



ABSORCIÓN DE HIDROGENO EN LA ALEACIÓN $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ PREPARADA POR ALEADO MECANICO Y TRATAMIENTO TERMICO

Juan Bonifacio Martínez¹, Fernando Ureña Nuñez¹

¹ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Depto. de Química, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac. C. P. 52750

¹Tel. (55) 53297200 al 10 ext 2267, fax (55) 53297301, juan.bonifacio@inin.gob.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la absorción de hidrogeno en la aleación cuaternaria $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ obtenida por el método de aleado mecánico, seguida de tratamiento térmico en atmósfera de argón de ultra alta pureza. La composición de las fases, microestructura y morfología de los polvos molidos y con tratamiento térmico fueron caracterizados por DRX, SEM/EDS y TEM. Después de 20 h de molienda mecánica con recocido a 300 °C/1h en atmósfera de argón, la aleación cuaternaria tiene una estructura cristalina hexagonal Mg_2Ni con tamaño de cristalito menor a 10 nm. Las mediciones de absorción fueron realizadas bajo una presión de 0.2 a 1.2 MPa a una temperatura de 200 °C en un micro-reactor. La cuantificación de absorción-desorción de hidrogeno en el intermetalico se realizaron en un calorímetro simultaneo TGA-DSC. Se determino que la cantidad máxima absorbida de hidrogeno en la aleación cuaternaria fue de 3.24 % en peso cuando la presión fue de 0.8 MPa a dicha temperatura. Polvos metálicos hidrurados-deshidrurados se caracterizaron por MEB y DRX.



1.- Introducción

Las aleaciones Mg-Ni nanocristalinas y nanocristalinas/amorfas son atractivos para el almacenamiento de hidrogeno y como electrodo negativo en baterías hidruros metálicos de níquel. El compuesto de Mg_2Ni ha sido considerado como uno de las aleaciones promisoras para el almacenamiento de hidrogeno principalmente por su bajo peso, alta capacidad de almacenamiento de hidrogeno, su abundancia en la corteza terrestre y bajo costo. Para la aleación Mg_2Ni , la cual cristaliza en una estructura hexagonal, es ligera y más económica que las aleaciones del tipo LaNi_5 y TiFe . En la hidrogenación, el intermetálico Mg_2Ni se transforma a la fase del hidruro Mg_2NiH_4 , teniendo una capacidad de almacenamiento de 3.6 % en peso de hidrogeno. En este caso, algunas propiedades tales como la estructura cristalina, composición de las fases, características de absorción/desorción de hidrógeno y de descarga han sido estudiadas en recientes años.^{1,2,3,4} La obtención del compuesto intermetálico Mg_2Ni a través de AM requiere largos tiempos de molienda y esto a su vez introduce otro inconveniente como es la oxidación del Mg debido a que los polvos son altamente reactivos, debido al fuerte refinamiento microestructural. Es posible evitar estos inconvenientes combinando el aleado mecánico con tratamientos térmicos. Un gran número de investigaciones están haciendo modificaciones estructurales, como la adición de cantidades controladas de algunos metales de transición (Ti, Fe, Zr, Ni, V, Cu) para la formación de compuestos intermetálicos como $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$, etc., que a pesar de producir una leve reducción en la capacidad de almacenamiento, posibilita la hidruración-desidruración durante la disociación/asociación de las moléculas de hidrógeno sobre la superficie del material, mejorando los procesos de absorción-desorción del hidrogeno respecto al MgH_2 puro.^{5,6}

En el presente trabajo de se ha preparado una aleación cuaternaria de $\text{Mg}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$ mediante aleado mecánico, seguida de tratamiento térmico con el objetivo de mejorar sus propiedades cinéticas de absorción de hidrogeno de las que presenta el Mg_2Ni .

2.- Condiciones experimentales

Mezcla de polvos elementales de Mg, Ti, Ni y Cu con una pureza de 99.5 % y tamaño de partícula de 150, 44, 44 y 10 μm respectivamente fueron usados como materiales iniciales. La mezcla del polvo en la composición química (1.95 % at. Mg + 0.05 % at. Ti + 0.95 % at. Ni + 0.05 % at. Cu) fueron preparados y cargados dentro de un vial de acero inoxidable en una caja de guantes en atmósfera controlada de argón. La masa inicial de la mezcla de los polvos antes de la molienda fue de 6 g y la relación peso bolas/masa de la muestra fue de 6:1. Se utilizó 0.4 mL de metanol como agente lubricante. La molienda mecánica fue llevada en atmósfera de argón, usando un molino vibratorio tipo Spex. Para minimizar el incremento de la

temperatura durante el proceso de la molienda, se alternaron periodos de 30 min hasta completar el tiempo de molienda. Se utilizó aire a presión de manera directa para el enfriamiento del contenedor. A intervalos regulares de tiempo se extrajeron muestras para monitorear la evolución morfológica y estructural de la mezcla. A la muestra molida por 15 y 20 h, se les realizó un recocido de 300 °C/1 h en atmósfera de argón. Se tomaron fracciones de 50 mg del polvo molido por 20 h con recocido para llevar a cabo las reacciones de hidruración. La hidrogenación fue llevada a temperatura de 200 °C a una presión de hidrogeno de 0.2 a 1.2 MPa utilizando un micro-reactor. La cuantificación del hidrogeno absorbido-desorbido en % en peso en el polvo hidrurado fue determinado por análisis termogravimetrico. Los materiales iniciales, y productos en la preparación de la aleación, polvos hidrurados-deshidrurados fueron caracterizadas por difracción de Rayos-X, utilizando un Difractómetro marca Siemens D5000 con radiación de $K\alpha$ de cobre. Para examinar La morfología y composición química elemental de las muestras fueron determinado mediante un Microscopio Electrónico de Barrido, marca Philips XL30, asociado a un Espectrómetro dispersivo de rayos-X (EDS). El tamaño del cristal en las partículas del polvo fueron determinadas por la ecuación de Sherrer. Los análisis de calorimetría y cuantificación de hidrogeno en % en peso fueron estudiadas utilizando un analizador simultaneo SDT (DSC-TGA) Q600. Las curvas SDT fueron colectadas con un Calorímetro TA Instrumen-Watters Inc, con una rampa de 10 °C/min de temperatura ambiente a 350 °C. Las muestras fueron colocadas en unas copas de alumina dentro de un tubo de cerámica en atmósfera de nitrógeno de alta pureza, utilizando un flujo de 100 mL/min.

3.- Resultados y discusión

3.1. Preparación de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$

Para optimizar los parámetros de molienda mecánica con respecto a la composición de la fase, la microestructura fue determinada. La dependencia de la eficiencia de la molienda en el tamaño y número de bolas fueron también investigados y la relación bolas a masa de la muestra fue de 6:1. La figura 1a muestra, el patrón de DRX de la mezcla de los polvos elementales con 3 h de molienda. La figura 1b muestra el patrón de DRX de la muestra que corresponde a la muestra molida por 6 h, en el cual se observa solamente un decrecimiento en la intensidad y ancho de las reflexiones de las fases de Mg y Ni. Después de 12 h de molienda se observa en la figura 1c, las reflexiones de Mg_2Ni están ya presentes, junto con los elementos remanentes, sin embargo los picos de Mg fueron considerablemente reducidos en su intensidad. Mientras que las reflexiones de Ni aumentaron en su intensidad y hubo un ensanchamiento de los picos, esto nos indica que

aun no ha reaccionado en su totalidad. Este ensanchamiento de los picos de Ni, se debe a que disminuyo el tamaño de la partícula. Con 15 h de molienda se observa en la figura 1d, como las reflexiones de la fase de Mg_2Ni aumentaron su intensidad relativa y las reflexiones de Bragg del Ni disminuyeron su intensidad relativa. Finalmente la mezcla con 20 h de molienda continua (Fig. 1e), con 0.45 mL de metanol como ACP muestra solamente las reflexiones que corresponden a la fase de Mg_2Ni y Ni. Con esta cantidad de metanol se optimizo el proceso de la molienda, para evitar la producción de las fases $MgNi_3C_x$ y MgO .^{7,8}

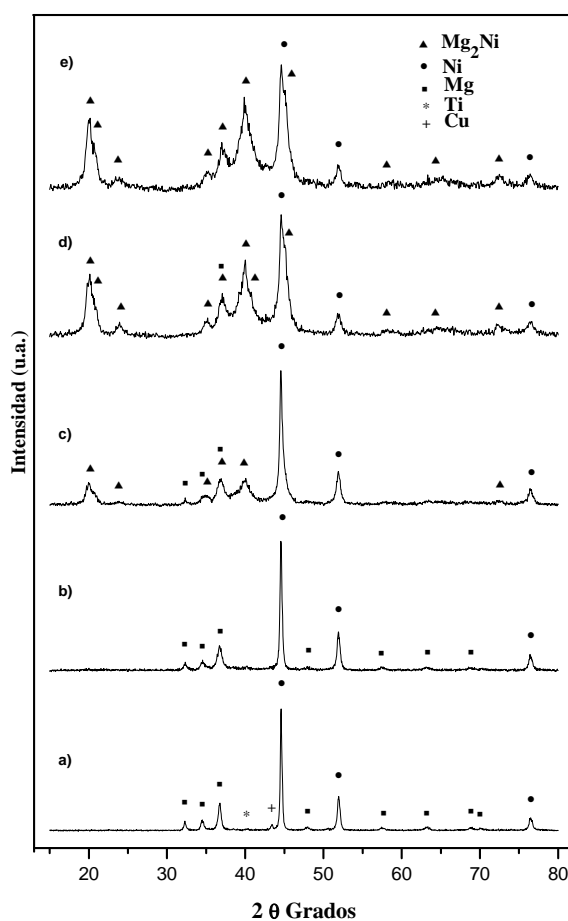


Figura 1. Patrón de DRX de las mezclas de polvos Mg-Ti-Ni-Cu, después de diferentes tiempos de molienda: a) 3 h, b) 6 h, c) 12 h, d) 15 h y e) 20 h.

La figura 2a muestra el patrón de DRX de la muestra molida por 15 h con recocido a 300 °C/1h en atmósfera de argón. Se observa como decrece fuertemente la intensidad de las líneas de difracción del elemento de Ni y un incremento de las intensidades de los picos de Mg_2Ni . Después de 20 h de molienda con recocido (figura 2b), se observa un comportamiento similar que la muestra 2a, revelando un aumento en la intensidad y ensanchamiento de las reflexiones de los picos de Mg_2Ni , el cual es una indicación clara de la formación de la fase Mg_2Ni por la reacción de interdifusión del estado solidó entre las partículas muy finas de Mg y Ni, debido al estrecho contacto durante la molienda mecánica.

Se determinó que el tamaño de cristalita para las muestras con 15, 20 h y recocidas fueron de 18 y 10 nm respectivamente, utilizando la ecuación de Sherrer.

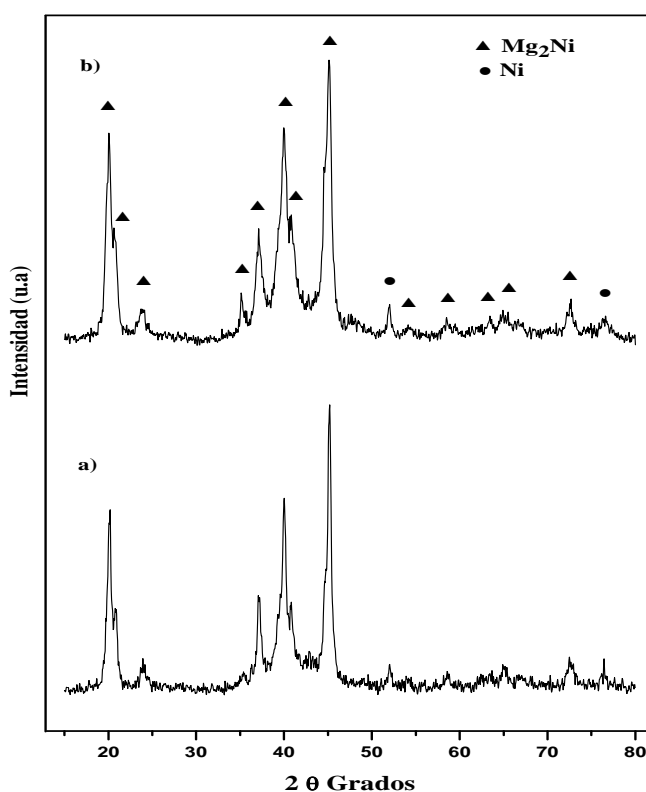


Figura 2. Patrón de DRX de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ después de tratamiento térmico: a) 15 h AM/recocido y b) 20 h AM/recocido.

La figura 3a muestra una imagen de MEB del polvo de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ obtenida por 20 h de molienda, seguida de tratamiento térmico, de esta imagen se puede observar como las partículas son reducidas en tamaño y formando aglomerados de pequeñas partículas, observándose una morfología uniforme. El tamaño de grano observado en esta muestra es menor de $4\ \mu m$, mientras que el tamaño de las partículas que lo forman son del orden nanométrico, confirmado por difracción de rayos x. La figura 3b corresponde a una imagen de la muestra hidrurada a $200\ ^\circ C$ con $0.8\ MPa$ de presión de hidrogenación, indicando una textura del material diferente a la aleación. Se observa que el grano de la partícula forma aglomerados de partículas muy finas en forma esponjosa. Se determinó que los tamaños de grano son menores a $3\ \mu m$.

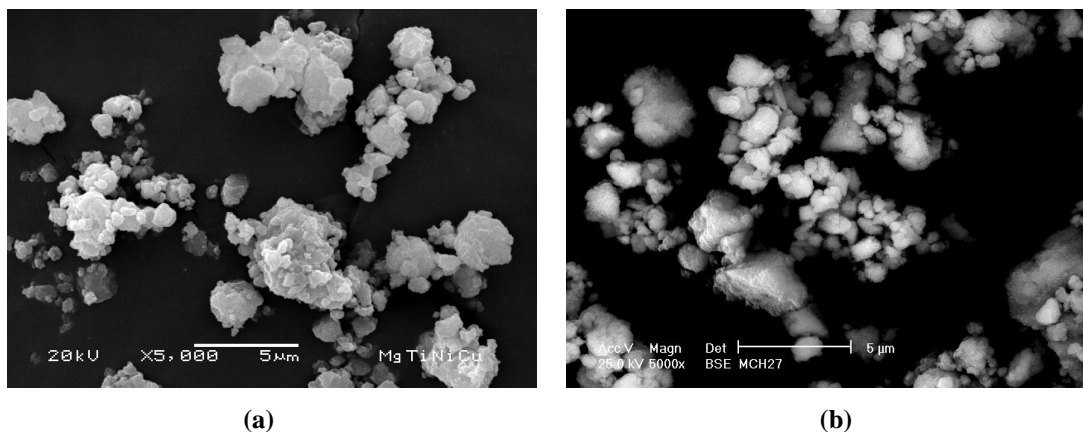


Figura 3. Micrografías de MEB de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ a) después de 20 h de molienda/recocido y b) hidrurada a $0.8\ MPa$ de presión de hidrogeno a $200\ ^\circ C$.

Por medio de la técnica EDS se determinó el análisis semicuantitativo de la composición química elemental en la aleación molida por 20 h. Se encontró que la aleación tiene una composición de: 56.16 % at. Mg, 1.86 % at. Ti, 39.70 % at. Ni y 2.28 % at. Cu. Los resultados mostraron que la composición química elemental es muy cercana a la composición nominal que se esperaba obtener. La figura 4 muestra el espectro de rayos x los elementos presentes en la aleación, Se observa impurezas de oxígeno del 4 % at. indicando que la muestra absorbe humedad cuando es expuesta al ambiente durante su manipulación y análisis. La impureza del carbón se debió a que se utilizó cinta en el portamuestra durante su análisis, ya que por DRX no se observó ninguna fase presente de algún carburo.

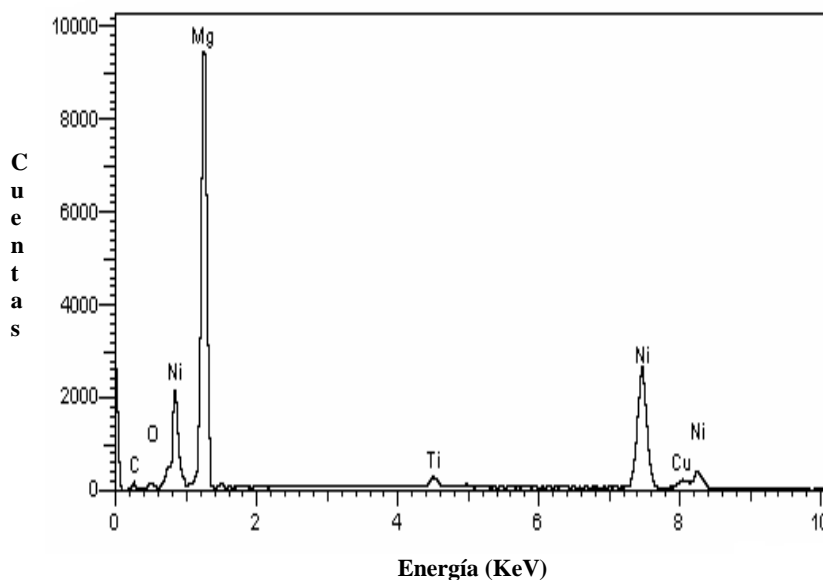


Figura 4. Espectro EDS de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ obtenida por 20 h de molienda y recocido a 300 °C.

3.2. Absorción-desorción de hidrogeno

La curva de hidruración de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ bajo presión de hidrogenación a 0.2-1.2 MPa por un tiempo de 10 minutos en el primer ciclo de hidrogenación a temperatura de 200 °C se muestra en la figura 5, donde la cantidad de hidrogeno es expresado en % en peso en la aleación. Se observa que con 0.2 MPa de presión, la cantidad de hidrogeno absorbido alcanza 0.54 % en peso, con 0.4 MPa la cantidad de hidrogeno absorbido en la aleación casi no vario con la presión anterior, dando un valor de 0.58 % en peso. Cuando la muestra se llevo a 0.6 MPa de presión, se observa un incremento en la absorción de hidrogeno de 1.25 % en peso, pero cuando la muestra se hidruro a 0.7 MPa, se observa como hubo un aumento en la absorción de hidrogeno de 2.54 % en peso. Con 10 minutos de hidruración a 0.8 MPa se observa que el contenido de hidrogeno aumento a 3.62 % en peso, sin embargo, considerando la humedad absorbida en el hidruro durante su manipulación; la muestra absorbe bajo estas condiciones del orden de 3.24 % en peso de hidrogeno confirmado por el análisis termogravimétrico. Cuando se incremento la presión de hidrógeno a 1.0 MPa, se observo que la capacidad de absorción de hidrogeno en la isoterma decrece ligeramente, obteniendo un 2.98 % en peso de hidrogeno.

Se puede decir que a una presión de 0.8 MPa se obtiene el mayor contenido de hidrogeno absorbido en la aleación. A presiones mayores a 1.0 MPa, la absorción de hidrogeno en el intermetalico disminuye ligeramente del orden de 0.3 % en peso, esto puede deberse a que bajo estas condiciones el material intermetálico en vez de retenerlo libera ligeramente el contenido de hidrogeno.

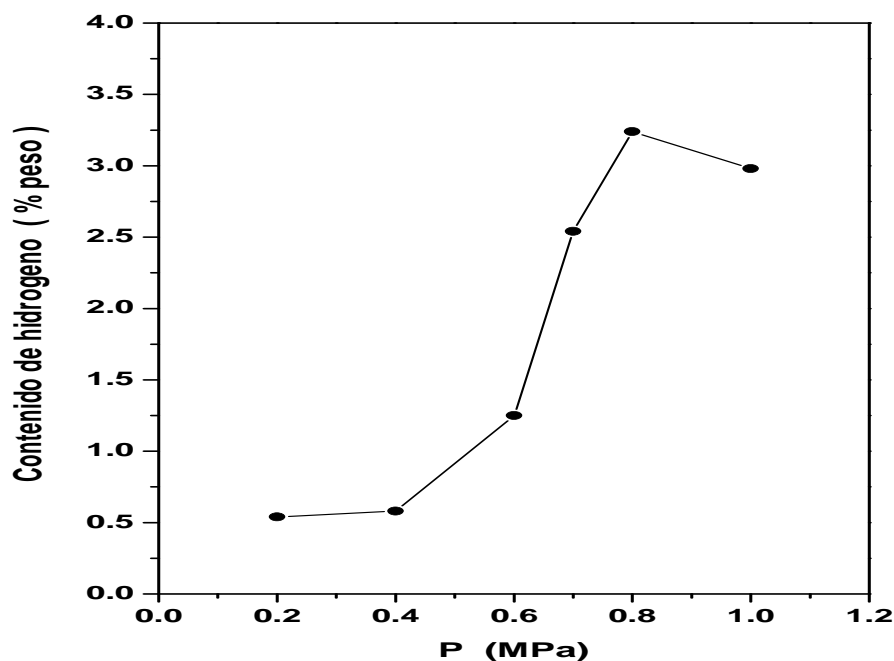


Figura 5. Curva de absorción de hidrogeno en la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ con presiones de 0.2 a 1.0 MPa a 200 °C.

La figura 6 muestra la curva de desorción de la aleación hidrurada a 200 °C, con presión 0.8 MPa durante 10 minutos. Se observa en el termograma ATG, tres formas de perdida de peso. La primera de ellas es de 0.38 % peso, esta perdida se debe a la humedad presente en la muestra después de ser hidrurada cuando estuvo en contacto al aire. La segunda y tercera perdidas de peso fueron de 1.16 y 2.18 %, las cuales corresponden a dos formas de hidruros durante la liberación de hidrogeno. La temperatura de desorción encontrada en los diferentes termogramas para cuantificar el contenido de hidrogeno absorbido en % en peso fue del orden de 325-350 °C, dependiendo de las condiciones de hidruración en la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$.

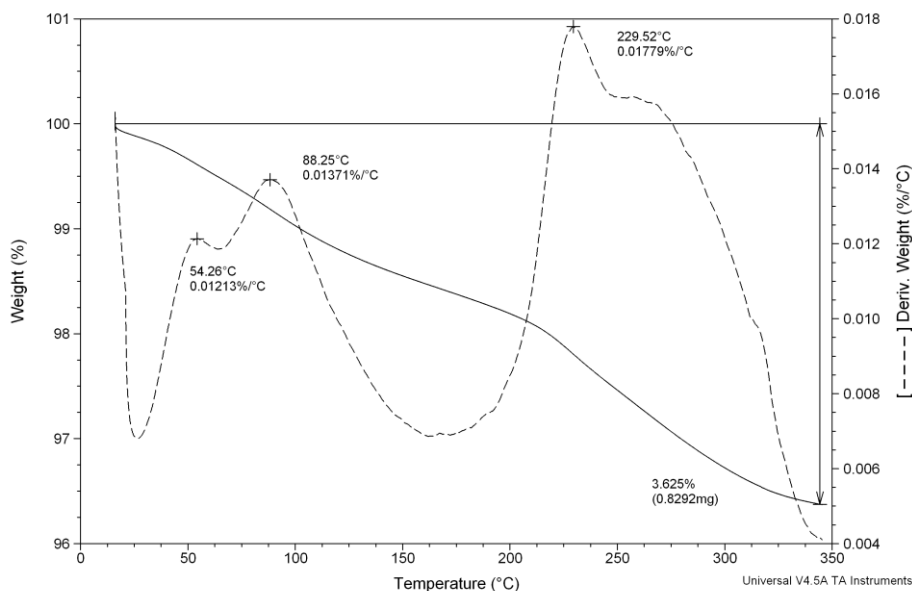


Figura 6. Termograma ATG. Perdida de peso de la muestra hidrurada a 0.8 MPa de presión y 200 °C durante 10 min.

4.- Conclusiones

La aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ nanocristalina fue producida por molienda mecánica seguida de tratamiento térmico. Se determinó que con 20 h de molienda y recocido se obtiene la fase de Mg_2Ni , con impurezas de la fase Ni. Se determinó que la aleación tiene tamaño de cristalita menor a 10 nm. Se encontró que con 0.8 MPa de presión de hidrógeno a 200 °C la aleación absorbe un contenido de hidrógeno de 3.3 % en peso de hidrógeno, sin requerir ningún tratamiento de activación durante la hidruración de la aleación.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Téc. Cristino Rodríguez en la parte experimental, en su estancia laboral de este Instituto y al apoyo financiero del proyecto CB-906 interno del Instituto otorgado para el desarrollo de esta investigación.



6.- Referencias

- ¹ T. Spasov, P. Solsona, S. Suriñach, M.D. Baró, *J. Alloys and Compounds* 349 (2003) 242.
- ² D. Cracco, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys and Compounds* 268 (1998) 248.
- ³ T. Sato, H. Blomqvist, D. Noréus, *J. Alloys and Compounds* 356-357 (2003) 494.
- ⁴ Q. Li, Q. Lin, K.C. Chou, L.J. Jiang, K.-D Xu, *J. Alloys and Compounds* 397 (2005) 68.
- ⁵ H. Yang, H. Yuan, J. Ji, H. Sun, Z. Zhou, Y. Zhang, *J. Alloys and Compounds* 330-332 (2002) 640.
- ⁶ P. Solsona, S. Doppiu, T. Spasov, S. Suriñach, M.D. Baró, *J. Alloys and Compounds* 381 (2004) 66.
- ⁷ A. Palacios-Lazcano, J.G. Cabañas-Moreno, F. Cruz-Gandarilla, *Scripta Materialia* 52 (2005) 571.
- ⁸ M.V. Santiago-Cuevas, *Preparación y caracterización de la aleación $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$ obtenida por el método de aleado mecánico y tratamiento térmico*, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México-Facultad de Química (2007).