

(10) **LT 5789 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **5789** (51) Int. Cl. (2011.01): **B01J 19/00**
H05H 1/00
- (21) Paraiškos numeris: **2009 103**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2009 12 22**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2011 07 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2011 11 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Darius MILČIUS, LT
Liudvikas PRANEVIČIUS, LT
Martynas LELIS, LT
- (73) Patento savininkas:
LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Gediminas PRANEVIČIUS, Varul Vilgerts Smaliukas, Konstitucijos pr. 7, LT-09308 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Metalų ir jų lydinių hidrinimo būdas

- (57) Referatas:

Išradimas skirtas vandenilio energetikos technologijoms ir konkrečiai vandenilio saugojimo metalų hidriduose būdams. Šio išradimo būdas besiskiria tuo, kad hidrinamą medžiagą pirmiausia padengia plona 10-100 nm storio Ni danga, po to patalpina ją į aktyvavimo/hidrinimo kamerą, atsiurbia aktyvavimo/hidrinimo kamerą iki 10-2 Pa ir geresnio vakuumo, paduoda Ar arba Ar+H₂ mišinį, kur vandenilio dalis mišinyje sudaro nuo 0 iki 99 procentų, ir inicijuoja Ar+H₂ plazmą, hidrinamos medžiagos paviršiuje suformuoja Ni nanokatalizatorių klasterius, paduoda keliasdešimties bar slėgio vandenilį ir pakelia temperatūrą hidrinimo kameroje iki kelių šimtų laipsnių Celsijaus, vandenilio molekules, sąveikoje su Ni nanokatalizatoriais suskilusias į vandenilio atomus, transportuoja transkriptalinėmis ribomis nuo aktyvuoto hidrinamos medžiagos paviršiaus į tūrį ir gretimų vandenilio atomų tarpusavio sąveikos dėka suformuoja metalo hidridą.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas vandenilio energetikos technologijoms ir konkrečiai vandenilio saugojimo metalų hidriduose būdams.

TECHNIKOS LYGIS

Pasauliui vis aktyviau diskutuojant klimato kaitos klausimais ir kasdien stebint ribotų iškastinių energijos resursų sekimą, alternatyvioji energetika tampa ypač aktuali. Vandenilio energetika regima kaip viena potencialiausių sujungti nepastovios generacijos atsinaujinančius energijos šaltinius su galutiniais vartotojais. Tačiau, nepaisant viso savo potencialo, vandenilio energetika pagrįsta ekonomika vis dar sunkiai įgyvendinama, nes dar nėra sukurta pakankamai efektyvių, pigių ir patikimų vandenilio gavybos, saugojimo ir panaudojimo sistemų. Iš šiuo metu tyrinėjamų trijų pagrindinių saugojimo būdų – saugojimas suslėgtų dujų, kriogeninėse suskystinto vandenilio ar kieto saugojimo ant labai didelio specifinio paviršiaus ploto medžiagų ar įvairiuose hidriduose sistemų, tik saugojimas metalų hidriduose turi realią galimybę pasiekti ilgalaikius pramonės bei vartotojų išskeltus tikslus,

Dabartiniu metu metalų hidridai formuojami šiais pagrindiniais būdais:

- 1) metalai yra padengiami katalizatoriais ir talpinami į aukštą, siekiančią kelis šimtus bar, vandenilio slėgį ir kaitinami iki kelių šimtų laipsnių pagal Celsijų temperatūros. Dažniausiai katalizatoriais naudojamos Pt, Pd, Ni nanodalelės, pagerinančios vandenilio įsisavinimą ir paskesnę atidavimą. Tokie katalizatorių panaudojimo būdai hidrinimo technologijose yra aprašyti US2009/0194736 ir JP2008266690;
- 2) metalų hidridai suformuojami cheminių reakcijų tarp metalų ir didelį kiekį vandenilio turinčių cheminių junginių;
- 3) metalų hidridai sintetinami rutulinio malimo proceso metu, kai metalų milteliai talpinami į indą su metaliniais rutuliais, viskas pripildoma vandenilio nuo keleto iki kelių šimtų bar slėgio ir indas intensyviai judinamas – „malamas“;
- 4) plazminių technologijų pagalba, kai metalai yra talpinami į vandenilio dujų turinčią plazmą ir, suteikus metalams potencialą, vandenilio jonai yra „ištraukiami“ iš plazmos ir patenka į metalų paviršinius sluoksnius.

Hidrinimas vandenilio plazmoje yra pakankamai naujas būdas ir yra paskelbta palyginti nedaug darbų, susijusių su šia vandenilio saugojimo metaluose technologija. Japonijos patentinėje paraiškoje JP2007216095 aprašytas metalų hidrinimo būdas, kuomet, siekiant pagerinti vandenilio įsisavinimą, bandinio paviršius yra iš pradžių aktyvuojamas didelio tankio ir aukštos temperatūros plazma ir po to prisotinamas vandeniliu.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas - pasiūlyti naują metalų ir jų lydinių hidrinimo technologiją, kuri kombinuoja 1 ir 4 būdus ir leidžia išvengti brangių katalizatorių (Pt, Pd) panaudojimo metalų hidridų sintezėje. Be to, viename įrenginyje suderinant paviršiaus aktyvacijos ir aukšto vandenilio slėgio suteikiamus privalumus, jų sinergetinės sąveikos dėka pasiekiamas žymiai aukštesnio efektyvumo hidrinimo procesas. Šiame išradime pasiūlytu būdu metalų ir jų lydinių hidridus galima suformuoti iki dešimties kartų greičiau.

Šio išradimo būdas besiskiria tuo, kad hidrinamą medžiagą pirmiausia padengia plona 10-100 nm storio Ni danga, po to patalpina ją į aktyvavimo/hidrinimo kamerą, atsiurbia aktyvavimo/hidrinimo kamerą iki 10^{-2} Pa ir geresnio vakuumo, paduoda Ar ar Ar+H₂ mišinį, kur vandenilio dalis mišinyje sudaro nuo 0 iki 99%, ir inicijuoja Ar+H₂ plazmą, hidrinamos medžiagos paviršiuje suformuoja Ni nanokatalizatorių klasterius, paduoda keliasdešimties bar slėgio vandenilį ir pakelia temperatūrą hidrinimo kameroje iki kelių šimtų laipsnių Celsijaus, vandenilio molekulės, sąveikoje su Ni nanokatalizatoriais suskilusias į vandenilio atomus, transportuoja tarpkristalinėmis ribomis nuo aktyvuoto hidrinamos medžiagos paviršiaus į tūrį ir gretimų vandenilio atomų tarpusavio sąveikos dėka suformuoja metalo hidridą.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

Toliau išradims bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

Fig.1 yra hidrinamos medžiagos, padengtos plona Ni danga, vaizdas;

Fig.2 pateiktas schematinis kameros, kurioje atliekamas bandinio aktyvavimas/hidrinimas, vaizdas;

Fig.3 pateiktas hidrinamos medžiagos vaizdas po poveikio plazma; ir

Fig.4 pateiktas vandeniliu užpildyto metalo hidrido vaizdas.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Šiame išradime pateiktasis vandenilio saugojimo metaluose ar jų lydiniuose būdas realizuojamas trimis etapais:

- I. Pirmiausia, kiekvienas bandinys 1 padengiamas plona 10-100 nm storio Ni danga 2 (fig.1). Šių plonų dangų suformavimui ant hidrinamos medžiagos paviršiaus gali būti panaudoti visi žinomi (pavyzdžiui, PVD - fizinio garų nusodinimo ar CVD - cheminio garų nusodinimo) nanomedžiagų sintezės būdai.

- II. Hidrinama medžiaga 1, patalpinta ant izoliuoto bandinio laikiklio 3 ir padengta plonu Ni sluoksniu 2, talpinama į aktyvavimo/hidrinimo kamerą, kaip parodyta fig.2. Kamera atsiurbama iki žemo vakuumo (10^{-2} Pa ir geresnio), tada paduodamas Ar ar $Ar+H_2$ mišinys, kol pasiekiamas apie 0,1-1000 Pa slėgis. Alternatyviai, vietoje kameros atsiurbimo išvalymui nuo nepageidaujamų dujų (deguonies, azoto, vandens garų ir kt.), gali būti panaudota kameros prapūtimas vandeniliu ir (ar) argono dujomis. Prileidus į kamerą dujų, į elektrodus paduodama įtampa ir inicijuojama $Ar+H_2$ plazma 4, kurioje, priklausomai nuo norimos suhidrinti medžiagos, vandenilio dalis mišinyje sudaro nuo 0 iki 99%. Inicijuota plazma atlieka aktyvavimo ir dalinio Ni nuėsdinimo nuo hidrinamos medžiagos paviršiaus funkciją. Jonų srautą, nukreiptą į norimą suhidrinti medžiagą, formuoja specialios konstrukcijos elektrodai. Atstumai tarp elektrodų parenkami atsižvelgiant į Pašeno dėsnį. Specialios elektrodų geometrijos ir izoliacinės apsaugos pagalba blokuojami kiti plazmos susidarymo keliai. Plazmos inicijavimui ir(ar) jonų iš plazmos pritraukimui gali būti panaudoti tiek nuolatinės srovės, tiek ir įvairaus dažnio bei skirtingo impulso pavidalo maitinimo šaltiniai, įskaitant, bet neapsiribojant kintamos srovės, impulsiniais ir radijo dažnio maitinimo šaltiniais.

Po poveikio plazma, kuris gali trukti nuo kelių sekundžių iki keliasdešimt minučių, hidrinamos medžiagos paviršiuje vyksta Ni nanokatalizatorių klasterių 5 susiformavimas, kurių schematinis vaizdas pateiktas fig.3.

Plazminio aktyvavimo metu hidrinamos medžiagos paviršius nuvalomas nuo visų rūšių priemaišų (oksidų, karbidų, hidroksidų, nitridų ir t.t). Tuo pačiu, buvusi plona vientisa Ni danga nuėsdinama iki Ni nanoklasterių pavidalo, kurių dalis lieka paviršiuje, o dalis dėl paviršinio sluoksnio dinamiškumo plazmos poveikio metu patenka į paviršiui artimus atominius sluoksnius.

Be jau minėto nuvalymo nuo priemaišų bei Ni nanokatalizatorių suformavimo ant paviršiaus, plazminė aktyvacija taip pat paviršiuje inicijuoja daugybę defektų bei suteikia papildomos paviršinės energijos, kuri sumažina hidrinimo proceso aktyvacijos barjerą.

III. Šiame etape, neištraukus hidrinamos medžiagos 1, padengtos Ni nanoklasteriais 5, iš kameros, į ją paduodamas didesnis kiekis vandenilio (nuo keleto iki keliasdešimties bar slėgio) ir temperatūra hidrinimo kameroje parenkama nuo kelių dešimčių iki kelių šimtų laipsnių Celsijaus. Temperatūros kėlimui gali būti naudojami visi metodai, įskaitant, bet neapsiribojant, kameros patalpinimu į krosnį bei didelės elektros srovės leidimo per pačią kamerą. Pripildžius vandenilio ir pakėlus temperatūrą, vandenilio molekulės hidrinimo metu sąveikauja su Ni nanokatalizatoriais 5, skyla į vandenilio atomus ir yra transportuojamos nuo aktyvuoto hidrinamos medžiagos 1 paviršiaus į tūrį. Didžioji dalis vandenilio pernašos nuo paviršiaus į tūrį vykdoma tarpkristalinėmis ribomis 6, parodytomis fig.4, kuriomis vandenilio atomai 7 patenka į ribas tarp nanokristalų 8 ir, ten susikaupus atitinkamam vandenilio kiekiui (kai ima sąveikauti gretimi vandenilio atomai), ima formuotis metalo hidridas.

Norint dar labiau suintensyvinti hidrinimo procesą, galima II ir III etapus pakartoti keletą kartų.

Siūlomas metalų ir(ar) jų lydinių hidrinimo būdas suteiks naujas galimybes, sintetinant metalų hidridus, nenaudojant brangių katalizatorių ir išvengiant brangių ir „nešvarių“ cheminių technologijų, siekiant nuvalyti metalų paviršius nuo nešvarumų (oksidų, hidroksidų, karbidų ir t.t.) prieš hidrinimo procedūrą.

Vartotojai turės naują alternatyvią metalų ir jų lydinių hidridų sudarymo technologiją, kuri leis ženkliai pagerinti ir atpiginti metalų ir jų lydinių hidridų sintezę.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Metalų ir jų lydinių hidrinimo būdas, apimantis hidrinamos medžiagos talpinimą į vandenilio dujų plazmą ir jos prisotinimą vandeniliu, besiskiriantis tuo, kad
 - (a) hidrinamą medžiagą padengia plona Ni danga,
 - (b) padengtą plonu Ni sluoksniu hidrinamą medžiagą patalpina į aktyvavimo/hidrinimo kamerą,
 - (c) atsiurbia aktyvavimo/hidrinimo kamerą iki žemo vakuumo,
 - (d) paduoda Ar ar Ar+H₂ mišinį,
 - (e) į elektrodus paduoda įtampą ir inicijuoja Ar+H₂ plazmą,
 - (f) hidrinamos medžiagos paviršiuje suformuoja Ni nanokatalizatorių klasterius,
 - (g) paduoda keliasdešimties bar slėgio vandenilį ir pakelia temperatūrą hidrinimo kameroje iki kelių šimtų laipsnių Celsijaus,
 - (h) vandenilio molekules, sąveikoje su Ni nanokatalizatoriais suskilusias į vandenilio atomus, transportuoja tarpkristalinėmis ribomis nuo aktyvuoto hidrinamos medžiagos paviršiaus į tūrį ir gretimų vandenilio atomų tarpusavio sąveikos dėka suformuoja metalo hidridą.
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (a) stadijoje hidrinamą medžiagą padengia 10-100 nm storio Ni danga bet kuriuo žinomu nanomedžiagų sintezės būdu.
3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (c) stadijoje aktyvavimo/hidrinimo kamerą atsiurbia iki 10⁻² Pa ir geresnio vakuumo.
4. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (d) stadijoje paduoda Ar ar Ar+H₂ mišinį, kol pasiekia apie 0,1-1000 Pa slėgį.
5. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad inicijuotoje Ar+H₂ plazmoje vandenilio dalis mišinyje sudaro nuo 0 iki 99%.
6. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (b-h) etapus kartoja kelis kartus.

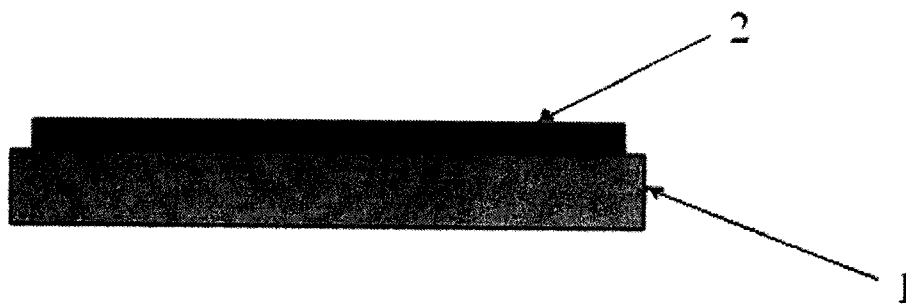


Fig.1

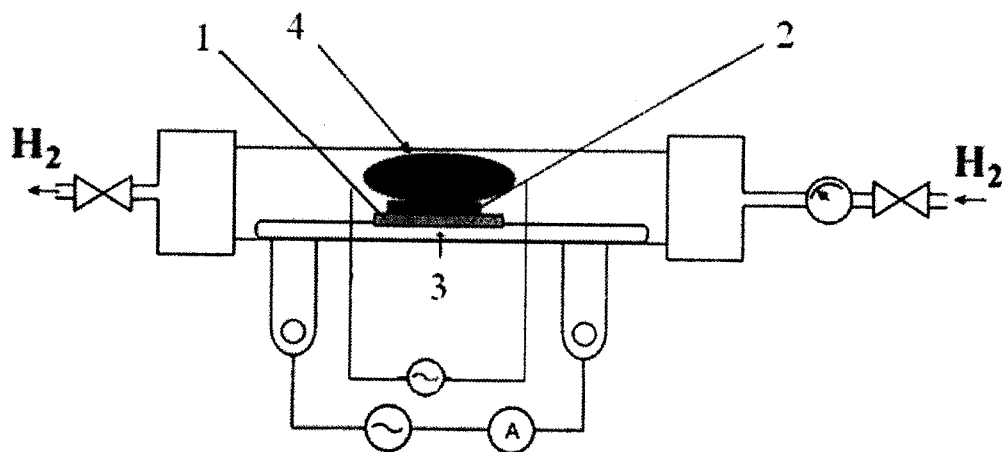


Fig.2

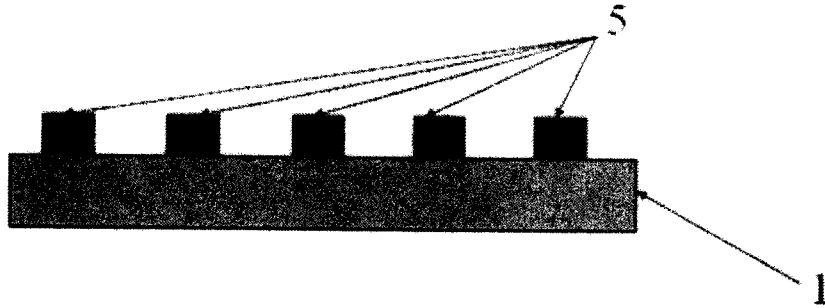


Fig.3

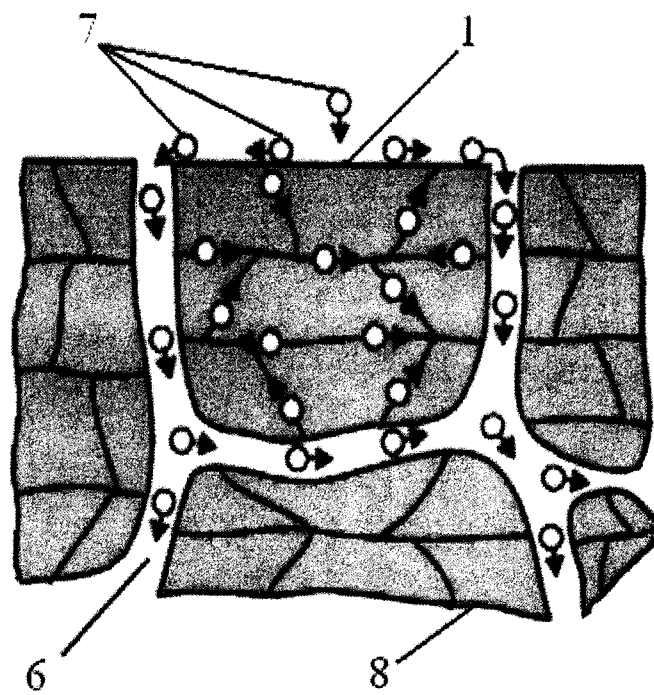


Fig.4