



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00774

(22) Data de depozit: 31.10.2012

(41) Data publicării cererii:
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

(71) Solicitant:
• 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,
STR. DRUMUL TABEREI NR. 64, BL. F4,
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

(54) MATERIAL DE STOCARE A HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI
INTERMETALICI ALIAȚI DE TIP AB₅ ȘI PROCEDEU DE
OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material de stocare a hidrogenului în compuși intermetalici aliați, de tip AB₅, folosit pentru stocarea hidrogenului în medii solide, sau pentru realizarea electrodului negativ din bateriile alcaline de tip Ni-MH, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul conform invenției are o structură cristalină hexagonală, de tip CaCu₅, cu parametri de rețea modificați, și un volum al celulei elementare cuprins între 87,075...91,2 (angstromi)³, corespunzător unei creșteri de volum față de celula elementară de LaNi₅ nealiat de 0,4...5,2%, și microstructură omogenă, având o capacitate de stocare a hidrogenului la 20°C cuprinsă între 1,18...1,4% masă H₂, la presiuni de palier cuprinse între 1...20 bari, pentru absorbție, și 4...60 at, pentru desorbție. Procedeu conform invenției constă în elaborarea prin topire prin inducție la 70000 Hz, turnare într-o

cochilă de Cu, tratament termic de omogenizare la 900°C, timp de 72 h, într-o atmosferă protejată de argon de puritate 99,99%, cu viteza de încălzire de 10°C/min, și răcire în cuptor, în atmosferă de argon, măcinare mecanică în mori planetare cu bile a materialului spart în prealabil prin concasare, bolul morii și corpurile de măcinare fiind confecționate din oțel inoxidabil, cu un raport de încărcare pulbere/bile de 1/3, cu o turație a morii cuprinsă între 250... 400 rot/min, durata de măcinare mecanică fiind de 30 min, într-un mediu de măcinare umed, format din eter de petrol sau argon de puritate 99,99%.

Revendicări: 2
Figuri: 4



2012 00774
31-10-2012

MATERIAL DE STOCARE A HIDROGENULUI IN COMPUSI INTERMETALICI ALIATI DE TIP AB_5 SI PROCEDEU DE OBTINERE

Inventia se refera la un material de stocare a hidrogenului in compusi intermetalici aliati de tip AB_5 si procedeu de obtinere, folosit pentru stocarea hidrogenului in medii solide sau pentru realizarea electrodului negativ din bateriile alcaline de tip Ni-MH.

Se cunosc compusii intermetalici de tip AB_5 (in care A este La si B este Ni) si aliajele pe baza de compusi intermetalici de acest tip, materiale care stocheaza cantitati mari de hidrogen. Cantitatea de hidrogen absorbita in compusii intermetalici AB_5 este de 1,0 H/LaNi₅, corespunzatoare unei capacitati de stocare a hidrogenului de maxim 1,5 % masa. [1].

Compusii intermetalici de tip AB_5 cunoscuti, au excelente proprietati de absorbtie – desorbtie a hidrogenului la temperatura camerei, capacitatea de stocare a hidrogenului fiind uzual cuprinsa in domeniul 1-1,5 % masa [2].

Materialele cunoscute, stocatoare de hidrogen de tip LaNi₅ prezinta potential mare de aplicatii diverse: stocarea si purificarea hidrogenului, in sistemele de separare si recuperare a hidrogenului, compresoare termice si pompe de caldura care utilizeaza caldura de reactie si proprietatile de sorbtie si desorbtie a hidrogenului si materiale pentru electrodul negativ din bateriile alcaline reincarcabile de tip Ni-MH.

Un procedeu cunoscut de imbunatarire a capacitatii de stocare a hidrogenului in acest tip de compusi este alierea cu elemente substitutionale fie pentru pozitia A, fie pentru pozitia B, din compusul intermetalic de tip AB_5 .

Selectarea atomilor substitutionali, tine seama de urmatoarele criterii: o putere mai mare de atractie a electronilor de valenta, electronegativitatea, proiectarea pozitiiilor interstitiale in concordanta cu criteriul Switendick care tine seama de distanta minima dintre doi atomi de hidrogen, dimensiunea relativa a atomului care trebuie substituit. S-a investigat substitutia La cu Nd Gd, Y, Er, Th si Zr, [3] si s-a observat o reducere a stabilitatii, de exemplu s-a observat un platou de presiuni mai ridicat. S-a examinat influenta Ce asupra LaNi₅ si pentru acest substituent specific, s-a obtinut o crestere a capacitatii de stocare de la 1,5 pana la 1,55 % masa hidrogen [4]. In tabelul nr. 1 sunt trecute principalele caracteristici ale elementelor de substitutie pentru Ni care sunt luate in calcul, comparate cu cele ale Ni.

Sunt cunoscute de asemenea cateva substitutii pentru pozitiiile de Ni Acestea au constat in substitutia partiala a Ni cu Al, Mn, Cr, Fe si Co [5-9].

Aluminiul ca substitut al Ni reduce platoul de presiuni cu un factor de 300 pornind de la LaNi₅ la LaNi₄Al si creste energia de activare pentru difuzia hidrogenului. Este cunoscut ca 2 atomi de Al nu pot fi vecini unul cu altul dar ei ocupa preferential pozitiiile 3g ale retelei, in planele care nu contin atomi de La [10].

Tab. 1 Principalele caracteristici cunoscute ale elementelor de substitutie pentru Ni, in LaNi₅

| Element de aliere/ Caracteristica | Fe | Co | Ni | Al | Sn | Cu |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Numar atomic | 26 | 27 | 28 | 13 | 50 | 29 |
| Masa atomica | 55,84 | 58,93 | 58,7 | 26,98 | 118,69 | 63,54 |
| Raza atomica | 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 |
| Configuratia electronica | [Ar]3d ⁶ 4s ² | [Ar]3d ⁷ 4s ² | [Ar]3d⁸4s² | [Ne]3s ² 3p ¹ | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ |
| Electronegativitatea (dupa Pauling) | 1,83 | 1,88 | 1,99 | 1,61 | - | 1,9 |

Fierul si Cobaltul conduc la cresterea capacitatii de stocare a hidrogenului in $\text{LaNi}_{(5-x)}(\text{Fe/Co})_x$ pana la aproximativ 2,2 % masa fata de numai aproximativ 1,5% masa pentru compusul intermetalic nealiat ceea ce reprezinta o crestere de 47 % fata de compusul LaNi_5 nealiat. O caracteristica importanta pe care o confera substitutia cu aceste elemente de aliere, o reprezinta faptul ca platoul de presiuni de hidrogen ramane aproape la aceeasi valoare de 1 atm. [8]

Staniul nu contribuie intr-o masura mare la cresterea capacitatii de stocare dar asigura un platou de presiune plat si larg si o buna stabilitate la cicluri de absorbtie/desorbtie repetate, fiind indicate in realizarea pompelor de caldura utilizate in aeronautica. [11]

Cuprul conduce intr-o mai mica masura la modificarea parametrilor retelei cristalografice a LaNi_5 , asa cum se observa si din datele prezentate in tabelul 1.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui material de stocare a hidrogenului, care este o pulbere de tip monofazic cu continuturi de pana la 2 % Ni rezidual si cu o distributie omogena a elementelor de aliere in reseaua cristalina a LaNi_5 , prin aplicarea unor tratamente termice de recoacere de omogenizare in atmosfera controlata pe durate de tratament termic cuprinse intre 24 si 72 ore.

Material de stocare a hidrogenului in compusii intermetalici aliati de tip AB_5 si procedeul de obtinere conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca, elementul de substitutie E, este unul din elementele de aliere substituit pentru Ni – Al, Cu, Sn, Fe iar x este cuprins intre 0,01 si 1,5; materialul are

o structura cristalina hexagonala de tip CaCu_5 cu parametrii de retea modificati si un volum al celulei elementare cuprins intre 87,075 si 91,2 Å³ corespunzator unei cresteri de volum fata de celula elementara a LaNi_5 nealiat de 0,4.... 5,2%, , si microstructura omogena, are capacitate de stocare a hidrogenului la 20 °C cuprinsa intre 1,18 si 1,4 % masa H₂ la presiuni de palier cuprinse intre 1 si 20 bari pentru absorbtie si 4 si 60 atm pentru desorbtie;

procedeul de obtinere a materialului consta in faptul ca, elaborarea se realizeaza prin topire prin inductie la 70.000 de Hz, turnare in cochila de Cu, urmat de

tratament termic de omogenizare la 900 °C, timp de 72 de ore, in argon de puritate 99,99%, cu viteza de incalzire de 10 °C/min si racire cu cuptorul in atmosfera de azot, urmat de macinare mecanica in mori planetare cu bile a materialului spart in prealabil prin concasare, in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inoxidabil; raportul de incarcare pulbere – bile este 1:3; turatie moara: 250- 450 rpm, durata de macinare mecanica: 30 minute; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- Obtinerea unui compus intermetalic de tip LaNi_5 aliat cu oricare din urmatoarele elemente de substitutie pentru Ni: Fe, Al, Sn si Cu
- Obtinerea unei microstructuri omogene prin aplicarea unor tratamente termice de recoacere de omogenizare in atmosfera controlata pe durate de tratament termic curpinse intre 24 si 72 ore.
- Procedeu este aplicabil la scara industriala pentru orice compozitie de material de tip LaNi_5 cu proprietati de stocare a hidrogenului.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei , in legatura cu fig. 1-4 si tabelele 2,3 care reprezinta:

Fig. 1- Fluxul tehnologic de obtinere a materialului $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ in care E = Al, Fe, Cu, Sn si x cuprins intre 0,01-1,5 , conform inventiei

Fig.2. Analiza prin difractie de raze X pentru identificarea fazelor prezente in materialele obtinute conform procedului

Tab. 2. Parametrii retelei cristaline a aliajelor $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$.

Fig.3 Microstructura materialelor dupa tratamentul termic de omogenizare

Tab. 3 Proprietatile de stocare a hidrogenului ale materialelor realizate conform inventiei

Fig. 4. Valori ale proprietatilor de stocare a hidrogenului in 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

Inventia se refera la materialele stocatoare de hidrogen pe baza de compus intermetalic de tip LaNi_5 aliat conform formulei: $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ in care E este unul din elementele de aliere substituit pentru Ni – Al, Cu, Sn, Fe iar x este cuprins intre 0,01 si 1,5.

Materialele stocatoare de hidrogen, conform inventiei au urmatoarea compozitie:

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

Aliaj 2 - LaNi_4Fe_1 – La - 32,40 %, Ni - 54,50 %, Fe – 13,10 %

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 %

Conform inventiei, fig 1, fluxul tehnologic de obtinere a 1 kg de aliaj $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{E}_x$ in care E = Al, Fe, Cu, Sn si x cuprins intre 0,01-1,5 este alcatuit din urmatoarele etape:

Etapa 1:

In vederea realizarii materialului de stocare a hidrogenului in compusi intermetalici aliati de tip AB_5 , conform inventiei se utilizeaza urmatoarele materii prime:

- Lingou de La – de inalta puritate continand 99,9 % La si total impuritati 0,1 %
- Placi de Ni electrolitic de puritate 99,9 %, si total impuritati 0,1%
- Unul din elementele de aliere Al, Cu, Fe sau Sn de puritate, 99,99 % si total impuritati 0,1% .

Etapa 2: Dozarea se efectueaza astfel:

Cantitatile de materii prime necesare pentru obtinerea unei sarje de 1 kg de aliaj sunt dozate in conformitate cu compozitiile chimice Aliaj 1.... Aliaj 4.

Dupa cantarire, materialele se degreseaza prin spalare cu acetona intr-o baie de ultrasonare , timp de 5 min, se usuca si se depoziteaza intr-o incinta etansa sau in glovebox pana la inceperea procesului de elaborare a aliajului.

Etapa 3: Topire sarja - Materiile prime dozate conform retetei se introduc in creuzetul cuptorului de topire prin inductie in ordinea Ni, La, E. Topirea prin inductie se realizeaza la 70.000 de Hz, cu mentinerea sub sarcina timp de 5 minute pentru omogenizarea topitunii, dupa care aliajul obtinut se toarna in cochila de Cu.

Etapa 4: Controlul compozitiei: Se realizeaza prin efectuarea analizei chimice cantitative pe probe prelevate.

Aliajele obtinute sunt conforme daca buletinele de analiza chimica cantitativa prezinta urmatoarele valori:

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 - LaNi_4Fe_1 – La - $32,40 \pm 0,15$ %, Ni – rest, Fe – $13,10 \pm 0,15$ %

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 – $5,86 \pm 0,10$ %

Etapa 5: Tratament termic de omogenizare consta in: introducerea aliajelor in cuptorul de tratament termic, incalzire cu viteza de 10 °C/min in atmosfera de argon de puritate 99,99%, mentinere izoterma la temperatura de 900 °C, timp de 72 de ore, in argon de puritate 99,99%, racire cu cuptorul in atmosfera de argon de puritate 99,99%.

Etapa 6: Concasarea consta in spargerea prin concasare a materialul care apoi este macinat mecanic (etapa 7) in mori planetare cu bile in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inoxidabil; raportul de incarcare pulbere – bile este 1:3; turatie moara: 250- 450 rpm, durata de macinare mecanica: 30 minute; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %.

Etapa 8: Produs final – se obtin materialele de tip LaNi_5 aliate cu Sn, Fe, Al sau, Cu, conform inventiei, cu o structura cristalina hexagonala de tip CaCu_5 cu parametrii de retea modificati si un volum al celulei elementare cuprins intre $87,075$ si $91,2 \text{ \AA}^3$ corespunzator unei cresteri de volum fata de celula elementara a LaNi_5 nealiat de 0,4.... 5,2%, conform fig.2, tab. 2, si microstructura omogena conform fig.3 a,b,c,d.

Materialele obtinute conform procedului au capacitate de stocare a hidrogenului la 20 °C cuprinsa intre 1,18 si 1,4 % masa H_2 , la presiuni de palier cuprinse intre 1 si 20 bari pentru absorbtie si 4 si 60 atm pentru desorbtie, conform fig. 4 a, b c,d si tabelului 3.

Revendicari

1. Material de stocare a hidrogenului in compusi intermetalici aliati de tip AB_5 care are compozitia chimica descrisa de formula $LaNi_{(5-x)}E_x$, **caracterizat prin aceea ca**, componenta E este unul din elementele de aliere substituit pentru Ni – Al, Cu, Sn, Fe iar x este cuprins intre 0,01 si 1,5; materialul are o structura cristalina hexagonala de tip $CaCu_5$ cu parametrii de retea modificati si un volum al celulei elementare cuprins intre 87,075 si 91,2 \AA^3 corespunzator unei cresteri de volum fata de celula elementara a $LaNi_5$ nealiat de 0,4.... 5,2%, , si microstructura omogena, are capacitate de stocare a hidrogenului la 20 °C cuprinsa intre 1,18 si 1,4 % masa H_2 , la presiuni de palier cuprinse intre 1 si 20 bari pentru absorbtie si 4 si 60 atm pentru desorbtie.

2.Procedeul de obtinere a materialului de stocare a hidrogenului, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, elaborarea se realizeaza prin topire prin inductie la 70.000 de Hz, turnare in cochila de Cu, urmat de tratament termic de omogenizare la 900 °C, timp de 72 de ore, in argon de puritate 99,99%, cu viteza de incalzire de 10 °C/min si racire cu cuptorul in atmosfera de azot, urmat de macinare mecanica in mori planetare cu bile a materialului spart in prealabil prin concasare, in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inoxidabil; raportul de incarcare pulbere – bile este 1:3; turatie moara: 250- 450 rpm, durata de macinare mecanica: 30 minute; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %.

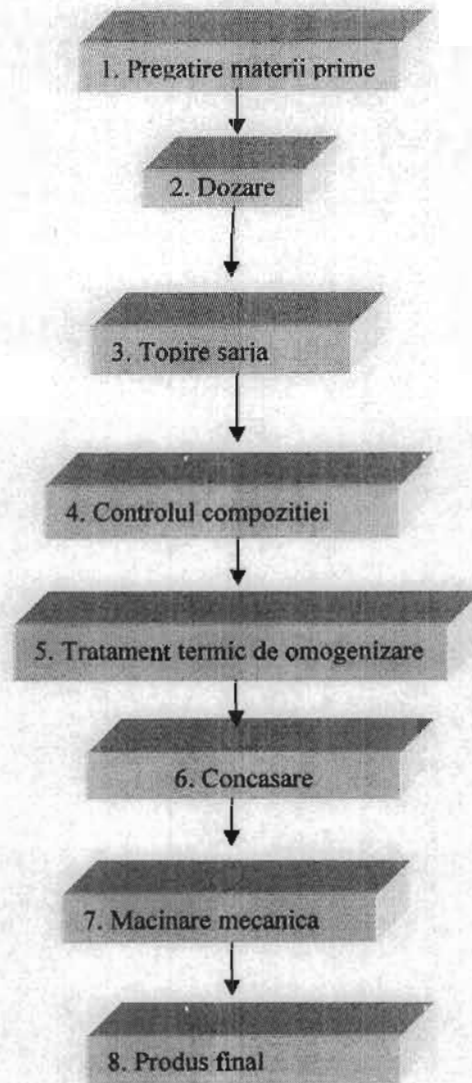


Fig. 1

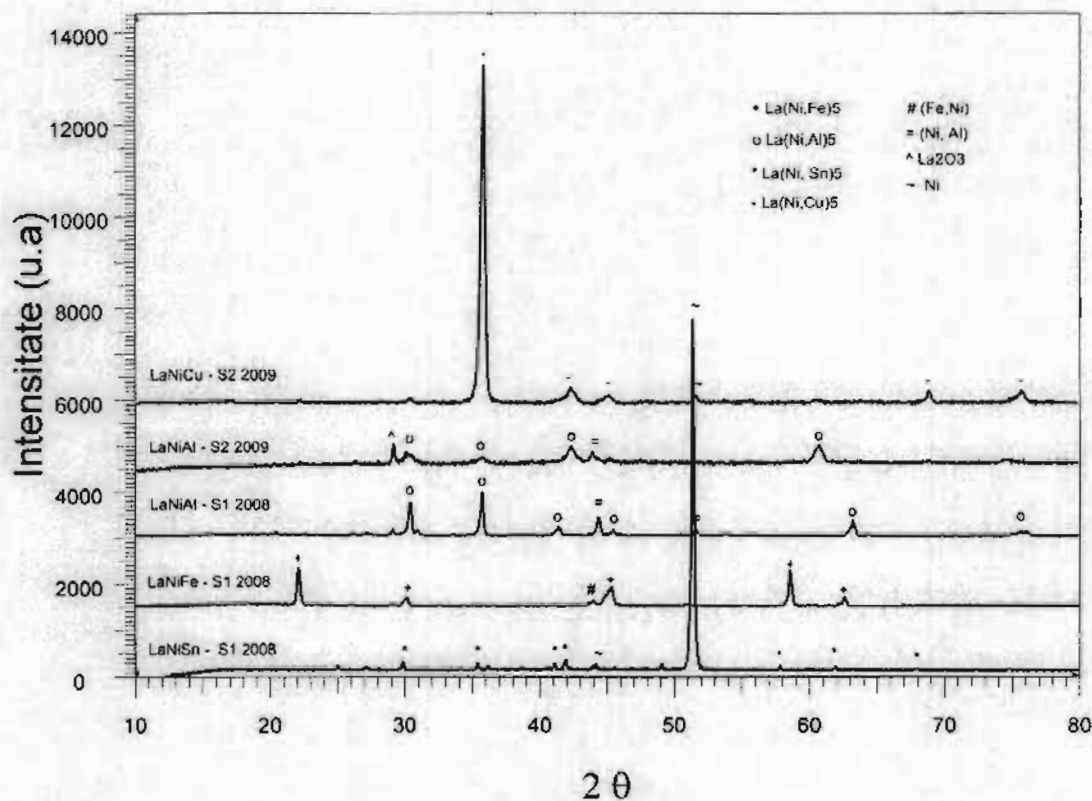


Fig.2.

Tab. 2.

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

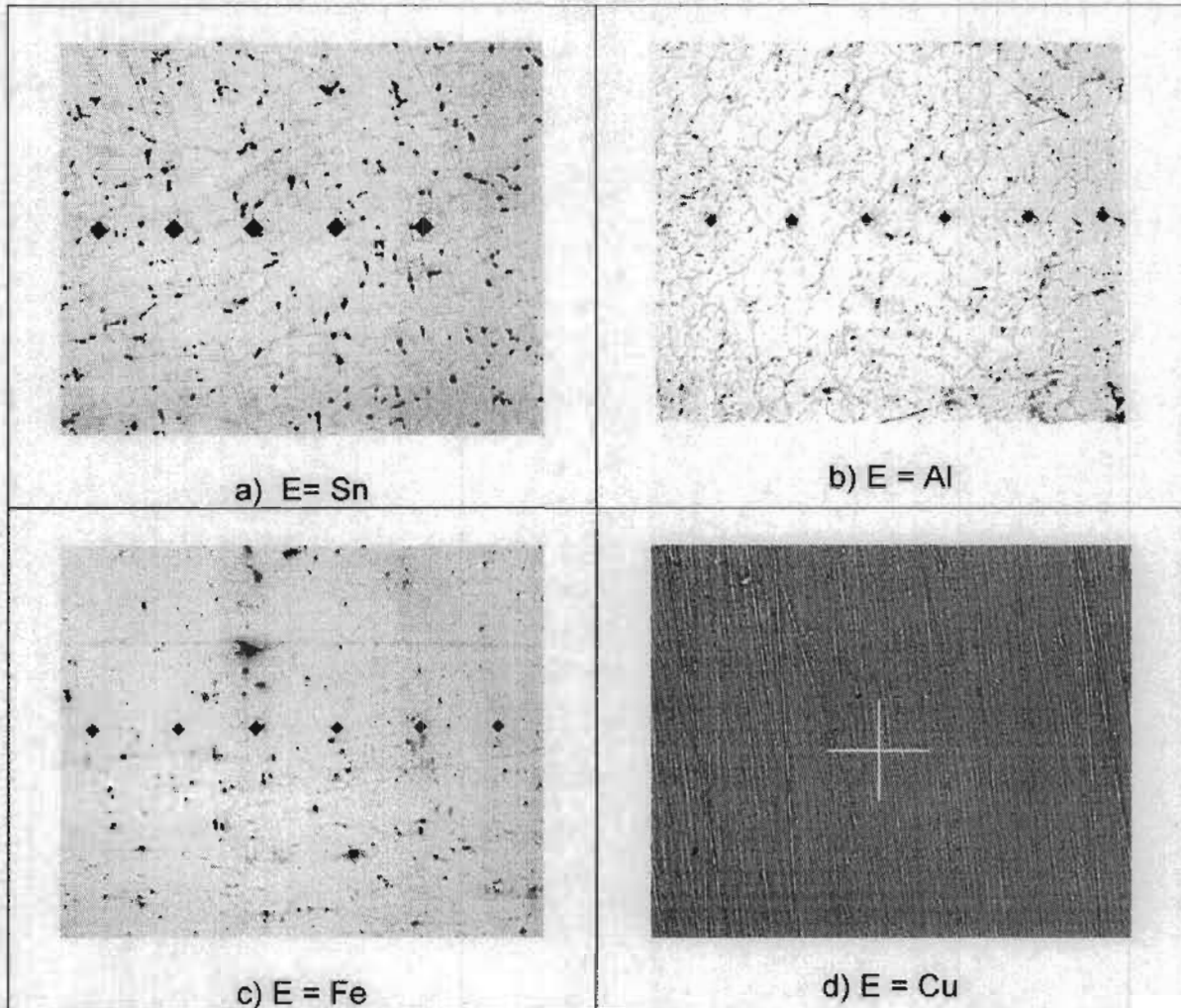
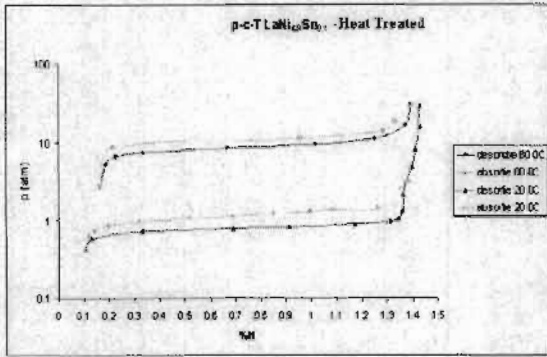


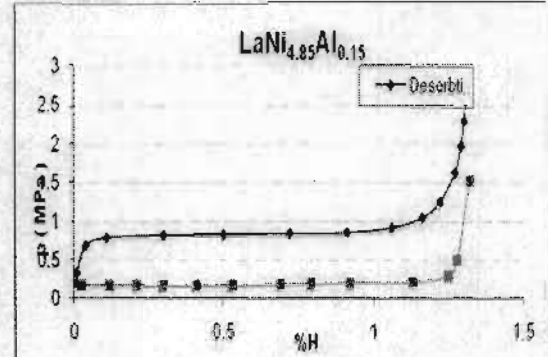
Fig.3

Tab. 3

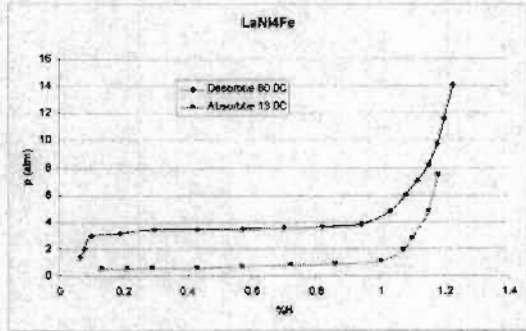
| Tip material | Presiunea de absorbtie a hidrogenului la 20 °C P abs (bar) | Presiunea de desorbție a hidrogenului la 80 °C P desorb (bar) | Capacitatea de stocare a hidrogenului (H %gr) |
|--------------------------------------|---|--|---|
| $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$ | 2 | 8 | 1,25 |
| $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ | 1 | 4,75 | 1,3 |
| $\text{LaNi}_{4,6}\text{Cu}_{0,4}$ | 2 | 10 | 1,3 |
| LaNi_4Fe_1 | 20 | 60 | 1,18 |



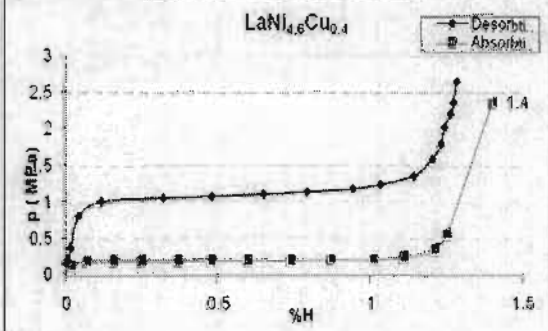
a)



b)



c)



d)

Fig. 4.