

ESTUDIO CINETICO DE LA CAPTURA DE HIDRÓGENO EN POLVOS DE Mg-Fe ALEADOS MECÁNICAMENTE

G. Garcia-Pacheco^{1*}, J.G. Cabañas- Moreno², A. Chávez-Riveros², U.J. Rivera-Monroy²,
K. Suárez-Alcántara^{2,3}

¹Academia de Física de ICE, ESIME Zacatenco IPN, Ed. Z2 planta baja, UPALM, Col. Lindavista, C. P. 07338, México D.F., México.

²Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Col. Lindavista, C.P.07338, México D.F., México.

³ Actualmente en GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Germany

*Teléfono: 57296000 ext. 54600, ginaunam@hotmail.com

RESUMEN

Uno de los principales aspectos concernientes al almacenamiento de hidrógeno en sólidos se relaciona con los mecanismos cinéticos de hidruración/deshidruración. En particular, han sido muchos los intentos para entender el comportamiento de hidruración/deshidruración en aleaciones y compuestos base Mg, empleando principalmente los modelos de Quimisorción (Q), Johnson-Mehl- Avrami (JMA) y de Contracción de Volumen (CV).

En el presente trabajo se analiza el mecanismo cinético de hidruración/deshidruración de polvos de Mg aleados mecánicamente con Fe, con composición atómica nominal $Mg_{97.4}Fe_{2.6}$, utilizando temperaturas de 275, 300 y 350 °C. Los datos experimentales del contenido de hidrógeno en función del tiempo de hidruración/deshidruración han sido ajustados matemáticamente a los modelos anteriormente mencionados. En términos generales, el mejor ajuste se logró con el modelo JMA. Se observa que los valores del parámetro n (exponente de crecimiento) del modelo toma valores relativamente bajos (mayormente entre 0.5 y 1), indicativo de un crecimiento de baja dimensionalidad. Los resultados pueden entenderse en términos del crecimiento, hacia dentro de las partículas, de una “corteza” formada en su periferia a tiempos cortos de la transformación.

1.- Introducción

El costo creciente y el previsible agotamiento de los combustibles fósiles han impulsado la tecnología de pilas de combustible. Uno de los mayores problemas en aplicar esta tecnología es la necesidad de contar con medio adecuado de almacenamiento de hidrógeno.

Los hidruros de metales ligeros son opciones atractivas de almacenamiento en términos de la densidad gravimétrica, relativamente grande, de hidrógeno almacenado. Entre los metales ligeros, el magnesio es un material candidato de alto potencial debido a su bajo costo, abundancia, la alta densidad gravimétrica (7.6% en peso) del hidruro de magnesio, MgH_2 , y la reversibilidad del proceso de hidruración [1,2]. Además, adiciones de metales de transición (Ni, Fe y Ti), óxidos metálicos, carburos, nitruros y otros compuestos, tienen un efecto positivo sobre la cinética de *hidruración/deshidruración* (H/D), y la molienda de los polvos de Mg, pueden mejorar las características cinéticas de estos procesos [3-6]. Sin embargo, la cinética de H/D requiere ser acelerada para facilitar su aplicación. En las Tablas I y II están resumidas algunas características de los procesos de H/D de diferentes aleaciones base magnesio, tal como han sido reportadas en la literatura [7-14].

1.1.- Determinación de los mecanismos cinéticos de los procesos de H/D.

Los modelos principales en el análisis de la cinética de H/D en condiciones isotérmicas son:

- Modelo de Quimisorción [2]. Este modelo básicamente describe la disociación y recombinación de las moléculas de hidrógeno sobre la superficie del Mg, asumiendo que este proceso constituye el mecanismo que controla la cinética. En este caso, la fracción transformada α depende linealmente del tiempo t :

$$kt = \alpha \quad (1)$$

donde k es la constante de reacción.

- Modelo Clásico Johnson-Mehl-Avrami. Es un modelo comúnmente usado para ajustar datos de H/D experimentales en situaciones donde la formación o descomposición del hidruro ocurre aleatoriamente por procesos de nucleación y crecimiento. La ecuación de JMA tiene la forma [15]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (2)$$

donde k y n son constantes. Los valores de n dependen de la localización de la nueva fase en la microestructura de la matriz y de la geometría y dimensionalidad del crecimiento [15]. En cualquier caso, el paso limitante es la velocidad de la interface metal/hidruro, asumiendo que la difusión del hidrógeno en los sólidos es suficientemente rápida [2].

- Modelo de Contracción de Volumen [2]. Este modelo asume que el proceso de nucleación inicia en la superficie de las partículas y el crecimiento procede de la superficie hacia el seno de la partícula a partir de una delgada capa superficial preexistente. En el caso, en que la difusión del hidrógeno no limita la cinética del proceso, y el crecimiento de la nueva fase ocurre con una rapidez constante, la cinética de este modelo se describe como:

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

En este modelo, n depende igualmente de la dimensionalidad y geometría del crecimiento. Cuando la difusión en estado sólido es limitante, y la velocidad de la interface decrece con el tiempo, la ecuación que describe el crecimiento en tres dimensiones, es

$$kt = 1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

En principio, el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 1 a 4 permite la determinación de los parámetros (k , n) relacionados con los mecanismos de formación o descomposición del hidruro. En las Tablas I y II se observa que, en general, el modelo JMA ha sido mayormente utilizado para describir los procesos de H/D. El valor reportado de n , relacionado con la dimensionalidad en que ocurre la transformación, cubre un amplio rango, desde 0.5 hasta 14, aunque mayormente los valores van de 1 a 3. En el presente trabajo se estudia el efecto de la incorporación de Fe en una matriz de Mg en la cinética de H/D, a las temperaturas de 275, 300 y 350°C.

Tabla I. Características cinéticas de deshidruración de aleaciones base Mg.

| Material | T °C | Modelo | Q _A kJ/mol | n | Comentarios |
|--|---------|--------|--------------------------|------------|-------------|
| Mg [7] | 370-400 | JMA | 250-300 | NR | E/A, Act |
| Mg [8] | 340-370 | JMA | 160 | 1.5 | Act |
| Mg [8] | 360-400 | JMA | 296 | NR | NR |
| Mg [8] | 331-368 | JMA | 119 | NR | Act |
| Mg [8] | 340-370 | JMA | 167 | NR | Act |
| Mg(Ni) [5] | 350-390 | JMA | 249 | NR | NR |
| Mg+10 wt.% V[9] | 300-350 | JMA | 118 | 3 | NR |
| Mg+10 wt.% Y[9] | 300-350 | JMA | 137 | 3 | NR |
| Mg+10 wt.% Zr[9] | 300-350 | JMA | 161 | 3 | NR |
| Mg ₁₇ Al ₁₂ [7] | 370-400 | JMA | 160 | NR | E/A, Act |
| MgH ₂ [10] | 350 | JMA | NR | 2.7 | S/M, Act |
| MgH ₂ [11] | 360-400 | JMA | 299 | 2.3 a 7 | S/M, MgO |
| MgH ₂ [12] | 150-225 | JMA | 144 | NR | |
| MgH ₂ -1% C [10] | 350 | JMA | NR | 2.1 | Act |
| MgH ₂ -11% C [10] | 350 | JMA | NR | 2.0 | Act |
| MgH ₂ -Nb ₂ O ₅ [2] | 300 | CV-2D | 62-87 | 2.0 | |
| MgH ₂ -Nb ₂ O ₅ [2] | 300 | Q | 62-87 | NR | |
| MgH ₂ -17Mg-8MgO [13] | 425-500 | JMA | 161-169 | 4 | Act |
| MgH ₂ -2Ni [11] | 350-390 | JMA | 249 | 4.2 a 14.9 | S/M, MgO |
| MgH ₂ -5Ni/Al ₂ O ₃ /C [12] | 150-325 | JMA | 74 | NR | |
| MgH ₂ -9Al-0.1Ni [14] | 250-300 | CV-3DD | 48 | NR | |

JMA = modelo Johnson-Mehl-Avrami; NR = no reportado; E/A = expuesta al aire; Act = se aplicaron tratamientos previos de activación; S/M = sin molienda; MgO = reporta oxidación; CV-2D = modelo de CV en 2 dimensiones; CV-3DD = modelo de contracción de volumen en 3 dimensiones controlado por difusión; Q = modelo de quimisorción

Tabla II. Características cinéticas de hidruración de aleaciones base Mg.

| Material | T °C | Modelo | Q _A kJ/mol•K | n | Comentarios |
|--|---------|--------|----------------------------|-------|--------------------------|
| Mg [8] | 340-370 | JMA | 90 | 0.5- | Act, alta P _H |
| Mg [8] | 340-370 | JMA | 90 | 1 | Act, baja P _H |
| Mg [13] | 377-427 | JMA | 284-308 | NR | N Act. Película |
| Mg [13] | 341-368 | JMA | 91 | NR | Act |
| MgH ₂ -5% Ni [12] | - | JMA | 52 | NR | No Act |
| Mg(Ni) [11] | 270-343 | JMA | 66 | NR | Act |
| MgH ₂ -5% Ni/Al ₂ O ₃ /C [12] | 150-350 | JMA | 50 | NR | No Act |
| Mg-Al [7] | 400 | CV-3D | NR | NR | Act |
| Mg1.9Al0.1Ni [14] | 250-300 | CV-3DD | 52 | NR | |
| MgH ₂ - Nb ₂ O ₅ [2] | 300 | CV 3D | 62-87 | 2 | |
| MgH ₂ - 0.5% mol Nb ₂ O ₅ [2] | 300 | CV-3D | 62-87 | 2 a 3 | |

; JMA = modelo Johnson-Mehl-Avrami; Act = se aplicaron tratamientos previos de activación; P_H = presión de H₂; NR = no reportada; CV-3D = modelo de contracción de volumen en 3 dimensiones; CV-3DD = modelo de contracción de volumen en 3 dimensiones controlado por difusión.

2.- Condiciones Experimentales

El compuesto $\text{Mg}_{97.4}\text{Fe}_{2.6}$ fue preparado por molienda mecánica. Las cantidades correspondientes de los metales (Mg Alfa Aesar, el 99.8% de pureza con tamaño de la partícula de $150\mu\text{m}$ y Fe Aldrich, de 99.9% de pureza con tamaño de partícula de 10 micras) se procesaron en un molino planetario (Fritsch Pulverisette, modelo 6) a 350 rpm en atmósfera de argón. El tiempo de molienda total fue de 60 horas en ciclos de 1.5 horas de molienda y 0.5 horas de pausa. El contenedor y las bolas fueron de acero. El número y diámetro de bolas usadas fue 50 bolas de 1 cm de diámetro y 4 bolas de 2 cm de diámetro. La proporción de bolas:polvo fue de 11:1 y se adicionaron 3 ml de metanol como agente de control de proceso. Después de la molienda, los polvos fueron paulatinamente expuestos al aire durante 12 horas para evitar su ignición. Finalmente, los polvos molidos fueron almacenados en el vacío. Los polvos hidrurados y deshidrurados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (Difractómetro, SIEMENS D-500) bajo las siguientes condiciones de voltaje y corriente; a 30 kV y 40 mA, y utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha 1$ monocromática ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). El ángulo de barrido estuvo dentro del rango de 15° a 80° , con un paso de 0.03° cada 5 segundos. La determinación de las fases y su cuantificación se realizó empelando el software PowderCell [16]. El tamaño y la morfología de los polvos aleados fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido (Microscopio XL/SFEG7SIRION FEI) usando diferentes voltajes de aceleración.

El proceso de H/D se efectuó en muestras de 3 g de polvos molidos en un sistema automatizado de tipo gravimétrico. Las temperaturas utilizadas fueron 275°C , 300°C y 350°C , y la presión de la atmósfera de hidrógeno fue de 3 MPa (H) y 0.01MPa (D). A cada temperatura se aplicaron dos ciclos completos de H/D. De los datos experimentales de cambio de peso de las muestras en función del tiempo se calculó el contenido de hidrógeno y la fracción transformada (α). Los valores de α se ajustaron a las ecuaciones 1 a 4 descritas anteriormente para determinar con cuál de ellas ocurría el mejor ajuste.

3.- Resultados y Discusión

Las Figuras 1(a,b) ilustran el tamaño y la forma de los polvos antes y después de los experimentos de hidruración, respectivamente. Los polvos aleados (Fig. 1a) poseen mayormente tamaños por debajo de 10 μm , aunque existen polvos con tamaños de hasta unas 25 μm . La morfología de los polvos aleados es granular irregular. Por su parte, los polvos hidrurados una sola vez (Fig. 1b) a 300 $^{\circ}\text{C}$ y 3 MPa (típicos de los polvos hidrurados a las tres temperaturas utilizadas) muestran tamaños y formas similares a los observados en los polvos antes de hidrurar, pero con una mayor tendencia a formar aglomerados. También es evidente que hay un mayor número de partículas pequeñas (menores a $\sim 1 \mu\text{m}$) en tales aglomerados.

Las Figuras 2(a-c) presentan los resultados de los ciclos de H/D aplicados a diferentes temperaturas. En ellas, los contenidos de hidrógeno han sido normalizados para cada ciclo y temperatura, para expresarse en términos de la fracción transformada α en función del tiempo. A la temperatura de 350 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2a), la hidruración ocurre rápidamente, sin previa activación, como ocurre típicamente en polvos molidos o aleados mecánicamente [2,12].

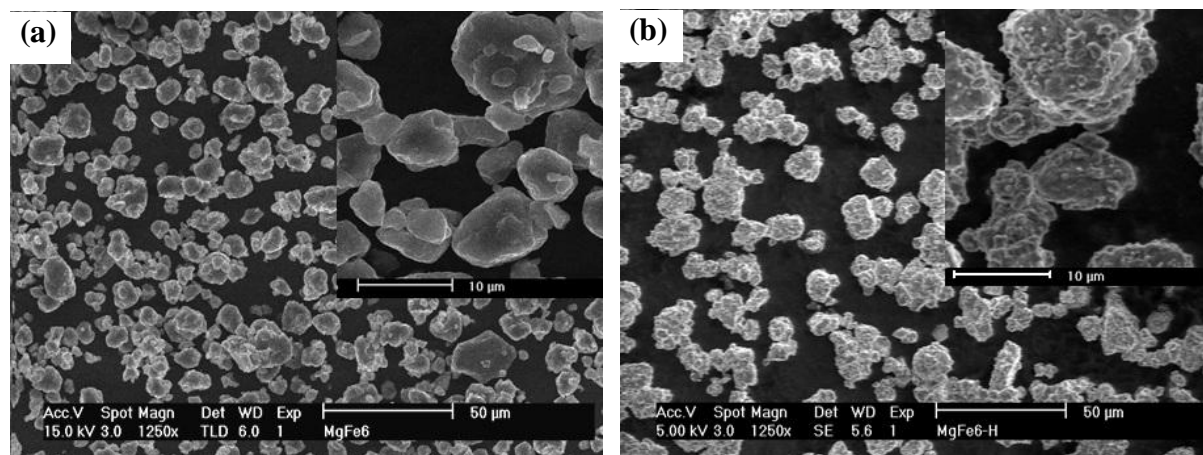


Figura 1. Micrográficas de electrónica de barrido de (a) polvos molidos y (b) polvos hidrurados a 300 $^{\circ}\text{C}$.

En este caso, la máxima cantidad de hidrógeno capturado es del orden de 6% peso. La razón principal que evita se alcance la capacidad máxima teórica (7.6%) reside en la

formación de óxido de magnesio en el proceso de pasivación de los polvos después del aleado mecánico, como se discute en otros trabajos [9,11]. Por otra parte, la deshidruración a 350 °C (Fig. 2a) ocurre menos rápidamente que la hidruración, pero aún así, es prácticamente completa en 20 minutos. A su vez, a la temperatura de 300 °C (Fig. 2b), el proceso de hidruración ocurre inicialmente con mayor rapidez, pero con una deceleración repentina y drástica; por ello, la máxima cantidad de hidrógeno capturado es del orden de 5% peso en 1 hora. En el proceso de deshidruración a esta temperatura no se alcanza a liberar todo el hidrógeno capturado; el hidrógeno remanente es del orden de 0.8 – 1.0 %.

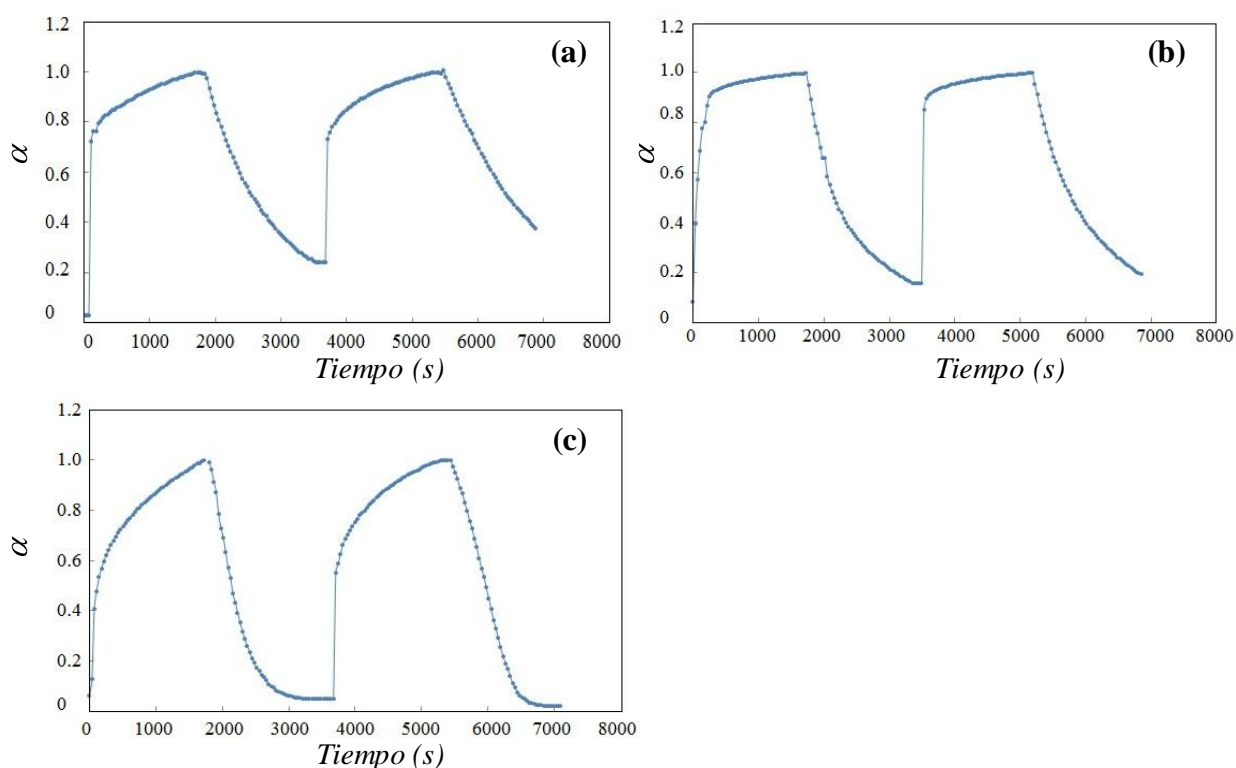


Figura 2. Ciclos de H/D a 3 MPa y temperaturas de (a) 350°C, (b) 300°C y (c) 275°C

A la temperatura de 275 °C (Fig. 2c) los procesos de H/D ocurren aún con mayor lentitud; en 1 hora queda una cantidad remanente del orden de 1 – 1.5 % durante la deshidruración. La máxima cantidad de hidrógeno capturado durante la hidruración es del orden de 4.5% peso, y es claro que el período de 1 hora es insuficiente para completar el proceso. A la

temperatura de 275 °C (Fig. 2c) los procesos de H/D ocurren aún con mayor lentitud; en 1 hora queda una cantidad remanente del orden de 1 – 1.5 % durante la deshidruración.

La máxima cantidad de hidrógeno capturado durante la hidruración es del orden de 4.5% peso, y es claro que el período de 1 hora es insuficiente para completar el proceso.

En general, el mejor ajuste de los datos experimentales se logró con el modelo JMA, seguido por el modelo CV. En las Figuras 3 y 4 se muestra una comparación de los ajustes realizados para los dos modelos para la temperatura de 300 °C. Resultados similares fueron obtenidos en los ajustes a las otras temperaturas. El modelo de Quimisorción no resultó adecuado en ninguno de los experimentos.

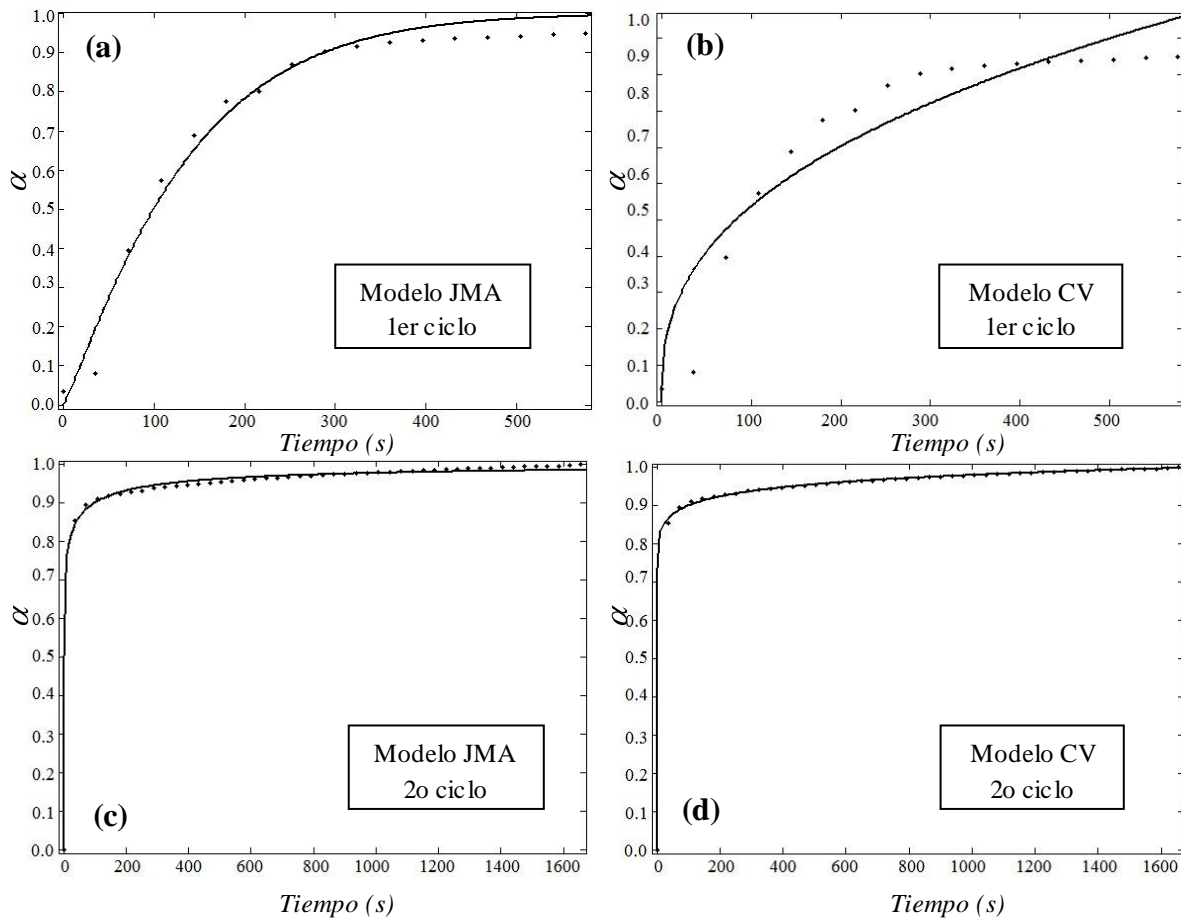


Figura 3. Ajustes de las hidruraciones a 300 °C. (a,c) Modelo JMA. (b,d) Modelo CV.

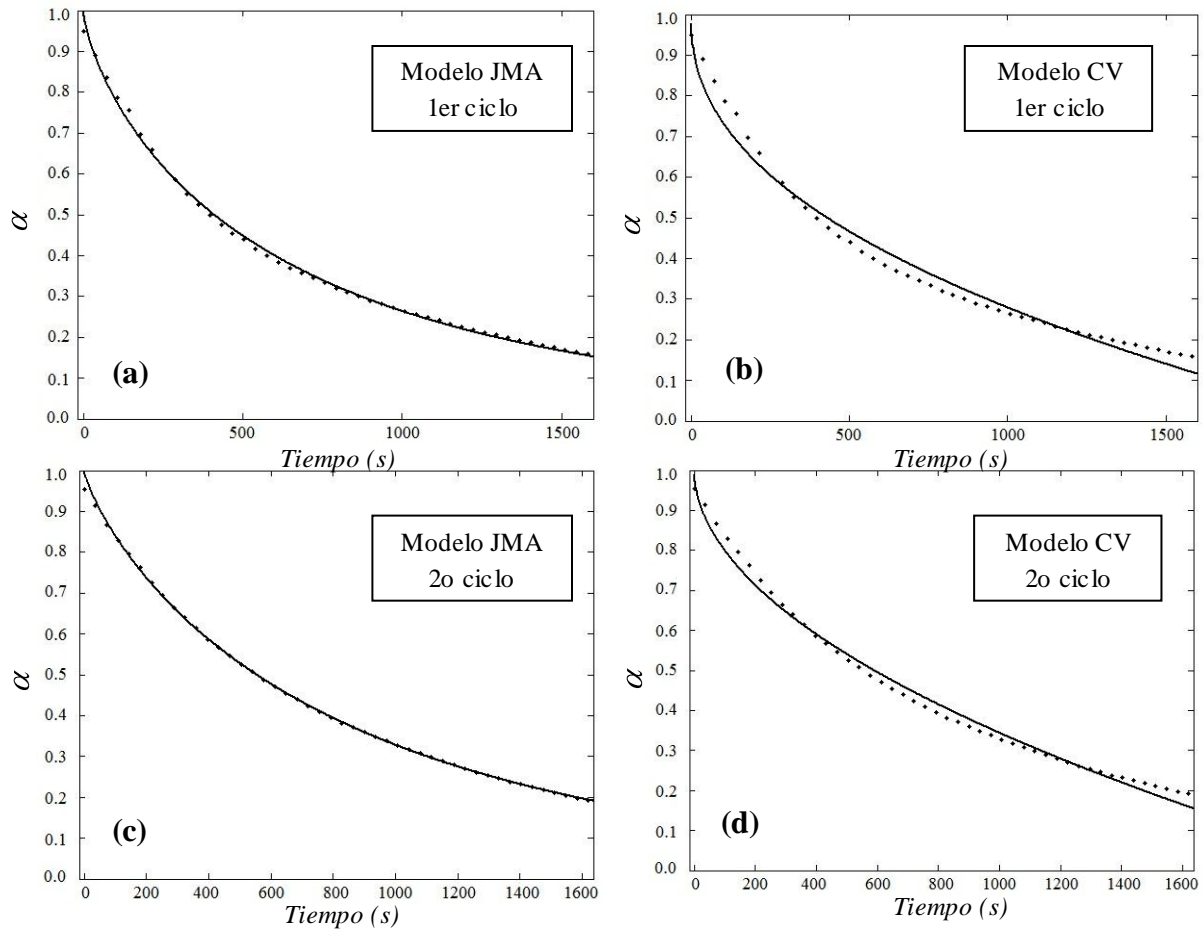


Figura 3. Ajustes de las deshidruraciones a 300 °C. (a,c) Modelo JMA. (b,d) Modelo CV.

La Tabla III muestra los valores de n , k y Q_A calculados con los ajustes al modelo JMA. Los valores de Q_A solamente corresponden a los experimentos de hidruración efectuados a 300 °C y los de deshidruración a 350 °C, en vista de que resultaron los más completos.

Como puede observarse de la Tabla III, los valores de n calculados para los procesos de hidruración a las tres diferentes temperaturas se encuentran en el intervalo de 0.21 a 1.13, mientras que para los procesos de deshidruración varían de 0.73 a 2.15. Los valores para los de procesos H a 275 y 350 °C son similares en ambos ciclos a cada temperatura, por lo que por el momento no es evidente la razón de que sean considerablemente diferentes (1.13 y 0.21) a 300 °C - incluso las gráficas H/D son similares a simple vista. Por su parte, Los valores para los de procesos D a 275 y 300 °C son similares en ambos ciclos a cada

temperatura y relativamente cercanos al valor de 1, mientras que a 350 °C el valor aumenta significativamente (1.47 y 2.15). La Tabla IV proporciona valores teóricos de n para condiciones específicas de nucleación y crecimiento en el modelo JMA. Se observa que valores de $n \leq 1$ corresponden mayormente a condiciones de crecimiento controlado por difusión y saturación de sitios, y con dimensionalidad de crecimiento que puede ir de 1 a 2.

Tabla III. Valores calculados de n y k para los procesos de H/D usando el modelo JMA

| Temperatura (°C) | Proceso | | k | n |
|------------------|-------------------|----------------|-----------------------|-------------------|
| 300 | 1ª hidruración | | 7.27×10^{-3} | 1.13 |
| | 1ª deshidruración | | 1.47×10^{-3} | 0.73 |
| | 2ª hidruración | | 4.74×10^{-1} | 0.21 |
| | 2ª deshidruración | | 1.14×10^{-3} | 0.80 |
| 350 | 1ª hidruración | | 3.04×10^{-3} | 0.75 |
| | 1ª deshidruración | | 1.82×10^{-3} | 1.47 |
| | 2ª hidruración | | 3.66×10^{-3} | 0.65 |
| | 2ª deshidruración | | 1.34×10^{-3} | 2.15 |
| Proceso | 1ª hidruración | 2ª hidruración | 2ª hidruración | 2ª deshidruración |
| QA (kJ/mol) | 40.95 | 7.86 | 41.43 | 7.20 |

Esto parece indicar que la formación del hidruro en nuestros materiales se extiende principalmente hacia adentro a partir de las superficie de las partículas de polvo de Mg-Fe con dimensionalidad 1 (y saturación de sitios en la superficie de la partícula).

Para los procesos de deshidruración con valores calculados de n cercanos a 1 (275 y 300 °C), la formación de nuevos cristales de Mg estaría ocurriendo en condiciones de saturación de sitios y (i) dimensionalidad de crecimiento 1 o 2 y control por difusión en el volumen, ó (ii) dimensionalidad de crecimiento 1 y control por movilidad de la interfase.

Físicamente, la situación más clara consiste en la formación de una “corteza” de Mg en la periferia de las partículas y su crecimiento hacia adentro sin adicional nucleación de sitios en su interior.

La comparación con los valores de n reportados para aleaciones base Mg (Tablas I y II) que han sido producidas por molienda o aleado mecánico (y se ha usado el modelo JMA) indica

que los resultados del presente trabajo para los procesos de deshidruración a 275 y 300 °C son significativamente menores, pero en la mayoría de los casos las temperaturas indicadas en la Tabla I son iguales o mayores a 300 °C. Por su parte, la comparación con los procesos de hidruración se complica por el mucho menor número de determinaciones de n reportados en la literatura (Tabla II). Para ser de mayor utilidad, las comparaciones deben considerar algunos detalles del ajuste a los modelos cinéticos (p. ej., la consideración de un tiempo de nucleación), lo cual se hará en una publicación posterior.

Tabla IV. Valores de n de acuerdo para el modelo JMA.

| Condiciones de Crecimiento | | Condiciones de Nucleación | | n |
|----------------------------|-----------|---------------------------|----------------------|-----|
| Dimensionalidad | Mecanismo | Continua | Saturación de Sitios | |
| 1 | CCI | √ | | 2 |
| 2 | CCI | √ | | 3 |
| 3 | CCI | √ | | 4 |
| 1 | CCD | √ | | 1.5 |
| 2 | CCD | √ | | 2 |
| 3 | CCD | √ | | 2.5 |
| 1 | CCI | | √ | 1 |
| 2 | CCI | | √ | 2 |
| 3 | CCI | | √ | 3 |
| 1 | CCD | | √ | 0.5 |
| 2 | CCD | | √ | 1 |
| 3 | CCD | | √ | 1.5 |

CCI = crecimiento controlado por la movilidad de la interfase; CCD = crecimiento controlado por difusión en el volumen

4.- Conclusiones

Se ha realizado el análisis de la cinética de hidruración/deshidruración de aleaciones Mg-Fe, producidas por aleado mecánico, usando el modelo JMA a temperaturas en el intervalo de 275 – 350 °C. Los resultados indican que la formación del hidruro MgH_2 (hidruración) y su descomposición subsecuente (regeneración de Mg o deshidruración) pueden entenderse a nivel microestructural en términos del crecimiento, hacia dentro de las partículas, de una “corteza” formada en su periferia a tiempos cortos de la transformación.

5.-Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT (SEP-2004-C01-48045/A1) al ICyTDF y al IPN por el apoyo financiero. GGP y JGCM tienen beca de exclusividad COFAA-IPN.

6.- Referencias

- [1] P. Larsson, M Araújo, J. A. Larsson, P. Jena, R. Ahuja, *PNAS*, 105 (24), 8227, (2008).
- [2] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 249, (2006).
- [3] L. Baum, M. Meyer, L. Mendoza-Zélis, *Physica B: Condensed Matter*, 389, 192, (2007).
- [4] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer-Verlag, 487, Berlin Heidelberg, Alemania, (1993).
- [5] Y. Song, Z. X. Guo, R. Yang, *Physical Review B*, 69, 094205-1, (2004).
- [6] R. C. Bowman Jr, B. Fultz, *MRS Bulletin*, 09, 688, (2002).
- [7] A. Andreasen, B. M. Sorensen, R. Burkarl, B. Moller, A. M. Molenbroek, A.S. Pedersen, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, T.R. Jensen, *Journal of Alloys and Compounds*, 404, 323, (2005).
- [8] J.F. Fernández, C. R. Sánchez, *Journal of Alloys and Compounds*, 340, 189, (2002).
- [9] T. Czujko, R.A. Varin, Ch. Chiu, Z. Wronski, *Journal of Alloys and Compounds*, 414, 240, (2006).
- [10] S. Dal Toe, S. Lo Russo, A. Maddalena, G. Principi, A. Saber. S. Sartori, T. Spataru, *Materials Science and Engineering*, B108, 24, (2004).
- [11] T.R. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. Andreasen, K. Stahl, A.S. Pedersen, M.M. Nielsen, A. M. Molenbroek, F. Besenbacher, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2052, (2006).
- [12] Y. Kojima, Y. Kawai, T. Haga, *Journal of Alloys Compounds*, 424, 294, (2006).
- [13] J. F. Fernández, C. R. Sánchez, *Journal of Alloys and Compounds*, 356, 348, (2003).
- [14] S. Bouaricha, J. P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 282, (2000).
- [15] J. Málek, *Thermochimica Acta*, 267, 61, (1995).
- [16] http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html