

PROGRAMUL 4 "PARTENERIATE ÎN DOMENIILE PRIORITARE" 2007-2013

Titlul proiectului:

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

Etapa 2 / 2010 - Caracterizarea nanopulberilor de diboruri și hidruri nanostructurate pentru stocarea (~ 6 masic % H₂) și eliberarea controlată a hidrogenului. Prepararea de materiale compozite obținute prin combinarea nanopulberilor din diboruri și hidruri.

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

Au fost caracterizate din punct de vedere structural, microstructural, morfologic, cinetic și termodinamic nanopulberi de hidruri și diboruri nanostructurate, simple sau cu aditivi, înainte și după măcinare în moara de energii înalte. Sistemele studiate au inclus: MgH_2 , MgH_2 cu aditivi de nanoparticule din metale de tranziție (Fe, Co, Ni, Cu), MgH_2 cu aditivi de oxizi metalici (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 și Fe_2O_3), MgB_2 în combinație cu LiH. Pulberile măcinate de MgH_2 absorb 7% masic H_2 și desorb aproximativ 2% masic H_2 în timp de 10 min., comparativ cu doar 3% masic pentru pulberile nemăcinate. Condițiile de măcinare influențează granulația hidrurilor metalice și, în consecință, și proprietățile lor cinetice și termodinamice. Cinetica de absorbție a H_2 în hidrurile metalice este influențată de: (1) raportul dintre volumul particulelor și suprafața acestora; (2) raportul dintre dimensiunea cristalitelor și limitele de grăunți; (3) raportul dintre aditivi și catalizatori.

Toate compozitele care conțin aditivi metalici prezintă o cinetică mai bună de desorbție a hidrogenului chiar după interval scurte de măcinare. În plus, temperatura de desorbție a hidrogenului este mai mică comparativ cu cea a pulberilor de MgH_2 fără aditivi. Ni reduce temperatura de desorbție a hidrogenului cu aproximativ 100°C (260°C) comparativ cu MgH_2 pur. Efectul catalitic datorat nanoparticulelor dopante de Ni descrește semnificativ energia de activare pentru desorbția hidrogenului pe suprafața particulelor de MgH_2 . Hidrurile compozite care conțin Cr_2O_3 au o capacitate de absorbție a hidrogenului de 4,02% masic la 300°C . Probele care conțin V_2O_5 au capacități de stocare a hidrogenului similare, de 3,1 și respectiv 3,2% masic, și cinetici de absorbție constante la 300 și 250°C . Proba care conține Al_2O_3 absoarbe 4,09% masic H_2 într-un timp de încărcare de 600 s și respectiv 4,49% masic pentru o perioadă de încărcare de 4000 s. După activare, capacitatea de stocarea a hidrogenului în compozitul $\text{MgH}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crește la 3,53% masic pentru un timp de încărcare de 5000 s. Hidrurile compozite cu Nb_2O_5 sunt cele mai performante, putând atinge capacități de stocare a hidrogenului de 6,5-6,8% masic. Cantitatea de hidrogen absorbită de amestecul $\text{MgB}_2\text{+LiH}$ scade de la 8,3% la 3,2% masic cu drescreșterea timpului de măcinare de la 120 la 3h.

Am obținut materiale compozite prin combinarea de diboruri și hidruri cu sau fără aditivi: $\text{MgH}_2\text{+LiBH}_4$, $\text{MgH}_2\text{+LiBH}_4\text{+Ni}$, $\text{MgH}_2\text{+MgB}_2$, $\text{MgH}_2\text{+LiBH}_4\text{+MgB}_2$. Prezența simultană în materialul compozit a MgB_2 și LiBH_4 are rolul de a împiedica formarea suplimentară a MgB_2 . Aditivul de MgB_2 scade temperatura la care are loc eliberarea hidrogenului de la 420°C pentru MgH_2 nemăcinat până la 340°C , în timp ce MgH_2 măcinat 6h la 400 rpm are o temperatură de inițiere a eliberării hidrogenului de aproximativ 370°C . Pentru compusul $\text{MgH}_2\text{+MgB}_2\text{+LiBH}_4$ eliberarea hidrogenului are loc în două etape: prima la o temperatură de aproximativ 80°C , iar a doua la 385°C . Compusul $\text{MgH}_2\text{+LiBH}_4$ eliberează hidrogenul la 135°C . Încărcarea hidrogenului are loc într-un timp mult mai scurt (max. 40 min.) comparativ cu descărcarea (între 100 și 150 min.). Încărcarea cea mai rapidă se obține pentru pulberea de MgH_2 măcinată, în timp de cantitatea cea mai mare de hidrogen este stocată în compusul $\text{MgH}_2\text{+MgB}_2\text{+LiBH}_4$.

A fost realizată o analiză privind integrarea stocatoarelor de hidrogen în aplicațiile automotive, prezentându-se toate variantele constructive care există la ora actuală la nivel mondial. Considerând cele 3 concepte de bază pentru amplasarea și funcționalitatea stocatorului de hidrogen într-o aplicație automotivă, și anume (1) un stocator în care adsorbția hidrogenului în hidrură și desorbția acestuia să se realizeze la bordul vehiculului, (2) posibilitatea înlocuirii în totalitate a hidrurii uzate sau chiar a stocatorului, și (3) mobilitatea hidrurii și existența la bordul autovehiculului a un reactor specializat și a unor compartimente sau recipiente diferiți pentru hidrura regenerată, respectiv uzată, ne-am propus ca în anul 2011 să proiectăm unui stocator de hidrogen care să ia în considerare primele două concepte menționate, iar poziționarea acestuia în aplicația automotivă să ia în considerare studiile de risc la accidente rutiere.

O parte dintre rezultatele obținute în cadrul acestei etape au fost comunicate la Conferința Națională de Fizică, care a avut loc la Iași în perioada 23-25 Sept. 2010 ("*Hydrogen storage properties of $\text{MgH}_2\text{+LiBH}_4$ composites with additions of metallic nanoparticles*", autori: N. Lupu, G. Stoian, O.G. Dragos, M. Lostun, and H. Chiriac). O lucrare a fost trimisă spre publicare în J. Alloy. Compd. (N. Lupu, G. Stoian, O.G. Dragos, M. Lostun, and H. Chiriac, "*Hydrogen storage properties of $\text{MgH}_2\text{+LiBH}_4$ composites with additions of metallic nanoparticles*"). Proiectul a generat o propunere de proiect bilateral în cadrul colaborării România-Grecia ("*Noi materiale avansate integrate pentru stocarea eficientă a hidrogenului - HYDROMAT*").