

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236544**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412880**

(51) Int.Cl.
C22C 24/00 (2006.01)
C01D 15/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **26.06.2015**

(54) **Stop układu pierwiastków s- oraz p-elektronowych, sposób jego wytwarzania
oraz jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.01.2017 BUP 01/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET HUMANISTYCZNO-
-PRZYRODNICZY IM. JANA DŁUGOSZA
W CZĘSTOCHOWIE, Częstochowa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

WOŁODYMYR PAVLYUK, Częstochowa, PL
WOJCIECH CIESIELSKI, Częstochowa, PL
DAMIAN KULAWIK, Częstochowa, PL

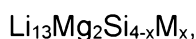
(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Malewska

PL 236544 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stop układu pierwiastków s- i p-elektronowych o wzorze ogólnym



w którym M oznacza pierwiastek p-elektronowy wybrany z grupy obejmującej Al, Ge lub Sn, x oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 1, posiadający dotychczas nieznanne właściwości absorpcyjne, sposób wytwarzania tego stopu oraz zastosowanie tego stopu, jako materiału do magazynowania wodoru.

Przechowywanie wodoru w materiałach stałych ma potencjał, aby stać się bezpiecznym i skutecznym sposobem na przechowywanie energii, zarówno dla urządzeń stacjonarnych jak i dla mobilnych. Głównymi wymaganiami w stosunku do nowoczesnych materiałów służących do przechowywania wodoru w motoryzacji są: wysoka gęstość grawimetryczna (ponad 6,0% wag), łatwa absorpcja/desorpcja wodoru w umiarkowanych temperaturach i ciśnieniach, niewysoka wartość materiałów oraz ich ekologiczne bezpieczeństwo. Konwencjonalne wodorki, takie jak LaNi_5H_6 oraz pochodne stopów cyrkonu oraz tytanu, które są powszechnie używane w systemach magazynowania wodoru, mają zdolność magazynowania mniej niż 2% wag. wodoru. Te materiały znajdują pewne zastosowania, jednakże mały procent wagowy wskazuje, że nadzieja sprzed ostatnich 10 lat okazała się marną. Czterema głównymi grupami odpowiednich materiałów są: a) węgiel i inne materiały o wysokiej powierzchni (nanorurki, grafit, nanowłókna, zeolity, itp.). b) H_2O -reaktywne wodorki chemiczne (NaH , LiH , MgH_2 , CaH_2 , LiAlH_4 , itp.), c) kompleksowe wodorki, jak np. alanaty (LiAlH_4 , NaAlH_4 i inne), borowodorki aminowe (NH_3BH_3), d) stopy i związki międzymetaliczne (nanokrystaliczne, amorficzne, złożone, inne). Wodorki ziem rzadkich (R) i stopów metali przejściowych (T), takich jak RT5, RT3, RT2, RT itp., są bardzo dobrze zbadane. Nanokrystaliczne i amorficzne materiały mają dobre kinetyki, ale pojemności i temperatury desorpcji są niekorzystne. Wodorki złożonych stopów litu sugerują duże zainteresowanie tego typu materiałami w przyszłości. Niektóre z najbliższych elementów takich jak Li, C, B, Mg, Al itp. tworzą stabilne jonowe związki z wodorem. Zawartość wodoru osiąga wartości do 18% masowych dla LiBH_4 . Jednakże, związki te desorbują wodór tylko w temperaturze od 80°C do 600°C . Wielkie perspektywy w rozwiązywaniu tego problemu mają lekkie wieloskładnikowe stopy litu. Lekkie glinki i krzemki litu, Mg, i inne są potencjalnym kandydatem do wysokiego składowania wodoru (więcej niż 6% wagowych). Stop $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_4$ opisany w literaturze (V. Pavlyuk in. Int. J. of Hydrogen Energy, 2013, 38,5724–5737) pochłania największą ilość wodoru (8,8% wagowych). Na dzisiaj, ta wartość jest maksymalną w skali światowej, nie biorąc pod uwagę takich wodorków, jak: LiH , NaH , LiBH_4 , NaBH_4 i innych które powstają nie na bazie związków międzymetalicznych.

W trakcie badań własnych, nieoczekiwanie okazało się, iż w porównaniu do wykorzystywanych obecnie materiałów dla magazynowania wodoru, opracowane przez Zgłaszającego nowe stopy, według wynalazku zapewniają, zwiększenie zawartości wodoru, zmniejszenie temperatury desorpcji wodoru, obniżenie kosztów materiałów, wydłużenie trwałości i odporności na cykle absorpcja/desorpcja, zwiększenie stabilności chemicznej materiałów oraz lepsze przystosowanie tych materiałów do standardów bezpieczeństwa.

Dotychczas, w stanie techniki struktura układów $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{M}_y$ z atomami wodoru nie została opisana w literaturze, jak również nie zostały dotychczas zbadane właściwości tych układów, zwłaszcza ich właściwości absorpcyjne.

Wykorzystanie związków międzymetalicznych o regularnej strukturze $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{M}_y$ jako materiałów magazynujących wodór nie było dotychczas znane.

Stop układu pierwiastków s- i p-elektronowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że przedstawiony jest wzorem ogólnym



w którym M oznacza pierwiastek p-elektronowy, wybrany z grupy obejmującej Al, Ge oraz Sn, x oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 1, jednocześnie posiadający strukturę regularną typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.

Sposób wytwarzania stopu pierwiastków s- i p-elektronowych, przedstawionego wzorem ogólnym $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$, w którym M oznacza pierwiastek p-elektronowy, wybrany z grupy obejmującej Al, Ge lub Sn, x oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 1 i posiadającego charakterystyczną strukturę regularną typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, według wynalazku, polega na tym, że metale s-elektronowe: Li oraz Mg, miesza się z pierwiastkami p-elektronowymi: Si oraz Al, Ge lub Sn, w stosunku stechiometrycznym wynikającym ze wzoru $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$, a otrzymaną mieszaninę sprasowuje się w tabletki pod ciśnieniem 20 MPa,

a następnie sprasowaną tabletkę umieszcza się w tyglu tantalowym, który hermetyzuje się (zatapia się) w piecu łukowym i stapia się, prowadząc homogenizację stopu w ampule kwarcowej, umieszczonej w piecu oporowym, stosując następujący cykl termiczny:

- 1) ogrzewanie (10°C/min) do $T = 200^{\circ}\text{C}$,
- 2) izoterma plateau (12 godzin),
- 3) ogrzewanie (10°C/min) do $T = 400^{\circ}\text{C}$,
- 4) izoterma plateau (24 godzin),
- 5) ogrzewanie (50°C/min) do $T = 800^{\circ}\text{C}$,
- 6) izoterma plateau (0.1 godzin),
- 7) chłodzenie (około 5°C/min) w temperaturze pokojowej,

otrzymując stop o opisanym składzie i strukturze regularnej typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.

Wynalazek obejmuje także zastosowanie w/w stopu według wynalazku, jako środka o właściwościach absorpcyjnych, do magazynowania wodoru.

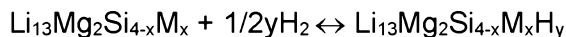
Korzystnie, wynalazek dotyczy zastosowania stopu według wynalazku jako absorbenta wodoru, w procesach nawodorowania do wytwarzania magazynów wodoru.

Nieoczekiwanie, przeprowadzona analiza fazowa oraz strukturalna, a także zmierzone charakterystyki absorpcyjne za pomocą termo-grawimetrycznej oraz dyferencyjnej analizy termicznej stopów układu pierwiastków s- i p-elektronowych, według wynalazku, wykazała możliwość ich wykorzystania jako bardzo dobrze magazynujących wodoru.

Poprzez dobór stopu metali można sterować procesem nawodorowania – wprowadzania atomów wodoru w strukturę stopu według wynalazku.

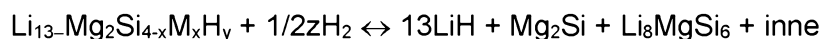
Korzystne jest, aby struktura krystaliczna związków międzymetalicznych zawierała luki oktaedryczne, teraedryczne lub inne o wymiarach większych w stosunku do promienia atomu wodoru. W regularnej strukturze $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ w której krystalizują się związki $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ luki oktaedryczne znajdują się w pozycji krystalograficznej $48e$ ($x = 0.310$, $y = 0.225$, $z = 0.610$), a luki teraedryczne w pozycjach krystalograficznych $12b$ ($x = 7/8$, $y = 0$, $z = 1/4$) oraz dwóch $16c$ ($x = 0.525$, $y = 0.525$, $z = 0.525$; $x = 0.141$, $y = 0.141$, $z = 0.141$).

Badania wskazują na możliwość implementacji atomami wodoru stopów $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ już w początkowej fazie nawodorowania. To początkowe stadium może być opisane jako:



gdzie ($y=12$).

Badania strukturalne wykazały że w tym początkowym stadium odbywa się wprowadzanie atomów wodoru w luki oktaedryczne oraz teraedryczne. Kolejne stadium nawodorowania prowadzi do tworzenia wodoru LiH oraz nieznacznych ilości LiMgAlH_6 (w przypadku $M = \text{Al}$), dwu- i trójskładnikowych związków międzymetalicznych, zwłaszcza Mg_2Si oraz Li_8MgSi_6 inne:



Nieoczekiwanie okazało się, także że wyjątkowe właściwości stopów układów pierwiastków s- i p-elektronowych, według wynalazku, mogą prowadzić do szerokiej gamy zastosowań tych układów we wszystkich obszarach przemysłu energetycznego oraz motoryzacyjnego obejmującego ogniwa oraz baterie wodorowe.

Nieoczekiwanie, okazało się, iż układy $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ wykazują aktywność absorpcyjną podczas nawodorowania gazowego.

Stop układów Li-Mg-Si-M o strukturze regularnej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że przedstawiony jest ogólnym wzorem $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ i posiada charakterystyczną strukturę przedstawioną na fig. 1.

Stopy według wynalazku o określonej strukturze pokazanej na fig. 1 otrzymuje się w syntezie metali s-elektronowych, Li oraz Mg, przez mieszanie razem z pierwiastkami p-elektronowymi Si oraz Al., Ge lub Sn w stosunku stechiometrycznym odpowiadającym $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ i mieszaninę sprasowuje się w tabletki w 20 MPa. Następnie otrzymaną tabletkę umieszcza się w tyglu tantalowym który hermetyzuje się (zatapia się) w piecu łukowym i stapia się, prowadząc homogenizację stopu w ampule kwarcowej, umieszczonej w piecu oporowym, stosując następujący cykl termiczny: 1) ogrzewanie (10°C/min) do $T = 200^{\circ}\text{C}$; izoterma plateau (12 godzin); ogrzewanie (10°C/min) do $T = 400^{\circ}\text{C}$; izoterma plateau (24 godzin); ogrzewanie (50°C/min) do $T = 800^{\circ}\text{C}$; izoterma plateau (0.1 godzin); chłodzenie (około 5°C/min) w temperaturze pokojowej, po czym otrzymaną próbkę poddaje się nawodorowaniu.

Wynikiem procesu są stopy o ściśle opisanych przez autorów wynalazku strukturach (fig 1).

W zastosowaniu według wynalazku jako materiały elektrodowe, stosuje się układy Li-Mg-Si-M (M = Al, Ge lub Sn) gdzie stosunek stechiometryczny pierwiastków opisać można wzorem $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano – efekty technologiczne oraz opracowano metodykę przygotowania stopu co wywołuje także efekty ekonomiczne związane ze stosunkowo niskim kosztem produkcji materiałów magazynujących wodór.

Poniżej przedstawiono metodykę otrzymania układu stopów według wynalazku. W następujących przykładach przedstawiono także sposób przygotowania układów stopu i zilustrowano działanie stopu jako absorbentu wodoru.

Przykład I

Otrzymywanie stopów $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ (M = Al, Ge oraz Sn).

Do syntezy użyto metali s-elektronowych. Li oraz Mg, które mieszano razem z pierwiastkami p-elektronowymi Si oraz Al, Ge lub Sn w stosunku do stechiometrycznej proporcji odpowiadającej $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ i mieszaninę sprasowano w tabletki w 20 MPa. Następnie otrzymaną tabletkę umieszczono w tyglu tantalowym który hermetyzowano (zatapiano) w piecu łukowym i stapiano, prowadząc homogenizację stopu w ampule kwarcowej, umieszczonej w piecu oporowym, stosując następujący cykl termiczny:

- 1) ogrzewanie ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) do $T = 200^\circ\text{C}$,
- 2) izoterma plateau (12 godzin)
- 3) ogrzewanie ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) do $T = 400^\circ\text{C}$,
- 4) izoterma plateau (24 godzin),
- 5) ogrzewanie ($50^\circ\text{C}/\text{min}$) do $T = 800^\circ\text{C}$,
- 4) izoterma plateau (0.1 godzin),
- 5) chłodzenie (około $5^\circ\text{C}/\text{min}$) w temperaturze pokojowej,

do otrzymania stopu o ściśle opisanym składzie i strukturze pokazanej na fig. 1, po czym otrzymaną próbkę ewentualnie poddaje się nawodorowaniu. Wynikiem procesu są stopy o ściśle opisanej przez autorów wynalazku strukturze (fig 1).

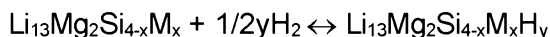
Przykład II

Stopy $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$ (M= Al, Ge oraz Sn) jako absorbenty wodoru.

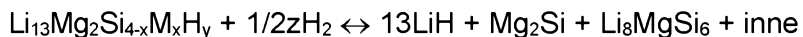
W celu zbadania właściwości absorpcyjnych układów Li-Mg-Si-M (M= Al, Ge lub Sn) otrzymano ich stopy o składzie chemicznym $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$.

Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono w 5 barach ciśnienia statycznego i ogrzewania z H_2 10 K/min do 600°C . Produkty reakcji były zamknięte w 0,7 mm kapilary i analizowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej Stoe STADIP dyfraktometr (Mo-Ka promieniowania). Skaningową różnicową kalorymetrię (DSC) przeprowadzono za pomocą STA Netzsch.

Zbadano możliwość sterowania procesem reakcji nawodorowania w początkowym stadium:



Badania strukturalne wykazały, że w tym początkowym stadium odbywa się wprowadzanie atomów wodoru w luki oktaedryczne oraz teraedryczne. Kolejne stadium nawodorowania prowadzi do tworzenia wodorku LiH oraz nieznacznych ilości LiMgAlH_6 (w przypadku M = Al), dwu- i trójskładnikowych związków międzymetalicznych zwłaszcza Mg_2Si oraz Li_8MgSi_6 inne:



Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano – efekty technologiczne oraz opracowano metodykę przygotowania stopu oraz ich wodorków, co wywołuje efekty uzyskania materiałów o absorpcji wodoru około 10%, oraz efekty ekonomiczne związane ze stosunkowo niskim kosztem wytworzenia tych materiałów.

Maksymalna pojemność wodoru w stopach według wynalazku wynosi 9% wagowych (fig. a), a proces absorpcji/desorpcji odbywa się w temperaturach do 550°C (fig. 2b). Fig. 3 ilustruje skład fazowy próbki dla poszczególnych stadiów nawodorowania $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}$ ($x = 0,2$)

Literatura

1. Sakintuna B, Lamari-Darkrim F., Hirscher M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. Int J Hydrogen Energy. 32(2007)1121.
2. Schlapbach L., Felix Meli F., Züttel A., Westbrook J. H., Fleischer R. L., ed., Chap, 22: "Hydrides of intermetallic compounds and their application", Intermetallic Compounds: Principles and Practice, 2,475, Wiley (1994).

3. Sakai T., Natsuoka M. and Iwakura C., "Rare Earth Intermetallics for Metal-Hydrogen Batteries", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth 21 (1995) 135–180.
4. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Stroem-Olsen, "Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage", Appl. Phys. A 72:2 (2001) 157.
5. Yvon K. "Complex Transition Metal Hydrides". Chimia 52:10 (1998) 613.
6. Ternary Alloys (+ Binary + Quaternary Systems. Evaluated Constitutional Data. Phase Diagrams, Crystal Structures and Applications of Lithium Alloy Systems). G. Eifenberg, F. Aldinger, O. Bodak (Editors) and V. Pavlyuk (Associate Editors). VCH, D-69496 Weinheim (Germany), Volume 14, 458 pages (1995) and Volume 15, 458 pages (1995).
7. Herbst JF, Meyer MS. Structural, electronic, and hydriding properties of Li_2MgSi . J Alloy Compd. 2010; 492:65–4.
8. V. Pavlyuk, G. Dmytriv, I. Chumak, O. Gutfleisch, I. Lindemann, H. Ehrenberg. High hydrogen content super-lightweight intermetallics from the Li-Mg-Si system. International Journal of Hydrogen Energy. (2013).38. 5724–5737.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop układu pierwiastków s- i p-elektronowych, przedstawiony wzorem ogólnym $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$, w którym **M** oznacza pierwiastek p-elektronowy, wybrany z grupy obejmującej Al, Ge lub Sn, x oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 1, jednocześnie posiadający strukturę regularną typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.
2. Sposób wytwarzania stopu pierwiastków s- i p-elektronowych, przedstawionego wzorem ogólnym $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$, w którym **M** oznacza pierwiastek p-elektronowy wybrany z grupy obejmującej Al, Ge lub Sn, x oznacza liczbę rzeczywistą od 0 do 1 i posiadający charakterystyczną strukturę regularną typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, **znamienny tym**, że metale s- elektronowe: Li oraz Mg, miesza się z pierwiastkami p-elektronowymi: Si oraz Al, Ge lub Sn, w stosunku stechiometrycznym wynikającym ze wzoru $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{M}_x$, a otrzymaną mieszaninę sprasowuje się w tabletki pod ciśnieniem 20 MPa, a następnie sprasowaną tabletkę umieszcza się w tyglu tantalowym który hermetyzuje się (zatapia się) w piecu łukowym i stapia się, prowadząc homogenizację stopu w ampule kwarcowej, umieszczonej w piecu oporowym, stosując następujący cykl termiczny:
 - 1) ogrzewanie (ICTC/min) do $T = 200^\circ\text{C}$,
 - 2) izoterma plateau (12 godzin),
 - 3) ogrzewanie (KTC/min) do $T = 40\text{CTC}$,
 - 4) izoterma plateau (24 godziny),
 - 5) ogrzewanie ($5\text{G}^\circ\text{C}/\text{min}$) do $T = 80\text{QT}$,
 - 6) izoterma plateau (0,1 godziny),
 - 7) chłodzenie (około $5^\circ\text{C}/\text{min}$) w temperaturze pokojowej,otrzymując stop o opisanym składzie i strukturze regularnej typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.
3. Zastosowanie stopu według zastrz. 1, jako środka o właściwościach absorpcyjnych, do magazynowania wodoru,
4. Zastosowanie według zastrz. 3, jako absorbenta wodoru, w procesach nawodorowania do wytwarzania magazynów wodoru.

Rysunki

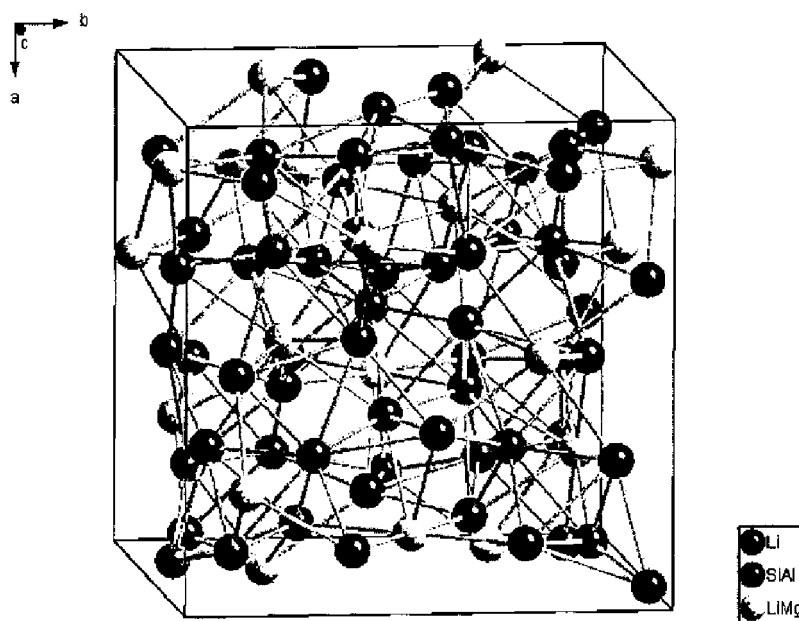
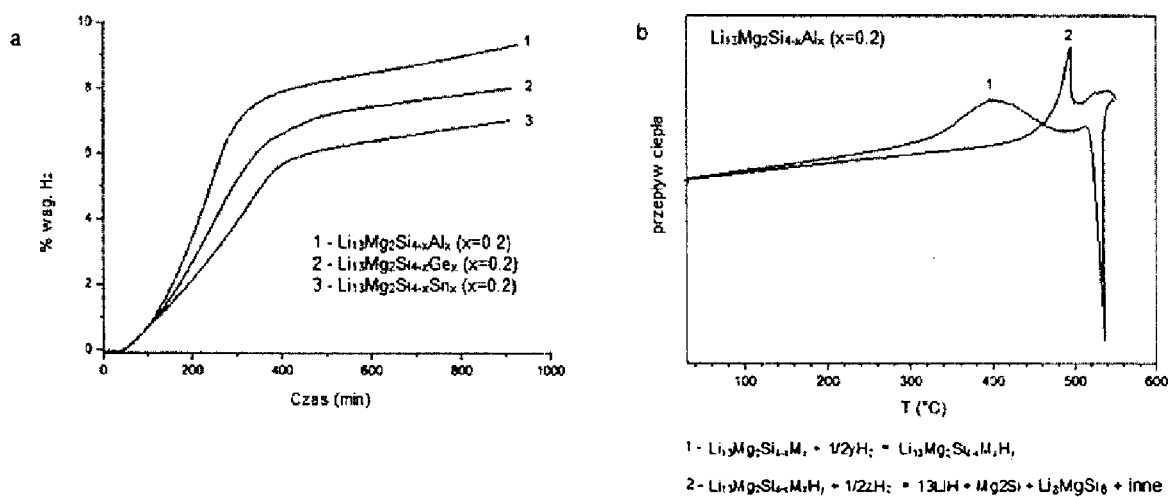


fig. 1

fig. 2. Właściwości absorpcyjne stopów $Li_{13}Mg_2Si_{4-x}M_x$ (a). DSC krzywa (b).

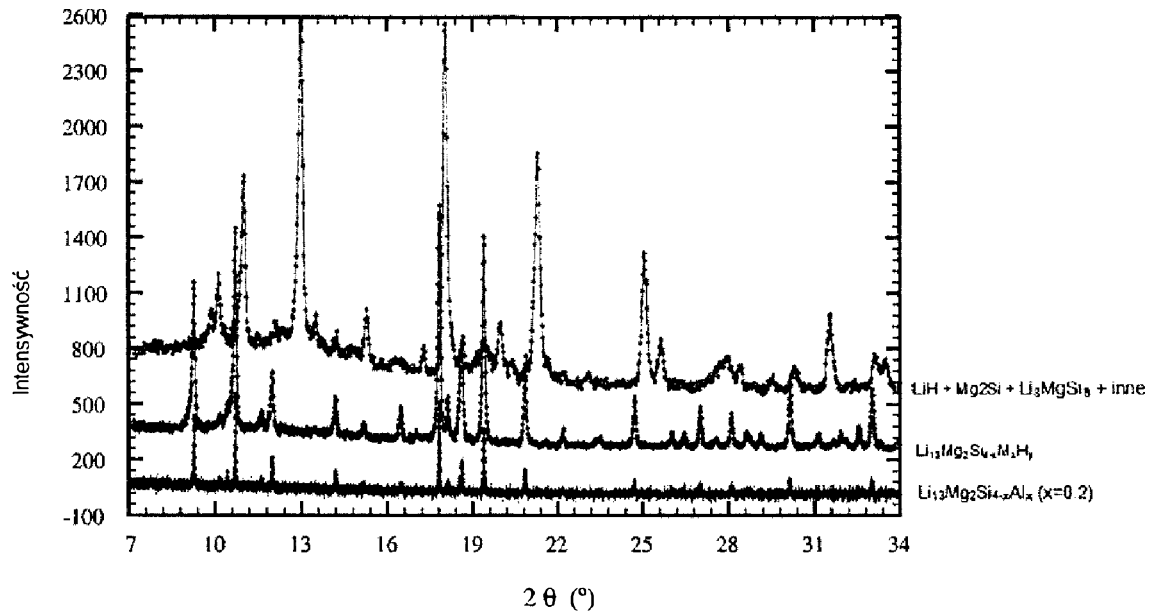


fig. 3. Dane rengenowskie dla poszczególnych stadium nawodorowania stopu $\text{Li}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x$ ($x=0.2$).