





# Общие выводы по НИР

- 1. В ходе выполнения НИР создан усовершенствованный комплекс нестандартной аппаратуры для термобароциклирования и синтеза гидридных фаз под давлением водорода до 250 атм и температуре до 500 °С, в том числе:*

  - ячейки РТБЯ-НЖ-М, РТБЯ-БРБ-2-М*
  - термобаростанция ТБС-200-М с компьютеризованным комплексом сбора данных р,Т-параметров процессов термобароциклирования и базирующийся на ней новый прибор для баротермографии*
  - перчаточные сухие аргоновые боксы для обеспечения процессов загрузки и разгрузки гидридных материалов*
- 2. Выполнены поисковые НИР по разработке методов синтеза углерод-металлуглеродных нанокмпозитов МУМ-ГФ (14 образцов НК-1 - НК-14), исследованы их физико-химические свойства и поведение в процессах термобароциклирования в среде водорода (0-250 атм).*
- 3. Найдено 9 перспективных НК типа МУМ-ГФ на основе нанопористых углеродных матриц - НУМС-ГФ, ТРГ и Таунита, наполненных фазами гидридов легких металлов или их смесями -  $LiAlH_4$ ,  $LiAlH_4 + NaAlH_4$ ,  $LiAlH_4 + MgH_2$ , содержащих не менее 7.5 %<sub>мас.</sub> водорода.*
- 4. Показано, что без применения легирования процессы дегидрирования НК МУМ-ГФ с выделением водорода протекают количественно при 35-350 °С, однако обратные процессы гидрирования протекают очень медленно, всего на 8-30%, и требуют высоких давлений  $H_2$ .*
- 5. При использовании легирующих добавок процессы термоциклирования НК протекают существенно быстрее и полнее. В системе " $LiAlH_4 - NaAlH_4 - C+D$ " глубина циклирования достигает около 60-70%, а в системе " $LiAlH_4 - MgH_2 - C+D$ " - 70-80%.*
- 6. Требованиям ТЗ Заказчика по содержанию водорода не менее 5 %<sub>мас.</sub> отвечают все 14 изученных НК, два из которых выдерживают до 10 циклов "гидрирование - дегидрирование", причем на 10 цикле содержание водорода в НК составляет 5.1-5.4 %<sub>мас.</sub>*



# Публикации по теме НИР Госконтракта за 3-4 этапы НИР 2008 г

1. Митькин В.Н., Левченко Л.М., Заякина С.Б., Керженцева В.Е., Головизин В.С., Галицкий А.А., Шелудякова Л.А., Шубин Ю.В./ Синтез и физико-химическое исследование высокопористых на-нокомпозитных углеродных матриц для хранения гидридных фаз // Сборник Труды международной научно-практической конференции "Нанотехнологии-производству 2007", 28-30 ноября 2007 года, г. Фрязино, Московской области, под общ. Ред. Концерна "Наноиндустрия". Изд-во "Янус-К", г. Москва, 2008г., 477 стр. ISBN 5978-8037-0399-- стр. 58-66.

2. Митькин В.Н., Беляев В.Д., Левченко Л.М., Галицкий А.А., Головизин В.С. / Термоаналитическое и масс-спектрометрическое исследование термолитиза окисленных углерод-углеродных нано-композитных материалов" // Сборник Труды международной научно-практической конференции "Нанотехнологии-производству 2007", 28-30 ноября 2007 года, г. Фрязино, Московской области, под общ. Ред. Концерна "Наноиндустрия". Изд-во "Янус-К", г. Москва, 2008г., 477 стр. ISBN 5978-8037-0399- - стр. 253-256.

3. Митькин В.Н., Предеин А.Ю., Галицкий А.А. Изучение электропроводности нанокомпозитных материалов на основе фторуглерода и терморасширенного графита и возможности их практического применения // Сб. Труды Третьего международного сибирского семинара Intersibfluorine-2008 (ISIF-2008) 01-06 сентября 2008, Владивосток, Изд-во Рея, 2008, ISBN 978-5-901888-68-1 – 358 с. с. 328-334

4. Mitkin V.N., Predein A.Yu., Levchenko L.M., Sheludyakova L.A., Galizky A.A. Studies of mechanochemical interaction in systems "fluorocarbon material – thermally expanded graphite" by means of vibrational spectroscopy and electroconductivity // Proceedings of the Third International Workshop on Advanced Inorganic Fluorides Intersibfluorine-2008 (ISIF-2008), // September 01-06, 2008, Vladivostok, LAINS, 2008. ISBN 978-5-98128-036-8 – 374 P.





## Публикации по теме НИР Госконтракта за 3-4 этапы НИР 2008 г

5. Golovizina T.S.\*, Levchenko L.M., Mitkin V.N., Kerzhentseva V.E. Study of acidic, sorption and texturologic properties of some oxidized nanocomposition carbon matrices // Proceedings of the first Russian-German Seminar RGS&T&MS-1 “Thermodynamics and Material Science”, Novosibirsk, 23-25 September 2008, NIIC SB RAS Publishers, report P-21

6. Mitkin V.N., Levchenko L.M., Golovizin V.S.\*, Zayakina S.B. Features of preparation processes of the multifunctional nanoporous carbon matrices *via* oxidation of industrial material Tekhnosorb by humidified air // Proceedings of the first Russian-German Seminar RGS&T&MS-1 “Thermodynamics and Material Science”, Novosibirsk, 23-25 September 2008, NIIC SB RAS Publishers, report P-46

7. Mitkin V.N., Levchenko L.M., Semenov S.A., Antonov V.V., Averjanov L.I., Pustyakov A.M., Antonov V.E., Krasavin V.N. Development and tests of specified laboratory thermobaric station for studies of nanocomposition materials ON hydrogen storage and THEIR cycling at highER pressures and temperatures // Proceedings of the first Russian-German Seminar RGS&T&MS-1 “Thermodynamics and Material Science”, Novosibirsk, 23-25 September 2008, NIIC SB RAS Publishers, report P-47

8. Mitkin V.N.1, Levchenko L.M.1, Belyaev V.D.2, Galizky A.A. 1, Predein A.Yu. 1, Golovizin V.S. 1, Golovizina T.S. 1, Kerzhentseva V.E. 1, Sheludyakova L.A.1, Shubin Yu.VI. Synthesis and physico-chemical studies of the novel nanocomposition “carbon – metal hydride” materials for hydrogen storage // Proceedings of the first Russian-German Seminar RGS&T&MS-1 “Thermodynamics and Material Science”, Novosibirsk, 23-25 September 2008, NIIC SB RAS Publishers, report P-45





## Публикации по теме НИР Госконтракта за 3-4 этапы НИР 2008 г

9. Mitkin V.N. “Synthesis, physical chemical diagnostics and practical applications of the nanocomposition carbon based electrodes supplied with chemically sewed carbon electrical nanocontacts” // Abstr. of NTNE 2008 – Nanotech Northern Europe 2008 (Europe’s largest annual nanotechnology conference and exhibition), 23 -25 September 2008, Bella Center, Copenhagen, Denmark, Spinverse Publ., pp. 82-83

10. Mitkin V.N., Levchenko L.M., Sheludyakova L.A., Shubin Yu.V., Belyaev V.D., Golovizin V.S., Golovizina T.S., Galizky A.A. “Synthesis and physical-chemical study of high porous nanocomposition carbon matrices for light metal hydride storage” // Abstr. of NTNE 2008 – Nanotech Northern Europe 2008 (Europe’s largest annual nanotechnology conference and exhibition), 23 -25 September 2008, Bella Center, Copenhagen, Denmark, Spinverse Publ., pp. 123-124

11. Mitkin V.N. “Bibliometric study and history of research and development activities in problems, related effective materials for hydrogen storage” // Abstr. of NTNE 2008 – Nanotech Northern Europe 2008 (Europe’s largest annual nanotechnology conference and exhibition), 23 -25 September 2008, Bella Center, Copenhagen, Denmark, Spinverse Publ., pp. 124-125



# Выводы

- Наиболее перспективными являются системы с сухим гексаном и высокопористыми углеродными матрицами на основе ТРГ, НУМС и Таунита.
- Из данных ИК-спектроскопических исследований вытекает, что в системах “НУМС-ЛАГ-гексан”, “ТРГ-ЛАГ-гексан” и “Таунит-ЛАГ-гексан” реализуются углерод-металлгидридные наноконпозиты МУМ-ГФ, о чем говорит смещение полосы связи Al-H в область более высоких частот на 20-40 см<sup>-1</sup>, свидетельствующее о фиксации алюмогидридных тетраэдров на поверхности углеродных матриц.
- Из данных выполненного дифракционного исследования вытекает, что в продуктах термообработки наноконпозитов МУМ-ГФ при 350 оС в трех исследованных системах – “Таунит-ЛАГ-гексан”, “НУМС-ЛАГ-гексан” и “ТРГ-ЛАГ-гексан” образуется твердый раствор Al<sub>8.9</sub>Li<sub>1.1</sub> (PDF карточка 65-7533) и интерметаллид LiAl (PDF карточка 65-4905).
- Образование таких металлических продуктов является следствием схемы термолиза ЛАГ, протекающей с отщеплением водорода, а также свидетельством того, что принятая схема синтеза наноконпозитов МУМ-ГФ в условиях перчаточных сухих аргоновых боксов обеспечивает возможность сохранения активных гидридных и металлических фаз, что открывает путь для установления на 4 этапе НИР реальных режимов (p, T – условий), в которых образующиеся меаллические фазы Al<sub>8.9</sub>Li<sub>1.1</sub> и LiAl, распределенные в матрице МУМ, будут обратимо гидрироваться с образованием МУМ-ГФ.



**Спасибо за внимание!**

