

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

Līga Grīnberga

**Jaunu materiālu pētījumi ūdeņraža
uzglabāšanai**

Kopsavilkums

**Fizikas nodaļa
Materiālzinātņu apakšnozare**



**RĪGA
2007**

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā, sadarbībā ar RISØ Nacionālo laboratoriju Dānijā

Izpildes laiks no 2003. līdz 2006. gadam

Darba zinātniskais vadītājs Dr. Phys. Jānis Kleperis

Darba zinātniskie konsultanti Dr. A. S. Pedersen, Dr. F.W. Poulsen

Autora paraksts:

/Līga Grīnberga/

Tēmas aktualitāte

Iedzīvotāju skaita straujā pieauguma un viņu patērētās enerģijas kāpuma dēļ, fosilo kurināmo krājumi uz Zemes strauji samazinās. Ūdeņradis tiek uzskatīts par vienu no daudzsološākajiem enerģijas nesējiem jau tuvākajā nākotnē, piemēram, sadedzinot ūdeņradi iegūst trīs reizes lielāku enerģiju uz masas vienību nekā sadedzinot benzīnu, respektīvi, 39.4 kWh/kg pret 13.1 kWh/kg. Sadedzinot ūdeņradi vienīgie izmeši ir ūdens tvaiki, ja ūdeņradi iegūst, piemēram, elektrolīzē ar saules, vēja, ūdens enerģiju no ūdens, un dedzina zemo temperatūru degvielas šūnā - tad gan primārā, gan sekundārā enerģija ir iegūta no atjaunojamajiem resursiem, rezultāta sistēma ir videi nekaitīga un nepastāv atkarība no fosilā kurināmā. Ūdeņradi kā degvielu var izmantot turpat, kur šodien izmanto fosilo kurināmo – kurtuvēs, iekšdedzes un reaktīvajos dzinējos automašīnās un lidmašīnās, turbīnās, u.c. Tāpat to var pārvērst elektrībā, izmantojot degvielas šūnu, un lietot visur šodien tik pierastajos un nepieciešamajos veidos [1].

Šodien ikviens procesa solis ūdeņraža infrastruktūrā ir relatīvi dārgāks, salīdzinot ar fosilo kurināmo infrastruktūru, tādēļ joprojām ir vajadzīgi pētījumi un jauni atklājumi gan ūdeņraža iegūšanas, gan uzglabāšanas, gan izmantošanas jomās [2]. Ūdeņraža uzglabāšana ir ļoti svarīgs posms, jo tas ir vidus posms ūdeņraža ekonomikā, - lai saražoto ūdeņradi drošā un lētā veidā nogādātu līdz patērētājam. Ūdeņradi var uzglabāt gan kā gāzi, stipri saspiežot (praktiskiem pielietojumiem nepieciešami spiedieni virs 500 bāriem), gan šķidrā veidā, atdzesējot līdz 4.2 K, bet lētāk un drošāk ūdeņradi glabāt cietā vidē. Viens no glabāšanas veidiem cietā vidē ir ūdeņraža spēja absorbēties dažu metālu vai to sakausējumu atomu režģa tilpumā. Tur ūdeņradis spēj ietilpt tādos daudzumos, ka tilpuma ziņā daudzkārt pārspēj gāzveida vai sašķidrinātu ūdeņradi. Patreiz esošo metālhidrīdu augstā desorbcijas temperatūra, lēnais absorbcijas/desorbcijas ātrums un nepietiekoša stabilitāte atkārtotiem absorbcijas/desorbcijas cikliem traucē to ieviešanu plaša patēriņa pielietojumiem [3]. Joprojām tiek

meklēti jauni materiāli, lai ūdeņraža uzkrāšana cietajos materiālos spētu konkurēt ar gāzveida un šķidrā ūdeņraža konteineriem ne tikai uzkrātā ūdeņraža tilpuma, bet arī svara ziņā.

Materiālu nanostrukturēšana un aktīvās virsmas adsorbcijas spējas palielināšana, ir divi veidi kā paaugstināt sorbētā ūdeņraža daudzumu. Viena no iespējām, kā apvienot ūdeņraža sorbciju un vēlamo svara-tilpuma attiecību metālhidrīdos, ir izgatavot kompozītmateriālu no hidrīdu veidojoša sakausējuma un piemērota palīgmateriāla, kurš pats par sevi ar ūdeņradi nemijiedarbojas.

Darba mērķi:

- Izveidot jaunu kompozītmateriālu, kas sastāv no metāla sakausējuma AB₅ un borsilikātskļa;
- Izstrādāt kompozītmateriālu paraugu sagatavošanas metodiku;
- Apgūt un izveidot optimālas metodikas elektroķīmisko, tilpuma un termogravimetrisko mērījumu veikšanai materiāliem, kas paredzēti ūdeņraža uzglabāšanai;
- Izpētīt metāla AB₅ daļiņu izmēra un silīcija oksīda fāzes klātbūtnes ietekmi uz kompozīta fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām.

Pētījumu metodes

Parauga sagatavošana tika veikta izmantojot:

- Retsch® MM200 lodīšu dzirnavas, volframa karbīda tīģeļus, ar tā paša materiāla lodītēm (Cietvielu Fizikas Institūts(CFI), Latvija);
- Mehāniskā prese un nerūsējošā tērauda presformas tablešu veidošanai elektroķīmiskajiem mērījumiem (Rietumu Keipa Universitāte, Dienvidāfrikas Republika (RKU), RISØ Nacionālā laboratorija, Dānija);
- Elektroķīmiskā šūna, elektrodu galvanizācijas iekārta (CFI).

Paraugu virsma, struktūra un sastāvs tika pētīti ar:

- Optisko mikroskopu KKK (Carl-Zeiss) (CFI);
- EVO 50 XVP skenētjošo elektronu mikroskopu (CFI);

- L^{STM} 13 320 Series lāzerdifrakcijas daļiņu izmēru analizatoru(RISØ);
- Aktīvās virsmas mēriekārtu (BET) Kelvin 1024, (Koksnes Ķīmijas Institūts, Latvija);
- X STOE Theta/theta rentgenstaru difraktometru, STOE programmatūru un datu bāzi (RISØ).

Paraugos absorbētā ūdeņraža noteikšanai tika izmantoti:

- Sartorius augstspiediena svāri(RISØ);
- Pašu veidots ūdeņraža reaktors absorbētā ūdeņraža daudzuma noteikšanai pēc Sieverta metodikas (CFI);
- Shimadzu diferenciālais termogravimetrs DTG-60 (CFI).

Elektroķīmiskiem mērījumiem izmantotas ierīces:

- VoltaLab PGZ301 (CFI);
- ECOCHEMIE AutoLab PGSTAT30 (RKU).

Zinātniskā novitāte:

Izveidots jauns kompozītmateriāls, sastāvošs no AB₅ metālu sakausējuma un silīcija oksīda. Absorbētā ūdeņraža daudzums jaunā materiāla tilpumā ir lielāks nekā metālu sakausējumiem bez silīcija oksīda piedevas, skaidrojot to ar ūdeņraža pārtecēšanas (spillover) efektu;

Atrasts, ka silīcija oksīda klātbūtne aktivizē AB₅ metālu sakausējuma hidridēšanās pakāpi, veidojot ne tikai α un β , bet γ hidrīdu fāzes;

Izveidota elektrodu virsmas modificēšanas metode, izmantojot galvanizācijas procesu un dažādus metāla/savienojumu pulverus virsmas aktīvā laukuma un katalītisko īpašību palielināšanai.

Aizstāvamās tēzes:

Apvienojot AB₅ tipa lantāna niķeļa sakausējumu un borsilikātstiklu, izveidots oriģināls kompozītmateriāls, kuram ir lielāks absorbēta ūdeņraža daudzums nekā izejas materiālos atsevišķi.

Silīcija oksīda fāzes klātbūtne ūdeņraža absorbcijas procesā palielina metāla sakausējuma aktivitāti hidrīda veidošanā, nodrošinot ūdeņraža atomu klātbūtni robežvirsmā metāls/stikls.

Ūdeņraža absorbcija kompozītmateriālā notiek, pateicoties ūdeņraža pārtecēšanas (spillover) efektam no metāla kā katalizatora uz inerto nesējmateriālu - stiklu. Pie stikla virsmas ūdeņraža atomiem ir lielāka saites enerģija kā ūdeņraža molekulām.

Elektrodu materiālu modifikācija, galvaniski līdz ar niķeli uznesot citu metālu vai savienojumu daļiņas, izmantojot jaunizveidoto metodiku, palielina elektroda aktīvo virsmu un tā katalīzes spējas, piemēram, nodrošinot lielākas darba strāvas elektrolīzes vai elektroda uzlādes procesā.

Praktiskā nozīmība

Iegūtie pētījuma rezultāti var sekmēt tādas ūdeņraža uzkrāšanas ierīces izveidošanu, kas izmantojama automobiļos ar ūdeņraža dzinējiem un būs ekonomiski izdevīgāka un ekspluatācijā drošāka par patreiz esošajām. Darbā gaitā izveidotā galvanizācijas metodika nodrošina tādu elektrodu izveidošanai, kuri pielietojami degvielas šūnās vai metālhidrīdu akumulatoros to darba spēju un uzkrātās enerģijas palielināšanai.

Promocijas darba kopsavilkumu, publicētos darbus un sagatavoto laboratorijas darbu 'Materiāli ūdeņraža enerģētikai' var izmantot mācību līdzekļu izveidošanai par ūdeņraža enerģētiku latviešu valodā.

Darba aprobācija.

Promocijas darba izstrādes laikā ir sagatavotas 22 konferenču tēzes un publicēti kopā 9 raksti citējamos žurnālos un konferenču zinātnisko rakstu krājumos. Ņemta dalība 10 starptautiskajās konferencēs, kur nolasīti 7 referāti un izstādīti 2 stenda referāti, tāpat, Ņemta dalība 7 vietējās konferencēs, kur nolasīti 4 referāti un izstādīti 2 stenda referāti.

Saistība ar tēmu apmeklētie semināri un skolas:

- 1) Nordic Energy Research (NORFA) vasaras skola: New materials and technologies for low temperature fuel cells, 5.-8. septembris, 2002, Gēteborga, Zviedrija;

- 2) NORFA seminārs, Electrochemical Energy Conversion "Generalmønstring 2002", Reval Hotel Latvija, 27.-28. novembris, 2002, Rīga;
- 3) NORFA vasaras skola: Infrastructure for the Hydrogen Society, 10.-14. jūnijs, 2003, Reikjavīka, Islande;
- 4) Joint Research Centre apmācības seminārs: Advanced Technologies for Hydrogen Storage, 9.-10. oktobris, 2003, Pettena, Nīderlande;
- 5) EMINENT seminārs - Early Market Introduction of New Energy Technologies project - The Organisations for the Promotion of Energy Technologies, 8.-9. marts, 2004, Rīga, Latvija;
- 6) Seminārs "Experimental aspects of R&D on Hydrogen Storage Technologies", 17.-18. oktobris, 2005, Pettena, Nīderlande.

Individuāla uzstāšanās zinātniskajos semināros:

- 1) „Ūdeņraža enerģija un nanomateriāli” LU CFI zinātniskais seminārs, 7. aprīlis, 2004, Rīga, Latvija;
- 2) „Ūdeņraža enerģētika”, Drustu pamatskolas skolniekiem, 29. janvāris, 2005, Rīga, Latvija;
- 3) „Ūdeņraža enerģētika”, Latvijas olimpiāžu uzvarētājiem, 10. februāris, 2005, Rīga Latvija;
- 4) „Ūdeņraža enerģētika”, Sociālo zinātņu fakultātes studentiem, 28. februāris, 2005, Rīga Latvija;
- 5) „Iespējas un realitāte ūdeņraža enerģētikas attīstībai Latvijā, Islandē un Dienvidāfrikā”, LU CFI zinātniskais seminārs, 16. novembris, 2005, Rīga, Latvija;
- 6) “Investigations of the Influence of Glass Phase to the Lanthanum Rich Mischmetal” RISØ nacionālajā pētījumu centra seminārs 7. decembris, 2005, RISØ nacionālajā laboratorija, Dānija.

Laika posmā no 2006. jūlija līdz 2006. gada decembrim kopā ar darba vadītāju ir izstrādāts un aprobēts laboratorijas darbs Latvijas Universitātes doktorantūras un maģistrantūras studentiem – ‘Materiāli ūdeņraža enerģētikai’.

Darba struktūra

Promocijas darbs ir rakstīts angļu valodā, sastāv no satura rādītāja, anotācijām angļu un latviešu valodās, darba uzdevumiem un septiņām nodaļām ar apakšpunktiem.

1. nodaļā „Literatūras apskats” ir dots īss pārskats par ūdeņraža enerģētiku, nepieciešamajiem nosacījumiem tās integrēšanai sabiedrībā. Tāpat ir dots ieskats par ūdeņraža iegūšanu no fosilajiem kurināmajiem un alternatīvajiem enerģijas avotiem, šeit arī aprakstīti visizplatītākie ūdeņraža uzglabāšanas veidi;

2. nodaļā „Eksperimentālā daļa” ir aprakstītas darbā pēti to paraugu sagatavošanas, apstrādes un pētīšanas metodes;

3. nodaļa „Rezultāti” apkopo darba gaitā iegūtos rezultātus un sniedz eksperimentos iegūto rezultātu skaidrojumu;

4. nodaļā „Secinājumi” tiek pārskatīts izstrādātais darbs un nākotnes iespējas;

5. nodaļa „Pateicības”;

6. nodaļa „Atsauces” tiek uzskaitīti darbā izmantotie literatūras avoti;

7. nodaļā „Pielikums” ir pievienotas publikāciju kopijas un konferenču tēžu saraksts.

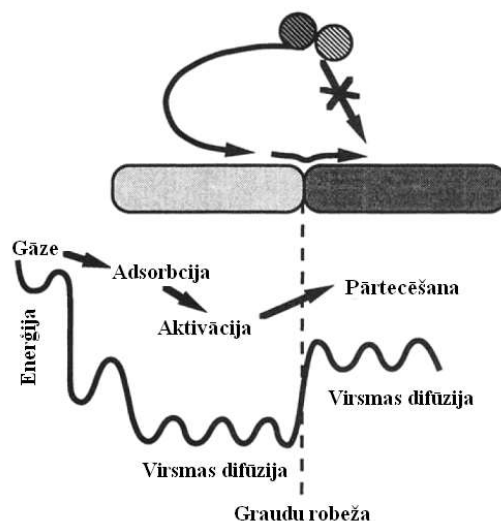
Kopumā ir izmantoti 125 literatūras avoti, 79 attēli un 31 tabula. Darbam ir pievienotas 9 publikāciju kopijas.

Pētījumu izvēles pamatojums.

LaNi₅ ir viens no visvairāk pētītajiem materiāliem ūdeņraža enerģētikas jomā pēdējās desmitgadēs. Tomēr, neskatoties uz tā vieglo aktivēšanu un augsto ūdeņraža ietilpību (uz vienu metāla atomu pa vienam ūdeņraža atomam), šis binārais savienojums nav plaši pielietojams augstā spiediena plato un īsā dzīvescikla dēļ [4]. Aizvietojojot La atomus ar citiem retzemju elementiem (piem., Ce, Pr) un Ni ar citiem pārejas metālu atomiem (piem., Al, Co), ir iespējams modificēt materiāla fizikālās un ķīmiskās īpašības, padarot to plašāk izmantojamu. Arī specifiskas paraugu sagatavošanas metodes – kausējuma izsmidzināšana, izejvielu saķepināšana mehāniskas malšanas rezultātā

– tiek izmantotas, lai uzlabotu ūdeņraža absorbcijas/desorbcijas kinētiku metālu hidrīdu materiāliem. Iegūtajiem sakausējumiem ir novērotas tādas struktūras īpašības kā nanokristalītu graudi ar lielu starpgraudu robežu virsmu un tie ir līdzīgi amorfiem materiāliem, jo nepastāv tālā kārtība. Šāda mikrostruktūra nodrošina labāku ūdeņraža absorbcijas kinētiku un ilgāku dzīves laiku absorbcijas/desorbcijas procesos. Mehāniskā malšana enerģētiskās lodišu dzirnavās ir viena no pēdējā laikā populārākajām metodēm, jo ir vienkārša, lēta un to var pielietot dažādiem izejvielu daudzumiem un lielam vairumam materiālu. Eksperimentos ir novērota daudz vieglāka parauga aktivēšana un labāka kinētika ar malšanas metodi iegūtiem ūdeņraža uzglabāšanas materiāliem [5, 6].

Aktīvo daļiņu difūzija pa virsmu var spēlēt svarīgu lomu reakcijās ar katalizatoriem, sevišķi, ūdeņraža atomu migrācijai no metāliem uz oksīdu virsmas, kad oksīds pats par sevi nav ne aktīvs ūdeņraža molukulu disociētājs, ne absorbents. Ir zināms, ka tādi cēlmetāli kā Pd un Pt, uznesti uz inerta nesējmateriāla, disociē ūdeņradi atomos, un atomārie ūdeņraži difundē relatīvi lielos attālumos pa nesējmateriālu. Šo īpašību plaši izmanto katalīzes procesos un sauc par spillovera (spillover) jeb pārtecēšanas efektu [7].



Attēls1: Ūdeņraža pārtecēšanas efekta shematisks attēlojums un enerģētisko līmeņu diagramma. Tumšais ovāls – oksīds, gaišais ovāls – katalizators, apļi – ūdeņraža molekula [8].

Attēlā 1 ir parādīta ūdeņraža pārtecēšanas efekta vienkāršota shēma. Oksīds neabsorbē ūdeņraža molekulu, toties uz katalizatora virsmas molekula tiek adsorbēta un sadalīta atomos un atomi tālāk var mijiedarboties ar oksīdu.

Ūdeņraža pārtecēšana var būt un var nebūt saistīta ar elektroniskiem procesiem. Ja inerta nesējmateriāls ir pusvadītājs vai vadītājs, tad ūdeņraža disociācijas procesā uz katalizatora metāla radušies elektroni pārvietojas pa nesējmateriāla virsmu, saistoties uz akceptoru vietām. Šī procesa laikā tiek modificētas virsmas fizikālķīmiskās īpašības un iepriekš inertā materiāla virsma tiek aktivēta un var piesaistīt ūdeņraža atomus fizikālās absorbcijas rezultātā [9]. Ja inerta nesējmateriāls ir silīcija vai alumīnija oksīds, tad ūdeņraža molekulas disociē uz katalizatora virsmas, kurš ir kontaktā ar oksīdu, un sekojošais ūdeņraža atomu pārtecēšanas efekts uz nesējmateriālu ir lielā mērā atkarīgs no defektu klātbūtnes uz oksīda virsmas, kas palielinās virsmu modificējot, piemēram – mehāniski maļot lodīšu dzirnavās. Ūdeņraža pārtecēšanas efektu novērot ‘in situ’ ir sarežģīti, galvenokārt tā vājās mijiedarbības ar virsmu dēļ, bet vienkāršs veids tā noteikšanai ir ūdeņraža molekulu attiecības pret metāla atomiem aprēķināšana, jo parādoties pārtecēšanas efektam, attiecība Ūdeņradis/Metāls parasti pārsniegs stehiometrisko attiecību. Hidrīdu veidojošo metālu vai to sakausējumu gadījumā, tiks pārsniegta teorētiski iespējamā maksimālā hidrīda stehiometriskā attiecība.

Šajā darbā pārtecēšanas efekts tiek izmantots iegūto kompozītu katalītiskās aktivitātes uzlabošanai, tādējādi uzlabojot ūdeņraža absorbcijas-desorbcijas kinētiku un palielinot sorbētā ūdeņraža daudzumu.

Objektu izvēle.

Kā katalizators un ūdeņraža uzglabāšanas vide tika izvēlēts ar lantānu bagāta mišmetāla (LaMm) sakausējums ar niķeļa grupas metāliem no Metal Rare Earth Limited kompānijas Ķīnā. Tas ir LaNi₅ tipa sakausējums, kur daļa lantāna ir aizvietota ar Ce, Nd un Pr, bet

daļa niķeļa ir aizvietota ar Co, Mn, Al un Cr. Šīs substitūcijas izmaina materiāla termodinamiskās īpašības, padarot to izmantojamu tuvu normāliem apstākļiem. Kā inertais nesējmateriāls ar lielu virsmas laukumu, kur pārtecēt ūdeņraža atomiem no katalizatora virsmas, tika izvēlēts uz silīcija oksīda bāzes veidotais Pyrex stikls. Šādi kompozītmateriālu pētījumi ūdeņraža uzglabāšanai zinātniskajā literatūrā netika atrasti.

Pētījumu metodika.

Materiālu virsmas morfoloģijas pētījumiem ar skenējošo elektronu mikroskopu paraugs tika pielipināts pie vadošas ogles pamatnes un ievietots vakuuma kamerā. Sekundāro elektronu attēli tika iegūti, izmantojot paātrinājuma spriegumu 30 kV, mainot emisijas strāvas robežās no 0,5pA līdz 500nA. Pētīti gan sākotnējie pulverveida paraugi, gan pēc tam lodīšu dzirnavās samaltie paraugi. Parauga elementu analīzei tika izmantots šīs pašas ierīces detektors disperso rentgenstaru enerģijas noteikšanai.

Daļiņu izmēru sadalījuma noteikšanai pulverveida paraugs tika analizēts etilspirta emulsijā. Virsmas laukuma pētījumiem ar slāpekli pulverveida paraugs pirms mērījumu uzsākšanas tika attīrīts no gāzēm 2160 minūtes 150°C temperatūrā.

Paraugu struktūras īpašību noteikšanai ar rentgenstaru difraktometru tika izmantots Cu K- α starojums ar viļņa garumu $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ (ģenerācijas spriegums 40kV, strāvas stiprums 30mA). Paraugi pulvera veidā tika likti uz rotējošas nerūsējošā tērauda pamatnes, piespiesti un izlīdzināti ar stikla plāksni. Sākotnējais rentgenstaru atstarošanās leņķis Θ bija 20° , beigu - 90° , leņķa izvērse soļa garums $0.05^\circ/\text{sek}$. Desorbcijas mērījumi notika 80°C temperatūrā speciālā kamerā, kas nodrošina slāpekļa atmosfēru, skenējot tikai leņķus no 27° līdz 37° , jo berilija logam bija spēcīga līnija ap 40° , kur ir arī LaMm sakausējumam raksturīgais pīķu dublets.

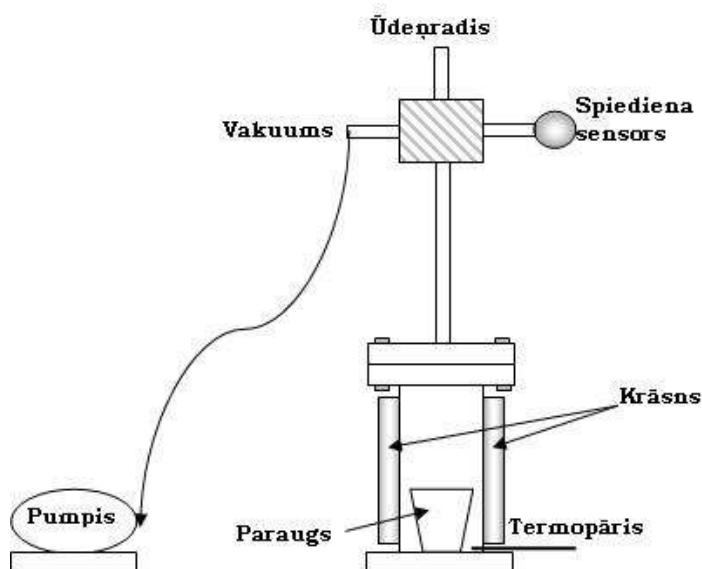
Termogravimetriskajiem pētījumiem iesākumā tika izvēlēti dažādi inertie nesējmateriāli – stikls, volframa trioksīds, ceolīts. Tāpat arī tika ņemta dažāda paraugu masas attiecība kompozīta veidošanai.

Pētījumiem kompozītmateriāls tika veidots, samaļot lodīšu dzirnavās 3,7 daļas LaMm un 1 daļu Pyrex stikla, 30 minūtes 25 Hz frekvencē. Termogravimetriskajiem mērījumiem parauga iesvars tika turēts 340 ± 2 mg robežās. Paraugs tika ievietots nerūsējošā tērauda tīģelī, kura izmēri ir 7x5 mm un tālāk nerūsējošā tērauda konteinerā, kas tika noslēgts un pārbaudīts pret gāzes noplūdi ielaižot, sistēmā 20 bar He un vērojot spiediena izmaiņu laikā, kā arī gāzu detektora rādījumus. Parauga apstrāde pirms mērījumiem sākotnēji tika veikta vienu reizi, bet pēc tam atkārtota trīs reizes, un ir sekojoša:

- Sistēma tiek vakuumēta līdz 10^{-3} bar spiedienam, tad izskalota ar hēlija gāzi 10-20 bar spiedienā;
- Sistēma uzsildīta līdz 260°C , vakuumēta;
- Paraugs tika aktivēts, ielaižot sistēmā ūdeņradi līdz 10 bar spiedienam un dzesējot līdz istabas temperatūrai;
- Sistēma atkal tika uzkarstēta un tad vakuumēta, dzesēta līdz istabas temperatūrai un vakuumēta.

Pēc šādas apstrādes tika sākti mērījumi ūdeņraža absorbcijas materiālā noteikšanai, pēc vajadzības palielinot spiedienu, turot konstantu temperatūru un gaidot, līdz parauga svara izmaiņa nostabilizēsies. Svara mērījumi tika automātiski reģistrēti, tāpat kā spiediens, laiks un temperatūra, kas izmantoti tālākajos aprēķinos.

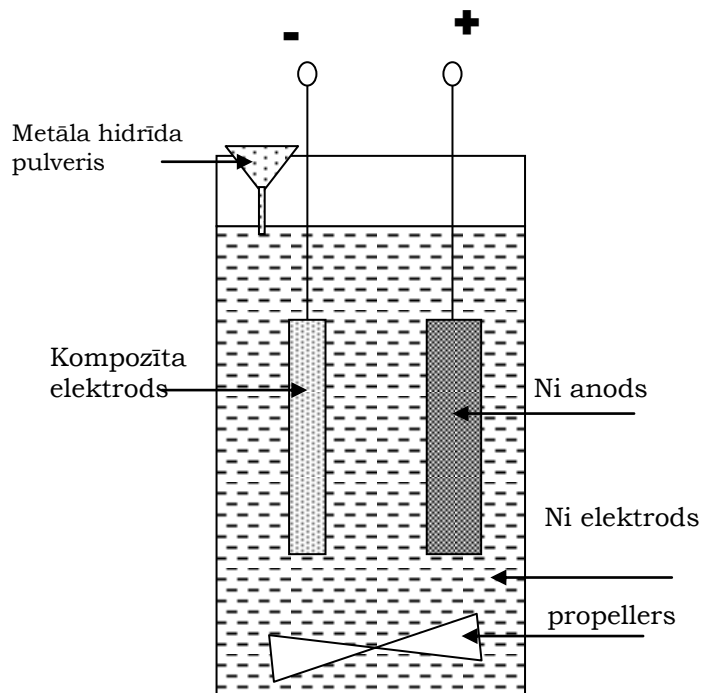
Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā tika izveidots pašbūvēts ūdeņraža reaktors absorbētā ūdeņraža daudzuma noteikšanai pēc Sieverta metodikas (att.2), nosakot spiediena izmaiņu fiksētā tilpumā un pie noteiktas temperatūras.



Attēls 2: LU CFI izveidotais ūdeņraža reaktors tilpuma izmaiņu pētījumiem.

Iekārtu veido nerūsējošā tērauda kontainers ar 36 cm³ lielu tilpumu, Greisinger Electronic GmbH ECO-1 spiediena sensori diapazoniem 0-10 un 0-40 bar, vakuumpumpis, krāsns un termopāris. Paraugu priekšapstrāde notiek pēc tādas pašas metodikas kā termogravimetriskajā metodē, tikai hidridēšanas procesa beigās paraugs tiek uzkarstēts līdz 170°C ūdeņraža atmosfērā 2 bar spiedienā un dzesēts ar ātrumu 30°C minūtē līdz istabas temperatūrai. Šādi sagatavoti paraugi tika pārvietoti uz diferenciālo termogravimetru Shimadzu DTG-60. Paraugs tika ievietots alumīnija tīģelī, karsēts līdz 300-500°C argona gāzes plūsmā, tai pat laikā automātiski reģistrējot masas zudumus un temperatūras izmaiņu paraugā.

Elektrodu pētījumiem tika izmantotas 3 dažādas niķeļa pamatnes – 0,2 mm bieza niķeļa plāksne, 0,1 mm bieza elektrolītiskā Ni folija un 1 mm bieza poraina niķeļa loksne. Pirms eksperimentu veikšanas visi Ni paraugi tika kodināti 5 minūtes 2 M H₂SO₄. Elektrodu pārklāšana ar niķeļa metāla kārtiņu tika veikta modificētā Vata (Watt) tipa galvanizācijas vannā (att.3) elektrolīta šķīdumā, sastāvošā no NiSO₄·6H₂O (300 g/l); NiCl₂·6H₂O (45 g/l); H₃BO₄ (30 g/l).



Attēls 3: Modificēta Vata tipa vanna elektrodu sagatavošanai

Ni un LaMm daļiņu līdz-uznešana uz elektroda tika panākta, sakausējuma daļiņas (40g/l) iemaisot pH $5 \pm 0,2$ galvanizācijas elektrolītā, procesu veicot 58-60°C temperatūrā. Pievadītais strāvas blīvums tika uzturēts 10-30 mA/cm² robežās. Šādos apstākļos Ni kārtiņas augšanas ātrums ir 0.3-0,4µm minūtē. Galvanizācijas laiks visām kārtiņām vienāds – 5 minūtes, kas atbilst 1.5-2µm biežai kārtiņai.

Elektroķīmiskajiem pētījumiem 1cm² elektroda virsmas tika atstāta brīva, pārējo daļu izolējot ar epoksīdsveķiem, parazītisko strāvu ierobežošanai. Mērījumi tika veikti atvērta tipa elektroķīmiskā šūnā, elektrodu ievietojot speciāli izveidotā PTFE turētājā un 0,1M H₂SO₄ elektrolītā. Par atskaites elektrodu izvēlēts kalomēla elektrodu no „Radiometer Analytical Ltd”, bet par palīgelektrodu – niķelis ar lielu virsmas laukumu.

Lai novērstu elektrodu oksidēšanos, voltampēru raksturlīkņu iegūšanai tika izmantota tikai katodiskā polarizācija no 0, 1 līdz -1,2 V.

Uzlādes/izlādes eksperimentos paraugs tika uzlādēts ar 1 mA/cm² lielu strāvu 1 minūti un izlādēts, izmantojot 0,1 mA/cm² lielu strāvu 5-10 minūtes.

Iemaņas LaMm paraugu sagatavošanai niķeļa metālhidrīda akumulatoru elektrodiem un to elektroķīmisko īpašību pētīšanai tika gūtas Rietumu Keipa universitātē, Dienvidāfrikas Republikā. Mehāniskajā presē ar 500MPa spiedienu tika veidotas tabletes ar diametru 1 cm, kas sastāvēja no 100mg metāla parauga un dažos gadījumos ar 5% PVA, PTFE un ceolīta piemaisījumiem, kā arī 300mg vara pulvera. Mērījumiem tika izmantota atvērta tipa 3 elektrodu elektroķīmiskā ķīmiskā šūna ar kalomela atskaites elektrodu, Pt palīgelektrodu un 6M KOH elektrolītu.

Voltampēru līknes tika uzņemtas ar EcoChemie AutoLab PGSTAT30 sistēmu dažādos sprieguma intervālos, -2V līdz +2V, lai iegūtu informāciju par materiālā notiekošajiem procesiem gan pie anodiskās, gan katodiskās polarizācijas. Impedances spektri tika iegūti, pieliekot dažādus polarizācijas spriegumus, sākot no 0V līdz -1,8V, par robežspriegumu izvēloties -0,6V attiecībā pret atskaites elektrodu.

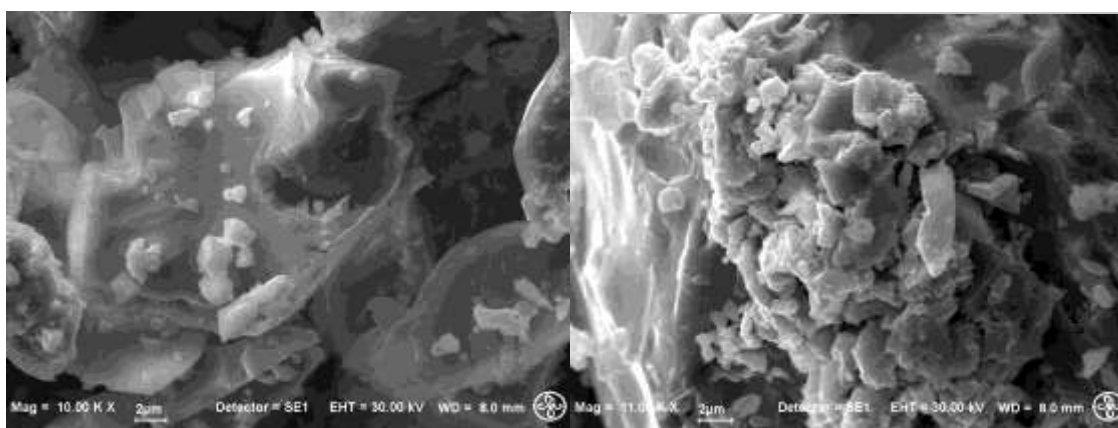
Pētījumi tika turpināti LU CFI ar potenciostatu VoltaLab PGZ 301, izvēloties tādu pašu elektroķīmiskās šūnas konfigurāciju un elektrodu sistēmu. Šeit paraugi tika cikliski uzlādēti un izlādēti ar 2mA lielu strāvu 20min, pēc 5 minūšu pauzes nomērot brīvo potenciālu.

Rezultāti

Sakausējuma 7-10 sastāvs tika noteikts, izmantojot elementu analīzes rezultātus un aprēķinus (att. 4-5, tab.1), apliecinot, ka darbā izmantotā AB₅ sakausējuma steheometriskā formula ir A_{0,96}B_{5,04}, kur A= La, Ce, Nd, Pr, bet B= Ni, Co, Mn, Al, Cr un molmasa 435,74 g/mol. Turpmākajos aprēķinos un eksperimentos tiek pieņemts, ka pēc parauga apstrādes augstā temperatūrā un ūdeņraža atmosfērā sakausējumā nav palicis skābeklis.

Tabula 1: Metāla sakausējuma 7-10 kvantitatīvās analīzes (EDX) rezultāti

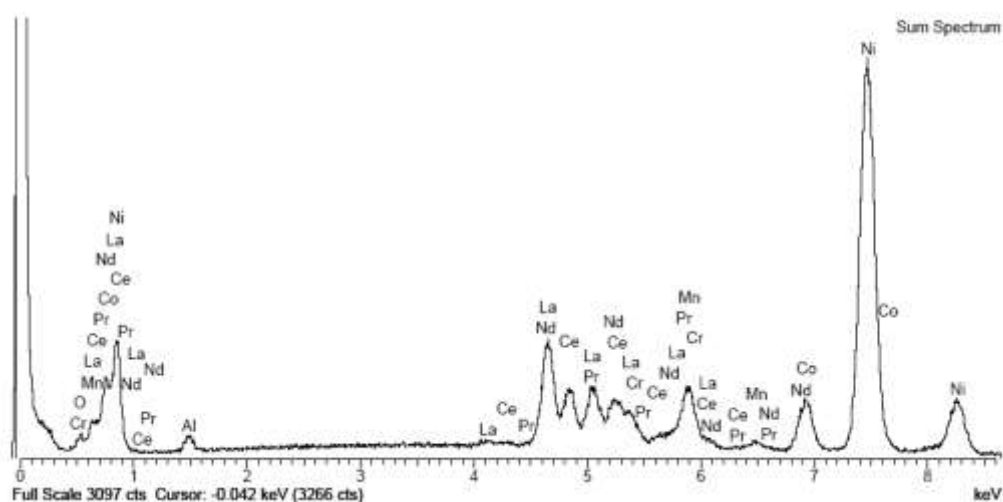
Elements	Svara%	Atomu%
La	17.51	8.24
Ce	9.88	4.61
Nd	3.07	1.39
Pr	0.98	0.45
Ni	52.89	58.89
Co	6.23	6.91
+Mn	5.08	6.05
Al	1.93	4.67
Cr	0.39	0.49
O	2,03	8,30



a)

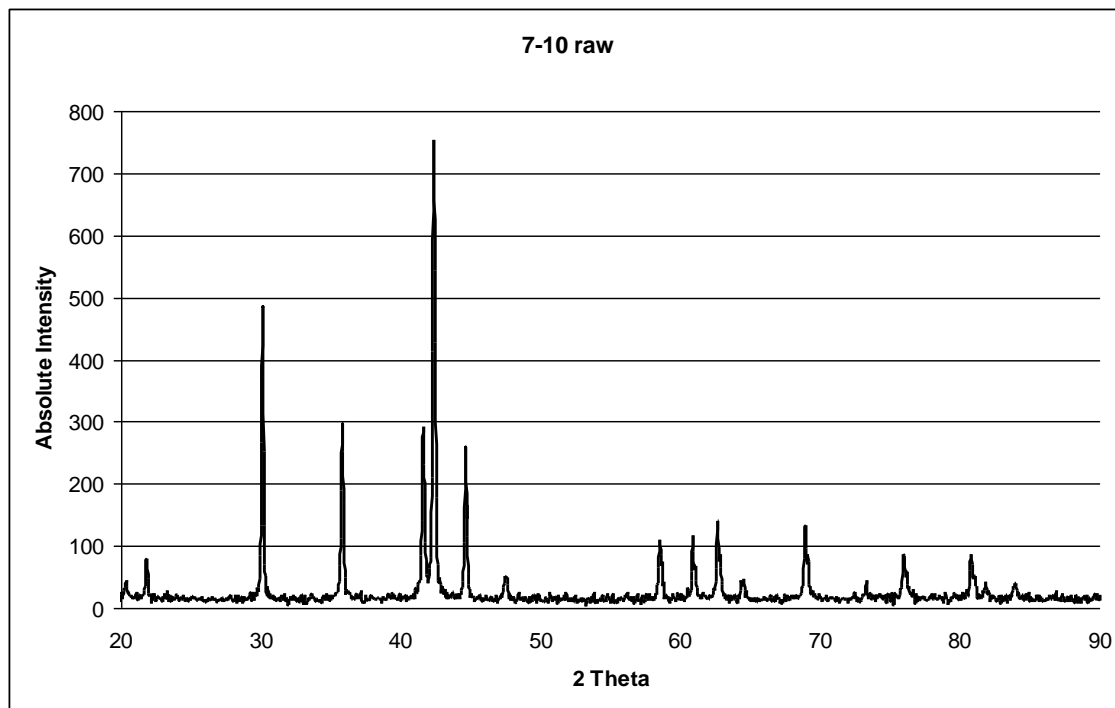
b)

Attēls 4: SEM attēls metāla sakausējuma 7-10 graudam a) pirms un B) pēc mijiedarbības ar ūdeņradi, palielinājums 11000



Attēls 5: Elementu sadalījums sakausējumam 7-10 bez iepriekšējas apstrādes

Rentgenstruktūranalīzes rezultāti un datu analīze ar STOE elementu atpazīšanas programmu parādīja, ka sakausējums 7-10 pieder vienas fāzes heksagonālai CaCu_5 -tipa struktūrai ar telpisko grupu $P6/mmm$ (att.6)[10].



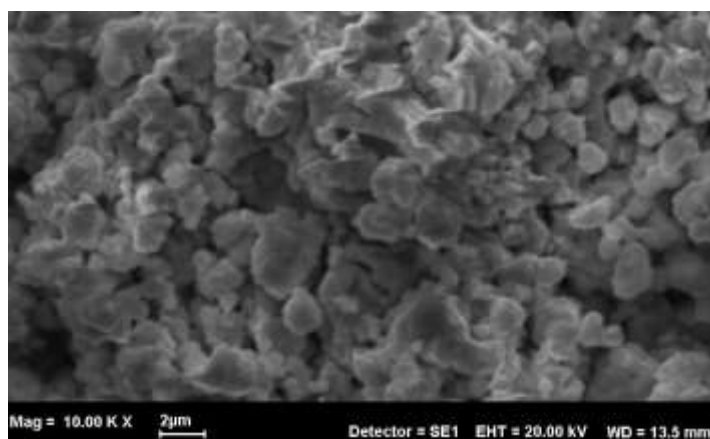
Attēls 6: Rentgenstaru difraktogramma sakausējumam 7-10 bez iepriekšējas apstrādes.

Termogravimetrisko (TG) eksperimentu rezultātā tika iegūts, ka ūdeņraža absorbcija sakausējumā ir lēna un masas izmaiņa sasniedz 1,28 mg, kas dot tikai 0,372 svara % ūdeņraža; neatbilstot teorētiski iespējamajam maksimālajam absorbētā ūdeņraža daudzumam AB_5 sakausējumā. Kompozīti, kas tika veidoti, mehāniski samaisot AB_5 metālu sakausējumu un stiklu, WO_3 , ceolītu un citas inertas fāzes, bija pat sliktāki [11]. Turpmākajos eksperimentos kā inertā fāze tika izvēlēts tikai borsilikātstikls, balstoties uz iepriekšējiem pētījumiem par ūdeņraža pārtecēšanas eksperimentiem Latvijā [12] un tādēļ, ka literatūrā netika atrasti šāda veida eksperimenti ar metālu hidrīdu un stiklu. Variējot dažādas svara attiecības (sakausējums/stikls) rezultātā tika secināts, ka svara attiecība 3,5 - 3,7 daļas metāla sakausējuma 7-10 pulvera un 1 daļa stikla ir visoptimālākais sastāvs termogravimetriskajiem pētījumiem.

Pētot mehāniski samaisītu kompozītu (7-10 un stikls) pēc iepriekš aprakstītās metodikas, iegūts, ka ūdeņraža absorbcija ir ļoti lēna, pat pēc 100 stundām nesasniedzot plato apgabalu, bet aprēķini uzrāda, ka absorbētais ūdeņraža daudzums ir tikai 0,14 svara%.

Paraugu sagatavošanas metode tika modificēta, izmantojot malšanas procesu enerģētiskās lodīšu dzirnavās, kas vairumā gadījumu ir devis labus rezultātus materiālu sagatavošanai ūdeņraža uzglabāšanai [13-15]. Jauno paraugu aktivēšana pētījumiem augsta spiediena svaros tika veikta, 3 reizes atkārtojot izsildīšanu un apskalošanu ūdeņraža atmosfērā.

Analizējot SEM attēlus (att. 7) var redzēt, ka kompozītā graudu izmērs nepārsniedz 1-3 mikronus, un materiāls ir aglomerējies [16].



Attēls 7: SEM attēls kompozītam sakausējums 7-10 un Pyrex stikls pēc 30 min malšanas 25 Hz frekvencē.

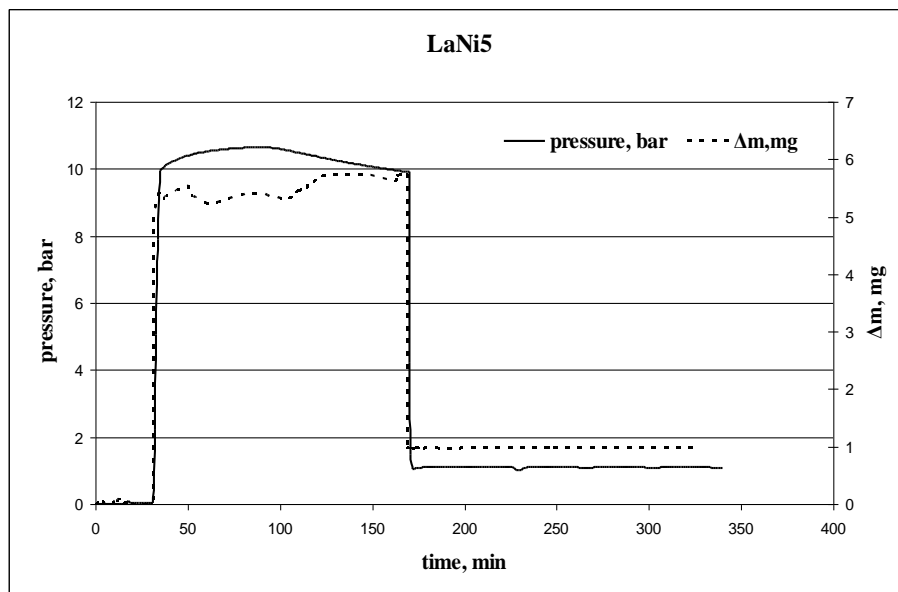
Analizējot aktīvās virsmas mērījumus, tika secināts, ka virsmas laukums kompozīta paraugam ar stiklu ir vismaz 3 reizes lielāks, bet poru tilpums, pat 5,5 reizes lielāks (tab.2) kā izejas materiāliem atsevišķi.

Tabula 2: Kompozīta un metāla sakausējuma aktīvās virsmas laukums un poru tilpums.

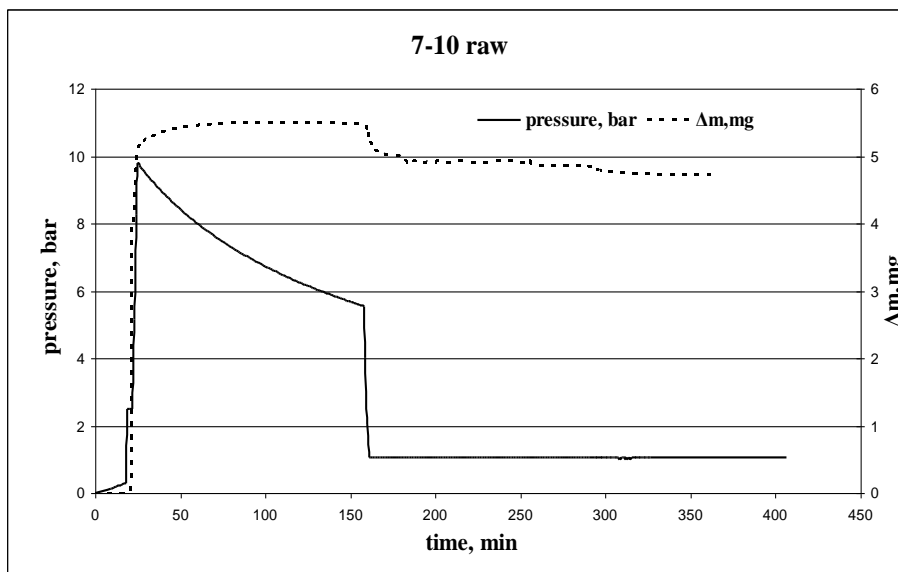
Paraugs	7-10	7-10 + stikls
BET virsmas laukums, m ² /g	0,27	0,84
Langmīra virsmas laukums, m ² /g	0,38	1,31
Kopējais poru tilpums, mm ³ /g	0,50	2,73

TG pētījumi samaltajiem paraugiem parādīja, ka sakausējums 7-10 absorbē vairāk ūdeņraža nekā klasiskais LaNi₅ sakausējums.

Pētījumos atklāts, ka, ja LaNi₅ 25°C temperatūrā un 10bar atmosfēras spiedienā sasniedz maksimālo absorbēto ūdeņraža daudzumu, tad 1 bar spiedienā ir saglabājušies tikai 0.26 w% ūdeņraža. Savukārt AB₅ sakausējumā 7-10, samazinot ūdeņraža spiedienu no 10bar līdz 1bar, absorbētais ūdeņraža daudzums paraugā samazinās tikai nedaudz, bet desorbcija notiek, paaugstinot temperatūru optimāli līdz 80°C (att. 8-9).



Attēls 8: LaNi₅ masas izmaiņa atkarībā no spiediena istabas temperatūrā.



Attēls 9: 7-10 masas izmaiņa atkarībā no spiediena istabas temperatūrā.

Salīdzinot abus paraugus kompozītā ar stiklu, tika novērota līdzīga tendence – kompozītmateriāls sakausējumam 7-10 ar stiklu absorbē vairāk ūdeņraža nekā kompozīts LaNi_5 ar stiklu.

Izveidotā kompozīta bagātināšanās ar ūdeņradi var izskaidrot, balstoties uz ūdeņraža pārtecēšanas (spillover) efektu, kur kā katalizators un sorbents ir metālu sakausējuma AB_5 7-10 daļiņas, bet nesējs ir inertais materiāls – borsilikāts. Ūdeņraža pārtecēšana notiek pēc sekojoša mehānisma: ūdeņraža molekula tiek disociatīvi adsorbēta uz LaMm sakausējuma graudiņa virsmas, seko aktīvo ūdeņraža atomu migrācija sakausējuma graudiņa tilpumā un pārtecēšana uz stikla virsmu, ja ir ciešs kontakts robežvirsmā starp katalizatora un stikla daļiņām. Ūdeņraža absorbcija metāla sakausējuma tilpumā notiek intensīvāk, jo robežvirsmā metāls/stikls ir zemāka enerģijas barjera nekā ūdeņraža difūzijai metālā no tā virsmas. Tādējādi tiek bremsēta ūdeņraža migrācija no tilpuma uz katalizatora virsmu un atomārā ūdeņraža apvienošanās molekulās, nodrošinot daudz intensīvāku metāla graudiņa piesātināšanos ar ūdeņradi (hidrīda γ fāzes veidošanos). Ūdeņraža spillovera efekts ir ļoti atkarīgs no stikla daļiņu un metāla sakausējuma kontakta, kas mainās atkarībā no tā, kā kompozīts tiek sagatavots (samaisīts vai samalts lodīšu dzirnavās u.c.).

Veicot paraugos absorbētā ūdeņraža daudzuma x un svara% aprēķinus sakausējumam 7-10 un kompozītmateriālam 7-10 + stikls, tika secināts, ka kompozīts absorbē vairāk ūdeņraža nekā tīrs materiāls (tab.3), kas var tikt izskaidrots ar daļiņu pārtecēšanas jeb tā saukto spillovera efektu - absorbcijas procesā piedalās ne tikai sakausējums, bet arī stikls.

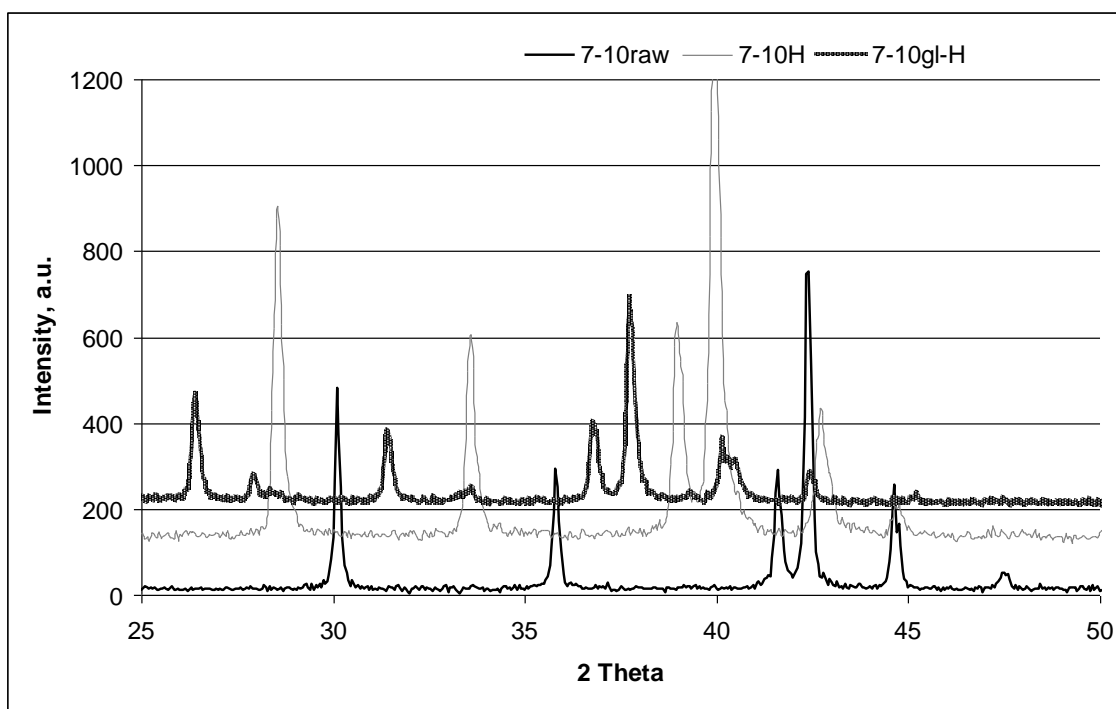
Tabula 3: Ūdeņraža daudzums 7-10 un kompozīta materiālā 7-10+stikls, Δm_{total} – kopējā masas izmaiņa, Δm_{av} -vidējā masas izmaiņa pēc 3 cikliem, $\Delta m(1atm)$ – masas izmaiņā 1 atmosfērā H_2 .

Svara izmaiņas	Δm , mg	w%	x
7-10			
Δm_{total}	5,507E-03	1,582	6,966
Δm_{av}	5,138E-03	1,477	6,499
$\Delta m(1atm)$	4,883E-03	1,405	6,177
7-10+stikls			
Δm_{total}	5,048E-03	1,643	7,242
Δm_{av}	4,616E-03	1,504	6,621
$\Delta m(1atm)$	4,393E-03	1,433	6,302

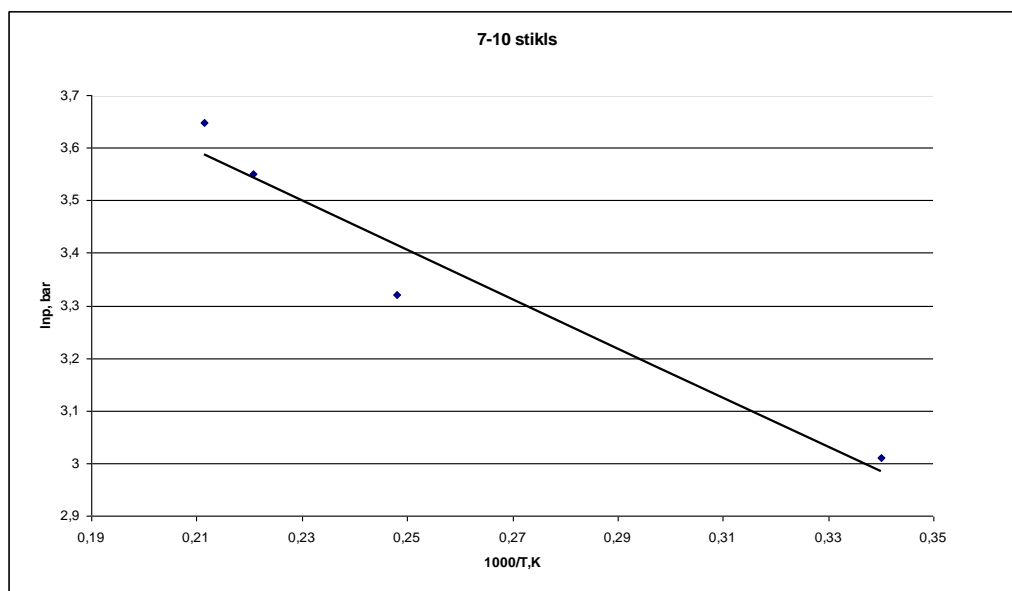
Rentgendifrakcijas pētījumos tika konstatēts, ka ar ūdeņradi bagātināta metālu sakausējuma 7-10 difrakcijas maksimumi nobīdās uz mazāko leņķu pusi, kas liecina, ka hidrīda α -fāze pārvēršas β -fāzē un režģa parametri un elementāršūnas tilpums ir palielinājušies. Kompozītmateriālam 7-10+stikls nobīde uz mazo leņķu pusi ir vēl lielāka, kas liecina par vēl lielāku režģa izplešanos un, iespējams, gamma fāzes veidošanos, arī attiecīgie režģa parametri un elementāršūnas tilpums ir lielāki (att.10, tab.4)[10].

Tabula 4: Elementāršūnas parametri sakausējumam 7-10, ar ūdeņradi bagātinātam sakausējumam 7-10 un ar ūdeņradi bagātinātam kompozītam, attiecīgi 7-10, 7-10H un 7-10+stiklsH.

Šūnas izmērs Paraugs	a, Å	c, Å	V, Å ³
7-10	5,0083	4,0567	88,12
7-10H	5,326	4,234	104,0
7-10+stiklsH	5,369	4,2754	106,78



Attēls 10: Rentgendifraktogramma sakausējumam 7-10raw (nepārtrauktā līnija), 7-10 bagātinātam ar ūdeņradi 7-10H (pelēkā nepārtrauktā līnija, un kompozītmateriālam bagātinātam ar ūdeņradi 7=10gl-H (viļņotā līnija). Labākai izšķiršanai 7-10H intensitāte visai līknei pacelta uz augšu par 100 vienībām, 7-10gl-H - par 200.



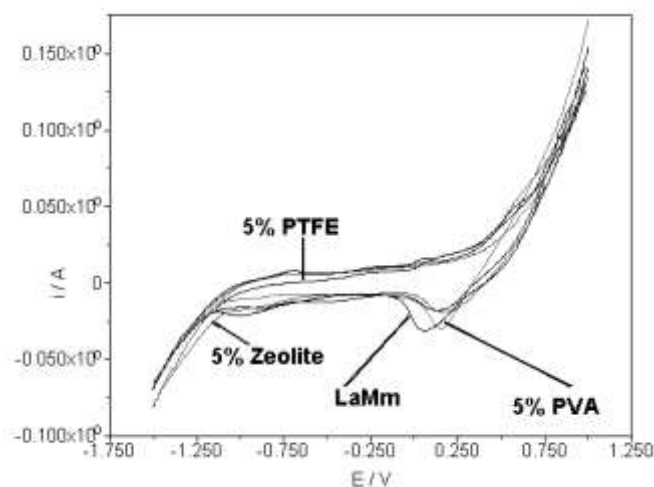
Attēls 11: Van't Hofa grafiks kompozītmateriāla entalpijas noteikšanai.

Pētījumi pašu izveidotā ūdeņraža reaktorā tika izmantoti ūdeņraža absorbcijas entalpijas noteikšanai sintezētajiem kompozītmateriāliem un ūdeņraža desorbcijas kinētikas pētījumiem. No Van't Hofa līknes (att.11) aprēķinātā entalpija ($41,28 \text{ kJ/gmolH}_2$), atbilst

literatūrā uzrādītajiem nosacījumiem (30-50kJ/gmolH₂), lai materiālu varētu izmantot par elektrodiem metālhidridū baterijās [17].

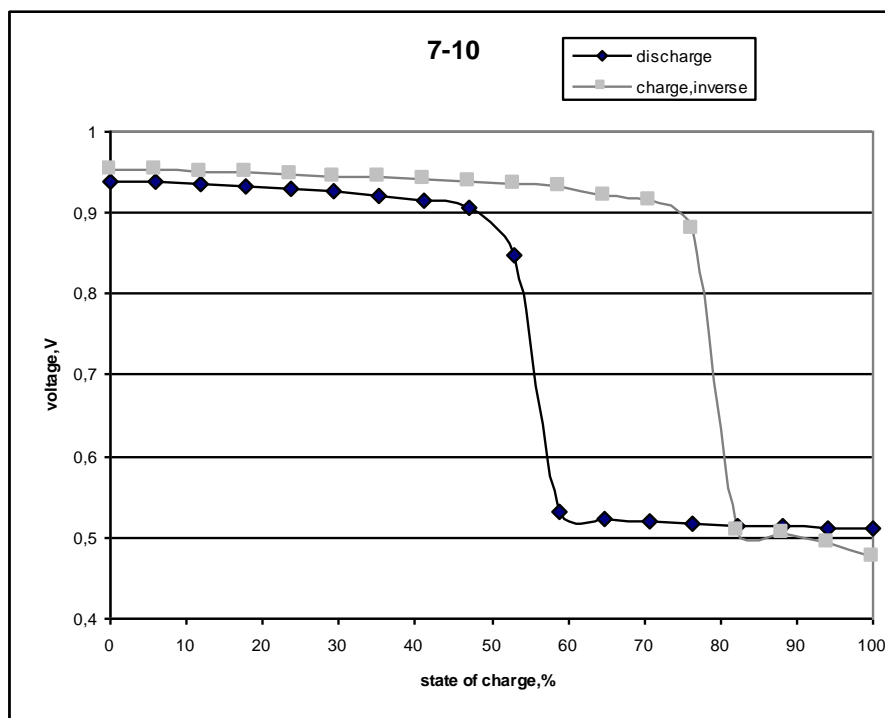
Elektroķīmiskie pētījumi

Rietumu Keipa Universitātes laboratorijā veiktie volt-ampēru raksturlīkņu pētījumi paraugiem, kur par saistvielu tika ņemts poli-vinil-alkohols (PVA), poli-tetra-fluoro-etilēns (PTFE) un ceolīts, liecināja, ka lielu atšķirību šīs saistvielas eksperimentu rezultātos neienes (att. 12) [18].



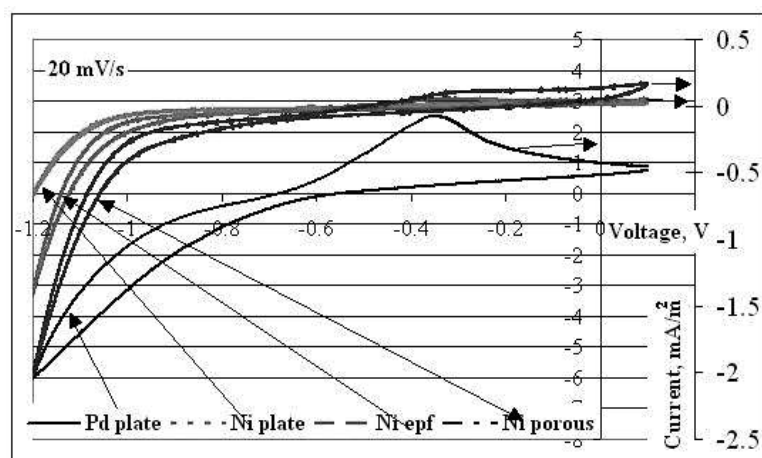
Attēls 12: Volt-ampēru raksturlīknes sakausējumam 7-10 (LaMm attēlā) un 7-10 ar dažādām saistvielām.

Lai nodrošinātu labāku vadītspēju un tabletes turētos kopā, uzlādes un izlādes ciklēšanas eksperimentiem LU CFI tika izmantotas presētas tabletes, kas sastāvēja no 100mg AB₅ sakausējuma 7-10 un 300mg vara (attēls 13). Pierādīts, ka gan izlāde, gan uzlāde notiek strauji, bet līdz zināmai robežai. Sasniedzot 20% no maksimālās uzlādes pakāpes, notiek straujš sprieguma pieaugums un pēc tam uzlādes spriegums mainās lēnām, sasniedzot piesātinājumu. Izlādes process ir ļoti līdzīgs, - spriegums maz mainās līdz 50% izlādei, un tālākā izlādē strauji krītas.

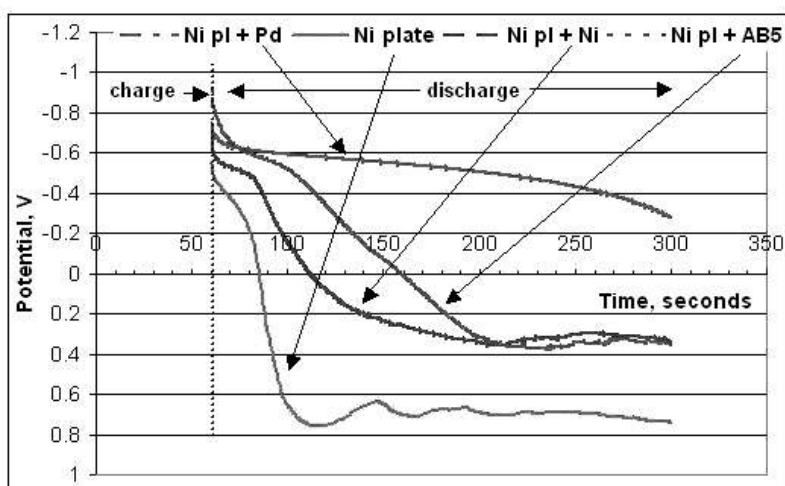


Attēls 13: Sprieguma atkarība no pievadītās strāvas elektroda tabletei (sakausējums 7-10 un varš) uzlādes(gaišā līnija) un izlādes ciklos(tumšā līnija), kur uzlādes cikls ir apgriezts, lai datus vieglāk salīdzināt.

Elektrodu materiālu pētījumi dažādiem niķeļa elektrodu paraugiem salīdzinājumā ar pallādiju uzrādīja raksturīgos ūdeņraža adsorbcijas/absorbcijas un desorbcijas pīkus -1.04 un -0,28 V rajonā. Niķeļa paraugiem šis parametrs ir mazāks izteikts porainajam Ni, vēl vairāk samazinās galvaniski uznestajam Ni paraugam un Ni pamatnei, kas labi novērojams attēlā 14.



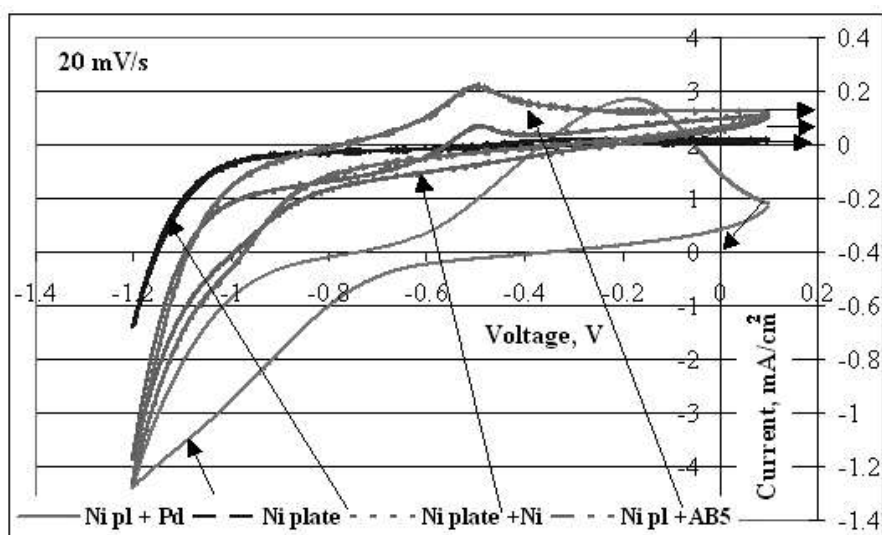
Attēls 14: Volt-ampēru raksturlīknes Ni plāksnītei (Ni plate), porainajam Ni (Ni porous), galvaniskajai Ni folijai (Ni epf) un Pd paraugiem. Divas strāvu vērtību skalas ir izmantotas, lai precizāk varētu izšķirt līkņu struktūru.



Attēls 15: Izlādes kinētika dažādiem Ni elektrodiem.

Izlādes līknes (att.15) parāda, ka akumulētā ūdeņraža daudzums elektrodam ar galvanizācijas ceļā uznestu AB₅ pulveri ir 2-3 reizes lielāks, nekā tīram Ni elektrodam, bet tomēr ir mazāks nekā elektrodam ar izsēdināto Pd kārtiņu.

Metāla hidrīda pulvera galvaniskā izsēdināšana uz Ni plāksnītes ir palielinājusi pārklājuma elektroķīmisko aktivitāti un akumulētā lādiņa lielums arī ir pieaudzis (att.16). Ni pārklājums uz dažādām Ni pamatnēm uzrāda tādu pašu ietekmi – katodstrāvas vērtības ir lielākas (19).



Attēls 16: Volt-ampēru raksturlieknes galvaniski pārklātai Ni plāksnītei ar Pd, Ni un AB₅

Secinājumi

Termogravimetriskie un spiediena izmaiņu mērījumi augstspiediena svaru kamerā pierāda, ka izveidotais kompozītmateriāls, kas sastāv no AB₅ tipa metālu sakausējuma 7-10 un borsilikātskļa absorbē vairāk ūdeņradi uz vienu svara vienību nekā metālu sakausējums un stikls atsevišķi.

Pierādīts, ka lodīšu dzirnavās samaltā kompozītmateriālā hidrīda β fāze izveidojas ātrāk, nekā atsevišķi metālā. Rentgena difrakcijas analīze parāda, ka kompozītmateriālā sāk veidoties pat hidrīda γ fāze, kas nav novērojama tīram sakausējumam 7-10. Šī γ fāze ir bagātākā ar ūdeņradi nekā β fāze, un ūdeņraža atomi atrodas starpmezglu telpā tuvāk niķeļa atomiem, radot nehomogēnu ūdeņraža koncentrācijas sadalījumu režģī un lielas metāla sakausējuma kristāliskā režģa deformācijas.

Izveidotā kompozīta bagātināšanās ar ūdeņradi izskaidrota, balstoties uz ūdeņraža pārtecēšanas efektu. Ūdeņraža molekula tiek disociatīvi adsorbēta uz AB₅ tipa metālu sakausējuma 7-10 graudiņa virsmas, seko aktīvo ūdeņraža atomu migrācija sakausējuma graudiņa tilpumā un pārtecēšana uz stikla virsmu, ja ir ciešs kontakts robežvirsmā starp metālu – katalizatoru - un stikla daļiņām.

Iegūto kompozītmateriālu termodinamiskie ūdeņraža sorbcijas pētījumi pašu konstruētā ūdeņraža reaktorā liecina, ka materiāls ir derīgs gan kā materiāls ūdeņraža uzglabāšanai, gan arī kā elektrods niķeļa metālhidrīdu baterijām.

Modificējot virsmu ar galvaniski izsēdinātiem niķeļa Ni un AB₅ piejaukumiem, var panākt ne tikai elektrodu materiālu virsmas aktivēšanos, bet arī absorbētā ūdeņraža daudzuma palielināšanos elektrodos.

Pateicības:

Darbs ir veikts ar Eiropas Savienības Sociālā Fonda, Nordic Energy Research projekta NORSTORE, Valsts pētījumu programmas materiālzinātnēs VPP-05 un Eiropas Savienības Struktūrfondu

materiālo atbalstu. Paldies L'Oreal, UNESCO un Latvijas Zinātņu akadēmijai par L'Oreal stipendiju „Sievietēm zinātnē”.

Īpaši liels paldies darba vadītājam Jānim Kleperim, kā arī Finn Willy Poulsen, Nikolaos Bonanos, Bjørn Sejr Johansen (RNL); Laimonim Jēkabsonam (LU CFI), Guntaram Vaivaram, Alexander Nechajev (RKU, DAR) un Sébastien Huot par izturību.

Atsauces:

1. L.Grīnberga, J.Kleperis (2004) RTU zinātniskie raksti, **12** (4), p. 50
2. L.Grīnberga, J.Kleperis (2005) LU Ekonomikas un vadības fakultātes un “Latvenergo Projekts” nodaļas rakstu krājums, p. 21
3. A. Zuttel, (2003), *Materials Today*, **6**(9): p. 24-33.
4. H.F. Bittner, C.C. Badcock (1983) *J. Electrochem. Soc.*, **130**, p. 193
5. J. R. Ares, F. Cuevas, A. Percheron-Guégan (2004) *J. Mat. Sc. And Eng.*, B **108**, p.76.
6. L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen (1997) *J. Alloys and Comp.*, **253**, p. 70
7. Scarano *et al.* (2006) *J. Applied catalysis*, A **307**, p.3
8. W.C. Conner Jr., J.L. Falconer (1995) *Chem. Rew.* **95**, p. 759
9. U. Roland, T. Braunschweig, F. Roessner, *J. Mol. (1997) Catal. A Chem.* **127**, p.61
10. J.Kleperis, L.Grīnberga, G.Vaivars, J.Klavins (2006) *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* **4**, p. 39
11. L.Grīnberga, J.Kleperis (2005), Latvijas 1. Nanomateriālu un Nanotehnoloģiju konferences rakstu krājums, Rīga, 30.-31. marts, p. 14
12. J.Kleperis, A.Lusis (1993) *Z. fur Physik. Chemie* **181** p. 321
13. Huot *et al.* (1999) *J. Alloys and Comp.* **293-295**, p. 495
14. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen (1999) *J. Alloys and Comp.* **288**, p. 217

15. T.-W.Hong, S-K.Kim, Y-J.Kim (2000) *J.Alloys and Comp.* **312**, p. 60
16. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars (2006) *Int. Sc. J. Alternative Energy and Ecology*, **12**, p. 20
17. Kleperis *et al* (2001) *J. Solid State Electrochemistry*, **5** (4), p. 229
18. L.Grinberga *et al.* (2007) "NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology", 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon', p.279
19. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars (2005) Theodor Grotthus elektroķīmijas konferences tēzes, Viļņa, Lietuva, 5.-8. jūnijs

Konferenču tēzes

1. L.Grinberga, J.Kleperis, Materiālu struktūras ietekme uz ūdeņraža izdalīšanos dažādu metālu elektrodiem, *LU CFI 20. Zinātniskās konferences tēzes*, Rīga, Latvija, 16.-18. februāris, 2004
2. L.Grinberga, Preliminary Results On New Composite Materials For Hydrogen Evolution/Storage, NORSTORE konferences/ semināra tēzes, Staverna, Norvēģija, 3.-6. jūnijs, 2004, <http://www.norstore.ife.no>
3. L.Grinberga, J. Kleperis, Advanced media for hydrogen storage, Starptautiskās konferences „Metal-Hydrogen Systems” tēzes, Krakova, Polija, 6.-9. septembris, 2004
4. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars Hydrogen evolution and absorbtion researches in Latvia, JRC-IE seminārs „Mapping European knowledge on Hydrogen Storage, Pettena, Nīderlande, 28.-29. oktobris, 2004, <http://www.jrc.nl/>
5. L.Grinberga, J. Kleperis, Ūdeņraža Absorbcijas un Desorbcijas Pētījumi Metālhidrīdos, CFI 21. Zinātniskās konferences tēzes, Rīga, Latvija, 7.-9. februāris, 2005
6. L.Grinberga, J. Kleperis, Metal alloys and composites for hydrogen storage: problems and solutions, Latvijas 1. nanomateriālu un nanotehnoloģiju konferences tēzes, Rīga, 30.-31. marts, 2005

7. L.Grinberga, J. Kleperis, L. Ribickis, Why the hydrogen energy is necessary for Latvia, Starptautiskās konferences EcoBalt'2005 tēzes, Rīga, Latvija, 26.-27. maijs, 2005
8. L.Grinberga, Electrochemical and physical properties of LaMm and LaMm composites, NORSTORE konferences/ semināra tēzes, Hveragerði, Islande, 1.-3. jūnijs, 2005, <http://www.norstore.ife.no>
9. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars, Researches of electrodes for hydrogen evolution/absorption, Theodor Grotthus elektrtoķīmijas konferences tēzes, Viļņa, Lietuva, 5.-8. jūnijs, 2005
10. L.Grinberga, J.Kleperis, A.S. Pedersen, F.W. Puolsen, Investigations of the Influence of Different Additives to the Lanthanum Rich Mischmetal, IX Starptautiskās konferences Hydrogen materials science & Chemistry of Carbon nanomaterials tēzes, Sevastopole, Ukraina 5-11. septembris, 2005
11. L.Grinberga, J.Kleperis, A.S. Pedersen, F.W. Puolsen, Investigations of the Influence of Glass Phase to the Lanthanum Rich Mischmetal, 3. ikgadējās konferences/ semināra „Copenhagen Graduate School for Nanoscience and Nanotechnology” tēzes, RISØ, Dānija, 8. decembris, 2005, <http://www.cont.dk/>
12. L.Grinberga, J.Kleperis, G.Vaivars, J.Klavins, Hydrogen sorption and sorbtion characteristics in materials, Latvijas konferences „Funkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas” tēzes, Rīga, Latvija, 27.-28. marts, 2006
13. P. Ndungu, N. Onyegubule, A. Nechaev, V. Linkov, L.Grinberga, A Simple Route For The Synthesis Of Carbon Nanotubes Using Lpg As A Carbon Source, Latvijas konferences „Funkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas” tēzes, Rīga, Latvija, 27.-28. marts, 2006
14. X. Wang, S.Naidoo, G. Vaivars, L.Grinberga, V. Linkov, Optimization Of The Synthesis Of Pt-Ru/C Fuel Cell Anode Catalyst, 2. Latvijas konferences „Funkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas” tēzes, Rīga, Latvija, 27.-28. marts, 2006

15. L.Grīnberga, J.Kleperis Lantāna Mišmetāla Termogravimetrisko Īpašību Izmaiņas Atkarība no Stikla Fāzes, LU CFI 22. Zinātniskās konferences tēzes, Rīga, Latvija, 29.-30. marts, 2006
16. L.Grīnberga, Studies of Sorption Properties of Metal Hydride Electrodes, NORSTORE konferences/semināra tēzes, Jyllinge, Dānija, 29.-31. maijs, 2006, <http://www.norstore.ife.no/>
17. L.Grīnberga, J. Hodakovska, J. Kleperis, G. Vaivars, J. Klavins, Electrochemical hydrogen – storage and usage aspects, VIII Meeting “Fundamental problems of Solid State Ionics” tēžu krājums, Černogalovka, Krievija, 13.-16. jūnijs, 2006
18. J.Kleperis, L.Grīnberga, G.Vaivars, J.Klavins, Enhancement of hydrogen storage in composite materials by nanostructuring, First World Congress “Alternative Energy and Ecology” WACEE-2006 tēzes žurnālā “International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology” 5, (37), 21.-25. augusts, 2006
19. L.Grīnberga, J. Kleperis, Absorbētā ūdeņraža daudzums materiālā atkarībā no daļiņu izmēra un vides, LU CFI 23. Zinātniskās konference, 13.-15. februāris, 2007
20. J.Hodakovska, L.Grīnberga, J.Kleperis, Elektrodi degvielas šūnām – iespējas un rezultāti, LU CFI 23. Zinātniskās konferences tēzes, 13.-15. februāris, 2007
21. J. Kleperis, L. Grīnberga, M. Ergle, G. Chikvaidze, Thermogravimetric research of hydrogen storage materials, International Baltic Sea region conference Functional materials and nanotechnologies, 2.-4. aprīlis, 2007
22. L. Grīnberga, J. Kleperis, Development of new composite materials for hydrogen storage, International Baltic Sea region conference Functional materials and nanotechnologies, 2.-4. aprīlis, 2007

Publikāciju saraksts

1. L.Grīnberga, J.Kleperis, Toward Hydrogen Energy in Latvia, RTU zinātniskie raksti, sērija 4, 12 (2004) 50-56

2. L.Grinberga, J.Kleperis, The perspectives of Hydrogen energy in Latvia, Konferences: "Energetics and Environment in Baltics", LU Ekonomikas un vadības fakultātes un "Latvenergo Projekts" nodaļas rakstu krājums, (2005) 21-32
3. L.Grinberga, J.Kleperis, Metal alloys and composites for hydrogen storage: problems and solutions, Latvijas 1. nanomateriālu un nanotehnoloģiju konferences rakstu krājums (2005) 14-19
4. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars, J.Klavins Hydrogen absorption and adsorption characteristics in materials, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 4 (2006) 39-46
5. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars, J.Klavins Enhancement of hydrogen storage in composite materials by nanostructuring, International Scientific Journal For Alternative Energy and Ecology, 12 (2006) 20-24
6. J.Kleperis, L.Grinberga, G.Vaivars, J.Klavins, Ūdeņraža uzkrāšana materiālos atkarībā no to sastāva un daļiņu izmēra, RTU zinātnisko rakstu krājums, sērija 4, 17, (2006) 205-211
7. L.Grinberga, J.Kleperis, Hydrogen absorbing materials in the laboratory work for students, zinātnisko rakstu krājumā „The anthology of documents and materials of 'High-techs, hydrogen energetics and platinum materials'”, MIREA (2006), 60-71
8. L.Grinberga, J.Kleperis, A.Nechajev, G.Vaivars, F.W.Poulsen, A.S.Pedersen Investigations of the Influence of Different Additives to the Lanthanum Rich Mischmetal, "NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology", 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon, SPRINGER (2007) 279-286
9. Ndungu P., Onyegubule N., Necajevs A., Linkovs V., Grinberga L., A simple route for synthesis of carbon nanotubes using LPG as carbon source, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 1 (2007) 3-9