



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2009 00637**

(22) Data de depozit: **13.08.2009**

(41) Data publicării cererii:  
**30.03.2011** BOPI nr. **3/2011**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
- DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE  
ELECTRICĂ ICPE-CA, SPLAIUL UNIRII  
NR.313, SECTOR 3, O.P.77, BUCUREȘTI,  
B, RO**

(72) Inventatori:  
• **LUCACI MARIANA,  
BD. DINICU GOLESCU NR. 39, BL. 5, SC. 2,  
ET 5, AP. 54, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **ENESCU ELENA, STR. DRUMUL  
TABEREI NR. 64, BL. F4, SC. 5, AP. 80,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LUNGU DODU PAULA, STR. DELTEI  
NR.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR  
STOCATOARE DE HIDROGEN**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material metalic stocator de hidrogen, pe bază de Mg din sistemul Mg-Ti-Fe-Ni, folosit pentru stocarea hidrogenului în medii solide. Procedeu conform invenției constă în alierea mecanică, într-o moară cu bile în mediu de măcinare umed, de eter de petrol și atmosferă de argon 99,9%, a unui amestec de pulberi metalice elementare, format din 76% Mg, 12% Ti și 8% Fe, procente în greutate, cu dimensiunea grăuntelui de 100 μm, și 4% Ni părți în greutate, cu dimensiunea grăuntelui de 10 μm, bolul morii și bilele de măcinare fiind confecționate din oțel inox, cu raportul de încărcare

pulbere-bile de 1/10, rotirea cuvei făcându-se cu o turație cuprinsă între 250...450 rot/min, timp de 60 h, cu sensul de rotație al acesteia schimbat din jumătate în jumătate de oră, iar după alierea mecanică, pulberea rezultată este supusă unui tratament termic de detensionare și recristalizare, la o temperatură cuprinsă între 300...480°C, cu o durată de menținere mai mare de 2 h, într-o atmosferă protejată de argon cu puritate 99,9%.

Revendicări: 2  
Figuri: 4



## PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL STOCATOR DE HIDROGEN

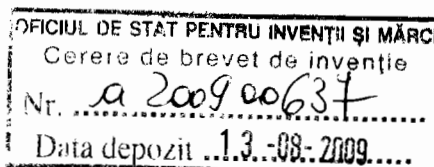
Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui material stocator de hidrogen pe baza de magneziu, (pulbere mecanocompozita) din sistemul Mg-Ti-Fe-Ni, necesara pentru stocarea hidrogenului in medii solide.

Este cunoscut ca, materialele stocatoare de hidrogen sunt materiale care permit stocarea hidrogenului in faza solida, aceste materiale fiind alternativa cea mai atractiva si sigura de stocare a hidrogenului.

Pentru a fi convenabile stocarii hidrogenului, materialele metalice trebuie sa indeplineasca urmatoarele criterii;

- sa formeze hidruri printr-o reactie exoterma si sa se descompuna endoterm;
- sa prezinte o capacitate mare de stocare a hidrogenului (in masa sau in volum);
- sa aiba o perioada scurta de activare;
- sa prezinte sensibilitate scazuta la otravirea cu impuritati gazoase;
- desorbti sa aiba loc la o temperatura scazuta pentru a se obtine o presiune de echilibru mai mare de 1 atm;
- sa prezinte o cinetica rapida de reactie;
- sistemul sa fie perfect reversibil;
- pret scazut al materialului, luand in calcul puritatea sa.

Este cunoscut faptul ca proprietatile fizico-chimice ale materialelor sunt dependente de proprietatile structurale ale acestora, cum ar fi: gradul de ordonare al atomilor, dimensiunile si morfologia cristalitelor, densitatea de defecte si gradul de compactare. Cresterea densitatii de defecte in material si modificarile parametrilor retelei cristaline poate fi realizata prin utilizarea elementelor de aliere si a alierii mecanice care, prin inducerea unor deformatii mecanice puternice, produce realizarea unor pulberi mecanocompozite cu proprietati de suprafata activate.



Exista diferite metode de obtinere a materialelor stocatoare de hidrogen dintre care cele mai utilizate sunt:

- procesarea prin procedee de topire
- procesarea prin metodele specifice metalurgiei pulberilor
- alierea mecanica

Dezavantajele solutiilor cunoscute sunt urmatoarele:

- Controlul dificil al compozitiei chimice datorita fenomenelor de segregare a componentelor aparute la solidificare.
- Controlul dificil al microstructurii materialului obtinut datorita formarii grauntilor mari si a dendritelor care induc neomogenitati chimice in lingou.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in gasirea unui procedeu de obtinere a materialului stocator de hidrogen sub forma de pulberi mecanocompozite pe baza de magneziu, prin alierea mecanica a pulberilor elementare intr-o moara planetara cu bile, in eter de petrol, urmata de un tratament termic de detensionare si recristalizare la  $T = 300 \div 480$  °C, cu o durata de mentinere mai mare de 2 h si in atmosfera de Ar de inalta puritate.

Procedeu conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate, prin aceea ca pulberea mecanocompozita contine 76 %gr. Mg, 12 % gr. Ti, 8 % gr. Fe si 4% gr. Ni, elaborarea se realizeaza prin aliere mecanica, in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inox; raportul de incarcare pulbere –bile este 1:10; modul de rotire a bolului morii se realizeaza in dublu sens iar schimbarea sensului de rotire se face din jumatate in jumatate de ora; turatie moara: 250- 450 rpm, durata de aliere mecanica: 60 ore; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %; dupa aliere mecanica, pulberea mecanocompozita rezultata este supusa unui tratament termic la 300 – 480 °C, timp de cel putin 2 ore, in atmosfera de argon ultrapur ( 99,99 %) sau vid.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- Obtinerea unui material (pulberi mecanocompozite) cu suprafata specifica curpinsa in intervalul 7,5 – 8,5 m<sup>2</sup>/g.
- Obtinerea unui material (pulberi mecanocompozite) cu omogenitate chimica

mare.

- Procedul este aplicabil la scara industrială pentru orice compoziție de material cu proprietăți de stocare a hidrogenului.
- Folosește procesari facile și utilaje specifice metalurgiei pulberilor
- Procedul este eficient prin folosirea unor materii prime ieftine și prin realizarea unor consumuri energetice reduse

Se da în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1-4 care reprezintă:

**Fig. 1** Fluxul tehnologic pentru realizarea materialelor din sistemul Mg-Ti-Ni-Fe

**Fig. 2** Morfologia materialului, pulberii mecanocompozite aliate mecanic și tratată termic.

**Fig. 3** Valori ale proprietăților de stocare a hidrogenului

**Fig. 4** Caldurile de formare ale hidrurilor în sistemul Mg-Ti-Ni-Fe

Procedul conform invenției, pornește de la amestecuri de pulberi ale elementelor componente cu compoziția chimică 12 % gr. Ti, 8 % gr. Fe, 4 % gr. Ni și rest Mg. Realizarea materialului (pulberii mecanocompozite) se face pe fluxul tehnologic din **fig.1**

Materialele de pomire pentru aliere mecanică sunt: pulbere de Mg (100  $\mu\text{m}$ ), pulbere de Ni (10  $\mu\text{m}$ ), pulbere de Fe (100  $\mu\text{m}$ ) și pulbere de Ti (100  $\mu\text{m}$ ), de puritate 99,9%. Amestecul de pulberi este supus alierii mecanice în atmosferă controlată (Ar de înaltă puritate 99,99%) sau în mediu umed (eter de petrol), într-o moară planetară cu bile. Corpurile de macinare constau din bile de oțel inoxidabil cu diametre de 8, 10 și 12 mm. Raportul de încărcare pulbere – bile este de 1:10.

Mediul de lucru utilizat este eterul de petrol, această substanță asigurând protecția pulberilor împotriva oxidării dar și împotriva sudării acestora de peretii morii și de corpurile de macinare.

Viteza de rotație a morii este cuprinsă în intervalul 250 ÷ 450 rpm. Rotirea bolului morii se face în dublu sens. Schimbarea sensului de rotație a morii se realizează la intervale de ½ ora. Durata de aliere mecanică este de 60 ore. Modul de manevrare a pulberilor pe întregul flux de procesare se realizează

astfel incat sa se preintampine pe cat posibilul contactul cu aerul. Dupa efectuarea alierii mecanice, pulberea mecanocompozita obtinuta este supusa unui tratament termic de detensionare si recrystalizare, in atmosfera de argon ultrapur 99,99 % sau vid. Temperatura de tratament este curpinsa in intervalul  $300 \div 480$  °C iar durata tratamentului termic trebuie sa fie mai mare de 2 ore.

Obtinerea de materiale (pulberi mecanocompozite) din sistemul Mg-Ni-Ti-Fe cu o capacitate de stocare a hidrogenului la 300 °C mai mare de 5 % gr. H<sub>2</sub>, la presiuni de palier de 1,4 atm pentru absorbtie, **fig. 3 a** si 1,2 atm pentru desorbtie, **fig. 3 b**. Viteza de reactie exprimata prin timpul in care materialul absoarbe / desoarbe 90 % din cantitatea totala de hidrogen este de 1,1 min. pentru absorbtie si 4,5 min. pentru desorbtie iar caldurile de reactie  $\Delta H$  pentru absorbtie/desorbtie sunt de 71,79 KJ/molH<sub>2</sub>/69,58 KJ/molH<sub>2</sub> si entropiile de reactie  $\Delta S$  pentru absorbtie/desorbtie sunt de 128,37 KJ/molH<sub>2</sub> /123,6 KJ/molH<sub>2</sub>, **fig. 4**.

Deci, procedeul de obtinere a materialelor stocatoare de hidrogen pe baza de Mg, sub forma de pulberi mecanocompozite care prezinta compozitia chimica 12 % gr. Ti, 8 % gr. Fe si 4 % gr. Ni, consta in alierea mecanica a pulberilor elementare intr-o moara planetara cu bile, in eter de petrol, urmata de un tratament termic de detensionare si recrystalizare la  $T = 300 \div 480$  °C, cu o durata de mentinere mai mare de 2 h si in atmosfera de Ar de inalta puritate.

## Revendicari

- 1) Procedeu de obtinere a materialelor stocatoare de hidrogen, sub forma de pulberi mecanocompozite, **caracterizat prin aceea ca**, pulberea mecanocompozita contine 76 %gr. Mg, 12 % gr. Ti, 8 % gr. Fe si 4% gr. Ni, elaborarea se realizeaza prin aliere mecanica, in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inox; raportul de incarcare pulbere –bile este 1:10; modul de rotire a bolului morii se realizeaza in dublu sens iar schimbarea sensului de rotire se face din jumatate in jumatate de ora; turatie moara: 250- 450 rpm, durata de aliere mecanica: 60 ore; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %.
- 2) Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, dupa aliere mecanica, pulberea mecanocompozita rezultata este supusa unui tratament termic la 300 – 480 °C, timp de cel putin 2 ore, in atmosfera de argon ultrapur ( 99,99 %) sau vid.

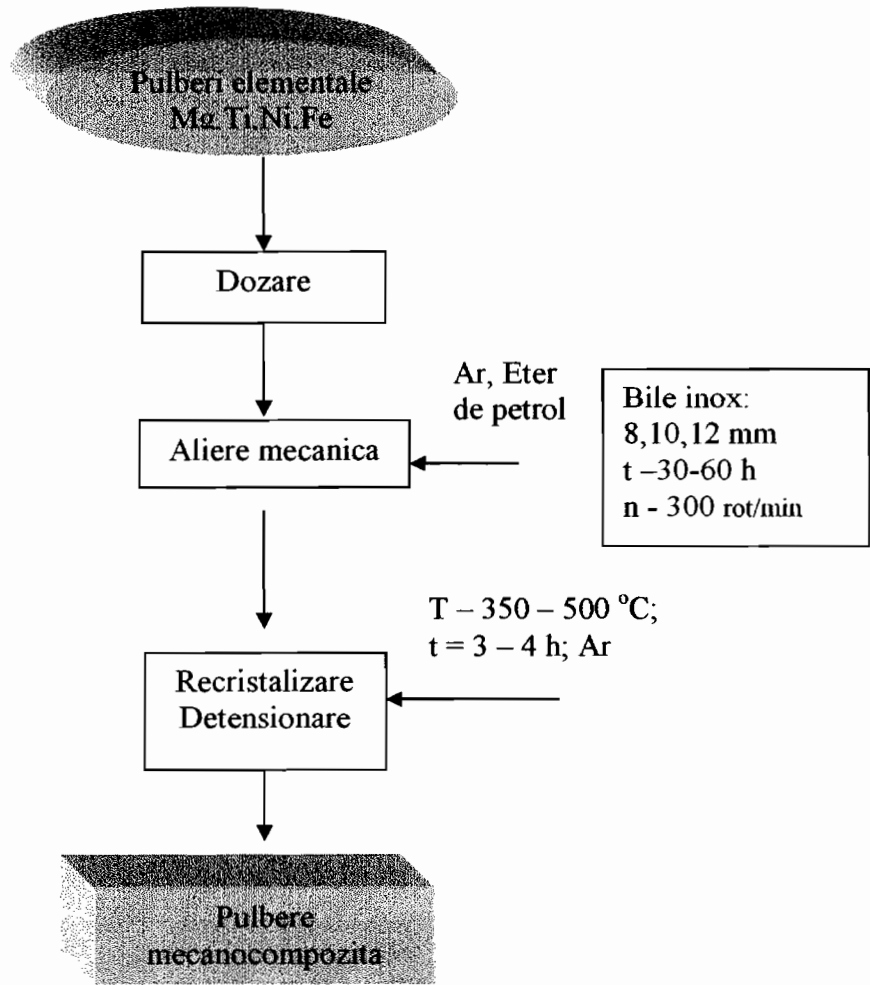


Fig. 1.

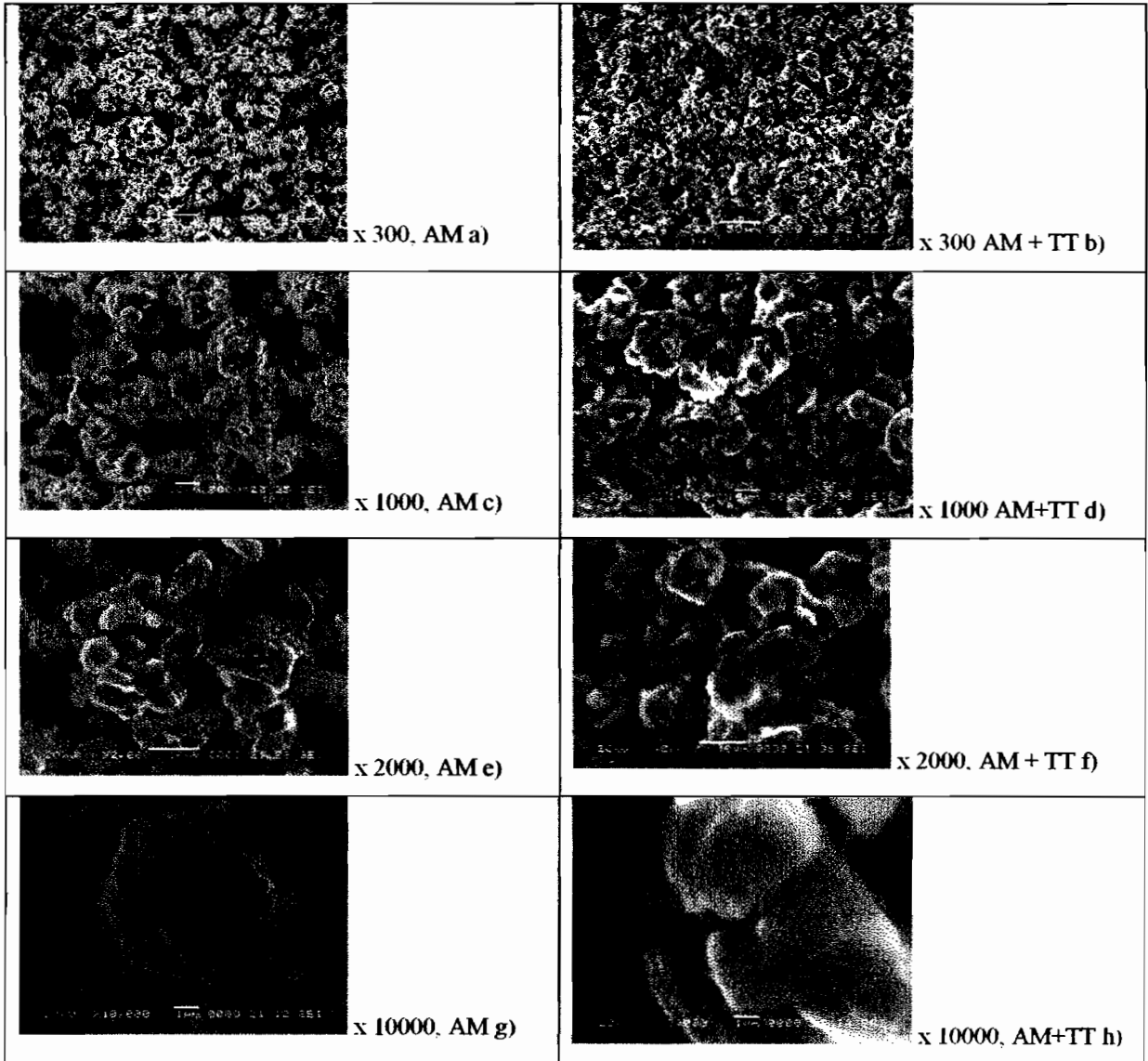


Fig.2.



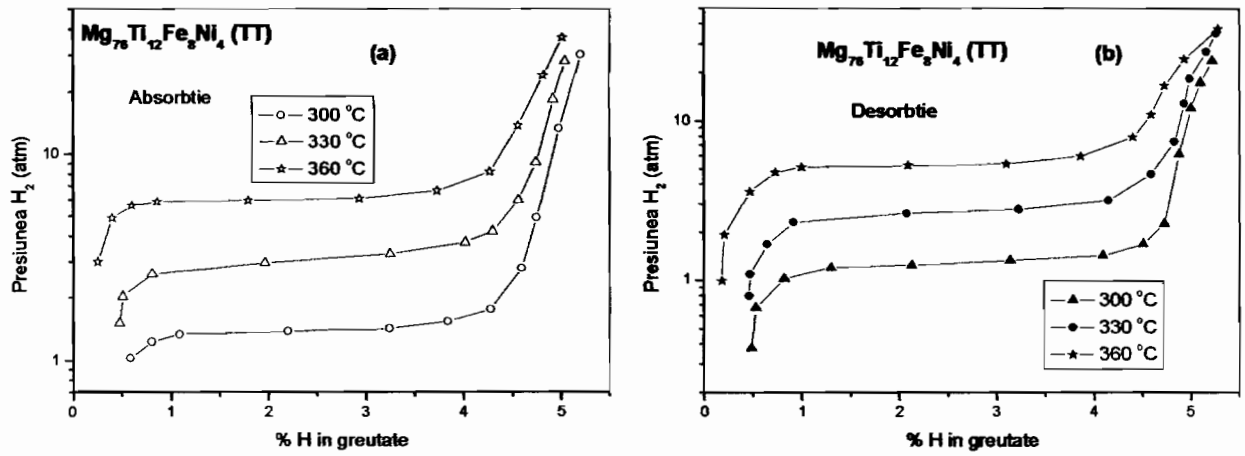


Fig.3

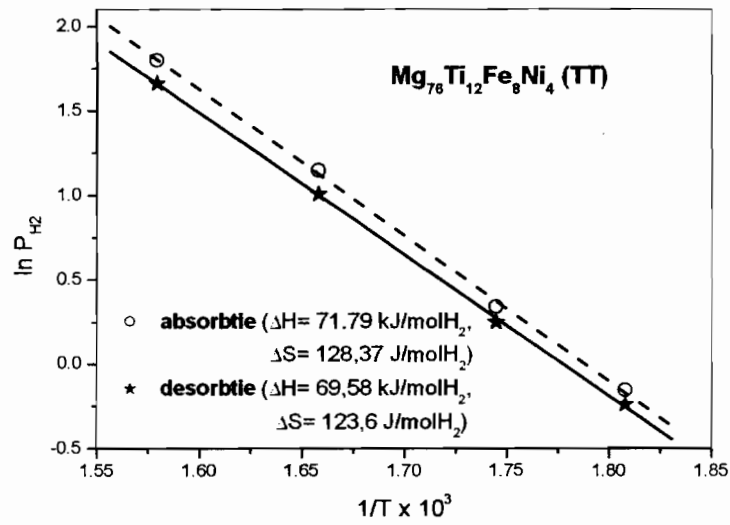


Fig. 4.