



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **05/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2017** BOPI nr. **6/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2013 BOPI nr. **10/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI MOLECULARE, STR.DONATH NR.67-103, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, 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;**
• **CHIIAIA VIOREL, ALEEA CALLATIS NR.1, BL.A14A, SC.4, AP.48, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **COLDEA IOAN DORIAN, STR. OCTAVIAN GOGA NR.7 A, AP.3, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 20080286196 (A1); LEWIS G. J., SACTLER J. W. A, LOW J. J., LESCH D. A., FAHEEM S. A., DOSEK P. M., KNIGHT L. M., HALLORAN L., JENSEN C. M., YANG J., SUDIK A., SIEGEL D. J., WOLVERTON C., OZOLINS V., ZHANG S., "HIGH THROUGHPUT SCREENING OF THE TERNARY LiNH₂-MgH₂-LiBH₄ PHASE DIAGRAM", S. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, VOL. 446-447, PP. 355-359, 2007; S. BARISON, F. AGRESTI, S. LO RUSSO, A. MADDALENA, P. PALADE, G. PRINCIPI, G. TORZO, "A STUDY OF THE LiNH₂-MgH₂ SYSTEM FOR SOLID STATE HYDROGEN STORAGE", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS VOL. 459, PP. 343-347, 2008

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



RO 128919 B1

1 Prezenta invenție se referă la materiale cu capabilitate de stocare de hidrogen, obți-
nute sub formă de pulberi fine, prin măcinare în moara planetară cu bile, pornind de la ames-
3 tecuri de amidură de litiu (LiNH_2) - hidrură de magneziu (MgH_2) - borohidrură de litiu (LiBH_4).
Aceste materiale stochează reversibil până la 5,1% hidrogen (procente de masă) la
5 temperaturi de 180...200°C.

Materialele cu capabilitate de stocare de hidrogen obținute pot fi utilizate pentru con-
7 struirea de rezervoare de hidruri ce alimentează cu hidrogen pilele de combustie ce furni-
zează electricitate. Avantajul utilizării hidrurilor în locul recipientelor sub presiune, ce conțin
9 hidrogen gazos, sau al vaselor criogenice, care conțin hidrogen lichid, constă în securitatea
în utilizare și reducerea/eliminarea costurilor de comprimare/lichefiere a hidrogenului. Un
11 material care stochează 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
13 100 at. Cinetica de absorbție-desorbție de hidrogen trebuie să fie suficient de rapidă pentru
aplicații practice. O altă cerință importantă privește presiunea de desorbție de hidrogen, care,
15 la temperatura de lucru a hidrurii, trebuie să depășească vreo câteva atmosfere pentru a
putea alimenta o pilă de combustie. Presiunea de desorbție de 1 at de hidrogen se obține
17 pentru hidrura de magneziu (MgH_2) la 280°C, pentru hidrura de magneziu-nichel (Mg_2NiH_4),
la 250°C, iar pentru borohidrură de litiu (LiBH_4), tocmai la 410°C. Tetrahidroaluminatul de
19 sodiu (NaAlH_4) necesită presiuni de cel puțin 100 at de hidrogen pentru reabsorbție (regene-
rarea hidrurii după desorbție). Hidrurile care pot fi utilizate la temperatura ambiantă (de
21 exemplu, cele de LaNi_5 , Fe-Ti, Ti-Cr-V) pot desorbi reversibil hidrogen la 1 at, dar conținutul
masic de hidrogen este sub 2%.

23 Sunt cunoscute preocupări intense întreprinse pe plan intern și internațional, pentru
elaborarea de sisteme cu proprietăți de stocare de hidrogen. În ultimii ani au fost dezvoltate
25 noi sisteme cu proprietăți de stocare de hidrogen pe bază de amestecuri $\text{LiNH}_2 + \text{MgH}_2$ sau
 $\text{LiNH}_2 + \text{MgH}_2 + \text{LiBH}_4$. Aceste amestecuri pot stoca reversibil cantități de hidrogen de peste
27 4% H_2 . Cantitatea de hidrogen desorbită în prima desorbție are o valoare mai mare decât
cea desorbită a doua oară după prima reabsorbție, iar cantitatea absorbită-desorbită rever-
29 sibil este cea din a doua sau a treia desorbție. Trebuie menționat faptul că, din punct de
vedere aplicativ, este necesară realizarea de multe cicluri de absorbție-desorbție de hidrogen
31 și, din acest motiv, a doua desorbție de hidrogen (după prima reabsorbție de hidrogen este
de interes). Analiza comparativă a materialelor ce fac obiectul revendicărilor cu datele din
33 literatură se va face pentru cantitatea absorbită-desorbită reversibil, după al doilea sau al
treilea ciclu de absorbție-desorbție de hidrogen.

35 În brevetul **US 2008/0286196 (A1)** este descris un sistem ternar de stocare a hidro-
genului, având un raport stoichiometric molar constant de $\text{LiNH}_2:\text{MgH}_2:\text{LiBH}_4$ de 2:1:1, și
37 obținut prin măcinarea materiilor prime în atmosferă inertă, la dimensiuni controlabile.
Hidrurile sintetizate conform procedurii prezintă două intervale de eliberare maximă a hidro-
39 genului, unul în jurul temperaturii de 160°C și altul la 300°C, hidrogenul fiind inițial eliberat
la temperaturi sub 150°C, cu o capacitate totală de eliberare de hidrogen de 6...8%
41 (greutate). Pentru sistemul $\text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2 - \text{LiBH}_4$ descris în referința menționată mai sus,
cantitatea de hidrogen maximă desorbită reversibil (a doua desorbție) cu rampă de
43 temperatură până la 220°C este de 3,4 wt% (procente de masă) H_2 .

45 Într-un articol din 2007 (**G. J. Lewis, J. W. A. Sachtler, J. J. Low, D. A. Lesch, S. A. Faheem, P. M. Dosek, L. M. Knight, L. Halloran, C. M. Jensen, J. Yang, A. Sudik, D. J. Siegel, C. Wolverton, V. Ozolins, S. Zhang, "High throughput screening of the ternary $\text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2 - \text{LiBH}_4$ phase diagram", J. of Alloys and Compounds 446-447 (2007) 355-359**), este descris un studiu detaliat al proprietăților stocătoare de hidrogen ale

amestecului ternar $\text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2 - \text{LiBH}_4$, incluzând și o serie de diagrame de fază care atestă faptul că amestecul ternar de mai sus prezintă proprietăți de absorbție-desorbție de hidrogen superioare sistemului binar $2\text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2$ în ceea ce privește reversibilitatea și temperatura de desorbție, cu un optim la un raport molar între componente de $0,6 \text{LiNH}_2 - 0,3 \text{MgH}_2 - 0,1 \text{LiBH}_4$. Totuși, conform descrierilor din articolul citat, cea mai bună compoziție, din punct de vedere al cantității de hidrogen stocate, $2 \text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2 - 0,166 \text{LiBH}_4$ (rapoarte molare) sau identic $0,6 \text{LiNH}_2 - 0,3 \text{MgH}_2 - 0,05 \text{LiBH}_4$ (rapoarte molare), așa cum scriu autorii (**G. J. Lewis și colaboratorii**) în articol, poate stoca reversibil $3,8 \text{ wt\% H}_2$ (în a doua desorbție, după primul ciclu de absorbție-desorbție de hidrogen) până la temperatura de 220°C . La temperatura de 285°C , probele descrise în referință pot desorbi $6,1 \text{ wt\% H}_2$, dar această temperatură de desorbție este cu $80...100^\circ\text{C}$ peste temperatura de desorbție a materialelor realizate conform invenției ($180...200^\circ\text{C}$). Creșterea temperaturii de desorbție cu 100°C presupune dificultăți experimentale și consum energetic și, în acest caz, folosirea acestor materiale pentru aplicații devine nefavorabilă economic.

Într-un alt articol din 2008 (**S. Barison, F. Agresti, S. Lo Russo, A. Maddalena, P. Palade, G. Principi, G. Torzo, "A study of the $\text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2$ system for solid state hydrogen storage", *J. Alloys and Compounds* **459** (2008) 343-347)** sunt prezentate rezultate privind cinetica absorbției-desorbției de hidrogen la 220°C , pentru sistemul $2\text{LiNH}_2 - 1,1 \text{MgH}_2$ (fără adaos de LiBH_4), dar această temperatură este cu cel puțin 20°C mai mare decât cea utilizată pentru absorbția-desorbția de hidrogen a materialelor ce fac obiectul revendicărilor invenției.

Într-un alt articol din 2007 (**W. Luo, J. Wang, K. Stewart, M. Cliff, K. Gross, "Li - Mg - N - H: Recent investigations and development", *J. Alloys and Compounds* **446-447** (2007) 336-341)** sunt prezentate rezultate privind cinetica absorbției-desorbției de hidrogen la 200°C , pentru sistemul $2\text{LiNH}_2 - 1 \text{MgH}_2$ (fără adaos de LiBH_4), care sunt foarte lente. Prin creșterea temperaturii de desorbție de la 200°C la 220°C , cantitatea de hidrogen desorbită în primele 30 min crește de 2 ori, ceea ce arată cât de semnificativ crește viteza de desorbție cu o creștere ușoară a temperaturii, de numai 20°C , conform W. Luo și colaboratorii.

Materialele propuse anterior în literatură, din sistemul $\text{LiNH}_2 - \text{MgH}_2 - \text{LiBH}_4$ (referințele citate mai sus), prezintă o cinetică lentă a desorbției de hidrogen la temperaturi sub 200°C , ceea ce dictează necesitatea găsirii de noi materiale care să prezinte o cinetică suficient de rapidă a desorbției de hidrogen la temperaturi sub 200°C , menținând în același timp o capacitate de stocare reversibilă în jur de 5 procente masice H_2 , și o presiune de desorbție de hidrogen de cel puțin 10 at la temperatura de lucru. Creșterea temperaturii de lucru a hidrurilor chiar și cu câteva zeci de grade peste 200°C , pentru a asigura îmbunătățirea cineticii de desorbție, pune probleme serioase privind eficiența energetică. Obținerea unei cinetici rapide de desorbție de hidrogen la temperaturi sub 200°C este de maximă importanță pentru asigurarea unui debit suficient de hidrogen, pentru alimentarea pilelor de combustie.

Problema tehnică obiectivă pe care urmărește să o rezolve invenția constă în elaborarea unor materiale pentru stocare de hidrogen care să conțină un procent masic de hidrogen cât mai ridicat, care să permită absorbția de hidrogen la presiuni sub 100 at, iar presiunea de desorbție a hidrogenului la temperatura de lucru să fie mai mare de o atmosferă, și cinetica desorbției de hidrogen să fie rapidă, precum și în stabilirea condițiilor de realizare a acestor materiale.

Soluția la această problemă o reprezintă materialele realizate conform invenției, cu capacitatea de stocare de hidrogen care înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că absorb și desorb reversibil $4,6...5,1\%$ hidrogen H_2 (procente masice), la temperaturi de $180... 200^\circ\text{C}$, cu presiune medie de desorbție de 10, respectiv, 30 at de hidrogen la 180, respectiv, 200°C , având o cinetică rapidă de desorbție, astfel încât pot desorbi $4,2...4,8\%$ H_2

RO 128919 B1

1 în 10...60 min la 200°C, și putând fi reîncărcate cu hidrogen la 70 at, materiale ce sunt consti-
tuite din 2 părți amidură de litiu, 1 parte hidrură de magneziu și, eventual, 0,1 părți borohi-
drură de litiu, și fiind obținute printr-un procedeu care constă în măcinarea materiilor prime
3 în atmosferă protectoare de argon, în moara planetară cu bile la viteze de 300 rot/min, utili-
zând cicluri de măcinare de 15 min, separate de pauze de 10 min, pentru un timp total de
5 măcinare de 100 h, și un număr specific de bile și un raport masic bile/puberi măcinate de
7 30/1, pentru obținerea de materiale cu cinetică rapidă a desorbției de hidrogen.

8 Materialele descrise în cadrul prezentei invenții, și care constituie obiectul reven-
dicărilor invenției, prezintă un conținut masic de 4,6 wt% H₂ pentru amestecul
9 2LiNH₂/MgH₂/0,1 LiBH₄ (rapoarte molare), și, respectiv, de 5,1 wt% H₂ pentru amestecul
11 2LiNH₂/MgH₂ (rapoarte molare).

12 Materialul ternar 2LiNH₂/MgH₂/0,1LiBH₄ (rapoarte molare), deși are un conținut masic
13 de hidrogen mai redus decât cel binar 2LiNH₂/MgH₂, prezintă cinetică de absorbție și
desorbție de hidrogen mai rapidă. Primul material, ce are compoziția 2LiNH₂/1 MgH₂/0,1
15 LiBH₄ și este preparat în acord cu procedeu descris în exemplul 3 din descriere, desoarbe
reversibil (după 3 cicluri de absorbție-desorbție) 4,6% H₂ în 40 min, la 200°C, din care peste
17 90% (adică 4,2% H₂) sunt desorbiți în 10 min la 200°C. Aceste valori le depășesc clar pe cele
prezentate în **US 2008/0286196** (maximum 3,4 wt% H₂ desorbiți până la 220°C pentru a
19 doua desorbție), pe cele prezentate în tabelul din articolul lui **G. J. Lewis și colaboratorii**
(maximum 3,8 wt% H₂ desorbiți până la 220°C, pentru a doua desorbție, după un ciclu de
21 absorbție-desorbție de hidrogen) și pe cele prezentate de **W. Luo și colaboratorii** în refe-
rința arătată mai sus (maximum 3,5 wt% H₂ desorbiți la 200°C). Comparativ, la o temperatură
23 de 220°C (mai mare cu 20°C decât cea utilizată pentru desorbția materialului ternar
2LiNH₂/MgH₂/0,1LiBH₄ obținut conform invenției (exemplul 5)), materialul 2LiNH₂/1,1 MgH₂,
25 prezentat în articolul lui **S. Barison și colaboratorii**, desoarbe 4,8 wt% H₂ în 35 min, din
care 82% (adică 3,9 wt% H₂) sunt desorbiți în 10 min la 220°C. Chiar dacă desorbția pentru
27 materialul realizat conform invenției (exemplele 3...5) are loc la o temperatură cu 20°C mai
mică decât cea din articolul lui S. Barison (ceea ce conferă un avantaj mare din punct de
29 vedere practic), cantitatea de hidrogen desorbită în primele 10 min de către materialul
realizat conform invenției este mai mare decât cea descrisă de Barison în referința de mai
31 sus. Deci materialul prezentat în exemplele 3...5 este foarte potrivit pentru aplicații ce
necesită desorbție rapidă a hidrogenului, depășind, ca și cantitate de hidrogen desorbită în
33 primele 10 min la 200°C, orice material din sistemul LiNH₂ – MgH₂ – LiBH₄ prezentat în
literatură, chiar dacă desorbția are loc la 220°C. Încă o dată precizăm faptul că desorbția
35 rapidă a hidrogenului este de mare importanță pentru alimentarea cu debit suficient de mare
de hidrogen a pilelor de combustie.

37 Deci materialul din revendicarea 1 prezintă două avantaje față de literatură:

38 (i) temperatură de desorbție cu cel puțin 20°C mai mică,

39 (ii) cinetică de desorbție mai rapidă, favorabilă alimentării pilelor de combustie.

40 Materialul binar de stocare a hidrogenului, și anume, compoziția 2LiNH₂/MgH₂, pre-
41 parat în acord cu procedeu conform invenției, desoarbe și absoarbe reversibil 5,1% H₂ la
200°C, mai mult decât cantitățile desorbite la aceeași temperatură sau chiar la temperatura
43 de 220°C, pentru oricare material din referințele din stadiul tehnicii descrise mai sus. Deși
procentul de hidrogen stocat este mai mare decât pentru materialul ternar preparat conform
45 invenției, cinetica de absorbție-desorbție de hidrogen este mai lentă.

46 Materialele cu capabilitate de stocare de hidrogen, realizate conform invenției, înlă-
47 tură dezavantajele menționate mai sus, care apar la amestecurile și compușii studiați
anterior, și descriși în literatura de specialitate, deoarece:

48 (i) conțin în jur de 5% masic H₂ ce poate fi absorbit/desorbit reversibil, cu cinetică de
49 desorbție rapidă la 200°C, spre deosebire de materialele prezentate anterior în literatură;

RO 128919 B1

(ii) presiunea medie de desorbție a hidrogenului depășește 3 at chiar la temperatura de 160°C, și cu atât mai mult la temperaturi de 180...200°C (la 180°C depășind 10 at, iar la 200°C fiind de 30 at), palierul de presiune fiind bine definit;

(iii) reîncărcarea cu hidrogen a hidrurilor desorbite se poate realiza la temperaturi de 180...200°C, la presiuni de hidrogen mai mici de 70 at, valori mai mici decât cele prezentate în literatură;

(iv) un alt avantaj al materialelor cu capabilitate de stocare de hidrogen care fac obiectul prezentei invenții îl reprezintă prețul redus în comparație cu hidrurile metalice bazate pe pământuri rare sau vanadiu.

Se dau, mai jos, 5 exemple de realizare a materialelor cu capabilitate de stocare de hidrogen, conform invenției, în legătură și cu fig. 1...3, ce reprezintă:

- fig. 1, curbele cinetice de desorbție de hidrogen la temperatura de 200°C, pentru amestecurile 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 250 rot/min (curba **A**) (analiza conform exemplului 2 a materialului obținut prin procedeul expus în exemplul 1), 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 300 rot/min (curba **B**) (analiza conform exemplului 4 a materialului obținut prin procedeul expus în exemplul 3), 2LiNH₂/MgH₂/0,1 LiBH₄ măcinat la 300 rot/min (curba **C**), (analiza conform exemplului 5 a materialului obținut prin procedeul expus în exemplul 3);

- fig. 2, curbele cinetice de absorbție de hidrogen (sub 70 at H₂) la temperatura de 200°C pentru amestecurile 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 250 rot/min (curba **A**) (analiza conform exemplului 2 a materialului obținut prin procedeul expus în exemplul 1), 2LiNH₂/MgH₂ măcinat la 300 rot/min (curba **B**) (analiza conform exemplului 4 a materialului obținut prin procedeul expus în exemplul 3), 2LiNH₂/MgH₂/0,1 LiBH₄ măcinat la 300 rot/min (curba **C**) (analiza conform exemplului 5 a materialului obținut prin procedeul expus în exemplul 3);

- fig. 3, curbele cu izotermele presiune-compoziție de desorbție de hidrogen pentru amestecul 2LiNH₂/MgH₂/0,1 LiBH₂ măcinat la 300 rot/min (materialul analizat conform exemplului 5 și obținut prin procedeul expus în exemplul 3), la temperaturile de 160°C, 180°C și 200°C.

Exemplul 1

Materiile prime comerciale constituente (LiNH₂ și MgH₂) se amestecă în proporțiile molare stabilite de 2/1 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 mori planetare Retsch 400 PM. Atmosfera de măcinare este inertizată cu argonul din nișa cu atmosferă protectoare. Măcinarea se efectuează la o viteză de rotație de 250 rot/min, cu cicluri de măcinare de 15 min măcinare cu 10 min pauză, pentru a evita supraîncălzirea amestecurilor. Timpul de măcinare total (cu pauzele incluse) este de 100 h. Raportul masă bile de măcinare/masă pulbere amestec este de 30/1. După măcinare, se prelevează probe din vasele de reacție ale morii planetare.

Exemplul 2

Pentru materialul cu proporțiile molare 2LiNH₂/1 MgH₂, obținut conform procedurii din exemplul 1, se efectuează măsurători cinetice de desorbție (fig. 1, curba **A**) și absorbție (fig. 2, curba **A**) de hidrogen la temperatura de 200°C, utilizând metoda volumetrică (Sievert). Determinările au evidențiat că materialul obținut desoarbe 4,8% (masic) H₂ într-o oră la 200°C, și 5,1 % H₂ în 120 min la 200°C, și absoarbe 3,1% H₂ într-o oră la 200°C, și 5,1% în 18 h la 200°C.

Exemplul 3

Materiile prime comerciale constituente (LiNH₂, MgH₂ și eventual LiBH₄) se amestecă în proporțiile molare dorite, de 2/1/0,1, și apoi 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. Pulberile se închid în nișă cu atmosferă protectoare de argon în vasele de reacție ale unei mori planetare Retsch 400 PM. Atmosfera de măcinare

RO 128919 B1

1 este argonul din nișa cu atmosferă protectoare. Măcinarea se efectuează la o viteză de rotație
de 300 rot/min, cu cicluri de măcinare de 15 min măcinare cu 10 min pauză, pentru a evita
3 supraîncălzirea amestecurilor. Timpul de măcinare total este de 100 h. Raportul între masa
bilelor de măcinare și masa amestecului de pulbere este de 30/1. S-a utilizat un număr optimizat
5 de bile de oțel inox, cu diametrul de 20 mm, și de 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.

7 Exemplul 4

Pentru materialul cu proporțiile molare $2\text{LiNH}_2 - 1\text{MgH}_2$ cu proprietăți de stocare de
9 hidrogen, obținut conform procedurii din exemplul 3, se efectuează măsurători cinetice de
desorbție (fig. 1, curba **B**) și absorbție (fig. 2, curba **B**) de hidrogen la temperatura de 200°C ,
11 utilizând metoda volumetrică (Sievert). Materialul obținut desoarbe 4,8% (masic) H_2 într-o
oră, la 200°C , și 5,1% H_2 în 120 min, la 200°C , și absoarbe 3,8% H_2 într-o oră, la 200°C , și
13 5,1% în 11 h, la 200°C . Se observă că materialul binar, format din 2 moli $\text{LiNH}_2/1$ mol MgH_2
obținut conform exemplului 4, se poate reîncărca cu hidrogen la 70 at (condițiile în care se
15 face absorbția în fig. 2, curba **B**), iar presiunea medie de desorbție este de peste 10 at de
hidrogen la 180°C , și 30 at de hidrogen la 200°C . Comparativ cu exemplul 2, pentru mate-
17 rialul din exemplul 4 se observă o cinetică de desorbție similară (fig. 1, curba **A**, vs fig. 1,
curba **B**), dar cinetica de absorbție este mai rapidă pentru exemplul 4 (fig. 2, curba **B**) față
19 de exemplul 2 (fig. 1, curba **B**).

21 Exemplul 5

Se realizează un material cu proprietăți de stocare de hidrogen pornind de la
21 rapoartele molare $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2/0,1 \text{LiBH}_4$ utilizând procedura descrisă în exemplul 3. Pentru
23 acest material s-au efectuat măsurători cinetice de desorbție (fig. 1, curba **C**) și absorbție
(fig. 2, curba **C**) de hidrogen la temperatura de 200°C , utilizând metoda volumetrică (Sievert).
25 Materialul prezentat în exemplul 5 desoarbe 4,2% (masic) H_2 în 10 min, la 200°C , și 4,6%
în 40 min, la 200°C , și absoarbe 4,0% H_2 în 30 min, la 200°C , și 4,6% în 3 h, la 200°C .
27 Comparativ cu exemplul 2 și exemplul 4, se observă o cinetică de desorbție mult mai rapidă
(fig. 1, curba **C**, în comparație cu fig. 1, curba **A**, și fig. 1, curba **B**), dar și cinetica de absor-
29 bție este mai rapidă pentru exemplul 5 (fig. 2, curba **C**) față de exemplul 2 (fig. 2, curba **A**) și
exemplul 4 (fig. 2, curba **B**). Diferența față de exemplul 2 și exemplul 4 rezultă din adaosul
31 unei cantități mici de LiBH_4 , ceea ce îmbunătățește mult cinetica de absorbție și desorbție,
dar conținutul masic de hidrogen absorbit și desorbit reversibil maxim este mai mic, de
33 4,6% H_2 . Curbele izoterme presiune-compoziție de desorbție pentru amestecul
 $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2/0,1 \text{LiBH}_4$ (obținute prin procedeul descris în exemplul 3) arată o presiune
35 medie de desorbție de hidrogen de 4,9 at la 160°C , 12,4 at la 180°C și 30,7 at la 200°C
(similare cu cele obținute pentru materialul din exemplul 4) (conform fig. 3).

37 Toate aceste rezultate arată posibilitatea utilizării materialelor care stochează hidro-
gen, care fac obiectul prezentei invenții, pentru alimentarea pilelor de combustie cu hidrogen,
39 ce furnizează electricitate pentru orice aplicație mobilă sau staționară (hidrurile fiind încălzite
la temperaturi de $180\text{...}200^\circ\text{C}$). Pentru anumite aplicații, atunci când cinetica de absorbție și
41 desorbție de hidrogen nu este un parametru critic, este suficient ca materialele care sto-
chează hidrogen, care fac obiectul invenției, să fie încălzite la numai 160°C .

RO 128919 B1

Revendicări

1. Material cu capabilitatea de stocare de hidrogen, **caracterizat prin aceea că** absoarbe și desoarbe reversibil 4,6...5,1 procente masice hidrogen H₂, la temperaturi de 180...200°C, cu presiune medie de desorbție de 10, respectiv, 30 at de hidrogen la 180, respectiv, 200°C, având o cinetică rapidă de desorbție, astfel încât poate desorbi 4,2...4,8% hidrogen în 10...60 min, la 200°C, și poate fi reîncărcat cu hidrogen la 70 at, material ce este constituit din 2 părți amidură de litiu, 1 parte hidrură de magneziu și, eventual, 0,1 părți borohidrură de litiu.
2. Procedeu de obținere de material cu capabilitatea de stocare de hidrogen, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** va consta în măcinarea materiilor prime într-o atmosferă protectoare de argon, în moara planetară cu bile, la viteze de 250...300 rot/min, utilizând cicluri de măcinare de 15 min, separate de pauze de 10 min, pentru un timp total de măcinare de 100 h, utilizând bile de oțel inox cu diametrul de 20 mm, și bile de oțel inox cu diametrul de 10 mm, la un raport masic bile/puberi măcinate de 30/1, vasele de reacție fiind tot de oțel inox.

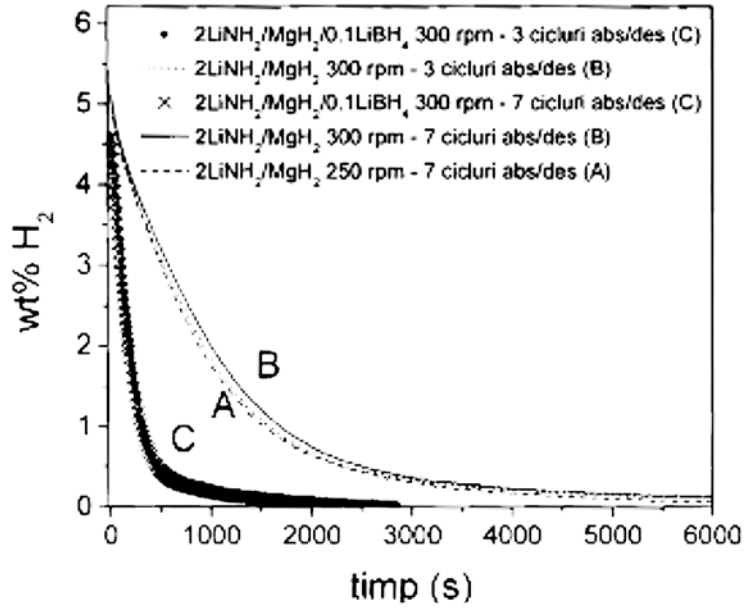


Fig. 1

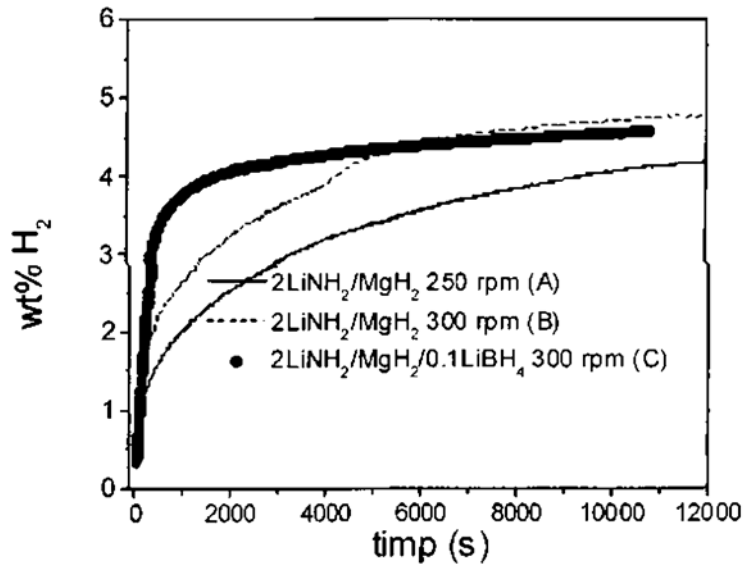


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01B 3/02 (2006.01);

C01B 6/04 (2006.01)

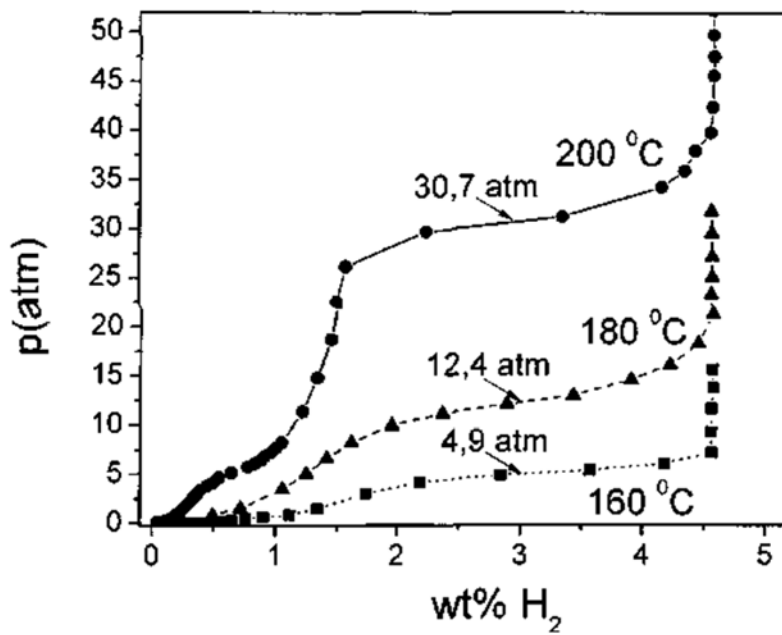


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 283/2017