

CARACTERIZACIÓN CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DEL HIDRURO COMPLEJO Mg_2FeH_6

Puszkiewicz J. A., Arneodo Larochette P., Gennari F. C.

Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro
Av. Bustillo km 9,5, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Argentina.
E-Mail: jpuszkiewicz@cab.cnea.gov.ar



RESUMEN

El hidruro complejo Mg_2FeH_6 posee alta capacidad de almacenamiento ($5.5\% \text{ p/p}$ y $150 \text{ Kg H}_2/\text{m}^3$) y mejor cinética que el Mg puro. Sin embargo, propiedades como su alta estabilidad y dificultades de síntesis lo convierten en un material no tan apropiado para el almacenamiento, pero mejorable.

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la síntesis, caracterización termodinámica y cinética del hidruro complejo Mg_2FeH_6 .

El proceso de síntesis del Mg_2FeH_6 consistió en la molienda mecánica en atmósfera de argón de una mezcla de polvos de composición 2Mg-Fe, seguida de un sinterizado a condiciones de alta presión y temperatura. Las propiedades termodinámicas fueron caracterizadas mediante curvas de presión - composición - temperatura (PCT) de absorción y desorción. A partir de estas mediciones, se construyó el diagrama Van't Hoff y se calcularon los parámetros termodinámicos característicos (entalpía y entropía de descomposición). Los valores termodinámicos obtenidos fueron comparados con los de la literatura. La caracterización cinética consistió en el análisis de la dependencia de la velocidad de absorción y desorción de hidrógeno con la temperatura y el número de ciclos de absorción-desorción.

I. MÉTODOS EXPERIMENTALES

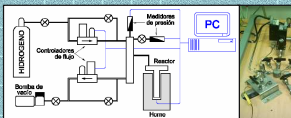
- Molienda mecánica:** Molino rotatorio de baja energía con regulación magnética.
Modelo: Uni - Ball - Mill II (Australian Scientific Instruments).
Medio de molienda: Bolas Ferromagnéticas de acero.



Condiciones de molienda

- 10 g de 2Mg-Fe
- Atmósfera de Ar a 0.1 Mpa
- Temperatura - 300 K
- Relación Bolas - Polvo de 44:1

- Técnica volumétrica:** Equipo volumétrico tipo Sieverts modificado con controladores de flujo de absorción y desorción.



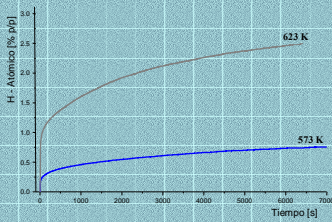
Condiciones de Sinterizado

- Pastilla cilíndrica
- Masa: 280 mg
- Diámetro - 6 mm
- Presión H_2 : 6 MPa
- Temperatura - 673 K
- Tiempo - 15 horas.

- Técnicas de caracterización:**
 - ❖ Difracción por Rayos X (DRX).
 - ❖ Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
 - ❖ Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

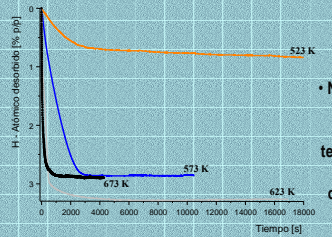
IV. CARACTERIZACIÓN CINÉTICA

Curvas de cinética de absorción



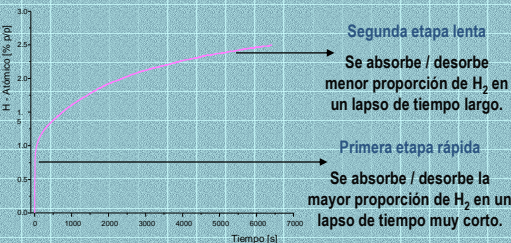
- Medición llevada a cabo a presión de hidrógeno variable - Método tipo Sieverts.

Curvas de cinética de desorción



- Medición llevada a cabo a presión de hidrógeno constante mediante controlador de flujo.
- No se han reportado en la bibliografía estudios cinéticos a bajas temperaturas, razón por la cual no es posible comparar los resultados obtenidos.

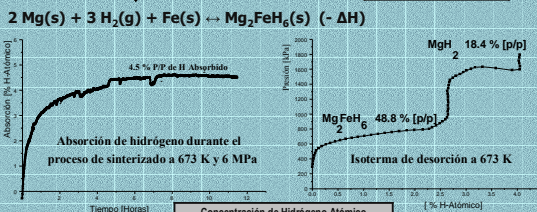
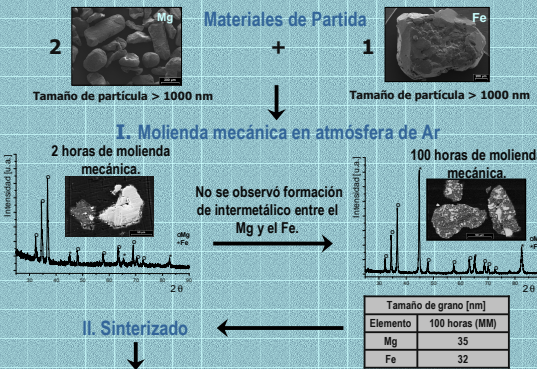
Las cinéticas de absorción y desorción se componen de dos etapas bien definidas:



- Segunda etapa lenta
Se absorbe / desorbe menor proporción de H_2 en un lapso de tiempo largo.
- Primera etapa rápida
Se absorbe / desorbe la mayor proporción de H_2 en un lapso de tiempo muy corto.

II. SÍNTESIS DEL Mg_2FeH_6

- Se compone de dos etapas:
I. Molienda Mecánica
II. Sinterizado

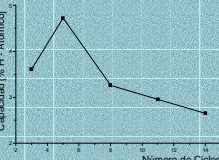
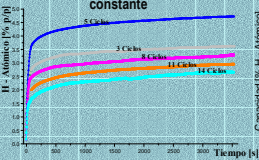


Concentración de Hidrógeno Atómico		
% p/p de H en MgH_2	% p/p de H en Mg_2FeH_6	% p/p de H Total
1.4	2.6	4.05

V. ESTABILIDAD AL CICLADO

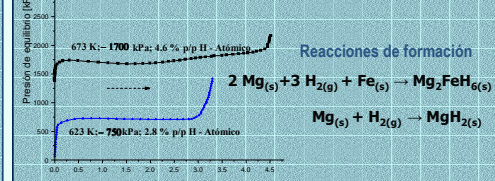
Sucesivos ciclos de absorción - desorción a 673 K y 6 MPa

- Curvas de cinética de absorción medidas a presión de hidrógeno constante
- Variación de la capacidad en función de los ciclos a una hora de absorción de H_2
- Disminución de la capacidad de almacenamiento del material por la degradación sufrida al ser sometido a altas temperaturas y presiones.
- La muestra se activa en el cuarto ciclo de absorción - desorción y luego su capacidad cae con el aumento del número de ciclos.



III. CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA

Curvas PCT de absorción



Curvas PCT de desorción

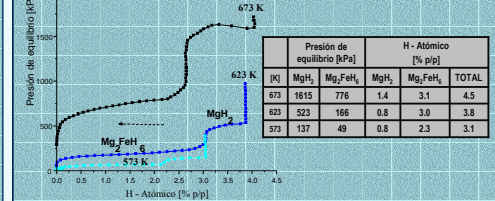


Gráfico de Van't Hoff

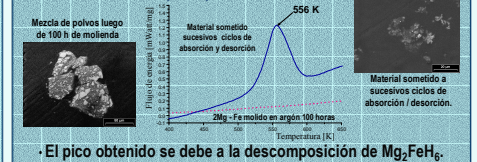
A partir de las presiones de equilibrio de las isothermas de desorción se construyó el gráfico de Van't Hoff.

$$\ln \left(\frac{P_{Mg_2FeH_6}}{P_{MgH_2}^3} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

Parámetros termodinámicos calculados	
ΔH [kJ/mol H_2]	- 87 ± 9
ΔS [kJ/mol H_2 K]	- 147 ± 15
Mg_2FeH_6	
MgH_2	- 79 ± 3
	- 140 ± 7

VI. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

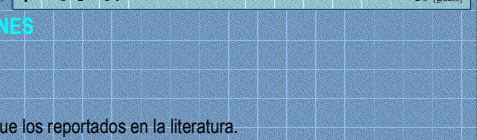
Análisis Térmico (CDB)



- El pico obtenido se debe a la descomposición de Mg_2FeH_6 .

Análisis por rayos - X (DRX)

El análisis por DRX del material luego de sucesivos ciclos de absorción y desorción verifica la presencia de Mg_2FeH_6 , junto con β - MgH_2 , Mg y Fe remanentes.



CONCLUSIONES

SÍNTESIS

- ❖ Rendimiento del proceso de síntesis del 49 % p/p de Mg_2FeH_6 .
- ❖ Buen grado de mezclado logrado por MM.
- ❖ Proceso de sinterizado a menores tiempos (15 h) y presiones (6 MPa) que los reportados en la literatura.

CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA

- ❖ En el proceso de absorción de H_2 se evidencia un solo plateau, pues la presión de equilibrio del MgH_2 es similar a la del Mg_2FeH_6 .
- ❖ En el proceso de desorción de H_2 se observan dos plateaus. El primero corresponde al MgH_2 , mientras que el segundo al Mg_2FeH_6 .
- ❖ A una temperatura dada, el ciclo de absorción - desorción presenta histéresis.
- ❖ Las capacidades totales de absorción y desorción disminuyen con el descenso de temperatura.

CARACTERIZACIÓN CINÉTICA

- ❖ Las cinéticas de absorción - desorción se componen de dos etapas bien definidas.
 - Primera etapa rápida, donde se absorbe / desorbe la mayor parte del H_2 en un tiempo muy corto.
 - Segunda etapa lenta, donde se absorbe / desorbe muy poco H_2 .
- ❖ Las velocidades de absorción / desorción disminuyen al descender la temperatura.
- ❖ A temperaturas menores a 673 K, la cinética de absorción esta principalmente asociada a la formación de MgH_2 , catalizada por el Fe.

ESTABILIDAD AL CICLADO

- ❖ La capacidad de absorción - desorción disminuye con el número de ciclos.