



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01303**

(22) Data de depozit: **05.12.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2013 BOPI nr. **10/2013**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 B/S,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• PALADE PETRU,
STR. CONSTANTIN MĂNESCU NR.2, BL.6,
SC.1, AP.4, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;

• COMĂNESCU CEZAR CĂTĂLIN,
STR.PĂCII NR.10, BUZĂU, BZ, RO;
• GURAN CORNELIA,
STR.PUȚUL DE PIATRĂ NR.5, AP.4,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• CHIHAI VIOREL, ALEEA CALLATIS
NR.1, BL.A14A, SC.4, AP.48, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• COLDEA IOAN DORIAN,
STR.OCTAVIAN GOGA NR.7A, AP.3,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **MATERIALE STOCATOARE DE HIDROGEN PE BAZĂ DE
AMESTECURI DE AMIDURI-HIDRURI-BOROHIDRURI**

(57) Rezumat:

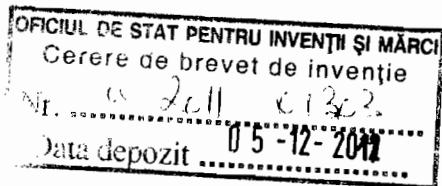
Invenția se referă la un material stocator de hidrogen, utilizat pentru construcția de rezervoare de hidruri care alimentează pile de combustie. Materialul conform invenției este constituit din 2 părți amidură de litiu, 1 parte hidrură de magneziu și, eventual, 0,1 părți borohidrură de magneziu, materialul având un conținut masic de hidrogen absorbit și desorbit reversibil de

până la 5,1%, la temperaturi de 180...200°C, cu presiune medie de desorbție de peste 10 at de hidrogen la 180°C, și care se reîncarcă cu hidrogen la 70 at.

Revendicări: 2
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Descriere:

Prezenta invenție se referă la materiale stocatoare de hidrogen obținute sub formă de pulberi fine prin măcinare în moara planetară cu bile pornind de la amestecuri de amidură de litiu (LiNH_2) – hidrură de magneziu (MgH_2) – borohidrură de litiu (LiBH_4). Aceste materiale stochează reversibil pâna la 5,1 wt% hidrogen la temperaturi de $180^{\circ}\text{C} \dots 200^{\circ}\text{C}$.

Materialele stocatoare de hidrogen obținute pot fi utilizate pentru construirea de rezervoare de hidruri ce alimentează cu hidrogen pilele de combustie ce furnizează electricitate. Avantajul utilizării hidrurilor în locul recipientelor sub presiune ce conțin hidrogen gazos sau al vaselor criogenice ce conțin hidrogen lichid constă în securitatea în utilizare și reducerea/eliminarea costurilor de comprimare/lichefiere a hidrogenului. Un material stocator de hidrogen potrivit pentru aplicații mobile trebuie să conțină un procent masic de hidrogen cât mai ridicat iar absorbția hidrogenului să se efectueze la presiuni sub 100 atmosfere. O altă cerință importantă privește presiunea de desorbție de hidrogen, care la temperatura de lucru a hidrurii trebuie să depășească 1 atmosferă pentru a putea alimenta o pilă de combustie. Presiunea de desorbție de 1 atmosferă de hidrogen se obține pentru hidrura de magneziu (MgH_2) la 280°C , pentru hidrura de magneziu-nichel (Mg_2NiH_4) la 250°C iar pentru borohidrura de litiu (LiBH_4) tocmai la 410°C . Tetrahiduroaluminatul de sodium (NaAlH_4) necesită presiuni de cel puțin 100 atmosfere de hidrogen pentru reabsorbție (regenerarea hidrurii după desorbție). Hidrurile care pot fi utilizate la temperatura ambianta (e.g. LaNi_5 , FeTi , Ti-Cr-V) pot desorbi reversibil hidrogen la 1 atmosferă, dar conținutul masic de hidrogen este sub 2 wt%.

Materialele stocatoare de hidrogen, realizate conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus care apar la amestecurile și compușii studiați anterior și descriși în literatura de specialitate deoarece:

1. Conțin în jur de 5 wt% H_2
2. Presiunea medie de desorbție a hidrogenului depășește 3 atmosfere chiar la temperatura de 160°C și cu atât mai mult la temperaturi de $180^{\circ}\text{C} \dots 200^{\circ}\text{C}$ (la 180°C depășind 10 atmosfere)
3. Reîncărcarea cu hidrogen a hidrurii desorbite se poate realiza la presiuni de hidrogen mai mici de 70 atmosfere la temperaturi de $180^{\circ}\text{C} \dots 200^{\circ}\text{C}$.

Cele două materiale descrise în cadrul prezentei invenții și care constituie obiectul celor două revendicări ale invenției prezintă un conținut masic de 5,1 wt% H_2 pentru amestecul $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ și respectiv 4,6 wt% H_2 pentru amestecul $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2/0.1\text{LiBH}_4$. Cel de-al doilea material, deși are un conținut masic de hidrogen mai redus decât primul, prezintă o cinetică de absorbție și desorbție de hidrogen mult mai rapidă.

Se dau, mai jos, trei exemple de realizare a materialelor stocatoare de hidrogen, conform invenției, în legătură și cu Fig. 1...3 care reprezintă:

-Fig. 1, curbele cinetice de desorbție de hidrogen la temperatura de 200°C pentru amestecurile $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ măcinat la 250 rpm (A) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 1), $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ măcinat la 300 rpm (B) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 2), $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2/0.1\text{LiBH}_4$ măcinat la 300 rpm (C) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 3)

-Fig. 2, curbele cinetice de absorbție de hidrogen (sub 70 atmosfere H₂) la temperatura de 200 °C pentru amestecurile 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 250 rpm (A) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 1), 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 300 rpm (B) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 2), 2LiNH₂/MgH₂/0.1LiBH₄ măcinat la 300 rpm (C) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 3)

-Fig. 3, curbele cu izotermele presiune-compoziție de desorbție de hidrogen pentru amestecul 2LiNH₂/MgH₂/0.1LiBH₄ măcinat la 300 rpm (C) (obținut prin metoda expusă în Exemplul 3) la temperaturile de 160 °C, 180 °C și 200 °C

Exemplul 1. Se realizează un material stocator de hidrogen pornind de la rapoartele molare 2LiNH₂ / MgH₂. Pulberile comerciale constituente (LiNH₂ și MgH₂) se amestecă în proporțiile molare cerute în atmosferă protectoare de argon (<1 ppm O₂, <1 ppm H₂O) și apoi, tot sub atmosferă protectoare, se închid în vasele de reacție ale unei moare planetare Retsch 400PM. Atmosfera de măcinare este argonul din nișă cu atmosferă protectoare. Măcinarea se efectuează la o viteză de rotație de 250 rpm cu cicluri de măcinare (15 minute măcinare cu 10 minute pauză) pentru a evita supraîncălzirea amestecurilor. Timpul de măcinare total (cu pauzele incluse) este de 100 ore. Raportul masă bile de măcinare / masă pulbere amestec este de 30 /1. După măcinare, se preleveză probe din vasele de reacție ale morii planetare. Se efectuează masurători cinetice de desorbție (Fig. 1A) și absorbție (Fig. 2A) de hidrogen la temperatura de 200 °C utilizând metoda volumetrică (Sievert). Cantitatea de hidrogen absorbit și desorbit reversibil este de 5,1 wt%.

Exemplul 2. Se realizează un material stocator de hidrogen pornind de la rapoartele molare 2LiNH₂ / MgH₂. Pulberile comerciale constituente sunt procesate în nișă cu atmosferă protectoare de argon pentru a evita contactul cu aerul în toate etapele de preparare și analiză a amestecurilor. Atmosfera de măcinare este argonul din nișă cu atmosferă protectoare. Măcinarea se efectuează la o viteză de rotație de 300 rpm cu cicluri de măcinare (15 minute măcinare cu 10 minute pauză) pentru a evita supraîncălzirea amestecurilor. Timpul de măcinare total este de 100 ore. Raportul între masa biletelor de măcinare / masa amestecului de pulbere este de 30 /1. S-au utilizat 3 bile de oțel inox cu diametrul de 20 mm și 15 bile de oțel inox cu diametrul de 10 mm, vasele de reacție fiind tot de oțel inox. Masa de pulbere dintr-un vas de reacție a fost de 4 g. După măcinare s-au prelevat probe din vasele de reacție ale morii planetare. S-au efectuat masurători cinetice de desorbție (Fig. 1B) și absorbție (Fig. 2B) de hidrogen la temperatura de 200 °C utilizând metoda volumetrică (Sievert). Comparativ cu Exemplul 1 se observă o cinetică de desorbție similară (Fig. 1A vs Fig. 1B), dar cinetica de absorbție este mai rapidă pentru Exemplul 2 (Fig. 2B) față de Exemplul 1 (Fig. 1B), diferența constând în viteza de măcinare de 300 rpm pentru Exemplul 2 față de 250 rpm pentru Exemplul 1. La o viteză de măcinare mai mare se obțin grăunți mai fini care permit penetrarea mai ușoară a hidrogenului în timpul absorbției. Cantitatea de hidrogen absorbit și desorbit reversibil este de 5,1 wt%, la fel ca în cazul Exemplului 1.

Exemplul 3. Se realizează un material stocator de hidrogen pornind de la rapoartele molare 2LiNH₂ / MgH₂ /0.1 LiBH₄. Pulberile comerciale constituente sunt procesate în nișă cu atmosferă protectoare de argon (<1 ppm O₂, <1 ppm H₂O) pentru a evita contactul cu aerul în

toate etapele de preparare și analiză a amestecurilor. Atmosfera de măcinare este argonul din nișă cu atmosferă protectoare de argon. Măcinarea se efectuează la o viteză de rotație de 300 rpm cu cicluri de măcinare (15 minute măcinare cu 10 minute pauză) pentru a evita supraîncălzirea amestecurilor. Timpul de măcinare total este de 100 ore. Raportul între masa bilelor de măcinare / masa amestecului de pulbere este de 30 /1. S-au utilizat 3 bile de oțel inox cu diametrul de 20 mm și 15 bile de oțel inox cu diametrul de 10 mm, vasele de reacție fiind tot de oțel inox. Masa de pulbere dintr-un vas de reacție a fost de 4 g. După măcinare s-au prelevat probe din vasele de reacție ale morii planetare. S-au efectuat masurători cinetice de desorbție (Fig. 1C) și absorbție (Fig. 2C) de hidrogen la temperatura de 200°C utilizând metoda volumetrică (Sievert). Comparativ cu Exemplul 1 și Exemplul 2 se observă o cinetică de desorbție mult mai rapidă (Fig. 1C în comparație cu Fig. 1A și Fig. 1B), dar și cinetica de absorbție este mai rapidă pentru Exemplul 3 (Fig. 2C) față de Exemplul 1 (Fig. 2A) și Exemplul 2 (Fig. 2B). Diferența față de Exemplul 1 și Exemplul 2 constă în adaosul unei cantități mici de LiBH_4 ceea ce îmbunătățește mult cinetica de absorbție și desorbție, dar conținutul masic de hidrogen absorbit și desorbit reversibil este mai mic, de 4,6 wt% H_2 . Curbele izoterme presiune-compoziție de desorbție pentru amestecul $2\text{LiNH}_2 / \text{MgH}_2 / 0.1 \text{LiBH}_4$ (obținut prin metoda descrisă în Exemplul 3) arată o presiune medie de desorbție de hidrogen de 4,9 atmosfere la 160°C , 12,4 atmosfere la 180°C și 30,7 atmosfere la 200°C (similară cu cele obținute prin metoda descrisă în Exemplul 2).

Toate aceste rezultate arată posibilitatea utilizării materialelor stocatoare de hidrogen care fac obiectul prezentei invenții ($2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ obținut conform metodei descrise în Exemplul 2 și $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2/0.1\text{LiBH}_4$ obținut conform metodei descrise în Exemplul 3) pentru alimentarea pilelor de combustie cu hidrogen ce furnizează electricitate pentru orice aplicație mobilă sau staționară (hidrurile fiind încălzite la temperaturi de $180...200^{\circ}\text{C}$). Pentru anumite aplicații, atunci când cinetica de absorbție și desorbție de hidrogen nu este un parametru critic, este suficient ca materialele stocatoare de hidrogen care fac obiectul invenției să fie încălzite la numai 160°C . Un alt avantaj al materialelor stocatoare de hidrogen care fac obiectul prezentei invenții îl reprezintă prețul redus în comparație cu hidrurile metalice bazate pe pamânturi rare sau vanadiu.

Revendicări:

1. Material stocator de hidrogen care absoarbe și desoarbe reversibil 5,1 wt% H₂ la temperaturi de 180 °C ... 200 °C cu presiune medie de desorbție de peste 10 atmosfere de hidrogen la 180 °C și care poate fi reîncărcat cu hidrogen la 70 atmosfere, alcătuit din 2 părți amidură de litiu și 1 parte hidrură de magneziu obținut prin utilizarea unor condiții speciale de măcinare în moara planetară cu bile
2. Material stocator de hidrogen care absoarbe și desoarbe reversibil 4,6 wt% H₂, cu o cinetică rapidă de absorbție și desorbție de hidrogen la temperaturi de 180 °C ... 200 °C cu presiune medie de desorbție de peste 10 atmosfere de hidrogen la 180 °C și care poate fi reîncărcat cu hidrogen la 70 atmosfere, alcătuit din 2 părți amidură de litiu, 1 parte hidrură de magneziu și 0,1 părți borohidrură de litiu obținut prin utilizarea unor condiții speciale de măcinare în moara planetară cu bile

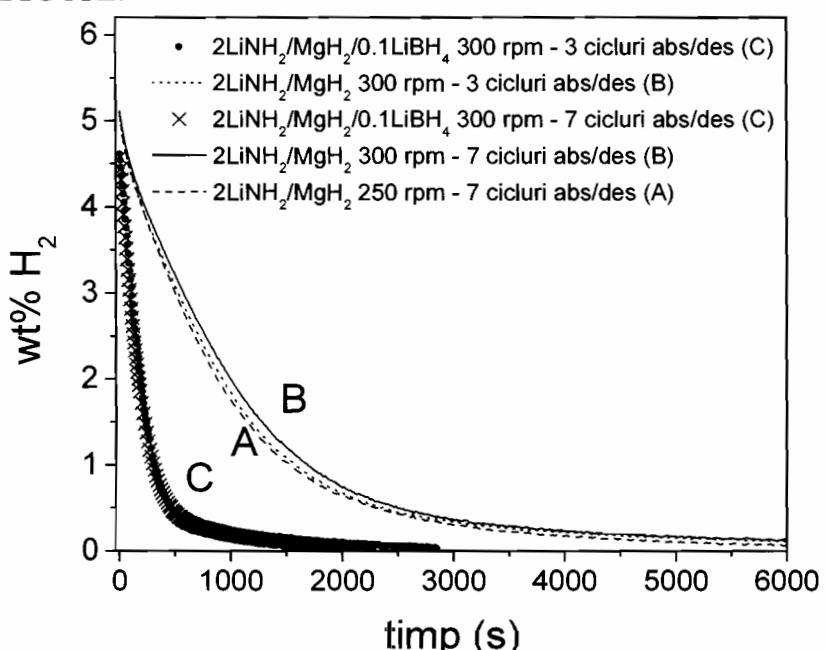
FIGURI:

Figura 1 Curbele cinetice de desorbție de hidrogen la temperatura de 200 °C pentru amestecurile 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 250 rpm (A) (după metoda expusă în Exemplul 1), 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 300 rpm (B) (după metoda expusă în Exemplul 2), 2LiNH₂/MgH₂/0.1LiBH₄ măcinat la 300 rpm (C) (după metoda expusă în Exemplul 3)

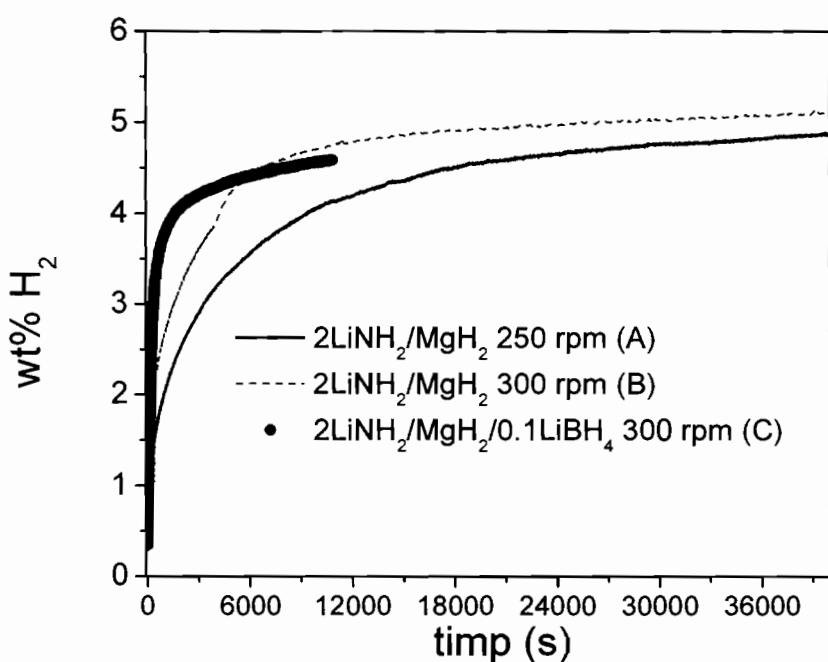


Figura 2 Curbele cinetice de absorbție de hidrogen (sub 70 atmosfere H₂) la temperatura de 200 °C pentru amestecurile 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 250 rpm (A) (după metoda expusă în Exemplul 1), 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 300 rpm (B) (după metoda expusă în Exemplul 2), 2LiNH₂/MgH₂/0.1LiBH₄ măcinat la 300 rpm (C) (după metoda expusă în Exemplul 3)

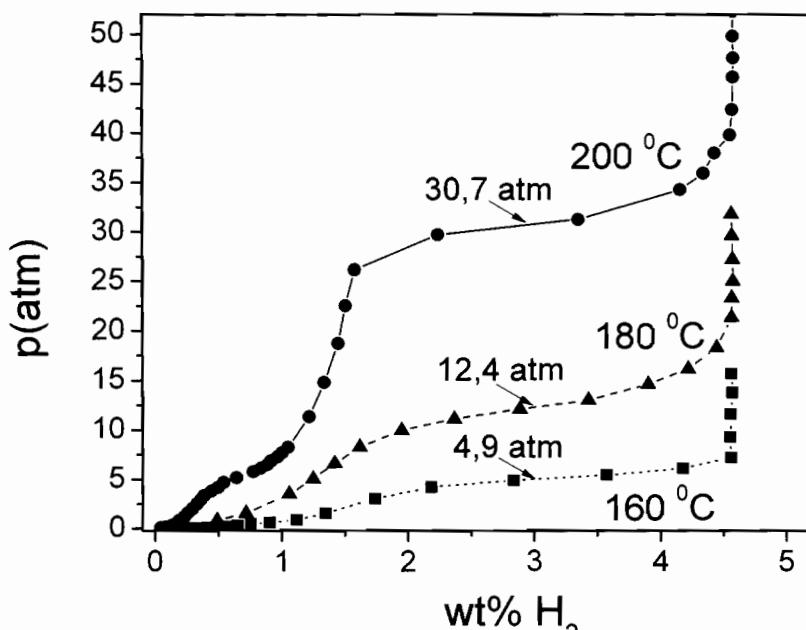


Figura 3 Curbele cu izotermele presiune-compoziție de desorbție de hidrogen pentru amestecul $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2/0.1\text{LiBH}_2$ măcinat la 300 rpm (C) (obținut după metoda expusă în Exemplul 3) la temperaturile de 200°C , 180°C și 160°C