

УДК 546.26-162, 544.47

**МЕТАЛЛ-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ  
ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

**Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, А.А. Володин,  
П.В. Фурсиков, С.А. Можжухин, В.Б. Сон,  
Ю.Я. Шимкус, Э.Э. Фокина, В.Н. Фокин**

*Институт проблем химической физики*

*Российской академии наук,*

*г. Черноголовка, Россия*

*E-mail: tarasov@icp.ac.ru*

Обобщены результаты работ по разработке новых функциональных композитов металлов, сплавов, интерметаллидов и их гидридов с графеновыми структурами и по созданию на их основе водород-аккумулирующих материалов для компактного и безопасного хранения водорода, электродных материалов для никель-металлогидридных перезаряжаемых батарей, высокоэффективных катализаторов гидрирования металлов и органических соединений и водородных систем резервирования и аккумуляции энергии.

Синтез графеновых структур осуществлялся химическим и термическим восстановлением оксида графита и разложением углеводородов с осаждением графеноподобных структур на металлических подложках. Для синтеза графеноподобных материалов (ГПМ) на медных и никелевых подложках использована оригинальная установка каталитического синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) [1]. Высокодисперсные металлические порошки для создания гидрид-графеновых композитов приготовлены методами гидридного и аммиачного диспергирования и разложением гидридов после механохимической обработки в среде водорода.

Металл-графеновые композиты получены одновременным восстановлением смесей оксида графита с солями металлов (палладия, платины или никеля) или предварительной функционализацией оксида графена аминогруппами, на которых создаются центры роста наночастиц металла, что обеспечивает равномерность распределения и малый размер образующихся кластеров металлов (рис. 1) [2,3].

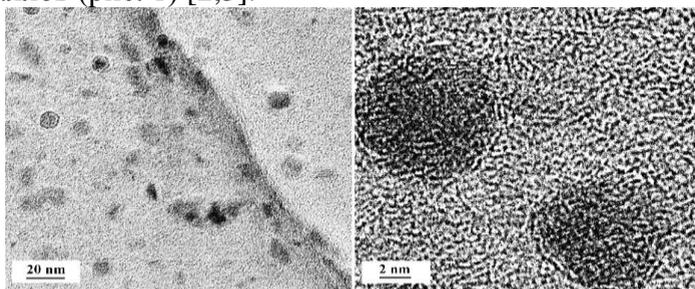


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) Ni/GPM композитов.

Трехмерные структуры типа графен-нанотрубка и графен-нановолокно с высокой удельной поверхностью получены выращиванием углеродных наноструктур каталитическим разложением углеводородов на металл-графеновых нанолистах. Каталитическое разложение этилена на Ni/GPM при температурах 500–700°C приводит к образованию на поверхности графеноподобного материала УНВ, а разложение метана при 900°C – УНТ. Образующиеся УНТ и УНВ имеют диаметр в пределах от 5 до 20 нм, а длина увеличивается от 5 до 300 нм с повышением продолжительности синтеза от 1 до 60 мин (рис. 2). Такие трехмерные структуры имеют высокую удельную поверхность (более 700 м<sup>2</sup>/г) и привлекательны в качестве сорбентов газов, носителей металлических катализаторов и компонентов электропроводящих композитов [4].

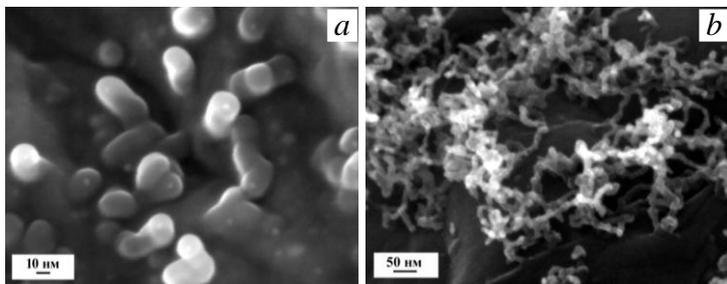


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) УНТ/ГПМ композитов, полученных при длительности синтеза 1 (а) и 60 мин (b).

Никель-графеновые катализаторы использованы для создания водород-аккумулирующих материалов на основе магния с обратимой емкостью более 6.5 мас. % водорода [5,6]. Добавка Ni/ГПМ способствует увеличению скорости гидрирования Mg за счет высокой каталитической активности наноразмерного Ni в реакции диссоциации молекул  $H_2$ , а покрытие ГПМ высокодисперсных частиц  $MgH_2$  сохраняет субмикронный размер образующихся при дегидрировании частиц Mg и обеспечивает высокую теплопроводность композитов Mg/ $MgH_2$ +Ni/ГПМ (рис. 3).

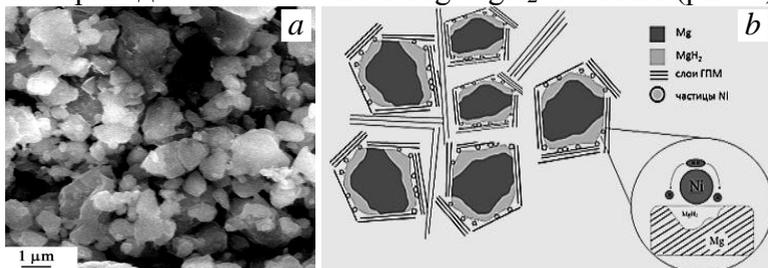


Рис. 3. СЭМ микрофотография (а) и строение (b)  $MgH_2$ +Ni/ГПМ композита.

Определены оптимальные методики формирования теплопроводящих интерметаллид-графеновых композитов, в том числе композита  $Mg_2Ni/Mg$  + ГПМ. Увеличению теплопроводности порошкообразных гидридных фаз интерметаллидов способствует добавка до 5 мас. %

графеноподобного материала с обработкой в мельнице в водородной среде. Из-за покрытия металлических частиц графеновой структурой обеспечивается хорошая теплопроводность и снижается возможность спекания металлических частиц при нагревании. Такие композиты обратимо сорбируют 5 мас. % водорода с высокой скоростью (90% поглощается за 5 мин при 300°C). Полученные композиты легко прессуются, что удобно использовать для создания портативных металлгидридных аккумуляторов и генераторов водорода.

Сформированы электропроводящие композиты Ni(OH)<sub>2</sub> с графеновыми наноструктурами, углеродными нанотрубками и нановолокнами путем механохимической обработки соответствующих смесей в шаровой мельнице. Добавка углеродных наноматериалов к Ni(OH)<sub>2</sub> увеличивает электропроводность на семь порядков (рис. 4а). На основе разработанных электропроводящих металлгидрид-графеновых и никельгидроксид-графеновых композитов приготовлены электроды для никель-металлогидридных перезаряжаемых источников тока [7]. Емкость таких электродов на 20% выше емкости используемых в настоящее время электродов (рис. 4б).

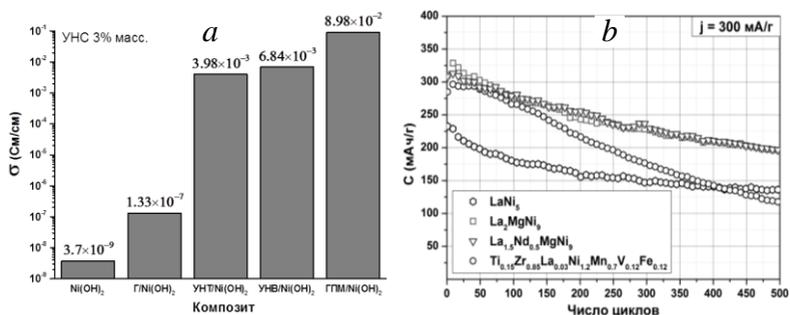


Рис. 4. Электропроводность композитов Ni(OH)<sub>2</sub> с углеродными наноструктурами (а) и емкость композитных электродов (б).

Изготовлены прототипы аккумуляторов и компрессоров водорода, NiMH электрохимических источников тока и водородных систем резервирования и аккумулирования электроэнергии (рис. 5) [8-10]. Установлено, что их технико-эксплуатационные характеристики существенно улучшаются при использовании разработанных композитов металлогидридов с графеновыми структурами, на которые нанесены металлические катализаторы.

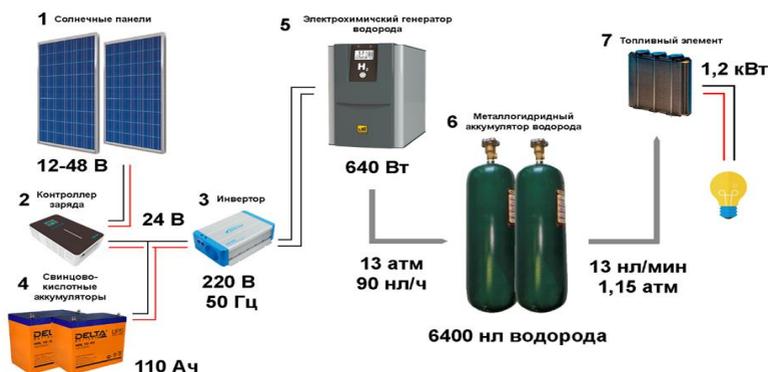


Рис.5. Водородная система аккумулирования электроэнергии.

Работы выполнены при поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 05.574.21.0209, УИ RFMEFI57418X0209).

#### Список литературы

1. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов. // Известия АН, Серия химическая. 2016. № 8. С. 1893-1901.

2. Патент RU 2660232 С1 от 15.06.2016 г. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.).

3. Патент RU 2551673 C1 от 27.12.2013 г. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А.А., Ключев М.В., Калмыков П.А., Тарасов Б.П., Магдалинова Н.А., Мурадян В.Е.).

4. Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и исследование углерод-графеновых структур. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 5. С. 760-765.

5. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototsky M.V., Yartys V.A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29212-29223.

6. Патент RU 2675882 C2 от 21.12.2016 г. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения. (Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.).

7. Володин А.А., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 5. С. 796-802.

8. Патент RU № 167781 от 10.01.2017 г. Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом (Тарасов Б.П., Каган К.Л., Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Арбузов А.А., Володин А.А.).

9. Патент RU № 2729567 от 07.08.2020 г. Способ повышения эффективности металлогидридных теплообменников (Тарасов Б.П., Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Шимкус Ю.Я.).

10. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Yu.Ya., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Available online 6 August 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.