

### MATERIALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO BASE Mg-Ni PRODUCIDAS POR ALEADO MECANICO

A. A. Zaldívar-Cadena <sup>1</sup>, M. León Santiago <sup>2</sup>, K. Suárez Alcántara <sup>2</sup>, J. Morales-Hernández <sup>2</sup>,  
J. G. Cabañas Moreno <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Ecomateriales y Energía – FIC, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66450 San Nicolás de los Garza, N.L.

<sup>2</sup>INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, UPALM, Col. Lindavista, 07738, México, D. F.

[gcabanas@esfm.ipn.mx](mailto:gcabanas@esfm.ipn.mx)

#### RESUMEN

Mezclas de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni fueron preparadas por aleado mecánico y evaluadas para su aplicación como materiales para almacenamiento de hidrogeno. El efecto de la dispersión del níquel en el magnesio fue estudiado utilizando tiempos de molienda de 15 y 30 hrs. Experimentos de hidruración incluyendo pruebas de hidruración del tipo Batch fueron realizadas a 200, 250 y 300 °C a 2 Mpa durante 30 minutos. Técnicas de caracterización como MEB-EDX y DRX fueron empleados en la caracterización de la microestructura y composición de los polvos. Las características de absorción-desorción de hidrogeno de las aleaciones fueron evaluadas por técnicas de análisis térmico como DTA-TGA. Experimentos preliminares del tipo Batch dieron como resultado una variación de las cantidades de  $MgH_2$  en los polvos hidrurados dependiendo de la composición y condiciones de hidruración. Experimentos de gravimetría en mezclas de polvos de Mg-5%Ni indicaron contenidos de hidrógeno de aproximadamente 5.59% - 6.12% en peso mostrando una rápida cinética de hidruración a temperaturas menores de 250°C. Aunque el proceso de deshidruración ocurrió razonablemente rápido solamente a temperaturas de 250 y 300 °C. El comportamiento de hidruración/deshidruración es influenciado por la tendencia a formar  $Mg_2Ni$  en los polvos aleados mecánicamente. Esta tendencia es promovida con altos contenidos de Ni, tiempos largos de molienda y temperaturas de hidruración altas. Los mejores resultados son aparentemente obtenidos con un balance optimo de la dispersión del Ni el cual depende del con tenido de Ni y tiempo de molienda.

Palabras claves: aleado mecánico, almacenamiento de hidrogeno, hidruración/deshidruración, absorción y desorción.

## 1.-Introducción

Debido a la reducción de reservas mundiales de aceite y gas natural, el hidrogeno ha sido considerado como una de las fuentes de energía de gran potencial para el futuro. Para aplicaciones prácticas es necesario encontrar un método seguro y sencillo para su almacenamiento. El almacenamiento de hidrógeno reversible en forma de hidruros metálicos, principalmente hidruros de metales ligeros como el magnesio parece ser prometedor desde este punto de vista. El magnesio forma  $\text{MgH}_2$  que contiene 7.6 % en peso de hidrogeno. Sin embargo, la fase pura  $\text{MgH}_2$  se caracteriza por una alta estabilidad termodinámica el cual tiene un efecto negativo sobre las propiedades de absorción-desorción, por lo que se requieren temperaturas de aproximadamente 300 °C para su decomposición, lo que limita su uso práctico. <sup>1</sup>El aleado de magnesio con otros elementos da como resultado la formación de fases intermetálicas. Las aleaciones de Mg-Ni que contienen el intermetálico  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  ha sido sujeto de estudio como materiales prometedores para almacenamiento de hidrogeno debido a que se caracterizan por mejorar en mucho la cinética de hidruración-deshidruración comparada con el magnesio puro. <sup>1, 2</sup> El incremento en el contenido de níquel reduce la capacidad teórica del hidrógeno e incrementa la gravedad específica de las aleaciones Mg-Ni debido a que el níquel no forma hidruro y tiene una alta gravedad específica. Sin embargo, el níquel forma  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  el cual tiene un efecto catalítico en la formación de  $\text{MgH}_2$  por lo que es necesario adicionar una cantidad de níquel al magnesio. <sup>2, 3</sup> En este estudio el contenido de níquel fue adicionado en un 5 y 20 % para mantener una alta capacidad de hidrogeno y una baja gravedad específica de las aleaciones de Mg-Ni. La reducción de las temperaturas de decomposición se puede obtener aleando el magnesio con elementos tales como Ni, Al, Ti y Fe. <sup>1, 4, 5</sup> El magnesio el cual contiene el 7.6% de hidrogeno puede absorber hidrogeno fácilmente en caso de existir la fase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . Por lo tanto, para incrementar el efecto catalítico del  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , el magnesio y el  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  deben coexistir con un gran área interfacial. En el presente artículo se discutirá el efecto del % en peso de níquel en la mezcla de polvos y su distribución en la microestructura, tiempo de molienda y condiciones de hidruración/deshidruración sobre el almacenamiento de hidrógeno, % en peso.

## 2. Condiciones experimentales

### 2.1 Preparación de las Mezclas de Polvos de Mg-Ni

Para la preparación de las mezclas de polvos fue utilizado magnesio en polvo de malla -20 + 100 al 99.8 % de Alfa Aesar y níquel en polvo de 2.2 a 3  $\mu\text{m}$  al 99.9 % de APS. Mezclas de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni fueron

preparados por medio de aleado mecánico en un molino de bolas planetario del tipo Pulverisette 7 de FRITSH en atmosfera controlada de argón. La finalidad de utilizar aleado mecánico fue la de lograr una distribución homogénea del níquel en la microestructura aplicando tiempos de molienda de 15 y 30 hrs a una velocidad de rotación de 350 RPM. La metodología utilizada en la preparación de las muestras fue la siguiente: Los polvos de magnesio y níquel fueron pesados en una balanza analítica de acuerdo a la estequiometria a utilizar y vaciados en un tazón de acero inoxidable con tapa hermética. La operación anterior fue realizada dentro de una cámara de guantes en atmosfera de argón. Una vez terminado el tiempo de molienda, los polvos molidos fueron pasivados por exposición controlada al aire durante 24 horas.

### 2.2 Caracterización de las mezclas de polvos de Mg-Ni

Para la caracterización de las mezclas de polvos de Mg y Ni y los experimentos de hidruración fueron utilizados técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) acoplado con Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y Difracción de Rayos X (DRX) en polvos en la identificación de fases presentes.

### 2.3 Deshidruración de las mezclas de polvos de Mg-Ni

Muestras de las mezclas de polvos de la aleación Mg-5%Ni y Mg-20%Ni fueron hidruradas durante 30 minutos a temperaturas de 200, 250 y 300 °C a 2MPa en un reactor PARR y fueron sometidas al proceso de deshidruración mediante termogravimetría. Para facilitar la nomenclatura en este artículo se denominara como H1 a la temperatura de hidruración de 200°C, H2 a la de 250°C y H3 a la de 300°C. La metodología utilizada durante las pruebas de deshidruración en el DTA/TGA fue la siguiente: a) Calentamiento de la muestra a 5 °C/min en crisol de platino hasta 50°C y su residencia durante una hora con la finalidad de evaporar humedad y evitar errores en la cuantificación de la perdida en peso de hidrógeno . B) Calentamiento a 5 °C/min hasta X = 200, 250, 300 y 350 °C con residencia de tres horas y enfriamiento. Es importante mencionar que estas pruebas fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno.

## 3.- Resultados y discusión

### 3.1 Microestructura de mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni por aleado mecánico.

En las figura 1A y 1B se presentan la micrografías correspondientes a los polvos de Mg y Ni y en donde se puede observar un tamaño promedio de partícula de 150  $\mu\text{m}$  para el magnesio y tamaños menores a 5  $\mu\text{m}$  para el níquel sin molienda.

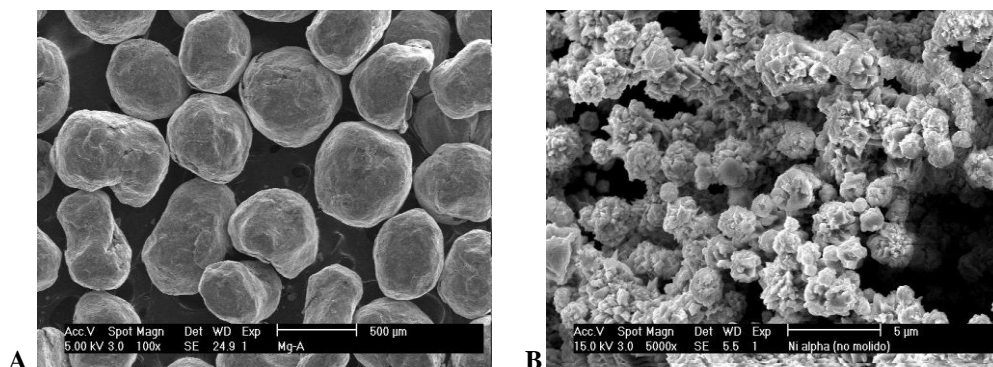


Figura 1. Microestructura de los polvos utilizados en las mezclas Mg-Ni. A) Magnesio, B) Níquel.

En la Figura 2 se muestran los tamaños promedio de aglomerado de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni con tiempos de molienda de 15 horas y el comportamiento que muestran los aglomerados bajo las condiciones de hidruración.

En la Tabla 1 se muestran los tamaños promedio de aglomerado en la mezcla de polvos de Mg-5%Ni con tiempo de molienda de 15 y 30 hrs e hidrurados en las condiciones H1, H2 y H3. En general, se pudo observar una disminución del tamaño de aglomerado con respecto al tiempo de molienda. En la mezcla de Mg-5%Ni con tiempo de molienda de 15 horas y bajo las condiciones de hidruración H1,H2 y H3 se pudo apreciar un incremento en el tamaño de aglomerado de aproximadamente un 25 -30 % en volumen. En la misma mezcla de polvos de Mg-5%Ni con tiempo de molienda de 30 horas se pudo observar una disminución en el tamaño de aglomerado después de haber hidrurado bajo las condiciones establecidas.

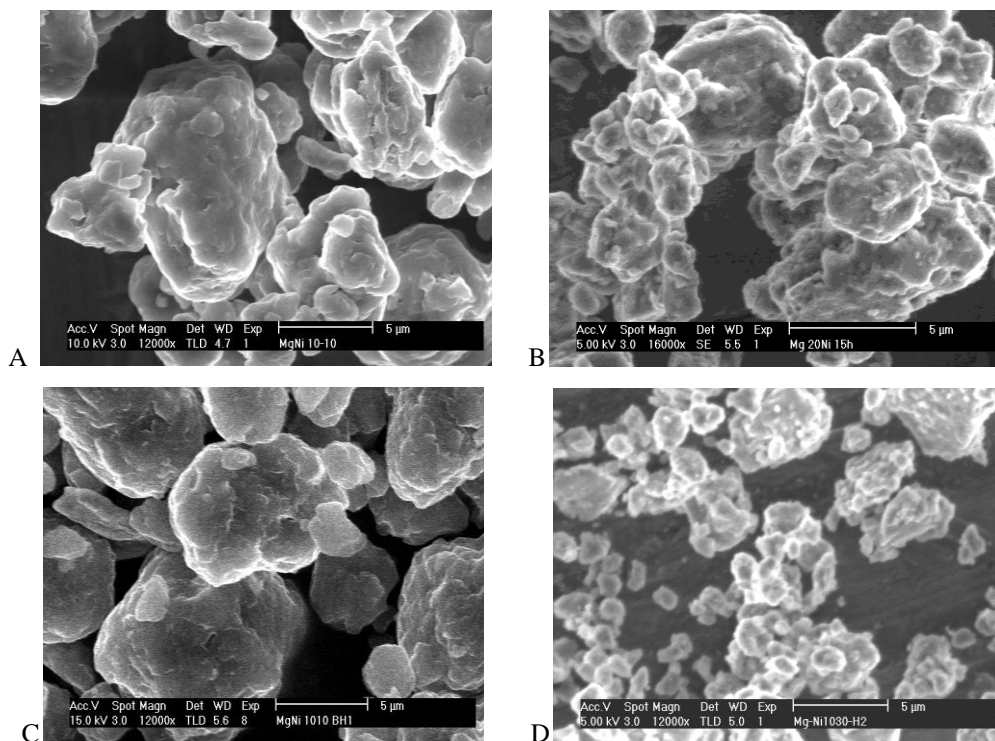


Figura 2. Microestructura general de la mezcla de polvos con molienda. A) Mg-5%Ni 15h, B) Mg-20%Ni 15h, C) Mg-5%Ni 15h H1, D) Mg-5%Ni 30h H2.

Tabla 1. Tamaño de los polvos molidos e hidrurados.

Mezcla	Tiempo de molienda /hrs	Tamaño Promedio/ $\mu\text{m}$	Polvos Hidrurados/Condición	Tamaño Promedio/ $\mu\text{m}$
Mg-5%Ni	15	4.7	H1	6.0
			H2	5.9
			H3	5.4
Mg-5%Ni	30	2.8	H1	2.0
			H2	2.0
			H3	2.9

## 3.2 Caracterización de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de cada una de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni con tiempos de molienda de 15 y 30 hrs. Cabe mencionar que en los difractogramas solo se observan picos característicos de Mg y Ni y no fue detectado pico alguno que de referencia a la formación óxidos de magnesio o níquel debido a que las muestras fueron pasivadas al aire. Además, se observa que las señales se ensanchan conforme aumenta el tiempo de molienda de 15 a 30 hrs.

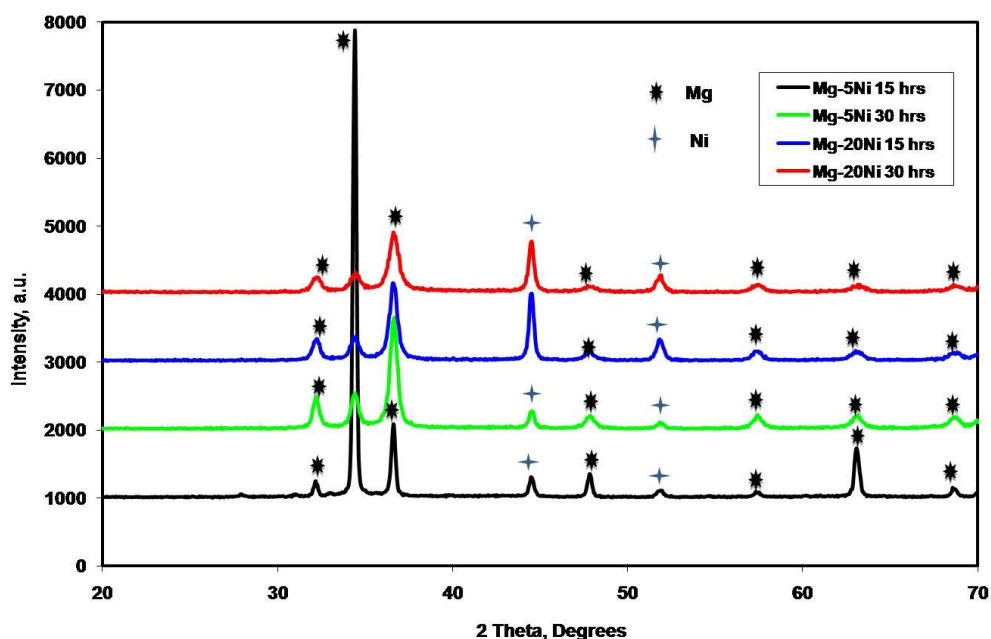


Figura 3. Difractogramas de Rayos X de mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni producidas por aleado mecánico con tiempos de molienda de 15 y 30 hrs.

En la Figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni hidruradas a las temperaturas de 200 °C (H1), 250°C (H2) y 300°C (H3) y en donde se pueden observar picos característicos de Mg, Ni y en todos los casos se observa la formación de  $MgH_2$ .



En las mezclas Mg-20%Ni 15h y Mg-20%Ni 30h se puede observar la formación de la fase  $Mg_2NiH_4$  en la condición H1 (200°C) y esto pudiera deberse al incremento del contenido de níquel y en específico a la temperatura de hidruración a 200°C.

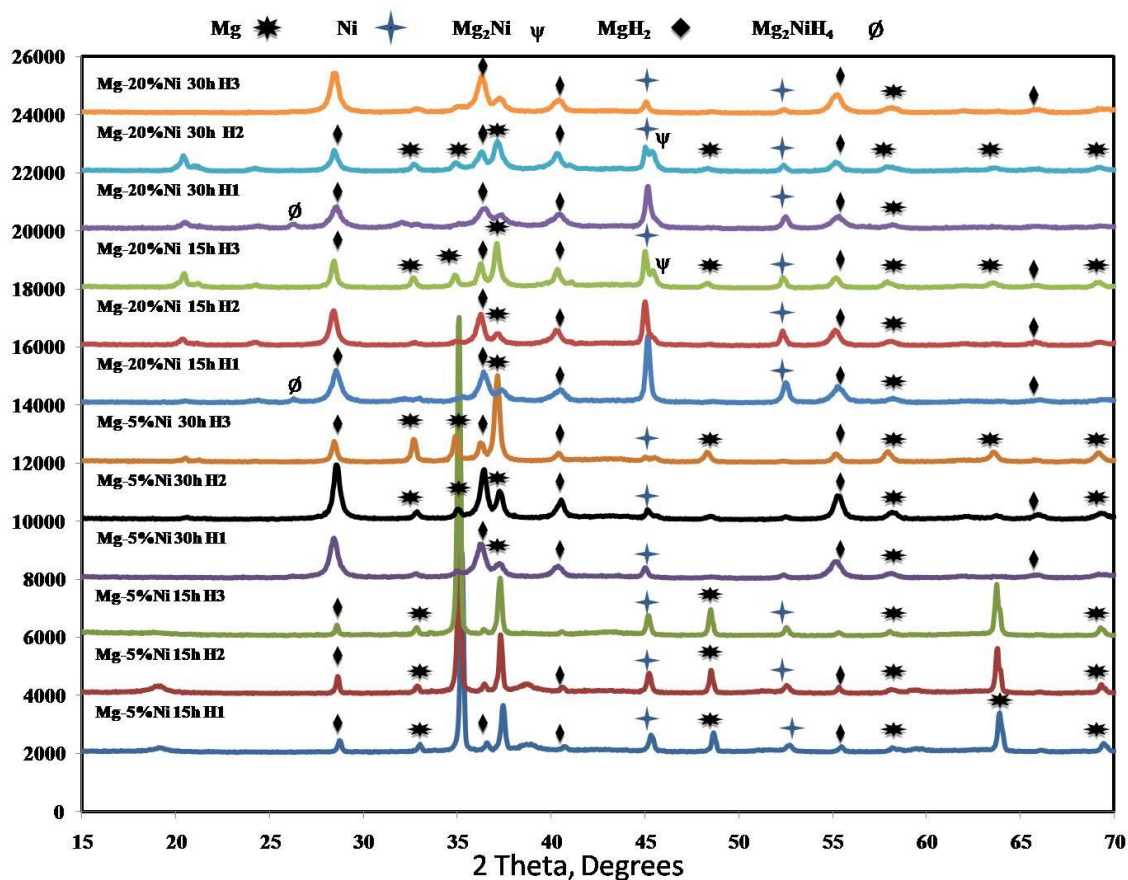
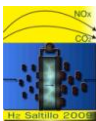


Figura 4. Difractogramas de Rayos X de mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni hidruradas.

En los difractogramas de las mezclas de polvos de Mg-20%Ni 15h H3 y Mg-20%Ni 30 h H2 se dio la formación de la fase  $Mg_2Ni$  en la vecindad de los picos de Ni.



La mayor cantidad de  $\text{MgH}_2$  formado se presentó en la mezcla de polvos de  $\text{Mg-5\%Ni}$  con molienda de 30h bajo la condición de hidruración H2. Es importante señalar que existe un claro efecto del tiempo de molienda en base a la formación de hidruros en ambas mezclas de polvos por lo que el tiempo de molienda adecuado es de 30 hrs. Los mejores resultados fueron obtenidos en la mezcla de polvos de  $\text{Mg-5\%Ni}$  30h H1 y  $\text{Mg-5\%Ni}$  30h H2 y como se menciona anteriormente pudiera deberse al efecto del tiempo de molienda que promueve una mayor formación de  $\text{MgH}_2$ . Lo anterior puede ser demostrado en base a la baja intensidad de los picos característicos de magnesio en la mezcla de polvos  $\text{Mg-5\%Ni}$  H1,  $\text{Mg-5\%Ni}$  H2 y  $\text{Mg-5\%Ni}$  H3 con tiempo mayor de molienda de 30 hrs. De las observaciones anteriores se puede concluir que existe un efecto importante del tiempo de molienda y de la temperatura de hidruración sobre la formación de hidruros que da como consecuencia un mayor almacenamiento de hidrogeno.

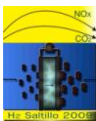
Respecto al níquel que promueve la formación del intermetalico  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  y que es conocido su efecto catalítico sobre la cinética de hidruración/deshidruración muestra el mismo comportamiento en la disminución de sus picos de intensidad debido al efecto del tiempo de molienda en ambas mezclas de polvos de este estudio. Además se observa que las señales se ensanchan conforme aumenta el tiempo de molienda.

En las pruebas realizadas por termogravimetría a las mezclas de polvos de  $\text{Mg-5\%Ni}$  hidruradas bajo las condiciones H1, H2, H3 y que se resumen en la Tabla 2, se pudo observar que las condiciones más adecuadas en las que se obtiene una mayor pérdida de masa, % en peso (Hidrogeno almacenado) de 5.69% y 6.12% fue en las muestras hidruradas a 200 °C y 250 °C, respectivamente. Cabe señalar que ambas muestras fueron deshidruradas a 300°C. Los resultados anteriores pudieron ser corroborados por DRX (Figura 4) en donde se obtienen picos característicos de mayor intensidad de  $\text{MgH}_2$  en estas muestras que en la que fue hidrurada a 300°C.

En general, se encontró que existe un efecto del tiempo de molienda sobre la formación de hidruros en ambas mezclas de polvos de  $\text{Mg-5\%Ni}$  y  $\text{Mg-20\%Ni}$  de este estudio, pudiendo observarse una disminución de las intensidades de los picos de magnesio y níquel.

### 3.3 Análisis termogravimétrico





En la Tabla 2 se muestra un resumen de las condiciones de hidruración - deshidruración empleadas en muestras de la aleación Mg-5%Ni con molienda de 15 horas y en donde se puede observar que la mejor eficiencia de pérdida de masa, % peso fue obtenida hidrurando a una temperatura entre 200 y 250°C y su correspondiente deshidruración a 300 °C. Además, se muestra una variación entre el 2.02 y 6.12 de % de pérdida de masa, % en peso (hidrogeno almacenado) que fueron obtenidos por medio de termogravimetría en muestras de polvos de la aleación Mg-5%Ni. La más alta eficiencia de pérdida de masa, % en peso fueron obtenidos en las muestras hidruradas a 200 °C y 250 °C y ambas deshidruradas a 300°C. Es importante mencionar que para las tres temperaturas de hidruración utilizadas se obtiene una máxima pérdida de masa, % en peso a 300°C.

**Tabla 2.** Resumen de las condiciones utilizadas en el proceso de hidruración-deshidruración y su pérdida de masa, % peso de la aleación Mg-5%Ni.

Mezcla	Tiempo de molienda/hrs	Tiempo de hidruración/hrs	Temperatura de hidruración/°C	Temperatura de deshidruración/°C	Pérdida de masa/% peso
Mg-5%Ni	15	0.5	200C	200	2.55
				250	4.01
				300	5.69
				350	4.85
			250C	200	2.59
				250	3.71
				300	6.12
				350	4.37
			300C	200	2.02
				250	2.67
				300	4.3
				350	2.68

En la Figura 5 a) y 5 b) se muestran las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura de la aleación Mg-5%Ni en muestras hidruradas a 200 y 250 °C y deshidruradas a 300 °C las cuales presentaron una mejor eficiencia de pérdida de masa, % peso de hidrogeno.

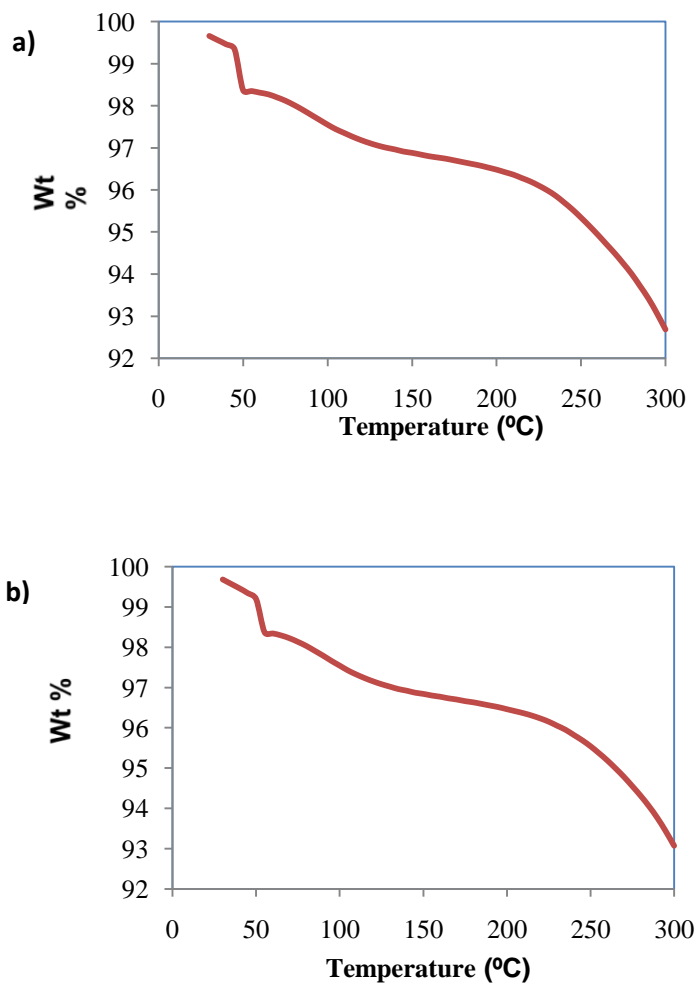
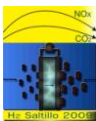


Figura 5. Curva de pérdida de masa en función de la temperatura (deshidratación a 300 °C) de la mezcla de polvos de Mg-5%Ni. a) Condición de hidratación H1, b) Condición de hidratación H2.

#### 4.- Conclusiones



Existe un efecto importante del tiempo de molienda y de la temperatura de hidruración sobre la formación y tamaño de aglomerados (hidruros) que da como consecuencia un mayor almacenamiento de hidrogeno. De los resultados de gravimetría realizados a las mezclas de polvos de Mg-5%Ni con 15 horas de molienda se concluye que la mejor condición de hidruración es a temperaturas menores de 250°C y deshidruración de 300°C. Sin embargo, de acuerdo a los resultados por DRX se pudo observar que existe un efecto considerable del tiempo de molienda en tiempos mayores a 15 horas sobre la formación de hidruros, por lo que es necesario hacer la validación con pruebas de termogravimetría para trabajos futuros .

### 5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de ICYTDF, SIP-IPN, IIC-FIC-UANL.

### 6.- Referencias

---

<sup>1</sup> D. Vojtech, P. Novak, J. Cizkovsky, V. Knotek, F. Prusa, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 813.

<sup>2</sup> M.Y. Song, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) 221.

<sup>3</sup> Won Ha, Ho-Shin Lee, Jeong-Il Youn, Tae-Whan Hong, Young-Jig Kim, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1885.

<sup>4</sup> T. Vegge, L.S. Hedegaard-Jensen, J. Bonde, T.R. Munter, J.K. Norskov, J. Alloy Compd. 386 (2005) 1.

<sup>5</sup> T. Sato, H. Blomqvist, D. Noreus, J. Alloy Compd. 356–357 (2003) 494.