



UNIUNEA EUROPEANĂ



Instrumente Structurale
2014-2020

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională
prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020

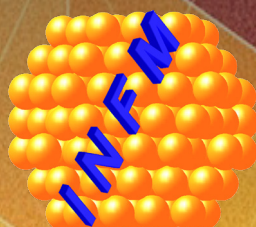
**MATERIALE MULTIFUNCȚIONALE INTELIGENTE PENTRU
APLICAȚII DE ÎNALTĂ TEHNOLOGIE (MATI2IT)
- MYSMIS 105726 -**

**PROGRAM & ABSTRACT BOOK
Workshop**

**Oferta INCDFM în domeniul materialelor
multifuncționale cu aplicații în domeniul
energetic (Metode Neconvenționale de
Producție, Stocare, Transport, Economisire)**

27-28 Februarie 2018

Sala de seminar INCDFM, Măgurele, Ilfov



Workshop/brokerage - 27-28 FEBRUARIE 2018

Oferta INCDFM în domeniul materialelor multifuncționale cu aplicații în domeniul Energetic (Metode Neconventionale de Producție, Stocare, Transport, Economisire)

27 FEBRUARIE 2018	
08:15 - 09:45	Înregistrarea participanților
09:45 - 10:00	Deschiderea lucrărilor.
10:00 - 10:25	Heterostructuri pe bază de compuși organici pentru conversia energiei solare: Dr. Anca STĂNCULESCU
10:25 - 10:50	Compuși organometalici pentru celule solare: Dr. Silviu POLOȘAN
10:50 - 11:30	PAUZĂ DE CAFEA
11:30 - 11:55	Celule solare pe baza de perovskite organo-metalici: Andrei TOMULESCU
11:55 - 12:20	Materiale catalitice pentru celulele de combustie- surse de energie alternative: Dr. Mihaela FLOREA
12:20 - 12:45	Celule de combustie cu electrolit solid (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC): Dr. Ionel MERCIONIU
12:45 - 13:10	Tehnologie pentru obtinerea rapida de intermetalici stoichiometrici nanostructurati: materiale termoelectrice de tip skutteruditi dopati: Dr. Bogdan POPESCU
13:10 - 14:30	PAUZĂ DE PRÂNZ
14:30 - 16:15	Vizita infrastructura INCDFM
28 FEBRUARIE 2018	
08:15 - 09:45	Înregistrarea participanților
09:45 - 10:00	Deschiderea lucrărilor.
10:00 - 10:25	Materiale dielectrice pentru aplicatii in stocarea energiei: Dr. Luminita AMARANDE
10:25 - 10:50	Hidrurile - o alternativă ieftină și sigură de stocare a hidrogenului: Dr. Petru PALADE
10:50 - 11:30	PAUZĂ DE CAFEA
11:30 - 11:55	Materiale compozite bazate pe nanotuburi de carbon pentru aplicații în domeniul stocării energiei: Dr. Mihaela BAIBARAC
11:55 - 12:20	Efectul magnetocaloric în aliajele Ni-Fe-Ga Heusler cu substituții Co, Al sau Nd: Dr. Felicia ȚOLEA
12:20 - 12:45	Curentul critic și potențialul de fixare în straturi supraconductoare nanostructurate din $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ crescute prin PLD: Dr. Adrian CRIȘAN
12:45 - 13:10	Formarea la temperaturi scăzute a fazelor MAX de simetrie 211 și 312 în compusii ternari Cr-Al-C și Ti-Si-C: Dr. Ovidiu CRIȘAN
13:10 - 14:30	PAUZĂ DE PRÂNZ
14:30 - 16:15	Masă rotundă și închiderea lucrărilor

Heterostructuri pe bază de compuși organici pentru conversia energiei solare

Anca Stănculescu¹, M. Socol¹, C. Breazu¹, G. Socol², F. Stănculescu³, L. Văcăreanu⁴, T. Ivan⁴, M. Grigoraș⁴

¹Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, România

²Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Măgurele, România

³Universitatea din București, Facultatea de Fizică, Măgurele, România

⁴Institutul de Chimie Macromoleculară, Iași, România

E-mail: sanca@infim.ro

În condițiile creșterii consumului de energie (dublu până în 2050) folosirea combustibililor fosili are drept consecință creșterea contaminării atmosferei și a emisiei de gaze de seră. O alternativă o reprezintă folosirea unor surse de energie verde, regenerabilă, cum este Soarele, prin intermediul dispozitivelor fotovoltaice. În prezent, 99% din aceste dispozitive se bazează pe tehnologia siliciului care este scumpă, consumatoare de energie, poluantă și duce la un preț inițial crescut și probleme legate de locația echipamentului. O alternativă este oferită de semiconductorii organici care implică tehnologii mai ieftine, sunt compatibili cu tehnologia siliciului și cu o varietate mare de substraturi (inclusiv flexibile), se pot depune pe suprafețe mari. Pentru ca celulele solare organice (CSO) să devină de interes, trebuie îmbunătățită eficiența de conversie și crescut timpul de viață. Există, în principiu, 2 căi pentru a optimiza performanțele CSO: 1. controlul proceselor care au loc în straturile active prin selecția materialului donor/acceptor și controlul proprietăților, 2 controlul mecanismelor de injecție/transport/colectare a purtătorilor de sarcină prin tipul de arhitectură/configurație a celulei.

Studiile prezentate au în vedere ambele tipuri de abordări, atât cea privitoare la material prin realizarea de heterostructuri folosind ca donori compuși mic moleculari [1], oligomeri cu structură liniară [2] și în stea [3], polimeri [4], cât și cea referitoare la arhitectură, prin folosirea unor configurații tip sandviș [1], cu strat activ format dintr-o blendă [3,4] sau cu electrod nanostructurat (Fig.1) [5]. Au fost investigate proprietățile optice și electrice la întuneric și iluminare ale heterostructurilor organice (Fig.2) în corelație cu morfologia straturilor componente (determinată de metoda de preparare), configurația/particularitățile electrozilor, în vederea selectării materialelor celor mai promițătoare pentru aplicații fotovoltaice.

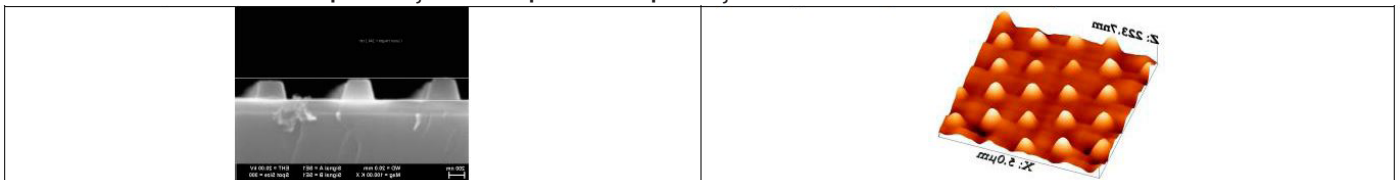


Fig. 1: Exemplu de structurare a electrodului metalic evidențiată prin: SEM (a) [5]; AFM (b) [5].

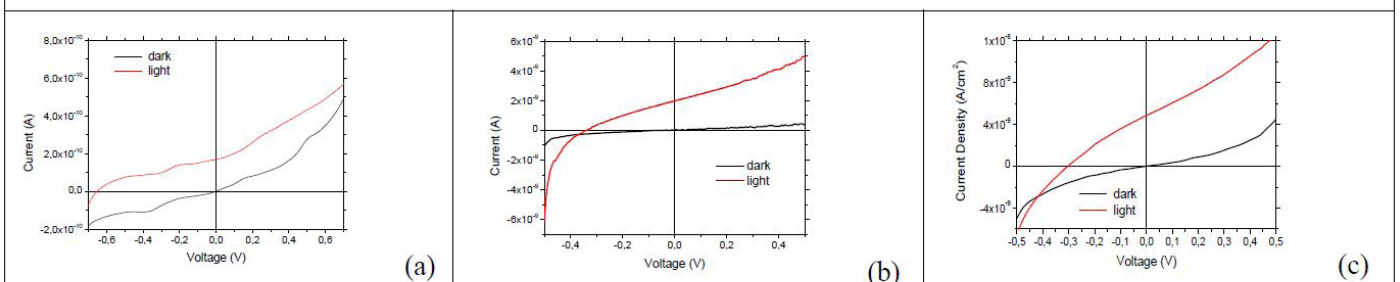


Fig.2: Caracteristici I-V pentru heterostructuri cu strat activ mixt: oligomer liniar arilenvinilenic (a) [2]; oligomer în stea arilenvinilenic (b) [3]; polimer pe bază de arilenă (c) [4] și fulerenă.

Referințe:

- 1) A. Stanculescu, M. Socol, G. Socol, N. N. Mihailescu, M. Girtan, F. Stanculescu, Appl. Phys. A-Materials Science & Processing 104 (3), 921-928, 2011.
 - 2) A. Stanculescu, G. Socol, L. Vacareanu, M. Socol, O. Rasoga, C. Breazu, M. Girtan, F. Stanculescu, Appl. Surf. Sci. 374, 278-289, 2016.
 - 3) A. Stanculescu, G. Socol, M. Grigoras, T. Ivan, L. Vacareanu, M. Socol, O. Rasoga, C. Breazu, I. N. Mihailescu, I. Iordache, N. Preda, F. Stanculescu, Appl. Phys. A 117 (1) , 261-268, 2014.
 - 4) F. Stanculescu, O. Rasoga, A.M. Catargiu, L. Vacareanu, M. Socol, C. Breazu, N. Preda, G. Socol, A. Stanculescu Appl. Surf. Sci. 336, 240-248, 2015.
 - 5) C. Breazu, N. Preda, M. Socol, F. Stanculescu, E. Matei, I. Stavarache, G. Iordache, M. Girtan, O. Rasoga, A. Stanculescu, Dig. J. Nanomater. Bios. 11 (4), 1213 -1229, 2016.
-

Compusi organometalici pentru celule solare

Silviu Polosan, I.C. Ciobotaru, C.C. Ciobotaru

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: silv@infim.ro

Compusii organometalici reprezinta o alternativa la compusii clasici de tip perovskite in celulele solare, datorita stabilitatii lor structurale, stabilitate data de inelele chelatice din acesti compusi. Al doilea avantaj al acestor compusi este legat de timpul de viata a starilor excitatate, ceea ce conduce la o eficacitate de conversie energetica superioara altor material. Compusii organometalici sunt in general donori de electroni ca rezultata al disocierii excitonilor formati prin iradiere luminoasa, generand in structuri donor/acceptor un fotocurent proportional cu cantitatea de radiatie.

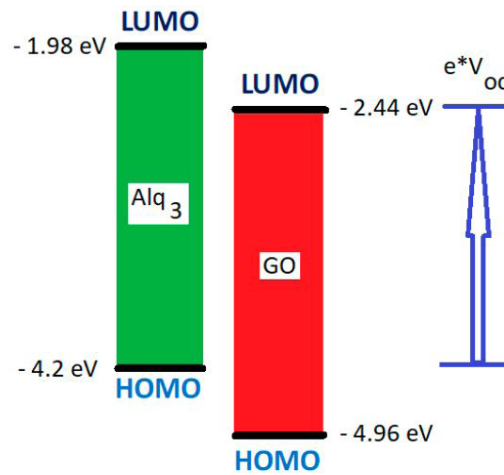


Diagrama de energii pentru heterojonctiunea Donor/Acceptor

Celulele solare pe baza de donori organometalici fac parte din clasa celulelor solare cu coloranti (dye-sensitized solar cell, DSSC). Pana in prezent, prin analogie cu celulele solare pe baza de perovskite, s-a utilizat ca acceptor filme de TiO₂ care au si rolul de separator de sarcina [1].

Dezvoltarea actuala a materialelor carbonice de tip grafena (G), oxid de graphene (GO) si oxid de grafena redusa (rGO) care prezinta caracteristici ambipolare si o conductivitate electrica foarte buna a facut ca aceste materiale sa fie utilizate ca straturi acceptoare in aceste celule solare [2].

Alegerea materialelor din celulele solare se poate face si pe baza unor estimari teoretice privind diagrama calculata de energii in heterojonctiuni donor/acceptor [3]. Dezvoltarea software-urilor de chimie cuantica de tip DFT (Density Functional Theory) permit estimarea teoretica a potentialului de ionizare (I_p) a stratului donor si afinitatea electronica a stratului acceptor (E_a), parametrii ce permit estimarea tensiunii de circuit deschis (V_{oc}) in procesele de transfer de sarcina donor/acceptor.

$$V_{oc} = (I_p - E_a) / e$$

Un alt parametru important in aceste heterojonctiuni donor/acceptor este lungimea de difuzie a excitonilor formati in compusii organometalici a carui valoare conduce la cresterea gradului de disociere a excitonilor si implicit la cresterea eficacitatii de conversie a celulelor solare. Masurarea lungimii de difuzie a excitonilor se poate face prin metode spectroscopice.

Randamentul celulelor solare pe baza de compusi organometalici a ajuns la 11-12 % ceea ce devine comparabil cu celulele solare pe baza de perovskite.

Referinte:

- [1] Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai, Y. Nakabayashi, J. Photochem. & Photobiology A: Chemistry 2011, 222, 203- 209.
- [2]. T. B. Fleetham, Z. Wang, J. Li, Inorg. Chem., 2013, 52 (13), 7338-7343
- [3]. J.L. Brédas, V. Coropceanu, C. Doiron, Y. T. Fu, T. Körzdörfer, L. Pandey, C. Risko, J. Sears, B. Yang, Y. Yi, C. Zhang - Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling, 2014.

Celule solare hibride cu perovskiti

Andrei Tomulescu

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: andrei.tomulescu@infim.ro

În prezent, piața de celule fotovoltaice este dominată de celule solare bazate pe Si (aproximativ 89% din piața, conform cu http://solarcellcentral.com/markets_page.html, în principal Si cristalin) și celule solare bazate pe filme subțiri (aproximativ 11% din piața, folosind în principal CdTe și GIGS). Celulele solare cu perovskit reprezintă cel mai nou tip de celule solare, cu șanse reale de a fi considerate ca o alternativă la cele ce se găsesc în prezent pe piața, cu eficiențe de conversie similare în condițiile în care costurile de producție sunt estimate a fi de 10 ori mai mici. Vor fi prezentate tehnologiile de obținere a acestui tip de celule, așa cum au fost ele dezvoltate în INCDFM în ultimii 3 ani, de când acest tip de celulele solare a început să atragă atenția comunității științifice internaționale.

INCDFM a reușit performanța de a obține celule solare de tip perovskit cu eficiențe de conversie fotovoltaică a energiei solare (PCE) de 15,4 %, ceea ce reprezintă valori record pentru România. Deși valoarea obținută pentru PCE este mai mică decât recordul pe plan mondial (~22,1 %), trebuie remarcat faptul că stabilitatea în timp și cu temperatura până la 70° C a celulelor solare perovskitice standard (FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI_{2.6}Cl_{0.4}/spiro-OMeTAD/Au) realizate în INCDFM este sensibil îmbunătățită, devenind comparabilă cu rezultate raportate recent de către grupuri din străinătate pe structuri mai complicate care introduc straturi de materiale suplimentare sau acoperiri protective pentru a îmbunătăți stabilitatea în timp (e.g. revista Science DOI: [10.1126/science.aah4046](https://doi.org/10.1126/science.aah4046)). Astfel, după testări repetate, pentru mai mult de 3.000 de ore, s-a constatat că celulele solare produse în INCDFM au o scădere de maxim 10% a valorii inițiale a PCE, în condițiile în care celulele, neîncapsulate, sunt păstrate în condiții de umiditate scăzută (~10%).

Un alt rezultat remarcabil a constat în faptul că s-a conceput o tehnologie ieftină de realizare, bazată pe tehnica de tip „printare”, în colaborare cu Optoelectronica 2001 SA. În felul acesta se pot realiza celule solare de arie mare, inclusiv pe suport flexibil, costurile de fabricare a unor panouri solare putând fi în acest fel și mai mult scăzute.

Materiale catalitice pentru celulele de combustie- surse de energie alternative

Florentina Neațu¹, Stefan Neațu¹, **Mihaela Florea**^{1,2}

¹Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

²Universitatea București, Facultatea de Chimie, România

E-mail: mihaela.florea@infim.ro

Celulele de combustie reprezintă o importantă sursă de energie alternativă ce utilizează surse regenerabile drept combustibil și prezintă un domeniu larg de aplicabilitate (Figura 1). Acestea transformă energia chimică direct și eficient în energie electrică și apă, ca singur produs secundar, și au potențialul real de a reduce emisiile poluante, precum și de a crea independență față de utilizarea combustibililor fosili. Scăderea performanței celulelor datorită depunerii de carbon pe electrocatalizatori constituie principala lor problemă în acest moment. De asemenea, utilizarea de electrocatalizatori ce conțin metale nobile reprezintă un dezavantaj din punct de vedere economic întrucât electrocatalizatorii sunt responsabili de 55% din costul final al celulei.

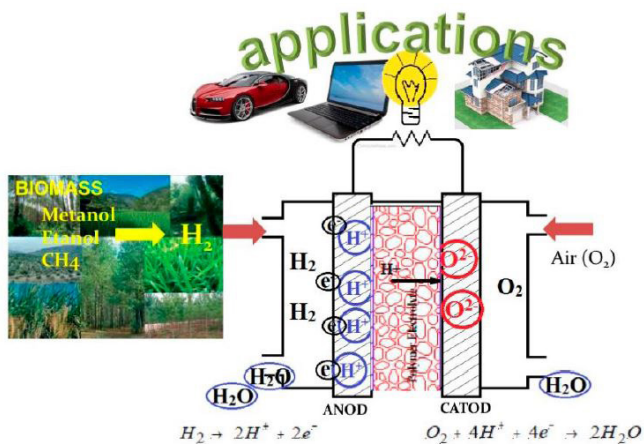


Figura 1. Schema reprezentativă a celulei de combustie

Astfel, dezvoltarea unor electrocatalizatori de înaltă performanță, durabili și eficienți din punct de vedere al activității dar și al costurilor reprezintă prioritatea numărul unu în cercetarea și dezvoltarea celulelor de combustie. În acest sens, două direcții de cercetare sunt abordate în cadrul grupului nostru: i) design-ul materialelor catalitice pe baza de CeO₂ pentru reformare uscată a metanului, proces care simulează cel mai bine compoziția biogazului, CH₄+CO₂, cu

obținerea de H₂ - combustibil ideal pentru aplicațiile celulelor de combustie cu electrolit solid, și ii) dezvoltarea metodei de sinteză a materialelor catalitice pe bază de ZrO₂ și studiul efectului încorporării Ni și Co asupra proprietăților structurale, fizico-chimice și a activității ZrO₂ în reacția de reducere a oxigenului ce are loc la catod în celula de combustie pe bază de membrane electrolitică.

Proprietățile fizico-chimice ale materialelor catalitice au fost studiate exhaustiv utilizând diferite metode: izoterme de adsorbție-desorbție a N₂ la -196 °C, difracție de raze X, termoreduceri și oxidări programate, spectroscopie Raman, spectroscopie de fotoelectroni și microscopie electronică de baleiaj.

Procesul de dopare al CeO₂ a determinat o creștere a suprafeței specifice și modificări ale proprietăților suprafeței, astfel: dopajul cu Pr (CPO) a îmbunătățit proprietățile redox și în consecință, proprietățile catalitice în reformarea umedă a metanului, în timp ce dopajul cu Gd (CGO) a îmbunătățit stabilitatea catalizatorilor. Materialele au fost clasificate după ordinea reactivității, după cum urmează: CPO > CGPO > CeO₂ > CGO.

Introducerea Ni și Co în rețeaua ZrO₂ prin autoasamblare generează un efect sinergetic datorită interacțiunii electronice a oxizilor micști prezenți în rețeaua fazei de zirconie, adică Ni_{1-x}Co_xO (sau

NiO și CoO), ceea ce determină o creștere a activității electrocatalitice. Difracția de raze X indică faptul că faza tetragonală a ZrO₂ este stabilizată când Ni și Co sunt introduse simultan în ZrO₂.

Referințe:

1. S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Nature 404 (2000) 265-267
 2. C. Rotaru, G. Postole, M. Florea, F. Matei-Rutkovska, V.I. Pârvulescu, P. Gelin, Applied Catalysis A: General 494 (2015) 29-40
 3. M. Florea, F. Matei-Rutkovska, G. Postole, A. Urda, F. Neațu, V.I. Pârvulescu, P. Gelin, Catalysis Today (2017) DOI: 10.1016/j.cattod.2016.12.006
 4. F. Neațu, M. M. Trandafir, M. Marcu, L. Preda, J. M. Calderon-Moreno, Ș. Neațu, S. Somacescu, M. Florea, Catalysis Communication 93 (2017) 37-42
 5. M. Florea, F. Matei-Rutkovska, G. Postole, A. Urda, F. Neațu, V.I. Pârvulescu, P. Gelin, Catalysis Science and Technology (2018) DOI: 10.1039/C7CY02192E
-

Cellule de combustie cu electrolit solid (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

Ionel Mercioniu

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: imercioniu@infim.ro

Celulele de combustie sunt dispozitive de conversie a energiei care produc electricitate direct din combustibil gazos prin combinatia electrochimica a combustibilului cu un oxidant, prin intermediul electrozilor si a unui electolit solid de tip ionic. Celulele de combustie produc electricitate de curent continuu din conversia energiei chimice, fara a fi transformata initial in energie termica si apoi in energie cinetica. Acestea sunt considerate a fi cele mai potrivite dispozitive pentru instalatii fixe de scara larga pentru producere de energie. Fata de bateriile conventionale, care sunt elemente de stocare a energiei, celulele de combustie sunt generatoare de energie. Utilizarea unui electrolit solid ceramic reduce efectele de coroziune.

Combustibilii uzuali pentru SOFC sunt hidrogenul si oxigenul, dar prin conversie se poate folosi si gazul metan.

In prezent, electrolitul cel mai utilizat in celulele SOFC care functioneaza in domeniul de temperatura 800 - 1000 °C este binecunoscuta zirconie stabilizata cu ytrie (YSZ). Utilizarea acestui electrolit este raspindita datorita pretului scazut si rezistentei la agenti chimici, dar nu si in cazul in care este solicitat sa functioneze la temperaturi mai scazute (600 - 800 °C), la care acest material nu este potrivit din cauza conductivitatii ionice scazute.

Principalele componente a unei celule de combustie tipice (Fig. 1) sunt: un material pentru electrolit avand conductie ionica ridicata si conductie electronica scazuta, materiale pentru anod si catod cu conductie electronica inalta.

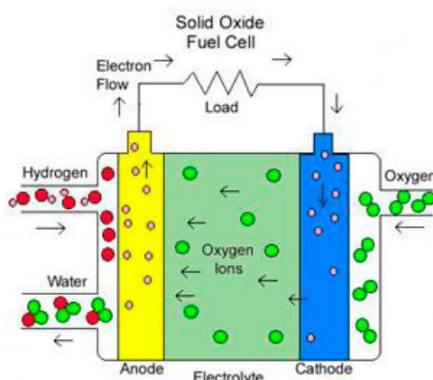


Figura 1 Configuratie reprezentativa a unei celule de combustie

Electrolitul este un conductor ionic care transporta ioni de oxigen formati la catod catre anod unde reactioneaza cu hidrogen (H_2) sau monoxid de carbon (CO) si formeaza apa sau, corespunzator, dioxid de carbon (CO_2). Toate componentele sunt solide si SOFC pot fi fabricate in straturi foarte subtiri ce pot fi configurate in forme distincte. Principalele avantaje ale acestor surse de energie sunt: (1) utilizarea de metale ne-pretioase pentru electrodul catalizator; (2) o larga flexibilitate pentru alegerea combustibilului (H_2 si CO sunt amindoua combustibili pentru SOFC permitind utilizarea combustibililor existenti la ora actuala; (3) posibilitatea conversiei interne directe a

combustibililor de hidrocarbon fara necesitatea unui precursor; (4) eficienta inalta de conversie a combustibililor de hidrocarbon; (5) cinetica rapida la nivelul electrozilor; (6) eliminarea problemelor asociate electrolitilor lichizi (sisteme cu doua faze gaz-solid); (7) lipsa contaminarii cu CO; (8) disponibilitatea caldurii reziduale de inalta calitate pentru co-generare din energie termica; (9) utilizarea de surse de energie curate.

Tehnologie pentru obtinerea rapida de intermetalici stoichiometrici nanostructurati: materiale termoelectrice de tip skutteruditi dopati

Bogdan Popescu

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: bogdan@infim.ro

Skutteruditiile sunt materiale cu proprietati termoelectrice excelente pana la cateva sute de grade peste temperatura camerei. Astfel de materiale pot fi obtinute usor prin metoda de procesare dezvoltata. In general, calitatea materialelor termoelectrice este definita de o marime adimensionala numita figura de merit, ZT , definita de raportul dintre patratul coeficientului Seebeck si produsul dintre rezistivitatea electrica si conductibilitatea termica. Interdependenta celor trei parametri face dificila realizarea unor materiale cu ZT mare. In particular, in cazul skutteruditiilor dopati sunt necesare stoichiometrii precise pentru un control riguros al numarului purtatorilor de sarcina. Pe de alta parte, nanostructurarea materialelor termoelectrice este o cale de a reduce conductibilitatea termica fara a afecta in aceeasi masura si conductibilitatea electrica, dar aceasta implica un control riguros al dimensiunilor grauntilor nanometrici. Metoda propusa permite atat mentinerea unor stoichiometrii bine definite cat si controlul morfologiei materialului.

Materiale dielectrice pentru aplicatii in stocarea energiei

Luminita Amarande

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: amarande@infim.ro

Capacitorii dielectrice pentru stocare de energie au numeroase aplicatii in sisteme electrice si electronice ca: vehicule electrice, electronica de putere, defibrilatoare, arme cu energie directionata, datorita densitatii mari de stocare a energiei, tensiunilor de lucru ridicate si a descarcarii rapide.

Acestia trebuie sa aiba o eficienta ridicata adica pierderi mici pentru ca energia eliberata sa fie cit mai mare. De aceea, materialele folosite in aceste aplicatii trebuie indeplineasca simultan urmatoarele conditii: cimpul electric de strapungere cit mai mare, polarizarea de saturatie mare si polarizarea remanenta cit mai mica astfel incit densitatea de energie stocata sa fie cit mai mare. Exista citeva categorii de materiale care indelplinesc partial aceste cerinte: dielectricii liniari, feroelectricii, relaxorii si antiferoelectricii.

Dielectricii liniari au rezistenta mare la strapungere, pierderi dielectrice mici, dar si constanta dielectrica, deci polarizare mica. Feroelectricii au polarizarea de saturatie mare si cimpuri de strapungere moderate, dar polarizarea remanenta e destul de mare reducind mult eficienta de eliberare a energiei stocate. Relaxorii si antiferoelectricii au polarizarea de saturatie mare, dar polarizarea remanenta foarte mica si cimpul de strapungere moderat, care le apropie mai mult de cerintele densitatilor mari de stocare a energiei.

Pentru a diminua caracteristicile nedorite ale acestor materiale, au fost obtinute materiale compozite de tipul sticla-ceramica feroelectric sau polimer-ceramica, care combina rezistenta la strapungere a dielectricului liniar cu polarizarea feroelectricului, fiind astfel foarte potrivite pentru aplicatiile bazate pe stocarea energiei.

Principalele caracteristici ale acestor materiale vor fi trecute in revista corelindu-le cu posibilitate de obtinere si caracterizare a acestora in institutul nostru.

Hidrurile - o alternativă ieftină și sigură de stocare a hidrogenului

P. Palade, C. Comănescu, G. Schinteie, V. Kuncser

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: palade@infim.ro

Dezvoltarea unei economii nepoluante bazate pe folosirea hidrogenului ca și vector (purtător) de energie reprezintă una din prioritățile actuale având în vedere încălzirea globală cauzată de arderea combustibililor fosili. În urma reacției hidrogenului cu oxigenul din aer într-o pilă de combustie se generează electricitate (cu randament superior combustiei termice) și vapori de apă. Hidrogenul poate fi produs prin tehnologii ecologice (electroliză utilizând energie electrică “verde”) și astfel ciclul se închide. O problemă fundamentală care apare o reprezintă stocarea hidrogenului, atunci când nivelul de producere îl depășește pe cel de consum.

Metodele clasice de stocare a hidrogenului sunt: (i) utilizarea de butelii sub presiune (pentru a stoca suficient hidrogen într-un volum rezonabil sunt necesare butelii de 700 atm) (ii) vase criogenice cu hidrogen lichid (la temperaturi sub 20 K, adică -253 °C). Ambele metode prezintă probleme privind costurile ridicate și securitatea în utilizare. O alternativă avantajoasă de stocare a hidrogenului o reprezintă hidrurile. Materialele stocatoare pot fi încărcate cu hidrogen la temperaturi ambientale iar presiunea de încărcare este de atmosfere sau zeci de atmosfere. În acest mod se reduc costurile de comprimare sau lichefiere a hidrogenului și crește securitatea în utilizare. Într-un volum dat se poate stoca mai mult hidrogen în hidruri decât într-un volum similar ce conține hidrogen lichid, deci rezervoarele cu hidruri sunt mai mici decât vasele criogenice și buteliile sub presiune ce conțin o aceeași cantitate de hidrogen.

În cadrul INCDFM există o experiență bogată privind realizarea de rezervoare de hidruri și de materiale stocatoare de hidrogen de tip hidruri metalice (hidură de magneziu (magneziu-nichel) dopată [1], LaNi_5 , intermetalici Ti-Cr-V), hidruri complexe (amiduri [2], borohidruri [3]) și materiale cu suprafață specifică foarte mare pentru stocarea hidrogenului la temperaturi criogenice. Tot în cadrul INCDFM există atât infrastructura pentru producerea acestor materiale (măcinare mecanică în moara cu bile, solidificare ultrarapidă pe tambur rotitor sau topire în arc electric) cât și pentru investigarea proprietăților structurale și a performanțelor de stocare de hidrogen (cantitatea de hidrogen stocată la diverse presiuni, cinetica de absorbție/desorbție și izoterme presiune-compozitie). Materiale optimizate care stochează reversibil $\cong 2 \text{ wt\% H}_2$ la temperatura ambiantă sau 5 wt\% H_2 la temperaturi de $150 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ au fost realizate în cadrul INCDFM. Pentru materialele stocatoare de hidrogen optimizate s-a acordat un brevet OSIM [4].

Referinte

[1] P. Palade, S. Sartori, A. Maddalena, G. Principi, S. Lo Russo, M. Lazarescu, G. Schinteie, V. Kuncser, G. Filoti, “Hydrogen storage in Mg-Ni-Fe compounds prepared by melt spinning and ball milling”, *J. Alloys Compds.* 415(1-2) (2006) 170-176

[2] P. Palade, G.A. Lungu, A.M. Husanu “Thermodynamic destabilization of Li-N-H system by Si addition”, *J. Alloys Compds.* 505(1) (2010) 343-347

[3] C. Comanescu, G. Capurso, A. Maddalena, “Nanoconfinement in activated mesoporous carbon of calcium borohydride for improved reversible hydrogen storage”, *Nanotechnology* 23(38) (2012) article no. 385401

[4] OSIM Patent No. 128919, delivered on 30.06.2017 entitled “Hydrogen storage materials based on amides-hydrides-borohydrides mixtures” List of inventors: Palade Petru, Comanescu Cezar Catalin, Guran Cornelia, Chihaiu Vioel, Coldea Ioan Dorian

Materiale compozite bazate pe nanotuburi de carbon pentru aplicații în domeniul stocării energiei

Mihaela Baibarac

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: barac@infim.ro

Progresul privind funcționalizarea nanotuburilor de carbon cu polimeri conductori de tipul poli difenil aminei, poli N-vinil carbazolului și poli 3, 4-etilen dioxitiofen în vederea folosirii acestor materiale compozite în domeniul supercapacitorilor și al bateriilor reîncărcabile cu litiu va fi prezentată în cadrul acestui workshop. Metodele de sinteză ale materialelor compozite, evaluarea prin metode optice a proceselor de funcționalizarea ale nanotuburilor de carbon cu un singur perete cu polimerii conjugați, mai sus menționați, tehnologia de pregătire a electrozilor pentru aplicații în domeniul supercapacitorilor și al bateriilor reîncărcabile cu litiu și evaluarea performanțelor folosirii acestor materiale compozite în domeniul stocării energiei sunt aspecte care vor fi prezentate în detaliu. [1-4] În scopul înțelegerii performanțelor materiale compozite în domeniul stocării energiei vor fi prezentate mecanismele electrochimice care au loc în timpul proceselor de încărcare-descărcare galvanostatică, o specială atenție fiind acordată nanotuburilor de carbon cu un singur perete funcționalizate cu poli difenil amină dopată cu anionul Cl^- și respectiv cu heteropolianionii $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

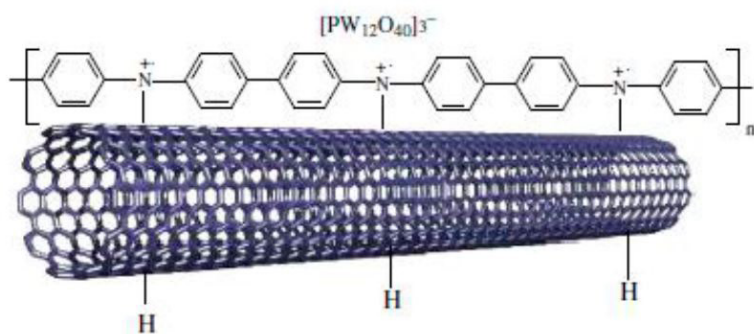


Fig.1 Structura chimică a nanotuburilor de carbon cu un singur perete funcționalizate cu poli difenil amină dopată cu heteropolianionii $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. [4]

Referinte

1. M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, S. Lefrant, Electrosynthesis of the poly(N-vinyl carbazole)/carbon nanotubes composites for applications in the supercapacitors field, *Eur. Polym. J.* 42, 2302-2312, 2006
2. I. Baltog, M. Baibarac, S. Lefrant, P. Gomez-Romero, Surface enhanced Raman scattering studies on poly(3, 4-ethylene dioxithiophene)/single-walled carbon nanotubes composites and their application to rechargeable lithium batteries, *J. Nanosci. Nanotech.* 9, 1, 2009
3. M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, P. Gomez-Romero, Polydiphenylamine/carbon nanotube composites for applications in rechargeable lithium batteries, *Mat. Sci. Eng. B* 176, 110, 2011
4. M. Baibarac, I. Baltog, S. Frunza, A. Magrez, D. Schur, S. Y. Zaginichenko, Single-walled carbon nanotubes functionalized with polydiphenylamine as active materials for applications in the supercapacitors field, *Diamond& Rel. Mater.* 32, 72, 2013.

Efectul magnetocaloric în aliajele Ni-Fe-Ga Heusler cu substituții Co, Al sau Nd

F. Tolea, M. Sofronie, A. D. Crisan, B. Popescu, M, Valeanu

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: felicia.tolea@infim.ro

Efectul magnetocaloric (**variatia adiabatica a temperaturii**) reprezintă efectul încălzirii sau răcirii unui material magnetic prin aplicarea unui câmp magnetic și este o proprietate intrinsecă a materialelor magnetice [1] și stă la baza unei tehnici de răcire (**Refrigerare Magnetica**) eficientă din punct de vedere energetic, o alternativă la tehnologia neprietenoasă cu mediul folosită pe scară largă azi (compresia vaporilor) și care contribuie la creșterea efectului de seră și la poluare.

Funcționalitatea Aliajelor Feromagnetice cu Memoria Formei (AFMF) este legată de o transformare structurală - transformarea martensitică (TM) și de tranziția ordine/dezordine magnetică (T_c). Temperaturile caracteristice ambelor transformări pot fi ajustate prin doparea aliajelor cu alte elemente sau prin tratamente termice adecvate, astfel încât să poată fi obținute aliaje cu tranziție fază structurală sau magnetică simultană sau secvențială.

Aliajele Heusler de tip Ni-Fe-Ga reprezintă un candidat bun pentru a înlocui în diverse aplicații Ni-Mn-Ga care este fragil [2, 3, 4], deoarece aliajele de tip Ni-Fe-Ga sunt caracterizate de prezența unei faze secundare γ , care îmbunătățește ductilitatea. Totodată, prin metoda racirii ultrarapide din topitura se pot obține benzi metalice care prezintă o elasticitate relativ bună. În plus, în ceea ce privește aplicațiile magnetocalorice, se presupune că benzile metalice asigură un transfer de căldură mai eficient.

Prezentăm investigațiile privind influența substituțiilor Co, Al și Nd asupra TM, proprietăților magnetice și caracteristicilor efectului magnetocaloric în aliaje Ni-Fe-Ga cu tranziție de fază structurală și magnetică simultană sau secvențială, sub forma masivă și de benzi metalice obținute prin racire ultrarapida din topitura și supuse diferitelor tratamente termice.

Referinte

- [1] Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr.; Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$, Phys. Rev. Lett. 78, 4494 (1997).
 - [2] Okumura H, Uemura K; Influence of quenching rate on the magnetic and martensitic properties of Ni-Fe-Ga melt-spun ribbons, J. Appl. Phys 108, 043910 (2010).
 - [3] Recarte V, Pérez-Landazábal J I, Gómez-Polo C, Cesari E, Dutkiewicz J, Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga shape memory alloys, Appl. Phys. Lett. 88, 132503 (2006).
 - [4] Sofronie M, Tolea F, Kuncser V, Valeanu M, Effect of Co substitution on magnetic and martensitic transformations of Ni-Fe-Ga alloys, J. Appl. Phys. 107, 113905 (2010).
-

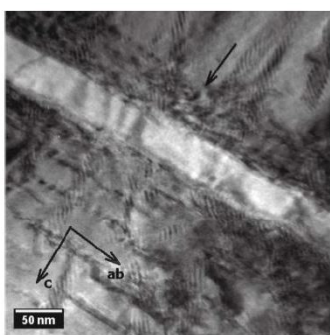
Curentul critic si potentialul de fixare in straturi supraconductoare nanostructurate din $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ crescute prin PLD

Adrian Crisan, Alina M. Ionescu, Ion Ivan, Lucica Miu

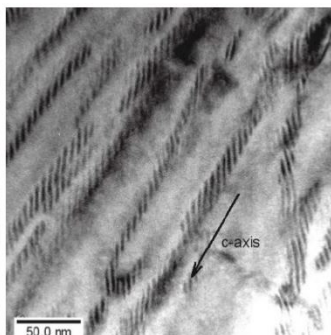
Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: adrian.crisan@infim.ro

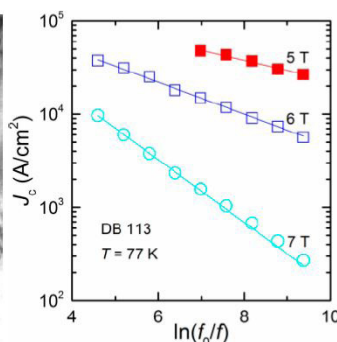
Resursele de energie sunt o problema majora in cadrul economiei mondiale, iar schimbarile climatice cauzate de cresterea emisiilor de CO_2 sunt deja evidente. In aceste conditii, un mare numar de dispozitive si echipamente cu eficienta energetica sporita si mai „prietenoase” cu mediul, bazate pe materiale avansate supraconductoare si magnetice, vor incepe, gradual, sa inlocuiasca echipamentele si dispozitivele clasice. Chiar in zilele noastre, o serie de echipamente magneto-supraconductoare racite sub temperatura azotului lichid s-au dovedit a fi mult mai eficiente energetic (consum redus la mai puțin de 50%), mai fiabile si mai puțin poluante decat variantele pe baza de conductori din cupru: cuptoarele de inductie pentru metalurgia neferoaselor, dispozitive magneto-supraconductoare pentru stocarea energiei, limitatoare de curent de suprasarcina, motoare electrice supraconductoare pentru propulsia navala si pentru turbine eoliene, transformatoare, cabluri supraconductoare pentru amperaje foarte mari, etc. Pentru dispozitivele si echipamentele mentionate mai sus se folosesc in principal conductori flexibili texturati, acoperiti cu $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (REBCO) prin diverse metode fizice sau chimice de acoperire (supraconductori cu temperatura critica ridicata - HTS-, de generatia a doua). Din perspectiva economica, intrarea puternica pe piata a dispozitivelor crio-electromagnetice (fabricate din cabluri/fire/benzi supraconductoare) depinde de pretul de cost, exprimat in Euro/kA.m. Deci pretul poate fi redus prin cresterea valorii curentului ce poate fi transportat fara pierderi (curentul critic I_c). In campuri magnetice mari, I_c este redus datorita miscarii liniilor de camp (forta Lorentz, curgere activata termic). Aceasta disipare poate fi limitata prin introducerea de defecte artificiale (nanoingineria centrilor pinning) care pot fixa liniile de camp magnetic (vortexuri), limitare care se produce prin scaderea locala a energiei libere in volumul defectelor (este mai favorabil energetic pentru liniile de camp magnetic sa „stea” pe defecte). Folosind ablatia laser pe tinte multiple am crescut straturi subtiri nanostructurate din $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ cu centri pinning artificiali folosind diverse metode: decorarea substratului cu nanoinsule, quasi-multistraturi, multistraturi, tinte cu nanoincluziuni de faze secundare, si combinatii ale acestora, folosind diverse arhitecturi si tipuri de nanoincluziuni. Din masuratori de magnetizare DC si susceptibilitate AC multiarmonica s-au studiat densitatile critice de curent J_c si potentialele de pinning U_p , rezultatele obtinute fiind corelate cu imagini TEM. Concluzia este ca J_c si U_p depind puternic de tipul de materiale folosite pentru centri pinning cat si de arhitectura folosita.



Imagine TEM la interfata
YBCO(BZO)/STO/YBCO(BZO)



Imagine TEM in YBCO(BZO)



Dependenta de frecventa a J_c

Referinte

A. Crisan, V.S. Dang, P. Mikheenko; **Nanoengineered pinning centres in YBCO superconducting films**, Physica C: Superconductivity and its applications 533 (2017) 118-132.

A. Crisan, V.S. Dang, P. Mikheenko, A. M. Ionescu, I. Ivan, L. Miu, **Synergetic pinning centres in BaZrO₃-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} films induced by SrTiO₃ nanolayers**, Superconductor Science and Technology 30 (2017) 045012.

P. Mele, A. Crisan, M.I. Adam, **Pinning Engineered YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Films**, in “Vortices and Nanostructured Superconductors”, A. Crisan, Ed., Springer Series in Materials Science 261, p. 15-63

FORMAREA LA TEMPERATURI SCAZUTE A FAZELOR MAX DE SIMETRIE 211 SI 312 IN COMPUSII TERNARI Cr-Al-C SI Ti-Si-C

Ovidiu Crisan

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Magurele, Romania

E-mail: ocrisan@infim.ro

Fazele MAX metalice-ceramice ale compusilor ternari de carbura, cum ar fi Cr-Al-C (din clasa 211 de faze MAX) și Ti-Si-C (din clasa 312 de faze MAX) au fost obținute cu succes prin depunere pe substrat de Si (100) prin DC sputtering. A fost efectuat un studiu al influenței temperaturii substratului și a post-tratării termice în aer asupra cristalinității și oxidării filmului. Metodele de caracterizare utilizate au fost: microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de radiație X cu dispersie de energie, respectiv cu dispersie a lungimii de undă (EDX și WDSX) precum și difracția de radiație X (XRD). În cazul probei Cr-Al-C s-a demonstrat că, la temperaturi ale substratului de aproximativ 450°C, filmul depus are structura de tip amorf cu mici nanocristale. După tratamente termice ulterioare, efectuate în aer la 700°C, are loc cristalizarea însoțită de oxidarea parțială a filmului. Spectroscopia WDSX arată că filmele sunt oxidate până la o adâncime de aproximativ 120 nm, ceea ce reprezintă 5% din grosimea totală a filmului, adică 2,7 μm.

Acest lucru demonstrează posibilitatea cristalizării în aer a filmelor Cr₂AlC ce prezintă fază unică MAX fără a exista o oxidare semnificativă. Programul de analiză MAUD ce realizează o analiză completă de tip Rietveld a difractogramelor XRD a fost utilizat pentru a determina, ca urmare a tratamentelor termice modificările dimensiunilor de cristalite de la 7 la 34 nm, în timp ce microstress-ul structurii scade de la 0.79 la 0.24%. A fost observată o ușoară tendință de creștere preferențială de-a lungul direcției (1010).

Din clasa de simetrie mai mare 312 a fazelor MAX, a fost investigat sistemul ternar Ti-Si-C, în principal datorită posibilității utilizării sale în acoperiri tip barieră termică în aeronautică, pentru paletele turbinelor având în vedere duritatea sa foarte bună, comportamentul elastic precum și afinitatea cu superaliajele de Ti, principalele materiale utilizate pentru componentele din aeronautică.

În acest studiu sunt prezentate rezultatele privind formarea fazei nanolaminată Ti₃SiC₂ în filmele subțiri Ti-Si-C, folosind instalația de depunere UHV magnetron sputtering cu port-proba montată în partea de sus, din tinte compuse și elementare.

Formarea Ti₃SiC₂ (sau a fazei 312) a fost pusă în evidență prin analize detaliate de difracție cu raze X, urmate de analize cantitative complete a profilului difractogramelor obținute. S-a observat faptul că pentru temperaturi de depunere mai mici de 500°C, există o cantitate semnificativă de fază 312 obținută în filmele depuse alături de o fază majoritară de TiC. Această cantitate a crescut la aproximativ 21%, atunci când temperatura de depunere a fost ridicată la 650°C. Faza ternară 312 devine predominantă (proporție relativă de cca 60%), pentru un conținut crescut de Si în aliaj, la temperaturi de 650°C. Condițiile pentru creșterea relativă a fazei 312 sunt evidențiate și explicate cu ajutorul unui model de nucleație și creștere a formării nanostructurii din precursorul amorf. Duritatea și proprietățile elastice ale acestor materiale sunt în principal investigate folosind nanoindentarea acoperirilor depuse și înregistrarea curbelor de deplasare a sarcinilor care permit determinarea parametrilor importanți cum ar fi: duritatea și modulul elastic Young, pentru utilizarea viitoare a acestor materiale în aplicații industriale.

Oferta INCDFM în domeniul materialelor multifuncționale cu aplicații
în domeniul energetic (Metode Neconventionale de Producție,
Stocare, Transport, Economisire)

27 - 28 FEBRUARIE 2018

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin
Programul Operațional Competitivitate 2014-2020.

Editorul materialului : Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare
pentru Fizica Materialelor

Data publicării : Februarie 2018

Conținutul acestui material nu reprezintă în mod obligatoriu poziția oficială a
Uniunii Europene sau a Guvernului României.

Contact

Director proiect : Dr. Lucian PINTILIE

E-mail : pintilie@infim.ro

Telefon : 021.241.81.00

Fax : 021.369.01.77

Mobil : 0723.185.411

Adresa : Str. Atomistilor, Nr. 405A, 077125, Măgurele, România

Website proiect: <http://www.infim.ro/POC-2014-2020/MATI2IT/>

