

PROGRAMUL 4 "PARTENERIATE ÎN DOMENIILE PRIORITARE" 2007-2013

Titlul proiectului:

**NOI DIBORURI ȘI HIDRURI NANOSTRUCTURATE PENTRU STOCAREA
HIDROGENULUI**

Etapa 1 / 2009 - Evaluarea proceselor energetice și cinetice implicate în procesele de stocare a hidrogenului, transportul și eliberarea acestuia din diborurile și hidrurile nanostructurate.

Parteneri implicați în realizarea etapei:

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică Tehnică – IFT Iași (CO)

**Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice - ICSI
Rm. Vâlcea (P1)**

Universitatea din Pitești - Centrul de Cercetare pentru Materiale Avansate (P2)

Director de proiect:

CS II, Dr. Nicoleta LUPU

PROGRAMUL 4 "PARTENERIATE ÎN DOMENIILE PRIORITARE" 2007-2013

REZUMATUL ETAPEI

Obiectivul principal al acestui proiect este de a dezvolta noi materiale pe bază de hidruri și diboruri nanostructurate (nanopulberi, nanofire, nanotuburi și straturi subțiri) pentru stocarea hidrogenului (conținut de hidrogen > 5,5 masic % la temperaturi (<400 K) și presiuni (1-10 atm) joase), precum și proiectarea și realizarea unui sistem de stocare a hidrogenului care să funcționeze la parametri de încărcare/descărcare utilizabili în aplicații practice (temperaturi < 400 K).

În cadrul prezentei etape au fost evaluate tipurile de diboruri și hidruri nanostructurate cu capacitate crescută de stocare a hidrogenului: hidruri metalice, hidruri metalice pe bază de Mg, hidruri complexe (alanati, borohidruri complexe, amide și imide), compuși intermetalici, compozite nanostructurate (structuri de carbon, fulerene, nanotuburi de carbon, cărbune activat), diboruri, hidruri organice lichide, borani. Au fost prezentate comparativ toate aceste tipuri de materiale, folosind datele existente în literatura de specialitate.

Au fost evaluați parametri implicați în procesele de stocare a hidrogenului pentru tipurile de materiale prezentate anterior. Dintre toate aceste materiale cele mai eficiente din punct de vedere a cantității stocate de hidrogen par a fi hidrurile metalice, diborurile și nanotuburile de carbon. A fost evaluată influența fazelor formate și a defectelor structurale asupra stabilității și reactivității hidrurilor și diborurilor nanostructurate. Principala concluzie care se desprinde din această analiză este aceea că fazele formate și defectele structurale de pe suprafață sau din volumul materialului, joacă un rol extrem de important în activarea acestor materiale pentru absorbția și desorbția hidrogenului. Suprafața acestor materiale poate fi activată (în general se aplică tratamente termice care au rolul să distrugă stratul de oxid superficial de pe suprafața probelor) pentru a mări capacitatea de absorbție a hidrogenului. De asemenea, prezența unor anumite faze, în special în cazul materialelor nanostructurate multifazice sau multicomponente, poate îmbunătăți sau diminua cinetica de stocare a hidrogenului.

Au fost obținute nanopulberi pe bază de Mg, Al, Ti, Zn și V prin metoda reducerii carbotermice. Nanopulberile astfel obținute au forme sferice și dimensiuni cuprinse între 100 și 500 nm. Au fost preparate nanopulberi de MgB_2 , AlB_2 , TiB_2 și ZnB_2 printr-o metodă sol-gel. Nanoparticulele astfel obținute au dimensiuni cuprinse între 50 și 100 nm, și sunt ușor elipsoidale. Au fost obținute nanopulberi de Co și Ni prin metoda descărcării în arc electric. Nanopulberile de Ni au dimensiuni cuprinse între 200 și 800 nm și formă, în general, sferică, în timp ce forma nanoparticulelor de Co este în general sferică, iar dimensiunile acestora variază între 400 și 1200 nm. Pornind de la precursori hidruri metalice și nanoparticule din metale de tranziție și oxizi ai acestora au fost preparate nanopulberi prin măcinare în moara cu bile. Toate probele au fost măcinate timp de 2 ore, cu 25 de bile de oțel în incinta de măcinare, la o viteză de rotație de 600 rpm. În timp ce particulele de MgH_2 în starea inițială au dimensiunea cuprinse între 10 și 100 μm , după măcinare dimensiunea acestora se reduce la sute de nanometri până la maxim 10 μm . Pulberile măcinate de MgH_2 au fost amestecate cu micro și nanopulberi de Ni, Cr, Ti și TiO_2 . Măcinarea amestecului particulelor MgH_2/TiO_2 în raportul 4:1 a avut ca rezultat formarea unor particule mai mari de MgH_2 , care conțin pe suprafață particule nanometrice de TiO_2 . A fost măcinat un amestec de MgH_2 și $LiBH_4$ în raportul 1:1, ambele materiale fiind cunoscute ca materiale cu capacitate de stocare a hidrogenului. De asemenea s-a măcinat și un amestec $MgH_2/LiBH_4/Ni$ în raportul 4:4:2, pentru a dopa materialul $MgH_2/LiBH_4$ cu Ni, care are rol în disocierea moleculelor de hidrogen și activarea absorbției acestuia. A fost evaluată cantitatea stocată de hidrogen din nanopulberile preparate în cadrul capitoului anterior prin intermediul analizelor gravimetrice (TG). Curbele TG au indicat dehidrogenarea la diferite temperaturi, în funcție de compoziția materialului studiat. Temperatura de dehidrogenare se reduce de la aproximativ 360°C pentru micropulberile de MgH_2 nemăcinate la 250°C pentru nanopulberile de MgH_2 măcinate 2 h la 600 rpm. Aceeași temperatură de dehidrogenare de 250°C se obține și pentru nanopulberile de MgH_2 dopate cu nanopulberi de TiO_2 , în timp ce cea mai redusă temperatură de dehidrogenare (aproximativ 100°C) se obține pentru materialul compozit $MgH_2/LiBH_4/Ni$. Cantitatea de hidrogen stocată în fiecare material în parte a fost: (i) pentru micropulberile de MgH_2 nemăcinate – 3,12 masic % H_2 ; (ii) pentru nanopulberile de MgH_2 măcinate – 3,87 masic % H_2 ; (iii) pentru nanopulberile de MgH_2 dopate cu nanopulberi de TiO_2 – 3,96 masic % H_2 ; (iv) pentru materialul compozit $MgH_2/LiBH_4/Ni$ – 4,14 masic % H_2 . Pentru nanopulberile obținute prin metoda reducerii carbo-termice, am estimat o cantitate de H_2 de 4,02 masic %, în timp ce pentru cele obținute prin metoda sol-gel, cantitatea de H_2 stocată este de 4,34 masic %.

Informații suplimentare despre proiect pot fi găsite la adresele:

http://www.phys-iasi.ro/HISTOC_RO.htm și http://www.phys-iasi.ro/HISTOC_EN.htm.