



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00774**

(22) Data de depozit: **31/10/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2018** BOPI nr. **10/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2014** BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
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, DRUMUL TABEREI  
NR.64, BL.F 4, SC.5, ET.1, AP.80,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LUNGU MAGDALENA VALENTINA,  
BD. IULIU MANIU NR. 65, BL. 7P, SC. 7,  
ET. 2, AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 1071787 A; CN 101824566 A;  
US 4142300 A**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL DE STOCARE  
A HIDROGENULUI CU COMPOZIȚIA CHIMICĂ TIP  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$**



# RO 129351 B1

1 Invenția se referă la un material de stocare a hidrogenului în compuși intermetalici aliați  
de tip  $AB_5$  și procedeu de obținere, folosit pentru stocarea hidrogenului în medii solide sau  
3 pentru realizarea electrodului negativ din bateriile alcaline de tip Ni-MH.

5 Se cunosc compușii intermetalici de tip  $AB_5$  (în care A este La și B este Ni) și aliajele pe  
bază de compuși intermetalici de acest tip, materiale care stochează cantități mari de hidrogen.  
Cantitatea de hidrogen absorbită în compușii intermetalici  $AB_5$  este de 1,0 H/LaNi<sub>5</sub>, cores-  
7 punzătoare unei capacități de stocare a hidrogenului de maximum 1,5% masă.

9 Compușii intermetalici de tip  $AB_5$  cunoscuți au excelente proprietăți de absorbție-  
desorbție a hidrogenului la temperatura camerei, capacitatea de stocare a hidrogenului fiind  
uzual cuprinsă în domeniul 1...1,5% masă (**A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen,**  
11 **"Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to  
metal hydrides for hydrogen storage", Appl. Phys. A 72, 157-165, 2001).**

13 Materialele cunoscute, stocatoare de hidrogen de tip LaNi<sub>5</sub> prezintă potențial mare de  
aplicații diverse: stocarea și purificarea hidrogenului, în sistemele de separare și recuperare a  
15 hidrogenului, compresoare termice și pompe de căldură care utilizează căldura de reacție și  
proprietățile de sorbție și desorbție a hidrogenului, și materiale pentru electrodul negativ din  
17 bateriile alcaline reîncărcabile de tip Ni-MH.

19 Un procedeu cunoscut de îmbunătățire a capacității de stocare a hidrogenului în acest  
tip de compuși este alierea cu elemente substituționale fie pentru poziția A, fie pentru poziția  
B din compusul intermetalic de tip  $AB_5$ .

21 Selectarea atomilor substituționali, ține seama de următoarele criterii: o putere mai mare  
de atracție a electronilor de valență, electronegativitatea, proiectarea pozițiilor interstițiale în  
23 concordanță cu criteriul Switendick care ține seama de distanța minimă dintre doi atomi de  
hidrogen, dimensiunea relativă a atomului care trebuie substituit. S-a investigat substituția La  
25 cu Nd Gd, Y, Er, Th și Zr (**Van Mal H.H., Buschow K.H.J., Miedima A.R., J. Less-Common  
Met. 1976; 49:463**) și s-a observat o reducere a stabilității, de exemplu un platou de presiuni  
27 mai ridicat. S-a examinat influența Ce asupra LaNi<sub>5</sub> și pentru acest substituent specific s-a  
obținut o creștere a capacității de stocare de la 1,5 până la 1,55% masă hidrogen (**Van Vucht  
29 J.H.N., et al., HCAM Philips Resx Rep. 1970; 25:133**). În tabel sunt trecute principalele  
caracteristici ale elementelor de substituție pentru Ni care sunt luate în calcul, comparate cu  
31 cele ale Ni.

33 Sunt cunoscute, de asemenea, câteva substituții pentru pozițiile de Ni. Acestea au  
constat în substituția parțială a Ni cu Al, Mn, Cr, Fe și Co (**L. Smardz, K. Smardz, M. Nowak,**  
**M. Jurczyk, Cryst. Res. Technol., 36, 2001, 12, 1385-1392**).

35 Alumiul ca substitut al Ni reduce platoul de presiuni cu un factor de 300, pornind de  
la LaNi<sub>5</sub> la LaNi<sub>4</sub>Al, și crește energia de activare pentru difuzia hidrogenului. Este cunoscut  
37 faptul că 2 atomi de Al nu pot fi vecini unul cu altul, dar ei ocupă preferențial pozițiile 3g ale  
rețelei, în planele care nu conțin atomi de La (**Zhang R.J., Wang Y.M., Lu M.Q., Xu D.S., Yang  
39 K., Asta mater. 53 (2005), 3445-3452**).

41 *Principalele caracteristici cunoscute ale elementelor de substituție pentru Ni, în LaNi<sub>5</sub>*

Element de aliere/ Caracteristica	Fe	Co	Ni	Al	Sn	Cu
Număr atomic	26	27	28	13	50	29
Masa atomică	55,84	58,93	58,7	26,98	118,69	63,54

Element de aliere/ Caracteristica	Fe	Co	Ni	Al	Sn	Cu
Raza atomică	1,3	1,3	1,24	1,4	1,62	1,28
Volum atomic	7,1	6,7	6,7	10	16,23	7,1
Densitatea	7,86	8,83	8,9	2,7	7,29	8,93
Configurația electronică	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Electronegativitatea (după Pauling)	1,83	1,88	1,99	1,61	-	1,9

Fierul și Cobaltul conduc la creșterea capacității de stocare a hidrogenului în  $\text{LaNi}_{(5-x)}(\text{Fe/Co})_x$  până la aproximativ 2,2% masă față de numai aproximativ 1,5% procente masă pentru compusul intermetalic nealiat, ceea ce reprezintă o creștere de 47% față de compusul  $\text{LaNi}_5$  nealiat. O caracteristică importantă pe care o conferă substituția cu aceste elemente de aliere este reprezentată de faptul că platoul de presiuni de hidrogen rămâne aproape la aceeași valoare de 1 atm.

Staniul nu contribuie într-o măsură mare la creșterea capacității de stocare, dar asigură un platou de presiune plat și larg, și o bună stabilitate la cicluri de absorbție/desorbție repetate, fiind indicate în realizarea pompelor de căldură utilizate în aeronautică.

Cuprul conduce într-o mai mică măsură la modificarea parametrilor rețelei cristalografice a  $\text{LaNi}_5$ , așa cum se observă și din datele prezentate în tabel.

Prin documentul **CN 1071787 A** este cunoscut un electrod de stocare a hidrogenului din aliaj  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ , în care E este Al, Cu, Sn, Cr sau Mn și un alt aliaj tip  $\text{BC}_y\text{D}_{0,1}$  cu B = LaNdTi, C = NiCo și D = Al, Si, (revendicarea 1; rezumat (CN)).

De asemenea, documentul **CN 101824566 A** prezintă un aliaj de stocare a hidrogenului tip  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$  și un procedeu de obținere a acestuia prin adăugarea de elemente E = Al, Fe, Cu, Cr, Mn la un aliaj  $\text{LaNi}_5$ , amestecul solid fiind topit și aliat într-un cuptor cu arc electric, în vid, după turnare, aliajul solid fiind supus unui tratament de recoacere de omogenizare timp de 6 h în vid și apoi răcită rapid, iar documentul **US4142300A** prezintă un aliaj de stocare a hidrogenului tip  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{Al}_x$ , cu x cuprins între 0,01 și 1,5.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material de stocare a hidrogenului, sub formă de pulbere de tip monofazic cu conținuturi de până la 2% Ni rezidual și cu o distribuție omogenă a elementelor de aliere în rețeaua cristalină a  $\text{LaNi}_5$ , prin aplicarea unor tratamente termice specifice.

Procedeu de obținere a unui material de stocare a hidrogenului în compoziții intermetalice aliați de tip  $\text{AB}_5$ , conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că elementul de substituție E în aliajul  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$  este unul dintre elementele de aliere substituit pentru Ni: Al, Cu, Sn, Fe, iar x este cuprins între 0,01 și 1,5, obținerea aliajului fiind realizată prin fazele de topire în cuptor cu inducție la 70 kHz a amestecului de aliere, în condiții de atmosferă protectoare, turnarea aliajului în forme, răcirea aliajului solid și recoacerea acestuia pentru omogenizare prin încălzire cu viteza de încălzire de 10°C/min, menținere la 900°C timp de 72 h în argon de puritate 99,99% și răcire cu cuptorul în atmosferă de azot, tratamentul termic de omogenizare a aliajului solid fiind urmat de măcinare mecanică în mori planetare cu bile a

# RO 129351 B1

1 materialului spart în prealabil prin concasare, cu bolul și corpurile de măcinare ale morii - din  
oțel inoxidabil, la un raport de încărcare: pulbere/bile, de 1/3, o turație a morii de 250...450 rpm,  
3 cu o durată de măcinare mecanică de 30 min și un mediu de măcinare umed: eter de petrol sau  
argon de puritate 99,99%.

5 Materialul obținut conform procedurii are o structură cristalină hexagonală de tip  $\text{CaCu}_5$   
cu parametrii de rețea modificați și un volum al celulei elementare cuprins între 87,075 și  
7 91,2 Å<sup>3</sup> corespunzător unei creșteri de volum față de celula elementară a  $\text{LaNi}_5$  nealiat de  
0,4...5,2% și microstructura omogenă, are capacitate de stocare a hidrogenului la 20°C cuprinsă  
9 între 1,18 și 1,4% masă  $\text{H}_2$ , la presiuni de palier cuprinse între 1 și 20 bar pentru absorbție și  
4 și 60 atm pentru desorbție.

11 Invenția prezintă următoarele avantaje:

13 - obținerea unui compus intermetalic de tip  $\text{LaNi}_5$  aliat cu oricare dintre următoarele  
elemente de substituție pentru Ni: Fe, Al, Sn și Cu;

15 - obținerea unei microstructuri omogene prin aplicarea unor tratamente termice de  
recoacere de omogenizare în atmosferă controlată pe durate de tratament termic cuprinse între  
24 și 72 h;

17 - procedeul este aplicabil la scară industrială pentru orice compoziție de material de tip  
 $\text{LaNi}_5$  cu proprietăți de stocare a hidrogenului.

19 Invenția este prezentată pe larg în continuare printr-un exemplu de realizare a invenției,  
în legătură și cu fig. 1...4 care reprezintă:

21 - fig. 1, fluxul tehnologic de obținere a materialului  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ , în care E = Al, Fe, Cu, Sn  
și x cuprins între 0,01...1,5, conform invenției;

23 - fig. 2, a - analiza prin difracție de raze X pentru identificarea fazelor prezente în  
materialele obținute conform procedurii;

25 - fig. 2, b - tab. 2: parametrii rețelei cristaline a aliajelor  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ ;

27 - fig. 3, a - microstructura materialelor după tratamentul termic de omogenizare;

27 - fig. 3, b - tab. 3: proprietățile de stocare a hidrogenului ale materialului realizat conform  
invenției;

29 - fig. 4, valori ale proprietăților de stocare a hidrogenului în materialele  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ , ( $0,01 <$   
 $< x < 1,5$ ; a) E = Sn, b) E = Al, c) E = Fe, d) E=Cu) .

31 Procedeul conform invenției permite obținerea unor materiale stocatoare de hidrogen  
pe bază de compus intermetalic de tip  $\text{LaNi}_5$  aliat conform formulei:  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ , în care E este  
33 unul din elementele de aliere substituit pentru Ni-Al, Cu, Sn, Fe, iar x este cuprins între 0,01 și  
1,5.

35 Materialele stocatoare de hidrogen, obținute conform invenției, au următoarea  
compoziție:

37 Aliaj 1 -  $\text{LaNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$  - La - 31,68%; Ni - 65,61%; Sn 2,71%.

Aliaj 2 -  $\text{LaNi}_4\text{Fe}_1$  - La - 32,40%; Ni - 54,50%; Fe - 13,10%.

39 Aliaj 3 -  $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$  - La - 32,50%; Ni - 66,50%; Al 1,00%.

Aliaj 4 -  $\text{LaNi}_{4,6}\text{Cu}_{0,4}$  - La - 31,98%; Ni - 62,16%; Cu - 5,86%.

41 Fluxul tehnologic de obținere a 1 kg de aliaj  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ , conform invenției, în care E = Al,  
Fe, Cu, Sn și x cuprins între 0,01...1,5, este prezentat în fig. 1 și este alcătuit din următoarele  
43 etape:

Etapa 1. Alegerea materiilor prime

45 În vederea realizării materialului de stocare a hidrogenului în compuși intermetalici aliați  
de tip  $\text{AB}_5$ , conform invenției, se utilizează următoarele materii prime:

47 - lingou de La - de înaltă puritate, conținând 99,9% La și total impurități 0,1%;

- plăci de Ni electrolitic de puritate 99,9%, și total impurități 0,1%;

49 - unul din elementele de aliere Al, Cu, Fe sau Sn de puritate 99,99% și total  
impurități 0,1%.

# RO 129351 B1

Etapa a 2-a. Dozarea se efectuează astfel:	1
Cantitățile de materii prime necesare pentru obținerea unei șarje de 1 kg de aliaj sunt dozate în conformitate cu compozițiile chimice Aliaj 1...Aliaj 4.	3
După cântărire, materialele se degresează prin spălare cu acetonă într-o baie de ultrasonare, timp de 5 min, se usucă și se depozitează într-o incintă etanșă sau în glovebox până la începerea procesului de elaborare a aliajului.	5
Etapa a 3-a. Topirea șarjei	7
Materiile prime dozate conform rețetei se introduc în creuzetul cuptorului de topire prin inducție în ordinea Ni, La, E. Topirea prin inducție se realizează la 70000 de Hz, cu menținerea sub sarcină timp de 5 min pentru omogenizarea topiturii, după care aliajul obținut se toarnă în cochila de Cu.	9
Etapa a 4-a. Controlul compoziției se realizează prin efectuarea analizei chimice cantitative pe probe prelevate.	13
Aliajele obținute sunt conforme dacă buletinele de analiză chimică cantitativă prezintă următoarele valori:	15
Aliaj 1 - $\text{LaNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$ - La - $31,68 \pm 0,15\%$ ; Ni-rest, Sn $2,71 \pm 0,05\%$ .	
Aliaj 2 - $\text{LaNi}_4\text{Fe}_1$ - La - $32,40 \pm 0,15\%$ ; Ni - rest, Fe - $13,10 \pm 0,15\%$ .	17
Aliaj 3 - $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$ - La - $32,50 \pm 0,15\%$ ; Al - $1,00 \pm 0,05\%$ , Ni - rest.	
Aliaj 4 - $\text{LaNi}_{4,6}\text{Cu}_{0,4}$ - La - $31,98 \pm 0,15\%$ ; Ni - rest, Cu - $5,86 \pm 0,10\%$ .	19
Etapa a 5-a. Tratamentul termic de omogenizare constă în: introducerea aliajelor în cuptorul de tratament termic, încălzire cu viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ în atmosferă de argon de puritate 99,99%, menținere izotermă la temperatura de $900^\circ\text{C}$ , timp de 72 h, în argon de puritate 99,99%, răcire cu cuptorul în atmosferă de argon de puritate 99,99%.	21
Etapa a 6-a. Concasarea constă în spargerea prin concasare a materialul care apoi este măcinat mecanic (etapa 7) în mori planetare cu bile în următoarele condiții: bolul morii și corpurile de măcinare sunt confecționate din oțel inoxidabil; raportul de încărcare pulbere-bile este 1:3; turație moară: 250...450 rpm; durata de măcinare mecanică: 30 min; mediu de măcinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99%.	23
Etapa a 7-a. Produs final	29
Se obțin materialele de tip $\text{LaNi}_5$ aliate cu Sn, Fe, Al sau, Cu, conform invenției, cu o structură cristalină hexagonală de tip $\text{CaCu}_5$ cu parametrii de rețea modificați și un volum al celulei elementare cuprins între 87,075 și $91,2 \text{ \AA}^3$ corespunzător unei creșteri de volum față de celula elementară a $\text{LaNi}_5$ nealiat de 0,4...5,2%, conform fig. 2, tab. 2, și microstructura omogenă conform fig. 3 a, b, c, d.	31
Materialele obținute conform procedurii au capacitate de stocare a hidrogenului la $20^\circ\text{C}$ cuprinsă între 1,18 și 1,4% masa $\text{H}_2$ , la presiuni de palier cuprinse între 1 și 20 bar pentru absorbție și 4 și 60 atm pentru desorbție, conform fig. 4 a, b, c, d și fig. 3, tab. 3.	33
	35
	37

# RO 129351 B1

## Revendicare

1

3

5

7

9

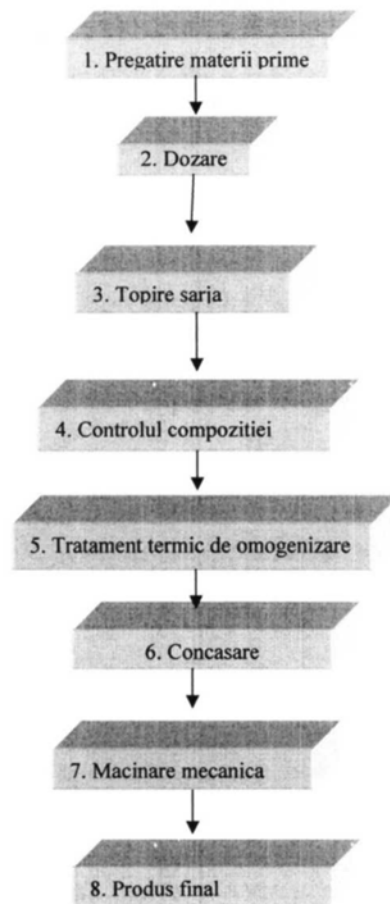
11

13

15

17

Procedeu de obținere a unui material de stocare a hidrogenului cu compoziția chimică tip  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ , cuprinzând fazele de obținere a aliajului tip  $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$  cu  $\text{E} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}$  sau alt metal de substituire a nichelului, prin adăugarea de element  $\text{E}$  în aliajul  $\text{LaNi}_5$  într-o proporție de substituire parțială a nichelului în aliajul  $\text{LaNi}_5$ , topirea în cuptor a șarjei de materii prime dozate conform compoziției chimice, în condiții de atmosferă protectoare, turnarea aliajului în forme, răcirea aliajului turnat și recoacerea acestuia pentru omogenizare timp de mai multe ore, în atmosferă protectoare, apoi răcirea aliajului recoapt, **caracterizat prin aceea că** topirea șarjei de materii prime dozate conform compoziției chimice se face în cuptor cu inducție la 70 kHz, iar tratamentul termic de omogenizare a aliajului solid este realizat prin încălzire cu viteza de încălzire de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , menținere la  $900^\circ\text{C}$  timp de 72 h, în argon de puritate 99,99%, și răcire cu cuptorul în atmosferă de azot și este urmat de măcinare mecanică în mori planetare cu bile a materialului spart în prealabil prin concasare, cu bolul și corpurile de măcinare ale morii - din oțel inoxidabil, la un raport de încărcare: pulbere/bile, de 1/3, o turație a morii de 250...450 rpm, cu o durată de măcinare mecanică de 30 min și un mediu de măcinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99%.



**Fig.1**

(51) Int.Cl.

C22C 19/00 (2006.01),

B22F 9/04 (2006.01)

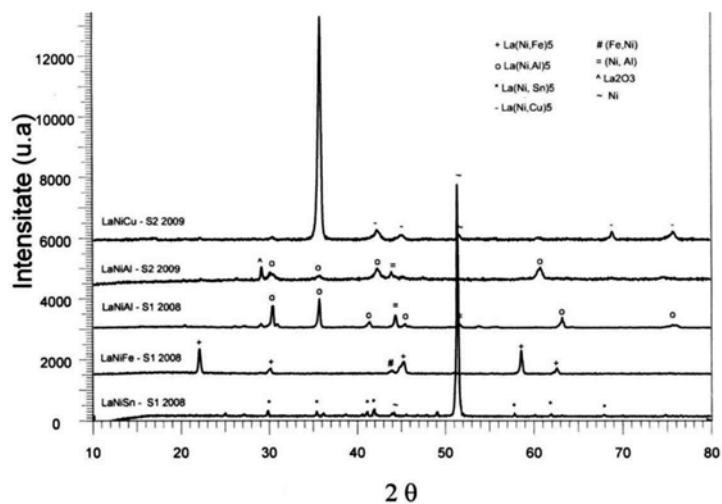


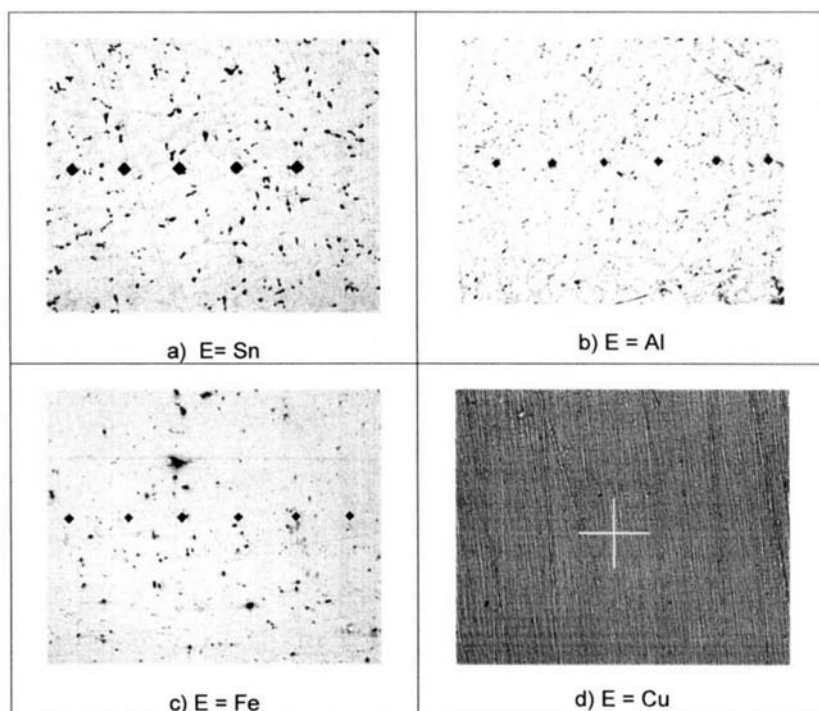
Fig. 2a

Tab. 2.

Tip material	Tipul fazei/ sistem de cristalizare	Parametrii celulei elementare (Å)			Volumul celulei elementare V, (Å <sup>3</sup> )
		a	c	2c/a	
LaNi <sub>4,9</sub> Sn <sub>0,1</sub>	LaNi <sub>5</sub> / hexagonal	5.071	4.095	1,6150	91,2
spectrul	Ni/ cfc	3.553			
LaNi <sub>4,85</sub> Al <sub>0,15</sub>	LaNi <sub>5</sub> / hexagonal	5.029	3.991	1,5872	87,435
spectrul	Ni/ cfc	3.551			
LaNi <sub>4</sub> Fe	LaNi <sub>5</sub> / hexagonal	5.056	4.032	1,5949	89,250
Spectrul	Ni/ cfc	3.556			
LaNi <sub>4,6</sub> Cu <sub>0,4</sub>	LaNi <sub>5</sub> / hexagonal	5.013	4.001	1,5925	87,075
	Ni/cfc	3,538			
fisa	LaNi <sub>5</sub> / hexagonal	5.013	3.984	1,5894	86,70

Fig. 2b





**Fig. 3a**

**Tab. 3**

Tip material	Presiunea de absorbtie a hidrogenului la 20 °C P abs (bar)	Presiunea de desorbtie a hidrogenului la 80 °C P desorb (bar)	Capacitatea de stocare a hidrogenului (H %gr)
LaNi <sub>4,85</sub> Al <sub>0,15</sub>	2	8	1,25
LaNi <sub>4,8</sub> Sn <sub>0,2</sub>	1	4,75	1,3
LaNi <sub>4,6</sub> Cu <sub>0,4</sub>	2	10	1,3
LaNi <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub>	20	60	1,18

**Fig. 3b**

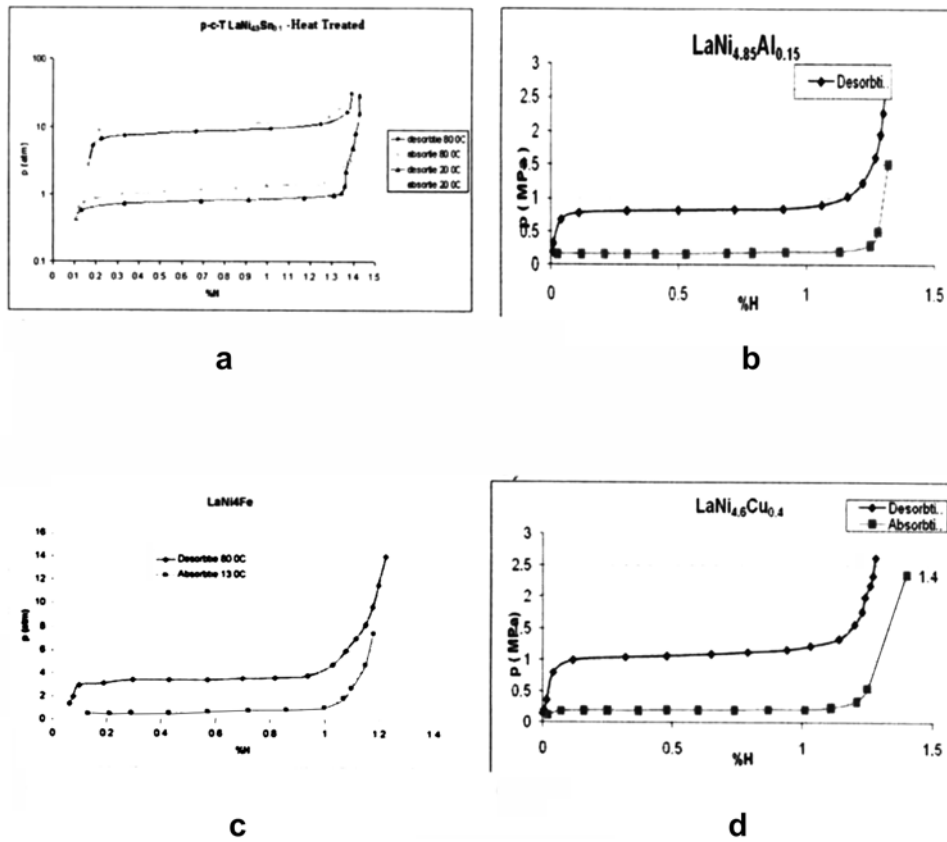


Fig. 4

