

ICPE-CA: Stocarea energiei prin hidrogen

Hidrogenul este un purtător de energie curată, care a fascinat de-a lungul a câteva secole generații întregi de oameni, inclusiv minți vizionare cum a fost cea a lui Jules Verne. Hidrogenul, deși este cel mai cunoscut element chimic de pe planetă, nu există practic pe planeta Pământ în forma sa pură. El poate fi produs prin electroliza apei sau prin procesarea chimică a hidrocarburilor și a altor compuși, iar conversia sa în căldură sau în energie electrică este simplă și curată, deoarece prin arderea lui se formează ca produs de reacție apa, care se reintegrează în natură după un ciclu natural bine cunoscut.

■ Dr. ing. CS I Mariana Lucaci,

Șef Departament Materiale Avansate, ICPE-CA

Ca orice produs comercial, între producția și utilizarea lui, hidrogenul parcurge o multitudine de etape succesive: **compactarea**-prin compresie, lichefiere sau în medii solide, **transportul**- prin rețele de conducte sau cisterne, **stocarea și transferul** acestuia.

Există un punct de vedere unanim recunoscut că hidrogenul reprezintă cea mai promițătoare soluție tehnologică a combustibilului viitorului, ca sursă de energie curată, abundentă și inepuizabilă, ce poate suplimenta sau înlocui combustibilii fosili în utilizări casnice și industriale. Aceasta se datorează scăderii continue a rezervelor de petrol, dar și datorită faptului că hidrogenul poate fi produs prin tehnologii relativ simple.

Pentru a produce energie, hidrogenul poate fi ars într-un mod eficient și curat într-o celulă de combustie cu formare de

apă sau poate fi utilizat într-o celulă electrochimică, așa cum se utilizează deja în bateriile nichel – hidrură metalică.

Problemele care au rămas în curs de dezvoltare în etapa de stocare a hidrogenului se referă la identificarea unor metode sigure de stocare și convenabile din punct de vedere al ușurinței în utilizare, capacității de stocare și condițiilor de absorbție-desorbție al acestuia (presiunea și temperatura la care hidrogenul poate fi eliberat din mediul de stocare) și, nu în ultimul rând, al costurilor aferente stocării. Hidrogenul sub formă de gaz presurizat necesită un volum foarte mare în comparație cu petrolul. De exemplu, pentru aceeași cantitate de energie este necesar un volum de 30 de ori mai mare la o presiune de gaz de 100 atm. În formă condensată, hidrogenul este de 10 ori mai dens decât hidrogenul gazos, dar costurile de producere și de menținere la aceste presiuni sunt foarte mari. Există,

de asemenea, rațiuni de protecția muncii atunci când se pune problema utilizării lui în formă lichidă sau gazoasă, pentru vehicule.

Stocarea în medii solide sub formă de hidruri reprezintă cea mai atractivă și sigură alternativă de stocare a hidrogenului, datorită avantajelor conferite în special de construcția și manevrabilitatea rezervoarelor de hidrură.

În comparație cu stocarea hidrogenului în formă lichidă, hidrurile stochează hidrogenul cu aprox. 60 % volum mai mult (tab. 1).

Tab. 1 Compararea capacității de stocare a hidrogenului prin diferite metode

Tip stocare	Moli de hidrogen /cm ³
H ₂ gaz la 100 bari	0.81
H ₂ lichid	7,0
Hidrura MgH ₂	11,1

Pentru a fi convenabile stocării hidrogenului, hidrurile metalice trebuie să îndeplinească mai multe criterii, dintre care amintim: formarea hidrurii printr-o reacție exotermă și descompunerea ei prin reacție endotermă; capacitate mare de stocare a hidrogenului (în masă sau în volum); perioadă scurtă de activare; sensibilitate scăzută la otrăvirea cu impurități gazoase; desorbție la temperatură scăzută pentru a se obține o presiune de echilibru mai mare de 1 atm.; cinetică rapidă de reacție; preț scăzut al materialului, luând în calcul puritatea sa.

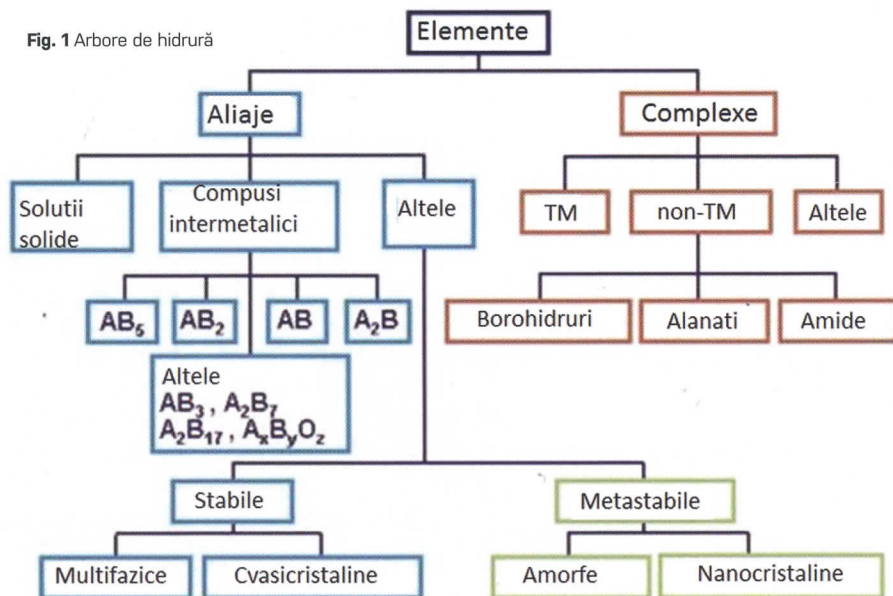
În prezent hidrogenul, ca purtător de energie, este mai scump decât combustibilii fosili. Din această cauză el poate fi

Tab. 2 Proprietăți de stocare a hidrogenului în aliaje pe bază de Mg

Tip material	Capacitate maximă de stocare a hidrogenului % masa H ₂	Presiunea de palier la 300 °C atm	Temperatura T °C	Cinetica de reactive min	Entalpie de reacție ΔH KJ/molH ₂
Mg ₇₆ Ti ₁₂ Fe ₄ Ni ₈	4,75	Abs. 1,5 Desorb. 1,5	300 -360	1,36 6,60	73,6 73,1
Mg ₇₆ Ti ₁₂ Fe ₈ Ni ₄	5,33	Abs. 1,4 Desorb. 1,2	300 - 360	1,1 4,5	71,79 69,58

Tab.3 Proprietăți de stocare a hidrogenului în compusi LaNi5 cu elemente de substituție

Tip material	Presiunea de absorbție a hidrogenului la 20°C P abs (bar)	Presiunea de desorbție a hidrogenului la 80 °C P desorb (bar)	Capacitatea de stocare a hidrogenului (% masa)
LaNi _{4,85} Al _{0,15}	2	12	1,25
LaNi _{4,8} Sn _{0,2}	0,93	1,03	1,35
LaNi _{4,6} Cu _{0,4}	10	24	1,22
LaNi ₄ Fe ₁	1	12,4	1,2

Fig. 1 Arbore de hidrură

luat în considerare și va avea un rol major în economie pe termen lung în măsura găsirii unor soluții de îmbunătățire a tehnologiilor de obținere, compactare, distribuție, stocare și transfer, capabile să conducă la scăderea prețului de cost. Un preț mare al combustibililor fosili nu reprezintă un argument care să facă hidrogenul mai competitiv pe piața de energie.

De aceea, în lume sunt finanțate cercetări intense pentru a aduce îmbunătățiri tehnologiilor de pe întreg lanțul economic al hidrogenului, ca purtător de energie.

Rezultatul acestor cercetări a făcut posibilă maparea unor grupe importante de materiale cu proprietăți de stocare a hidrogenului în medii solide, medii care spre deosebire de celelalte medii de stocare prezintă avantajul unei stocări sigure a acestuia.

Acest efort de mapare s-a concretizat în elaborarea schemei de mai jos, cunoscută în mediul de specialitate sub numele de arborele de hidrură (fig.1).

Rezultate inovative

Din prisma acestor considerente de ordin general privind utilizarea într-un

viitor nu prea îndepărtat a hidrogenului ca purtător de energie, în cadrul INCIE ICPE-CA au fost întreprinse o serie de cercetări privind metodele de stocare a hidrogenului în medii metalice sub formă de hidruuri. Principalele tipuri de materiale metalice pentru stocarea hidrogenului investigate în cadrul unor contracte de cercetare sunt **materiale pulverulente obținute prin procedeele specifice metalurgiei pulberilor în diferite sisteme de aliaje, cum sunt: Fe-Ti, Mg-Ni, Zr-Ni, sisteme complexe Fe-Ti – Mg-Ni.**

La temperatura de 360 °C și presiunea de 6 atm., aliajul $Mg_{76}Ti_{12}Fe_{(12-x)}Ni_x$ ($x=4$) obținut prin procedeele specifice metalurgiei pulberilor prezintă o capacitate maximă de stocare de 5,33 % masă hidrogen, iar procesul de absorbție-desorbție este practic reversibil.

Proprietățile de stocare a hidrogenului în sistemul complex de aliaje Fe-Ti-Mg-Ni evidențiază o capacitate maximă de stocare a hidrogenului de 5,33 % masă H_2 , la o presiune de palier de 1,2-1,5 atm. și o cinetică de reacție foarte rapidă pentru temperaturi de încercare cuprinse între 300 și 360 °C (tab.2).

Compușii intermetalici de tip AB₅ din

sistemul La-Ni, aliați cu diferite elemente de adaos, reprezintă o altă clasă de materiale stocatoare de H_2 (tab. 3).

În colaborare au fost dezvoltate cercetări pentru realizarea unui compresor termic pe bază de hidrogen ultrapur destinat pilelor de combustie și vehiculelor hibride în trei trepte de presiune, pentru care s-au folosit materiale stocatoare de hidrogen de tip La-Ni-Al și La-Ni-Cu.

Rezultatele inovative ale acestor cercetări au fost brevetate sau sunt în curs de brevetare.

Aplicații și beneficii

Stocarea hidrogenului sub formă de hidrură metalică, cu minimum de volum și în condiții de securitate maximă, poate fi folosită pentru aplicații în domeniul rezervoarelor de hidrogen pentru alimentarea pilelor de combustie sau a altor surse autonome de energie.

Cercetările ICPE-CA pot conduce la generarea unor importante efecte socio-economice și de mediu, în contextul operaționalizării unei soluții economice de stocare, prin utilizarea unor materiale relativ ieftine și cu absorbție de hidrogen la temperatura camerei. De asemenea, efecte benefice pot apărea în urma dezvoltării automobilului ecologic, alimentat cu hidrogen, sursă de energie curată, abundentă și inepuizabilă.

Cercetările ICPE-CA merg în direcția soluțiilor inovative, menite să îmbunătățească tehnologiile de stocare a energiilor curate, în general, și a hidrogenului, în cazul de față.

**Fig. 2** Butelii de stocare a hidrogenului în materiale stocatoare de hidrogen