

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Análisis y estudio del hidruro metaestable**  
 **$Mg_2FeH_x$  obtenido mediante el método**  
**High-Pressure Synthesis.**

YURI DAVID RAVANAL QUEZADA

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Análisis y estudio del hidruro metaestable  
 $Mg_2FeH_x$  obtenido mediante el método  
High-Pressure Síntesis.**

YURI DAVID RAVANAL QUEZADA

Profesor Tutor: Dr. Daniel Serafini.

Profesores Comisión: Dr. Álvaro San Martín Ulloa

Dra. Loreto Troncoso

Trabajo de Graduación presentado a la Facultad de Ciencias, en cumplimiento parcial de los requerimientos exigidos para optar al Título Profesional de Ingeniero Físico.

SANTIAGO DE CHILE

Abril 2014

*A David, Herman y Bárbara*

# TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Conceptos Generales.....	1
1.1.1 Propiedades del Hidrógeno (H <sub>2</sub> ).....	1
1.1.2 Hidrógeno como fuente de Energía.....	2
1.1.3 Hidruros.....	4
1.1.3.1 Hidruros Metálicos.....	4
1.1.4 Hidruro de Magnesio .....	11
1.1.4.1 Hidruros metálicos a base de magnesio.....	13
1.1.5 Hidruros metaestables.....	18
1.2 Aleado Mecánico .....	19
1.3 Síntesis de Alta Presión .....	21
1.4 Método Rietveld .....	22
1.5 Caso particular: Mg <sub>2</sub> FeH <sub>x</sub> .....	23
1.6 Objetivos Generales.....	26
1.6.1 Objetivos Específicos .....	26
2. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	27
2.1 Análisis Térmico .....	27
2.1.1 Calorimetría diferencial de barrido DSC .....	27
2.1.1.1 Equipo DSC 2920 TA Instruments.....	28
2.1.1.2 Celda de Calorimetría diferencial de barrido de presión (PDSC) .....	29
2.1.1.3 Curvas Típicas de un DSC-PDSC.....	29
2.1.2 Termogravimetría TG .....	30
2.1.2.1 Equipo SDT 2960 TA Instruments Simultaneous DSC-TGA .....	30
2.2 Análisis mediante Difracción de Rayos X.....	31
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	31
2.2.2 Ley de Bragg .....	32
2.2.3 Naturaleza de los Rayos X.....	33
2.2.4 Difractómetro de Polvos .....	35
2.2.4.1 Tipo de Geometría.....	35

2.2.4.2 Producción de Rayos X .....	37
2.3 Equipo Volumétrico Sievert .....	38
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	40
3.1 Hidruración de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	40
3.2 Análisis térmico de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	41
3.2.1 Análisis Calorimetría Diferencial de Barrido DSC.....	41
3.2.2 Análisis Calorimetría Diferencial de Barrido de Presión PDSC .....	41
3.2.3 Análisis Termogravímetro TGA .....	42
3.3 Análisis mediante Difracción de Rayos X.....	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	44
4.1 Análisis difracción de Rayos X de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	44
4.1.1 Análisis térmico y Análisis DRX de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	45
4.1.1.1 Curva DSC .....	45
4.1.1.2 Curva TG .....	45
4.1.1.3 Difractograma .....	47
4.1.2 Análisis térmico y Análisis DRX de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ .....	47
4.1.2.1 Curva DSC .....	48
4.1.2.2 Curva TG.....	49
4.1.2.3 Difractograma .....	50
4.1.3 Comparación entre las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ .....	50
4.1.3.1 Curvas DSC.....	52
4.1.3.2 Curvas TG .....	52
4.1.3.3 Difractograma .....	53
4.1.4 Análisis PDSC de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	54
4.1.4.1 Difractograma .....	60
4.1.5 Análisis PDSC de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ .....	60
4.1.5.1 Difractograma .....	68
4.1.6 Comparación entre las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ .....	68
4.1.6.1 Curvas PDSC .....	68

4.1.6.2 <i>Difractograma</i> .....	72
4.2 Análisis térmico y Análisis DRX de la muestra MgH <sub>2</sub> .....	73
4.2.1 Curva DSC .....	73
4.2.1.1 <i>Difractograma</i> .....	74
4.2.2 Curva PDSC .....	75
4.2.1.1 <i>Difractograma</i> .....	78
5. CONCLUSIONES.....	80
6. REFERENCIAS.....	82
7. APÉNDICE .....	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.- Diagrama de fases del Hidrógeno.....	1
1.2.- Tendencia del consumo energético a nivel mundial (sólido, líquido o gaseoso).....	2
1.3.- Distintos tipos de energía renovables y no renovables usados en la actualidad. ....	3
1.4.- Clasificación de los hidruros según el tipo de enlace. ....	4
1.5.- Pasos fundamentales en la formación de un hidruro metálico .....	5
1.6.- Energía potencial versus distancia a la superficie.....	6
1.7.- a) Isotherma PCT. b) Representación gráfica de la ecuación de Van 't Hoff.....	7
1.8.- La capa de óxido superficial inhibe la cinética en el material .....	9
1.9.- a) Intermetálico. b) Disminución del tamaño de grano, esto viene acompañado de un aumento de la superficie, este proceso se conoce como decrepitación. ....	10
1.10.- Diagrama de fases del sistema Mg-H, la fase $\beta$ domina para presiones del orden de los MPa.....	12
1.11.- Diagrama de fases del sistema Mg-Ni el cual presenta dos intermetálicos. ....	14
1.12.- Ejemplo que representa el esquema de la regla de los 18 electrones.....	15
1.13.- Diagrama de fases del sistema Mg-Co el cual presenta un solo intermetálico .....	16
1.14.- Diagrama de fases del sistema Mg-Fe.....	17
1.15.- Un sistema metaestable con un estado débilmente estable 1, un estado inestable de transición 2 y un estado fuertemente estable. ....	19
1.16.- Varios equipos de alta presión para realizar la síntesis y también se comparan esas presiones con las existentes en el planeta.....	21
1.17.- Esquema de un pistón cilíndrico hidráulico .....	22
1.18.- Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción de rayos X.....	23
1.19.- Estructura cristalina cúbica del hidruro $Mg_2FeH_6$ y posición del hidrógeno en los intersticios de la red.....	25
1.20.- a) Imágenes backscattered SEM. b) análisis global de EDX. c) Imagen secundaria de $Mg_2FeH_x$ . d) Imagen de la muestra .....	25
2.1.-Equipo de Análisis DSC 2920 utilizado para los tratamientos térmicos.....	28
2.2.-Celda PDSC instalable en el módulo DSC 2920 utilizado para los tratamientos térmicos .....	29
2.3.-Curvas Típicas de un DSC-PDSC .....	30
2.4.-Esquema amplificado de la termocupla del equipo SDT 2960, mostrando sus componentes .....	31
2.5.- La figura muestra el fenómeno de difracción en una disposición ordenada de átomos .....	33
2.6.-Espectro de radiación continua(a) y Espectro de línea o radiación característica(b). 34	
2.7.-Líneas características del espectro característico de un metal usado como ánodo en un difractor de polvo .....	35
2.8.-Esquema de un difractor de polvos, con geometría de Bragg-Brentano.....	36
2.9.-Generación de un fotón de Rayos X a través de transiciones electrónicas producidas en el ánodo de un tubo de Rayos X.....	37
2.10.- Esquema básico de un equipo volumétrico Sievert.....	38

2.11.- (a) Curvas típicas de un equipo volumétrico sievert. (b) Curva del tratamiento numérico de datos. (C) Curvas a distintas temperaturas del grafico (b). (d) Cada curva (C) tiene asociado un punto en la ecuación de Van't Hoff.....	39
2.12.- Fotografías del equipo volumétrico Sievert .....	39
3.1.- Termobalanza TA Instruments SDT 2960 con DSC-TGA simultáneos.....	42
3.2.- Difractómetro de rayos x Shimadzu XRD 6000 con ánodo de cobre y geometría de Bragg-Brentano. ....	43
4.1.- Difractograma de la muestra de $Mg_2FeH_x$ .....	44
4.2.- Curva DSC de la muestra $Mg_2FeH_x$ a 500°C .....	45
4.3.- Curva TG de la muestra $Mg_2FeH_x$ a 500°C .....	46
4.4.- Difractograma de la muestra $Mg_2FeH_x$ a 500°C .....	47
4.5.- Difractograma de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ .....	48
4.6.- Curva DSC de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ a 500°C.....	49
4.7.- Curva TG de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ a 500°C .....	49
4.8.- Difractograma de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ a 500°C .....	50
4.9.- Comparación de los difractogramas de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ . ..	51
4.10.- Posibles reacciones de la muestra $Mg_2FeH_x$ en el proceso de hidruración .....	51
4.11.- Curvas DSC de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ ambas a 500°C .....	52
4.12.- Curvas TG de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ ambas 500°C.....	53
4.13.- Comparación de los difractogramas de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ ambas a 500°C.....	53
4.14.- Curva PDSC de la muestra $Mg_2FeH_x$ a 500°C .....	54
4.15.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	55
4.16.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra $Mg_2FeH_x$ .....	55
4.17.- Gráfico de $\Delta H_{\text{ciclado}}$ versus número de ciclos .....	57
4.18.- Gráfico de $\Delta H_{\text{deshiduración}}$ versus número de ciclos.....	58
4.19.- Gráfico de $\Delta H_{\text{deshiduración}}$ versus número de ciclos sin el punto de descomposición de la muestra.....	58
4.20.- Gráfico de $\Delta H_{\text{hiduración}}$ versus número de ciclos .....	59
4.21.- Gráfico de $\Delta H_{\text{hiduración}}$ versus número de ciclos omitiendo el primer ciclo .....	59
4.22.- Difractograma de la muestra $Mg_2FeH_x$ a 500°C (PDSC).....	60
4.23.- Curva PDSC de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ a 500°C .....	61
4.24.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ .....	62
4.25.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ .....	62
4.26.- Gráfico de $\Delta H_{\text{ciclado}}$ versus número de ciclos .....	64
4.27.- Gráfico de $\Delta H_{\text{ciclado}}$ versus número de ciclos, una vez omitido los puntos de conflicto .....	65
4.28.- Gráfico de $\Delta H_{\text{deshiduración}}$ versus número de ciclo .....	65
4.29.- Gráfico de $\Delta H_{\text{deshiduración}}$ versus número de ciclos, sin el punto correspondiente a la descomposición .....	66
4.30.- Gráfico de $\Delta H_{\text{hiduración}}$ versus número de ciclos .....	67
4.31.- Gráfico de $\Delta H_{\text{hiduración}}$ versus número de ciclos sin el punto de conflicto .....	67



4.32.- Difractograma de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ a $500^\circ C$ (PDSC) .....	68
4.33.- Curvas PDSC de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ ambas a $500^\circ C$ .....	69
4.34.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ .....	69
4.35.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ .....	70
4.36.- Curvas PDSC de los primeros ciclos de las muestras.....	71
4.37.- Curvas PDSC de los últimos ciclos de las muestras .....	71
4.38.-Comparación de los difractogramas de las muestras $Mg_2FeH_x$ a y $Mg_2FeH_xCS300$ ambas a $500^\circ C$ .....	72
4.39.- Difractograma de la muestra $MgH_2$ .....	73
4.40.- Curva DSC de la muestra $MgH_2$ a $500^\circ C$ .....	74
4.41.- Difractograma de la muestra $MgH_2$ a $500^\circ C$ .....	74
4.42.- Curva PDSC de la muestra $MgH_2$ a $500^\circ C$ .....	75
4.43.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de la muestra $MgH_2$ .....	76
4.44.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra $MgH_2$ .....	76
4.45.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra $MgH_2$ correspondientes al primer ciclo .....	77
4.46.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra $MgH_2$ correspondientes a los siguientes ciclos .....	78
4.47.- Difractograma de la muestra $MgH_2$ a $500^\circ C$ (PDSC) .....	78
4.48.- Comparación de los difractogramas de la muestra $MgH_2$ a $500^\circ C$ .....	79

## ÍNDICE DE TABLAS

1.1.- Densidad y poder calorífico de diferentes combustibles.....	3
1.2.- Densidad de energía de diferentes medios de almacenamiento .....	9
1.3.- Densidad en masa (porcentaje de hidrógeno), densidad volumétrica, temperatura y presión de diferentes métodos de almacenamiento .....	10
1.4.- Familia de intermetálicos mas estudiados en el último tiempo. ....	11
1.5.- Datos cristalográficos de los hidruros $Mg_2FeH_6$ , $Mg_2CoH_5$ y $Mg_2NiH_4$ .....	18
1.6.- Datos de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros $Mg_2FeH_6$ , $Mg_2CoH_5$ y $Mg_2NiH_4$ . ....	18
1.7.- Criterios de ajuste durante el refinamiento Rietveld .....	23
1.8.- Datos obtenidos luego de difracción de rayos X, método Rietveld y termogravimetría. ....	24
1.9.- Parámetros cristalográficos y criterios de ajuste obtenidos durante el refinamiento Rietveld.....	24
4.1.- Resumen de entalpías y temperatura de la muestra $Mg_2FeH_x$ por ciclo .....	56
4.2.- Resumen de entalpías y temperatura de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$ por ciclo .....	63
4.3.- Entalpías de hidruración, deshidruración y ciclado de las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$ .....	72

## RESUMEN

Si bien es cierto, el compuesto metaestable  $Mg_2FeH_6$  se conoce desde hace varias décadas, la manera de obtenerlo era a través del método de aleado mecánico reactivo.

En estos días, es posible obtener dichos compuestos metaestables por un método llamado síntesis de alta presión (High-Pressure Synthesis). Una de las ventajas más significativas de este método es el alto nivel de cristalinidad de la muestra otorgando mayor facilidad a la hora de estudiar la estructura cristalina a la cual pertenece, además los tiempos de reacción son menores en comparación del aleado mecánico reactivo.

En el presente trabajo se estudió la muestra  $Mg_2FeH_x$ , la cual fue facilitada por el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. La obtención de esta se hizo mediante el método síntesis de alta presión, esto se logró usando un pistón cilíndrico hidráulico, el cual ejerce una presión de 2GPa sobre una capsula sellada, la cual en su interior contiene  $MgH_2$  comercial y Fe; en todo este proceso el sistema está a una temperatura de  $750^\circ C$  por un periodo de 20 minutos aproximadamente.

Inicialmente se estudió la posibilidad que dicha muestra absorba más hidrógeno del que contiene almacenado en su red cristalina, esto se llevó a cabo utilizando un equipo volumétrico Sievert, el cual fue facilitado por el laboratorio de Pulvimetalurgia de la Universidad de Santiago de Chile. En este proceso de estudio se obtuvo una segunda muestra denominada  $Mg_2FeH_xCS300$ , la cual también fue objeto de estudio.

Usando Termogravimetría (TG) se logró estudiar la pérdida de masa asociada a ambas muestras; este estudio arrojó que el porcentaje de pérdida de masa para el  $Mg_2FeH_x$  es 4,9% y para el  $Mg_2FeH_xCS300$  es de 4,3%. Estos valores son cercanos al valor teórico, el cual corresponde a un 5,5%.

Luego, usando Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC) se logró estudiar la temperatura de descomposición de ambas muestras; arrojando que la temperatura de descomposición de las muestras de  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$  son 445°C y 439°C respectivamente y su entalpia de descomposición son 1563 [J/g] y 1306 [J/g].

Posteriormente usando la técnica de Difracción de Rayos X en las muestras de  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$ , se observó que dichas muestras se descomponen en Fe, Mg y MgO principalmente y una pequeña traza de  $MgH_2$ .

Los análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido a Presión (PDSC) en atmósfera compuesta de 96% Ar y 4%  $H_2$ , mostraron que ambas muestras poseen cierto grado de reversibilidad (ciclado). La temperatura promedio de hidruración para dichas muestras es alrededor de los 300°C y la temperatura de deshidruración es 375°C. Adicionalmente, a medida que aumenta el número de ciclos, las muestras van perdiendo la capacidad de ciclado; donde la muestra de  $Mg_2FeH_x$  pierde esta capacidad alrededor del ciclo número 50 y la muestra de  $Mg_2FeH_xCS300$  entorno al ciclo número 12.

Por otra parte, se estudió que elementos o compuestos ocasionaban la reversibilidad (ciclado) en las muestras de  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$ , luego de la descomposición de estas. Para este propósito fue adquirido  $MgH_2$  comercial, al cual se le realizaron todas las pruebas de rigor. El análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido a presión (PDSC), mostro que luego de la descomposición del  $MgH_2$  en Mg y  $H_{2(g)}$  esta no presenta signos de reversibilidad.

Finalmente se obtiene que el magnesio (Mg) proveniente de la descomposición del  $Mg_2FeH_6$ , es un tipo de magnesio activado y este hace posible el ciclado observado en la muestra.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Conceptos Generales

#### 1.1.1 Propiedades del Hidrógeno ( $H_2$ )

El hidrógeno es un gas diatómico a temperaturas y presiones normales <sup>[1]</sup>. Es un gas incoloro, inodoro y altamente inflamable, además arde sin llama, lo que conlleva a que su manipulación deba hacerse con extremo cuidado. Este gas es abundante en la naturaleza, pero generalmente se encuentra formando compuestos. Además el interés de este radica mayoritariamente en su uso energético.

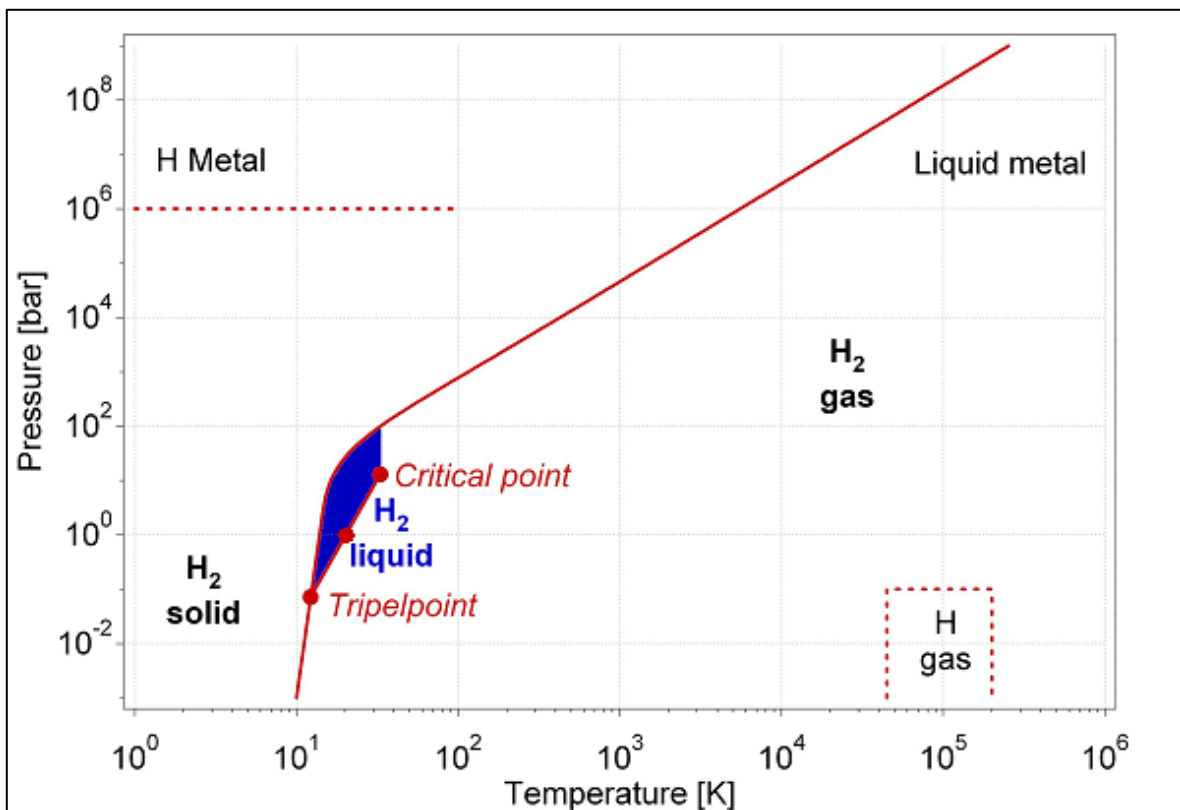


Figura 1.1.- Diagrama de fases del Hidrógeno <sup>[2]</sup>.

La figura muestra diferentes propiedades del hidrógeno para distintas presiones y temperaturas; como hidrógeno metálico, hidrógeno sólido, hidrógeno líquido, etc. Pero lo importante en el desarrollo de este trabajo, es que las

condiciones de temperatura y presión a las cuales se trabajó son del orden  $10^3$  K y  $10^0$  bar y para estas temperaturas y presiones respectivamente el hidrógeno posee un comportamiento de gas ideal.

### 1.1.2 Hidrógeno como fuente de Energía

Las propiedades energéticas del hidrógeno son conocidas desde hace siglos, pero no se dio mucha relevancia a este hecho, ya que la humanidad podía funcionar a base de energías no renovables como combustibles fósiles y energías nucleares.

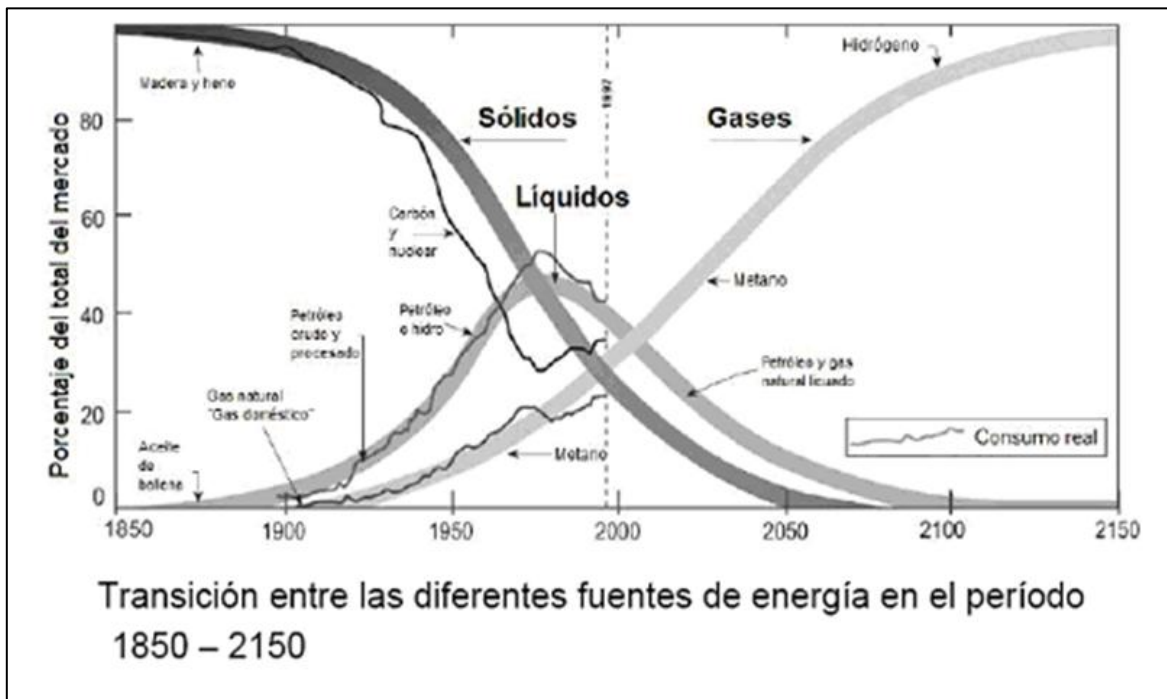


Figura 1.2.- Tendencia del consumo energético a nivel mundial (sólido, líquido o gaseoso).

La creciente población humana y la tendencia de los países al desarrollo, han hecho casi insostenible el consumo energético no renovable, ya que este tipo de recurso es limitado y desde el punto de vista ecológico se está llegando a un punto de no retorno en contaminación ambiental y calentamiento global. Es aquí cuando surgen las llamadas energías renovables.

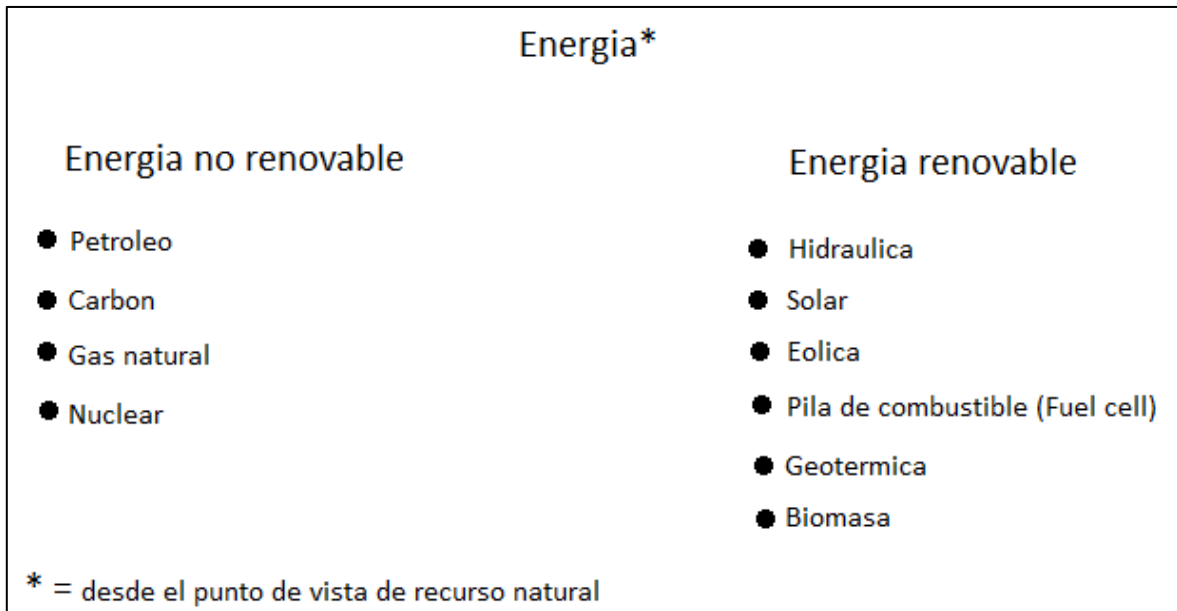


Figura 1.3.- Distintos tipos de energía renovables y no renovables usados en la actualidad.

A raíz de lo mencionado anteriormente, existe un esfuerzo colectivo a nivel mundial en fomentar y desarrollar este tipo de energías; y es aquí en donde el hidrógeno juega un rol no menor.

En la actualidad la obtención de hidrógeno no genera mayores problemas, el verdadero problema radica en transportar este recurso.

A continuación se muestra una tabla en donde se compara al hidrógeno con otros tipos de combustibles.

Tabla 1.1.- Densidad y poder calorífico de diferentes combustibles <sup>[3]</sup>.

Combustible	Densidad [kg/M <sup>3</sup> ]	Poder calorífico [MJ/kg]
Metano (gas)	0,7175	55,2
Etano (gas)	1,3551	51,2
Propano (gas)	2,0098	50,0
Benceno (líquido)	890	42,0
Hidrógeno (gas)	0,09	120

En la tabla se puede observar que el poder calorífico del hidrógeno dobla o en algunos casos triplica a algunos de los combustibles.

El inconveniente en almacenar hidrógeno en estado líquido o gaseoso radica básicamente en la pobre relación entre energía almacena por unidad de volumen y además está presente la posible fuga del mismo; así como también

existe el peligro que este haga combustión al contacto con el aire. Es aquí donde entran a jugar un papel fundamental los llamados Hidruros.

### 1.1.3 Hidruros

Como se mencionó anteriormente, la gran mayoría del hidrógeno presente en la naturaleza se encuentra en forma de compuesto, estos compuestos son denominados hidruros. Generalmente la manera de clasificar los hidruros, es por el tipo de enlace.

<b>Hidruro</b>		
<b>Iónico*</b>	<b>Covalente**</b>	<b>Intersticial***</b>
LiH	CH <sub>4</sub>	PdH <sub>2</sub>
NaH	NH <sub>4</sub>	MgH <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O	
<p>* = Conocido como hidruro salino</p> <p>** = Toda la familia de los hidrocarburos + otros</p> <p>*** = Conocido como Hidruro Metálico</p>		

Figura 1.4.- Clasificación de los hidruros según el tipo de enlace.

El llamado hidruro intersticial o mejor conocido como hidruro metálico es un gran candidato para el almacenamiento de hidrógeno.

#### 1.1.3.1 Hidruros Metálicos

En este tipo de materiales, los átomos de hidrógeno son adsorbidos (a nivel superficial) y luego absorbidos (difunden a través de la red metálica), donde se posicionan en los intersticios de la red y bajo ciertas condiciones de presión y temperatura se pueden introducir (ciclos de Hidruración) o extraer hidrógenos (deshidruración).



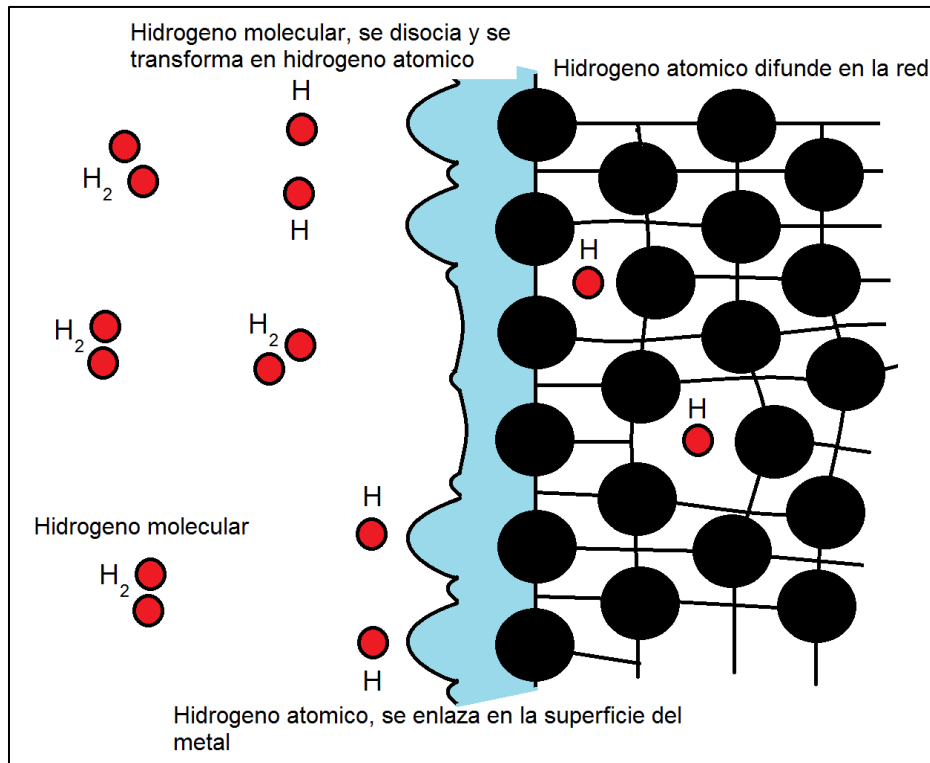


Figura 1.5.- Pasos fundamentales en la formación de un hidruro metálico.

Desde el punto de vista químico en un hidruro metálico ocurre lo siguiente:



La Ecuación (1.1) representa el proceso exotérmico de absorción ( $\Delta H < 0$ ) y (1.2) representa al proceso de desorción que es endotérmico ( $\Delta H > 0$ ).

Pero a nivel de interacción molecular ocurre lo siguiente. En la superficie del sólido se produce el fenómeno llamado *fisisorción*, donde ocurre la división de la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) en hidrógeno atómico (H) y estos son adsorbidos en la superficie del material. Generalmente las fuerzas involucradas en este proceso son del tipo Van der Waals.

Una vez el hidrógeno queda ligado a la superficie y este difunde por la red del material, ocurre el fenómeno llamado *quimisorción* en el cual comienza a formarse el hidruro, pero a su vez pueden ocurrir varios procesos más, como por ejemplo adsorción, disociación, difusión superficial, difusión en el interior del

material, formación del hidruro, separación de fases, etc. Las fuerzas involucradas en este proceso son las fuerzas que llevan a la formación de compuestos químicos.

El proceso de disociación de una molécula puede ser activado o no activado, lo cual se refleja en la siguiente figura.

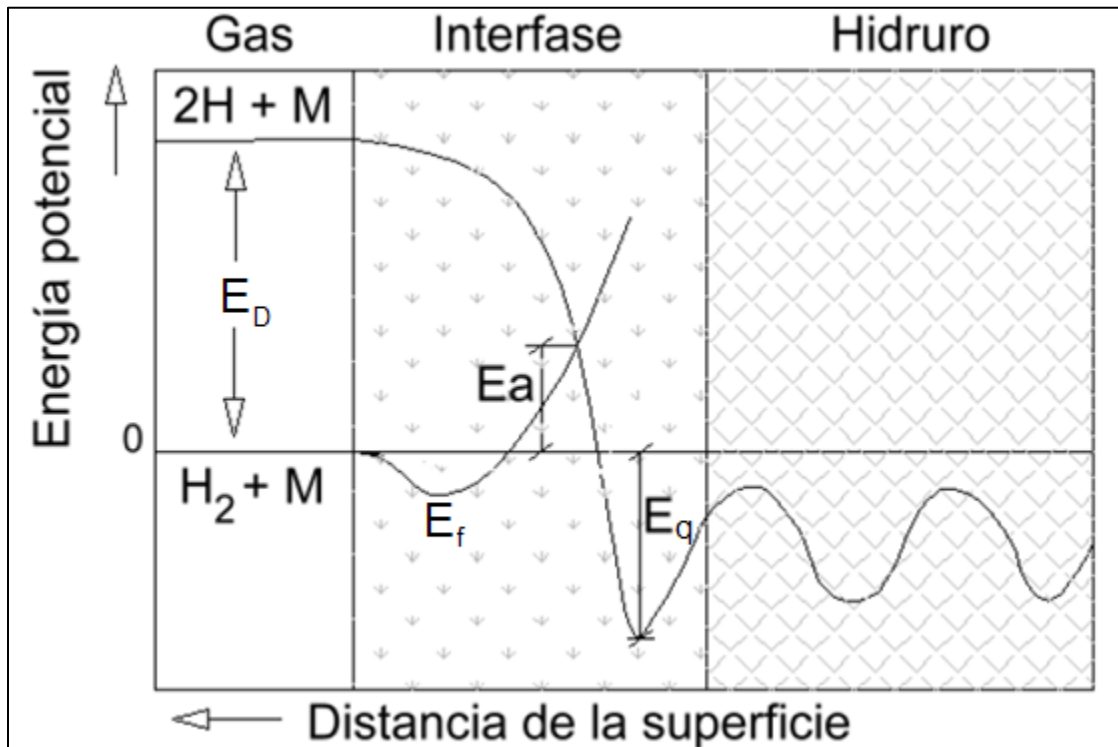


Figura 1.6.- Energía potencial versus distancia a la superficie.

Lejos de la superficie, las dos curvas están separadas por la energía de disociación ( $E_D$ ) que representa la energía necesaria para separar la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ). La curva  $2H+M$  representa la energía de interacción del hidruro con el átomo de hidrógeno, el mínimo ( $E_f$ ) representa la fisisorción de la molécula de hidrógeno y la curva  $H_2+M$  representa la energía de interacción del hidruro con el hidrógeno molecular, el mínimo ( $E_q$ ) representa la quimisorción del átomo de hidrógeno y este determina la difusión del hidrógeno a través de la red del material, todo este proceso es exotérmico ( $\Delta H < 0$ ).

Hacia el interior del material estas energías se modifican y se observa un punto de cruce en la zona de interfase. Si este cruce da por encima del nivel cero de energía potencial, se trata de un proceso que requiere de cierta energía de

activación ( $E_a$ ) para llevarse a cabo, una vez superada esa barrera se lleva a cabo un proceso endotérmico ( $\Delta H > 0$ ). Si no, el proceso sucederá de forma espontánea ( $\Delta H < 0$ ). Lo anterior es de extrema relevancia para las cinéticas en dichos materiales.

Cabe destacar que el hidrógeno ( $H_2$ ) reacciona exotérmicamente con los metales alcalinos, alcalino-térreos de transición de los grupos III, IV y V con Pd, con lantánidos y actínidos. Con los metales de transición de los grupos VI, VII y VIII (a excepción del Pd) reacciona endotérmicamente y por lo general no forman hidruros estables.

Una vez dissociada la molécula de hidrógeno e iniciada la reacción de absorción, este se disuelve en la matriz del hidruro en forma exotérmica (fase  $\alpha$ ), encontrándose en baja concentración dentro del metal ( $H/M < 0,1$ ). La red atómica se expande a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno disuelto. A concentraciones mayores ( $H/M > 0,1$ ) la expansión volumétrica de la red se torna importante y es así como se nuclea y precipita la fase  $\beta$ . La variación volumétrica en varios hidruros puede llegar al 20%, debido a la tensión generada el material hidrurado se decrepita.

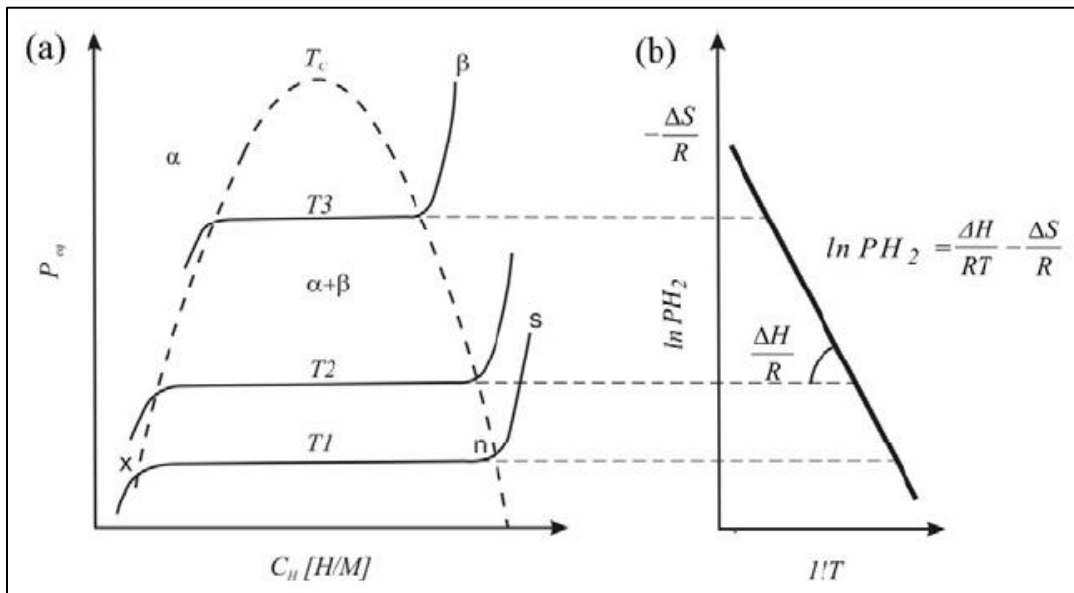


Figura 1.7.- a) Isotherma PCT. b) Representación gráfica de la ecuación de Van't Hoff <sup>[4]</sup>.

Los aspectos termodinámicos de la formación de un hidruro se pueden representar mediante isothermas de presión-composición o mejor conocidas como isothermas PCT (Presión-composición-temperatura) la cual se observa en la figura 1.7.

Luego de una etapa inicial del aumento de presión con el contenido de hidrógeno, se distingue la región del cambio de fase, conocida como *plateau* (meseta). El ancho de la meseta determina la cantidad de hidrógeno que reacciona con el hidruro. Una vez saturada la aleación se produce la difusión del hidrógeno en fase  $\beta$ , indicada por un ascenso en la presión de equilibrio debido al rechazo electrostático de los átomos intersticiales de hidrógeno. Se observa una temperatura crítica  $T_c$  a partir de la cual la transición entre fases es continua. La forma de campana de la curva de isothermas implica que a mayor temperatura el hidruro tendrá menor capacidad teórica de absorción, es decir una meseta más estrecha.

El cambio de la presión de equilibrio con la temperatura está relacionada con el  $\Delta H$  y  $\Delta S$  mediante la ecuación de Van't Hoff (Figura 1.7). Debido a que la mayor contribución al cambio de entropía corresponde básicamente al cambio de hidrógeno molecular gaseoso a hidrógeno en solución sólida. El valor de entalpia se obtiene a partir de la pendiente de la recta del gráfico de Van't Hoff, donde representa la presión medida de la meseta en función del inverso de la temperatura.

Este nuevo tipo de almacenamiento de hidrógeno posee sus pros y contra, los cuales serán descritos a continuación:

- **Sensibilidad a la presencia de aire:** Debido a la presencia de oxígeno ( $O_2$ ) y vapor de agua en el aire, los hidruros y/o hidruros metálicos tienden a formar óxidos e hidróxidos, formándose una especie de cascara superficial la cual disminuye la cinética (ciclos de hidruración—deshidruración) o la inhibe.

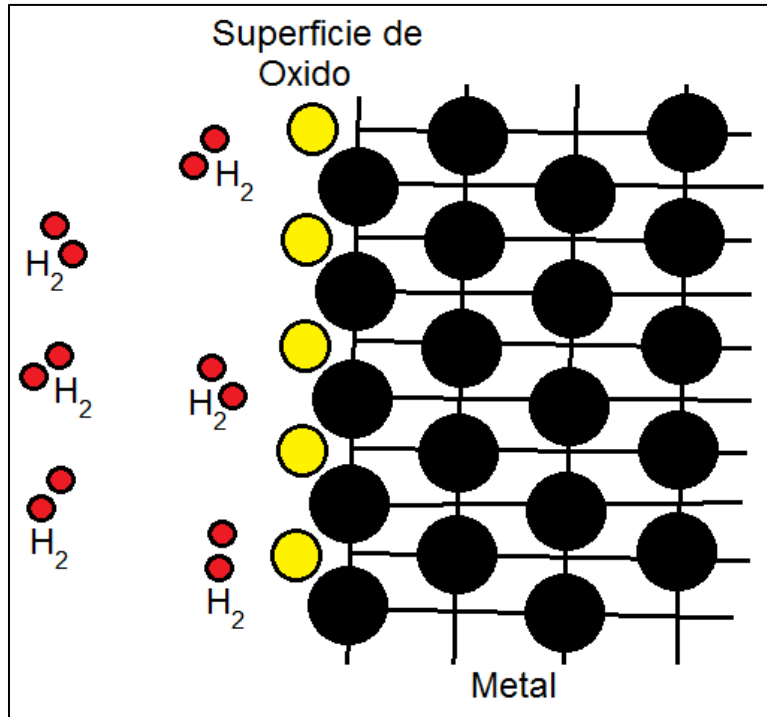


Figura 1.8.- La capa de óxido superficial inhibe la cinética en el material.

- **Densidad de energía:** la densidad de energía se entiende como la cantidad de energía extraíble de un medio de almacenamiento de energía por unidad de masa del medio de almacenamiento. En este sentido los hidruros no son competitivos con respecto a la gasolina o el benceno, pero si con las baterías de plomo o litio, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1.2.- Densidad de energía de diferentes medios de almacenamiento <sup>[5]</sup>.

Medio de almacenamiento	Densidad de energía [MJ/kg]
Gasolina	46,4
Benceno	42
Batería de plomo	0,18
Batería de litio	0,54
$M_gH_2$	8,4

Se observa en la tabla que la densidad de energía del hidruro de magnesio es más de 10 veces mayor que las baterías actuales de litio.

- **Estabilidad:** La energía de deshidratación de los hidruros debe ser lo suficientemente alta como para asegurar su estabilidad a presión y temperaturas normales y lo suficientemente bajas como para que la

deshiduración se lleve a cabo a presiones y temperaturas viables para los usos a los que se les destine.

- **Ciclos de hiduración–deshiduración:** Durante el proceso de hiduración, el material se ve expuesto a tensiones en la red, si bien estas tensiones pueden llegar a ser “beneficiosas” en el sentido de un aumento de la superficie de adsorción, pero estas al final podrían llegar a degradar el material en cuestión.

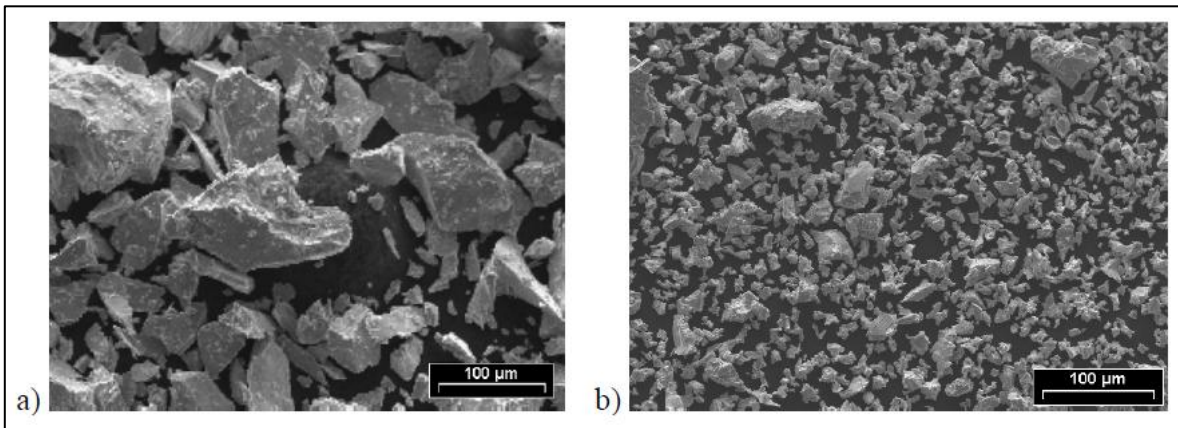


Figura 1.9.- a) Intermetálico. b) Disminución del tamaño de grano, esto viene acompañado de un aumento de la superficie, este proceso se conoce como decrepitación <sup>[6]</sup>.

En la siguiente tabla se presenta una comparación entre hidruros y otros tipos de almacenamiento.

Tabla 1.3.-Densidad en masa (porcentaje de hidrógeno), densidad volumétrica, temperatura y presión de diferentes métodos de almacenamiento <sup>[7]</sup>.

Método de almacenamiento	$\rho_m$ [H% masa]	$\rho_v$ [kgHm <sup>-3</sup> ]	T [°C]	P [Bar]
Cilindros de alta presión	< 2 a 10	10 a < 40	25	130-800
Hidrógeno líquido/ tanques criogénicos	Depende del tamaño	70,8	-252	1
Hidrógeno absorbido	~ 2	20	-80	100
Hidrógeno adsorbido/intersticial (Hidruro Metálico)	~ 2	150	25	1
Compuestos complejos	< 18	150	> 100	1
Metales y complejos junto con agua	< 40	150	25	1

Se observa en la tabla que los hidruros metálicos poseen un porcentaje de almacenamiento de hidrógeno comparable a los otros métodos, pero sus condiciones de presión y temperatura los hacen más favorables para trabajar con ellos.

Dentro de los hidruros metálicos destacan los intermetálicos, fases sólidas que contienen dos o más elementos metálicos y uno o más elementos no metálicos.

A continuación se presenta la tabla 1.4 en donde se muestra la familia de los intermetálicos más estudiados en el último tiempo.

Tabla 1.4.-Familia de intermetálicos mas estudiados en el último tiempo <sup>[8]</sup>.

Familia	Metal	Hidruro	H% masa	kgH <sub>2</sub> m <sup>3</sup>	P <sub>eq</sub> [bar],T[K]
A	Mg	MgH <sub>2</sub>	7,6	110	1 , 573
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6,5</sub>	1,37	115	2 , 298
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,5</sub>	3,00	-----	10 <sup>-8</sup> , 323
AB	FeTi	FeTiH <sub>1,9</sub>	1,89	112	5 , 303
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,60	97	1 , 555
AB <sub>2</sub>	TiV <sub>2</sub>	TiV <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,60	-----	10 , 313

Se observa que el Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> posee el mayor porcentaje de hidrógeno almacenado y es por esto que este intermetálico concentra gran interés a nivel mundial.

### 1.1.4 Hidruro de Magnesio

El hidruro de magnesio (MgH<sub>2</sub>) es un hidruro metálico, cuya entalpia de formación es ΔH<sub>f</sub> ~ -74,4 [KJ/mol] <sup>[9]</sup>. Este hidruro posee el mayor almacenamiento de hidrógeno entre todos los hidruros metálicos (hidrógeno almacenado de forma intersticial), llegando hasta un 7,6% de hidrógeno en masa, también destaca su bajo costo y abundancia.



Este hidruro posee 3 fases a conocer.

- Fase β: Estructura tetragonal, estable a bajas presiones (~ MPa).
- Fase γ: Estructura ortorrómbica, estable a altas presiones (~ GPa).

- Fase δ: Estructura Hexagonal, estable a muy altas presiones.

A continuación se presenta el diagrama de fases correspondiente al sistema Mg-H.

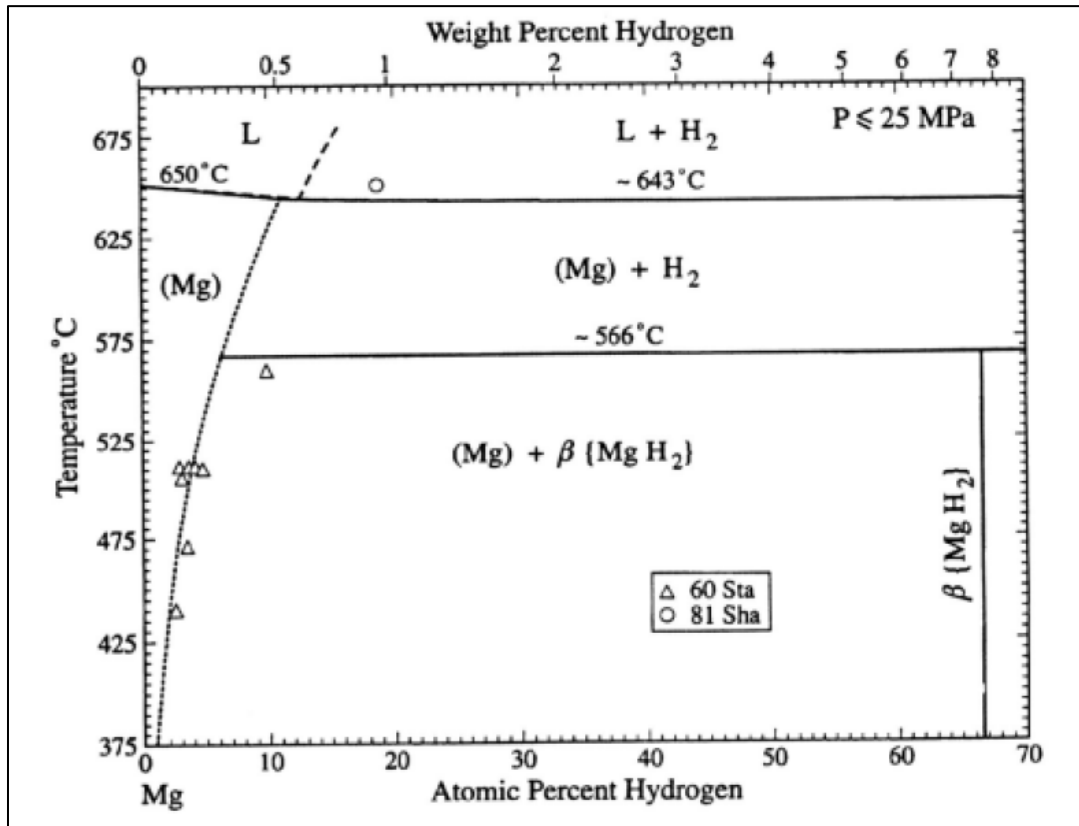


Figura 1.10.- Diagrama de fases del sistema Mg-H, la fase β domina para presiones del orden de los MPa.

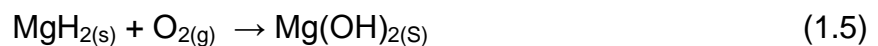
El MgH<sub>2</sub> es sensible a la presencia de aire, ya que este último posee O<sub>2</sub> y vapor de agua (H<sub>2</sub>O), a continuación se muestran las posibles reacciones.

- Formación de óxido de magnesio.

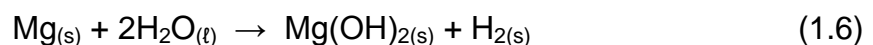


La reacción es exotérmica siendo el MgO la fase más estable.

- Formación de hidróxido de magnesio.



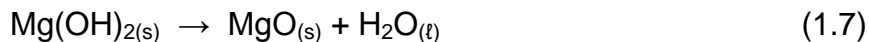
La reacción es exotérmica siendo el Mg(OH)<sub>2(s)</sub> la fase más estable.





La reacción es exotérmica siendo el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  la fase más estable.

- Descomposición del Hidróxido de magnesio.



La temperatura de equilibrio ( $T_{\text{eq}}$ ) de dicha reacción es de 536 K.

Por ende se puede tener lo siguiente:

- Si  $T < T_{\text{eq}}$  la fase estable es  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Si  $T > T_{\text{eq}}$  la fase estable es  $\text{MgO}$

Como se puede observar, en todas las reacciones químicas en presencia de aire dan como resultado un óxido.

A la hora de usar este hidruro metálico ( $\text{MgH}_2$ ) como un almacenador de hidrógeno se presentan algunos inconvenientes.

1. La fase es de alta estabilidad termodinámica, por lo que la deshidruración ocurre a altas temperaturas, pero a presiones ambientales.
2. Baja difusión, lo que se traduce en lentos procesos de hidruración.
3. Alta oxidación a nivel superficial, lo que se traduce en una dificultad para la hidruración.

Con el fin de reducir estos inconvenientes, en la última década se han reportado trabajos que buscan inestabilizar la fase mediante el agregado de otros elementos (metales de transición), como por ejemplo Ni, Co y Fe y estos son comúnmente conocidos como *hidruros metálicos a base de magnesio*.

#### 1.1.4.1 Hidruros metálicos a base de magnesio

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de agregar al magnesio otro elemento, radica básicamente en las mejoras cinéticas, para entender mejor este procedimiento es necesario observar el diagrama de fase del sistema Mg-Ni que se presenta a continuación.

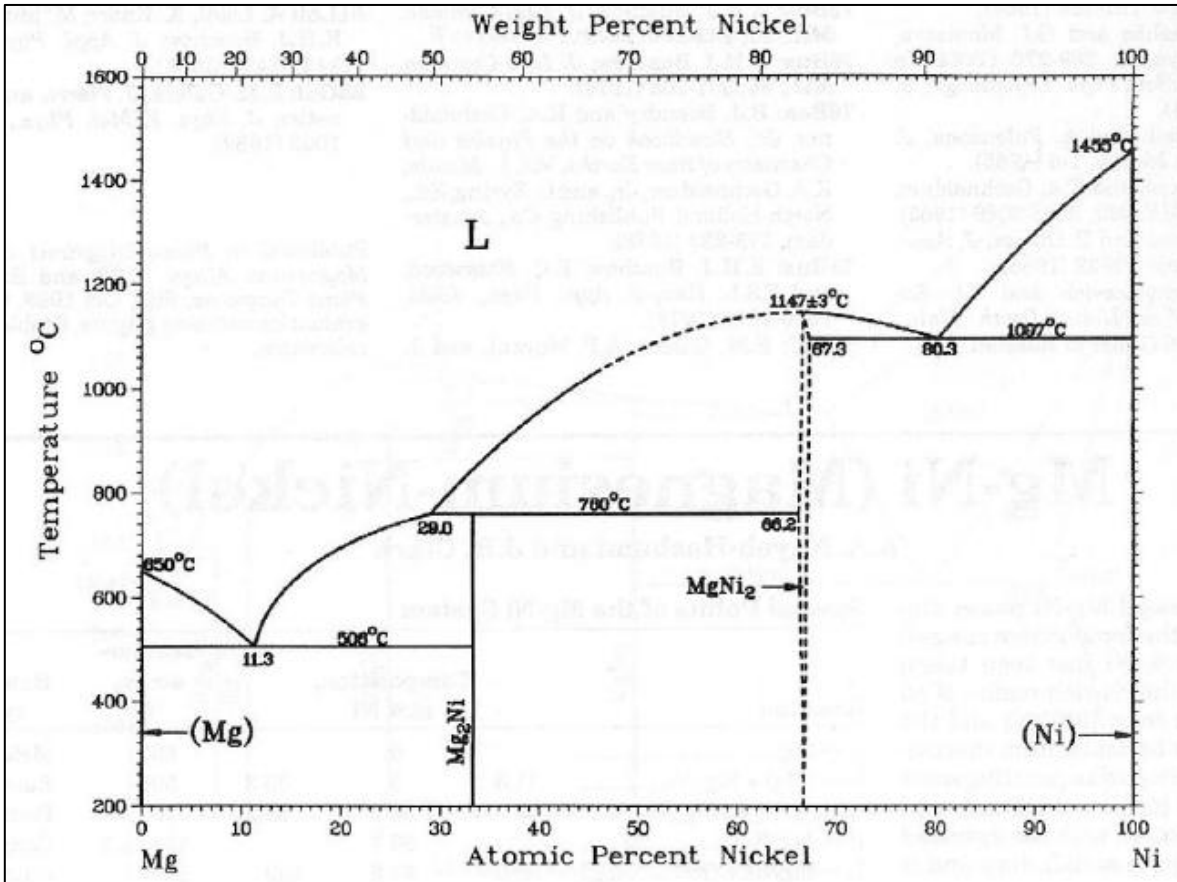
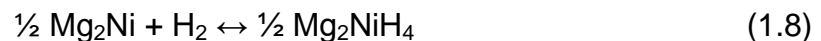


Figura 1.11.- Diagrama de fases del sistema Mg-Ni el cual presenta dos intermetálicos.

Se observa que en el sistema Mg-Ni hay dos fases presentes además de las elementales de Mg y Ni, dichas fases son Mg<sub>2</sub>Ni y MgNi<sub>2</sub>; en donde la primera de ellas se forma con una composición del 33,3% de Ni y la segunda se forma con una composición del 66,6% de Ni.

La fase MgNi<sub>2</sub> no presenta mucho interés, por el hecho de que no forma hidruros, sin embargo esto último si ocurre en la fase Mg<sub>2</sub>Ni en la cual se indagara más a fondo.

El Mg<sub>2</sub>Ni presenta una fase hexagonal a temperaturas y presiones ambientales. La reacción para la formación del hidruro es la siguiente:



El hidrógeno difunde en el Mg<sub>2</sub>Ni y se posiciona en los intersticios de la red (fase hexagonal) y este obliga al sistema a un ordenamiento a nivel de la red o más específicamente el hidrógeno se enlaza covalentemente con el níquel

formando una "sub-unidad"  $\text{NiH}_4$  (complejo) que se enlaza de forma iónica (predominantemente) con el magnesio.

Según los reportes el  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  presenta una estructura anti-fluorita cúbica a altas temperaturas y sufre una distorsión monoclinica a bajas temperaturas, donde los trabajos realizados con este hidruro han visto una mejora cinética en relación a los reportados con  $\text{MgH}_2$ .

Es posible explicar la estabilidad de dichos compuestos con una regla conocida como "la regla de los 18 electrones" la cual indica la factibilidad de que una fase formada por metales de transición sea estable. La descripción de esta regla se traduce en lo siguiente:

Se necesitan 18 electrones para llenar los 9 orbitales del metal, un orbital  $s$ , tres orbitales  $p$  y 5 orbitales  $d$  los cuales serán ocupados en parte, por el metal y los demás por el enlace, dando al final como resultado una configuración de gas noble.

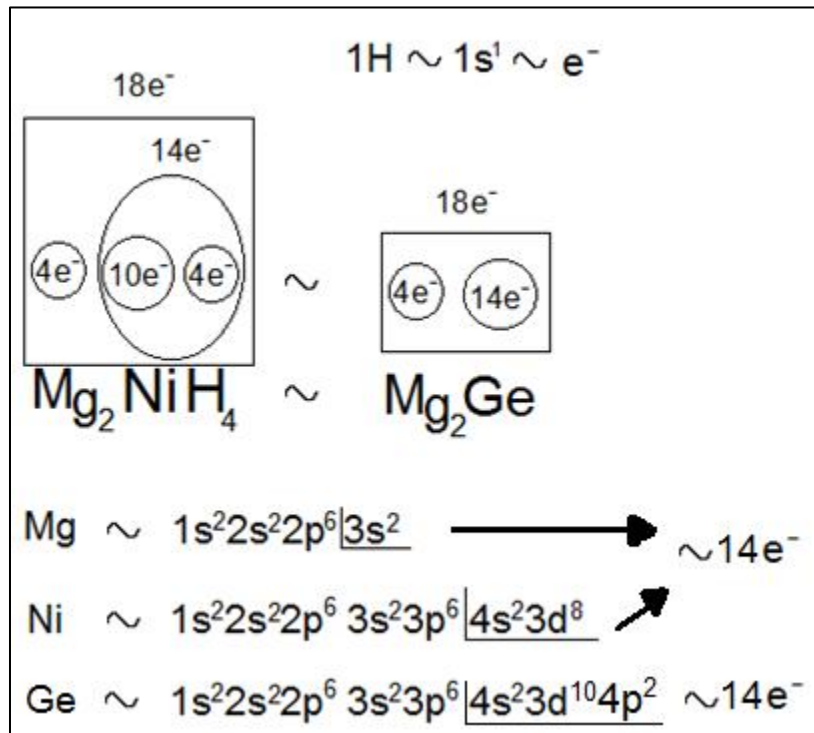


Figura 1.12.- Ejemplo que representa el esquema de la regla de los 18 electrones.

En la figura se observa que existe una relación entre el complejo  $\text{NiH}_4$  y el germanio (Ge), ambos poseen 14 electrones y sumando los 4 electrones del  $\text{Mg}_2$

se cumple la regla de los 18 electrones, válida para los metales de transición, es decir se puede "tratar" al complejo  $\text{NiH}_4$  como un metal de transición.

De lo planteado anteriormente, el diagrama de fases del sistema Mg-Co es análogo al diagrama de fases del sistema Mg-Ni, desde el punto de vista de los intermetálicos.

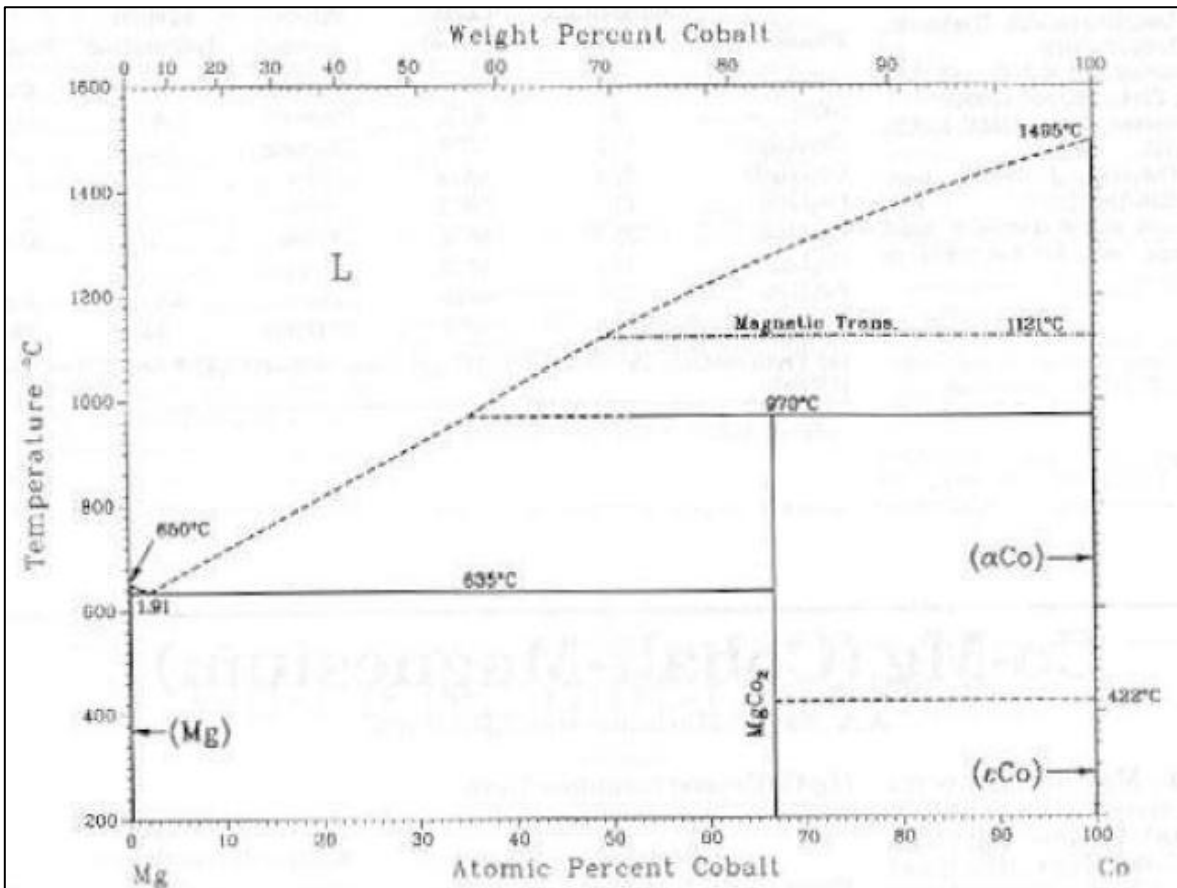


Figura 1.13.- Diagrama de fases del sistema Mg-Co el cual presenta un solo intermetálico.

El diagrama muestra solo un intermetálico ( $MgCo_2$ ) presente en el sistema Mg-Co y se da para una composición del 66,6% de Co, es interesante señalar que este representa la forma análoga el intermetálico ( $MgNi_2$ ) del sistema Mg-Ni.

De igual manera es posible aplicar lo dicho anteriormente al sistema Mg-Fe.

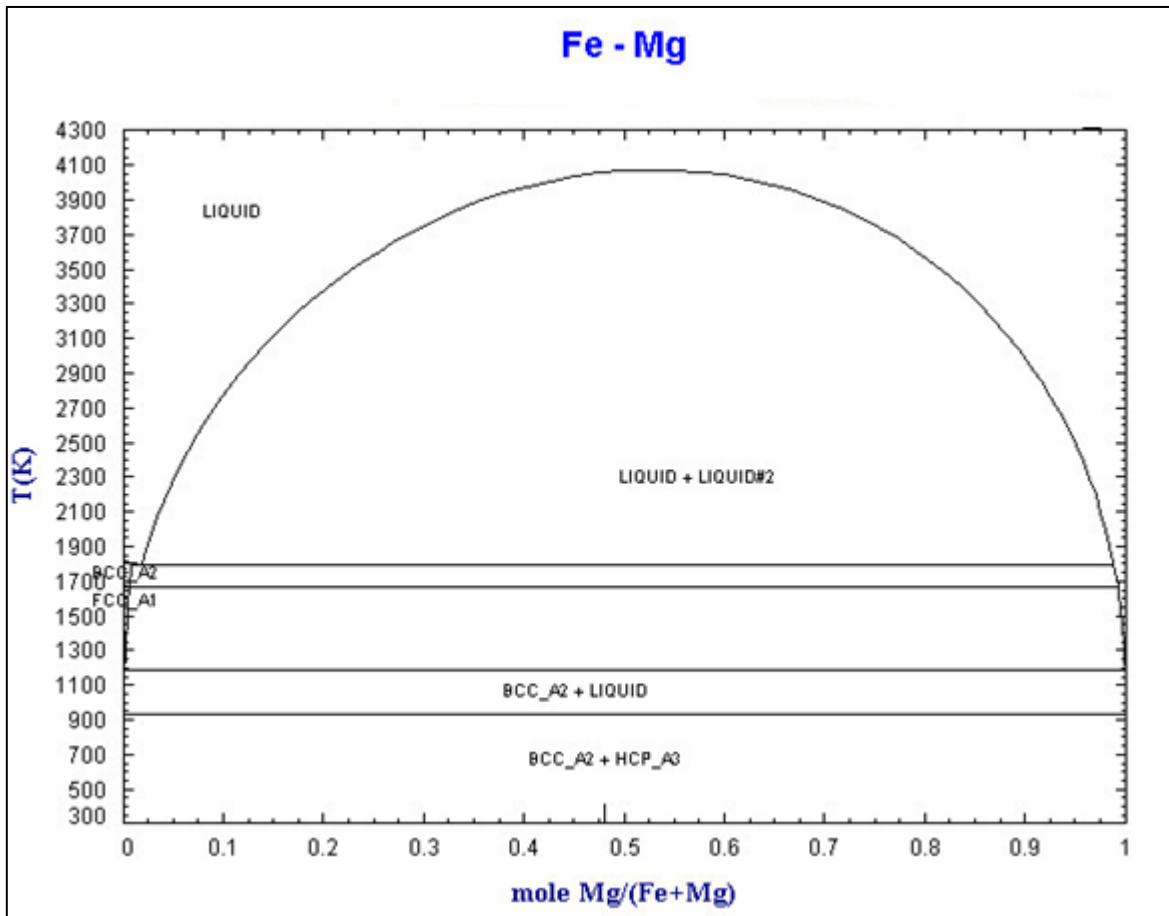


Figura 1.14.- Diagrama de fases del sistema Mg-Fe.

Se observa que a diferencia de los otros sistemas binarios (Mg-Ni o Mg-Co), el sistema Mg-Fe no presenta intermetálicos, es decir no existen fases termodinámicamente estables en el sistema ya que el Fe y Mg son inmiscibles en el estado líquido.

Teóricamente, es posible buscar esas fases faltantes, ya que según lo enunciado en la regla de los 18 electrones, se tiene una fase del tipo  $Mg_2TH_x$  (siendo T un metal de transición) donde X y T deben tomar valores que cumplan con la suma de electrones de  $TH_x$ , la cual debe ser 14 electrones. En la tabla periódica de los elementos los vecinos más cercanos que cumplen con dicha condición de X y T son el Fe y Co, en otras palabras es posible encontrar ese intermetálico faltante ( $Mg_2FeH_6$  y  $Mg_2CoH_5$ ) que no está presente en los diagramas de fases termodinámicos (no existen en la naturaleza), el problema radica en que dichas fases son metaestables, es decir, existen bajo ciertas

condiciones de presión y temperaturas muy específicas y una vez superados esos límites el proceso es irreversible (descomposición).

A continuación se presenta una comparación desde el punto de vista cristalográfica de estos hidruros.

Tabla 1.5.- Datos cristalográficos de los hidruros  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_5$  y  $Mg_2NiH_4$  <sup>[10]</sup>.

Hidruro	Simetría	Parámetro de red [Å]
$Mg_2FeH_6$	Cúbica	$a=b=c=6,44$
$Mg_2CoH_5$	Tetragonal	$a=b=4,48$ $c=6,61$
$Mg_2NiH_4$	Monoclínica	$a = 14,36$ $b = 6,41$ $c = 6,49$ $\beta = 113,63^\circ$

Cada hidruro presenta simetría o sistema cristalino distinto, por lo que se podría reflejar alguna diferencia en la cinética entre ellos; y claro todos estos hidruros presentan mejoras en las cinéticas de hidruración con respecto al magnesio.

Tabla 1.6.- Datos de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_5$  y  $Mg_2NiH_4$  <sup>[11]</sup>.

Hidruro	H% de Masa	$P_{eq}$ [bar], T [K]
$MgH_2$	7,6	1 , 573
$Mg_2FeH_6$	5,5	-----
$Mg_2CoH_5$	4,5	-----
$Mg_2NiH_4$	3,6	1 , 555

Se observa que el almacenamiento disminuye con respecto al  $MgH_2$ , pero aun así es mejor que los otros tipos de almacenamiento, que bordean el 2%; además de la mejora cinética que se había mencionado anteriormente.

### 1.1.5 Hidruros metaestables

El concepto de metaestabilidad se da en varios campos de la ciencia y de manera genérica se podría definir como la propiedad de un sistema con varios estados de equilibrio y durante la transición de estos estados de equilibrio, este puede quedar en un estado "intermedio", lo anterior se denomina metaestabilidad. Hay ciertas condiciones de tiempo, energía y otras variables,

para que se considere metaestable un compuesto, dichos estados metaestables son muy susceptibles a pequeñas perturbaciones (energía) y luego de dicha perturbación evolucionan hacia la estabilidad.

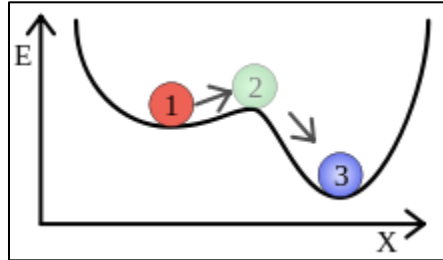


Figura 1.15.- Un sistema metaestable con un estado débilmente estable 1, un estado inestable de transición 2 y un estado fuertemente estable.

En el presente trabajo solo se mencionan dos tipos de formas para sintetizar dichas fases metaestables; primero por aleado mecánico reactivo y segundo por síntesis de alta presión.

## 1.2 Aleado Mecánico

Si bien el aleado mecánico se conoce desde hace décadas, no fue hasta hace un par de años donde se empezó a usar como herramienta necesaria para el estudio de fases metaestables, en especial fases metaestables a base de magnesio.

Esta técnica es muy útil cuando se desea mezclar dos elementos y/o compuestos que poseen distintos puntos de fusión, como por ejemplo magnesio y níquel (Figura 1.11), el níquel posee un punto de fusión de 1453°C y a esa temperatura es imposible mezclar con magnesio, debido a que este se encuentra evaporado, esto es muy importante de señalar ya que en la antigüedad solo era posible mezclar elementos si estos tenían un punto de fusión comparable entre sí, es decir que en la fase líquida estén presente ambos elementos, no uno líquido y otro en el ambiente (evaporado).

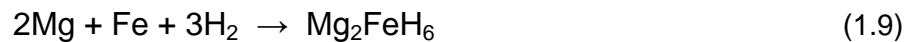
El proceso consiste básicamente en realizar una mezcla de polvos en cantidades específicas (que sean del interés del investigador) y posteriormente someter la mezcla a un proceso de molienda (de alta energía en este caso) a

través de golpes de bolas-polvo dentro de un contenedor, cabe destacar que todo este proceso puede realizarse bajo atmosfera controlada.

Cuando ocurre una colisión bola-polvo las partículas son atrapadas entre las bolas, la fuerza de esta colisión genera deformaciones plásticas que provocan fracturas por la tensión en ellas, este proceso provoca una disminución del tamaño del polvo y genera una especie de soldadura en frio (elementos precursores).

El fenómeno que podría explicar por qué se realiza esta mezcla de polvos precursores se denomina "energización y quenching" y se traduce en que la energía mecánica incorporada al sistema mediante este proceso de molienda es equivalente a la energía que generan las vibraciones atómicas por efecto del aumento de la temperatura en el proceso de fusión, pero en este caso sin lograr la fusión, sino un estado de desorden denominado amorfo que es inherentemente metaestable.

La siguiente reacción explicaría la formación del hidruro  $Mg_2FeH_6$  en un molino de alta energía con una atmosfera controlada de  $H_2$ .



En donde  $2Mg$  y  $Fe$  son los elementos precursores y  $3H_2$  proviene de la atmosfera controlada de  $H_2$  y  $Mg_2FeH_6$  la mezcla obtenida.

Este método de formación de hidruros posee algunas desventajas, las cuales se enunciaran a continuación.

- La muestra puede ser fácilmente contaminada por las bolas de acero
- La muestra puede oxidarse fácilmente en el aire.
- Los tiempos de reacción en general son muy largos.
- Las muestras poseen una pobre cristalización, lo cual dificulta la caracterización estructural.
- La ventaja más notable es el bajo costo de estos equipos e insumos.



### 1.3 Síntesis de Alta Presión <sup>[12]</sup>

La primera vez que se usó esta técnica de síntesis, según los reportes fue en 1984 e inmediatamente llamo la atención la creación de compuestos metaestables con alto nivel de cristalinidad (caso contrario a la molienda).

Básicamente se trata de un sistema que usa altas presiones y altas temperaturas, en donde los compuestos reacción de forma directa (reacción de estado sólido) y los tiempos de reacción son mucho menor que los usado en el molino de alta energía.

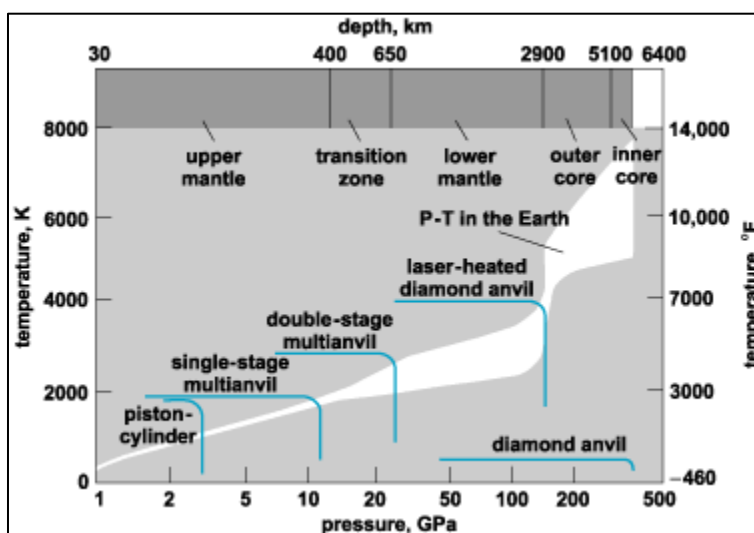


Figura 1.16.- Varios equipos de alta presión para realizar la síntesis y también se comparan esas presiones con las existentes en el planeta.

La síntesis de la fase metaestable  $Mg_2FeH_6$  se llevó a cabo usando esta técnica de alta presión mediante un equipo pistón cilíndrico hidráulico.

Como se observa en la siguiente figura, existe una cápsula, la cual una vez contenga en su interior los compuestos es sellada; generalmente el material de esta cápsula es de oro o platino, y donde algunos compuestos pueden reaccionar con el material de dicha cápsula.

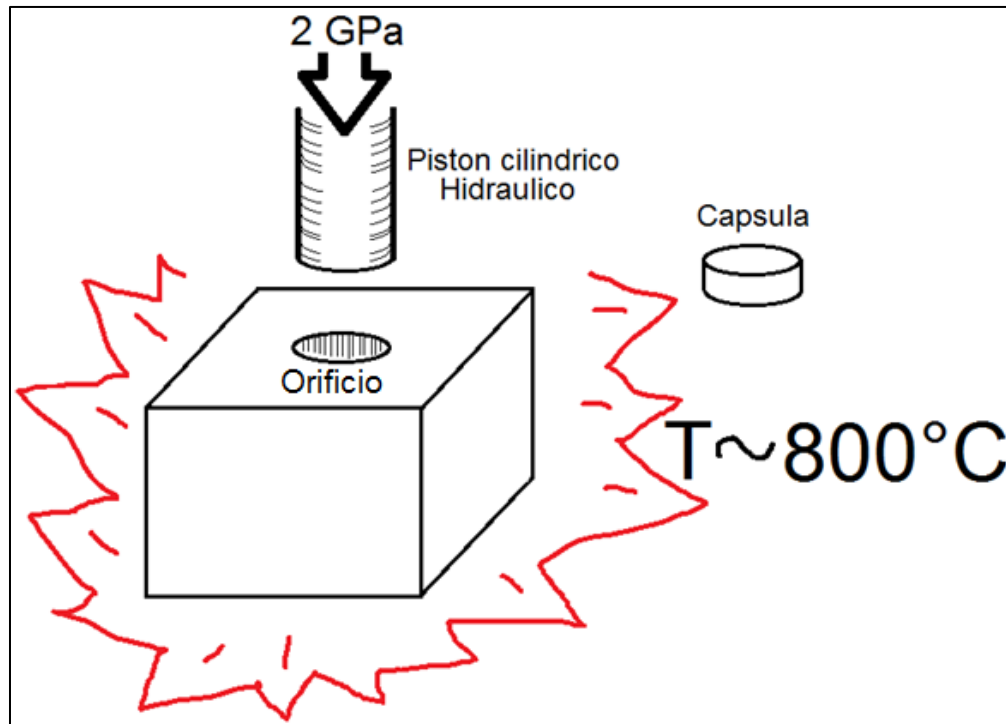


Figura 1.17.- Esquema de un pistón cilíndrico hidráulico.

La cápsula se introduce en un orificio con el mismo diámetro de esta, luego un pistón cilíndrico hidráulico presiona la cápsula con una presión del orden de los GPa, mientras se calienta el sistema a una temperatura determinada dejando el sistema en ese estado por un periodo de tiempo determinado.

Algunas ventajas de este método de formación de hidruros son:

- Fases de alta cristalinidad, lo cual ayuda a caracterizar la estructura.
- Tiempos de reacción relativamente cortos, en comparación a la molienda.

La principal desventaja de este método son los costos asociados a este, mientras que un molino lo podría costear casi cualquier laboratorio del globo.

#### 1.4 Método Rietveld <sup>[13]</sup>

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina,

grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. El refinamiento contempla los siguientes criterios de ajuste, los cuales indican el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto.

Tabla 1.7.- Criterios de ajuste durante el refinamiento Rietveld.

<b>Criterio de Ajuste</b>	<b>Descripción</b>
<i>Residuo del factor de Bragg <math>R_B</math></i>	Indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria
<i>Residuo del patrón ponderado <math>R_{wp}</math></i>	Muestra el progreso del refinamiento
<i>Valor esperado <math>R_{exp}</math></i>	Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción
<i>Ajuste de bondad <math>\chi^2</math></i>	Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. Para modelar los picos de difracción se utilizan funciones:

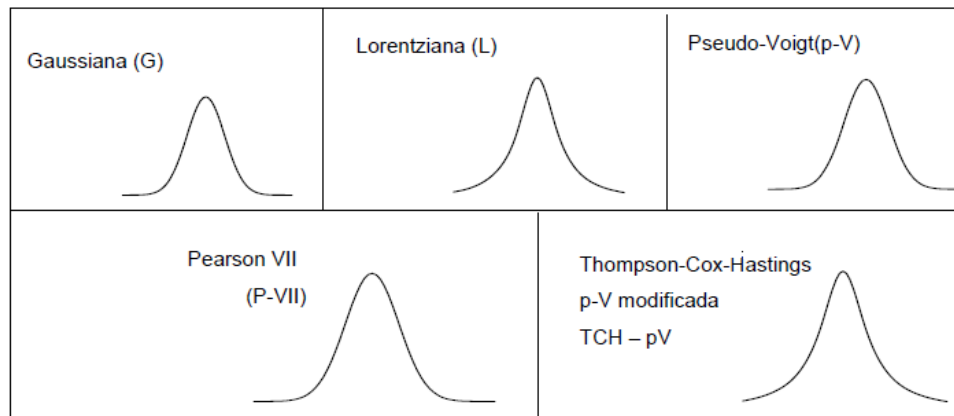


Figura 1.18.- Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción de rayos X.

### 1.5 Caso particular: $Mg_2FeH_x$ <sup>[14]</sup>

La muestra  $Mg_2FeH_x$  fue sintetizada en el instituto de ciencia de materiales de Madrid en el año 2010.

Se mezcla  $MgH_2$  comercial con Fe y esta es encapsulada, luego dicha cápsula se introduce en el orificio mencionado anteriormente (Figura 1.17) y posteriormente un pistón cilíndrico hidráulico presiona la cápsula a más de 2 GPa y se eleva la temperatura del sistema a 750°C por un periodo de tiempo de 20 minutos.

La reacción que describe lo dicho anteriormente es:



Termodinámicamente debería suceder lo descrito en la ecuación (1.10), sin embargo como en este sistema los eventos son rápidos y se esfuerza al sistema a ciertas condiciones, este sistema dista mucho de ser un fenómeno termodinámico.

A continuación se resume toda la información de rigor del compuesto  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$ .

Tabla 1.8.- Datos obtenidos luego de difracción de rayos X, método Rietveld y termogravimetría.

Muestra	%de $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$	% de Fe	% de Mg	% de $\text{MgH}_2$	% masa H
$\text{Mg}_2\text{FeH}_x$	68	14	12	16	3,6

Como se puede observar en la tabla, la muestra  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$  posee un alto porcentaje de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  siendo este el hidruro buscado, además se puede observar que posee un porcentaje no menor de componentes que no reaccionaron (Fe y  $\text{MgH}_2$ ) y donde parte del  $\text{MgH}_2$  se descompuso en Mg y  $\text{H}_{2(g)}$ . El análisis de termogravimetría mostro una perdida en peso del 3,6%.

El análisis Rietveld arrojó una estructura cristalina del tipo  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  muestra simetría cúbica con grupo espacial  $Fm3m$ . La estructura cristalina de la sub-red de los metales de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$  es del tipo fluorita (grupo espacial cúbico  $Fm3m$ ) y en este caso los parámetros refinados por Rietveld son limitados por difracción de rayos X. La posición atómica dentro de la celda unidad para el magnesio es 8c ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ), para el hierro es 4a (0 0 0) y para el hidrógeno es 24e (x 0 0).

Los átomos de magnesio están localizados en los sitios tetraédricos ( $T_d$ ) y los átomos de hierro están ubicados en los sitios octaédricos ( $O_h$ ).

Los parámetros cristalográficos y criterios de ajuste obtenidos del análisis Rietveld son los siguientes.

Tabla 1.9.- Parámetros cristalográficos y criterios de ajuste obtenidos durante el refinamiento Rietveld.

Parámetro de red [Å]	Volumen de la celda [Å <sup>3</sup> ]	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_{Bragg}$	$\chi^2$
a=b=c=6,44	267,55	3,24	4,28	3,07	11,1	1,94

La celda unidad del compuesto  $Mg_2FeH_6$  se presenta a continuación:

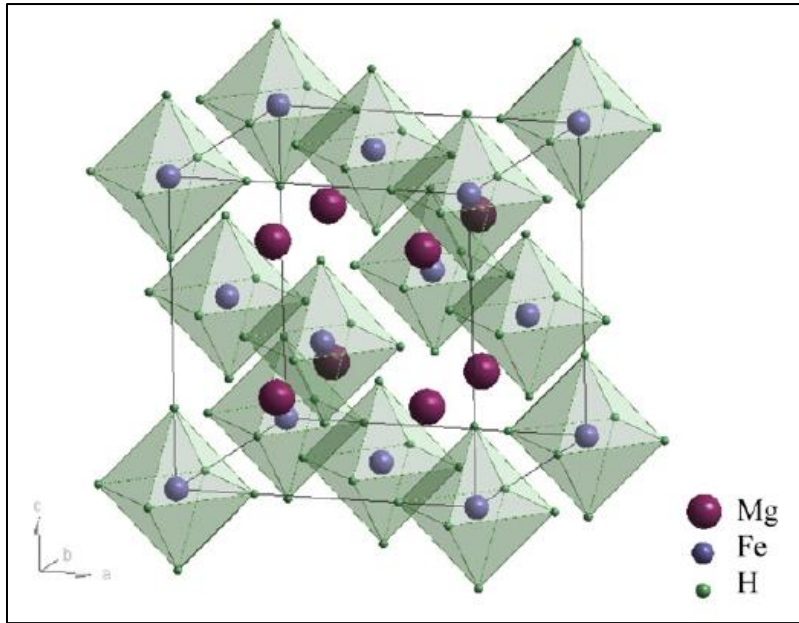


Figura 1.19.- Estructura cristalina cúbica del hidruro  $Mg_2FeH_6$  y posición del hidrógeno en los intersticios de la red.

Las imágenes SEM muestran un promedio de tamaño de partícula entre 1 y 2  $\mu m$  para el  $Mg_2FeH_6$ . Los microcristales presentan un buen crecimiento de fases y muestran una alta homogeneidad de formas y tamaños.

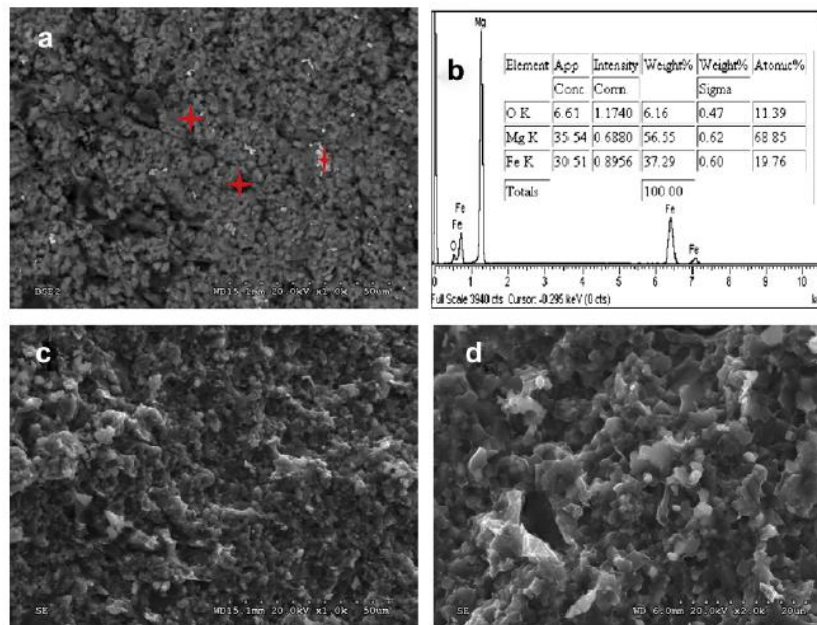


Figura 1.20.- a) Imágenes backscattered SEM. b) análisis global de EDX. c) Imagen secundaria de  $Mg_2FeH_x$ . d) Imagen de la muestra.

## 1.6 Objetivos Generales

Estudiar las propiedades térmicas de hidruración, identificación de fases y grado de reversibilidad del  $Mg_2FeH_x$  obtenido mediante síntesis de alta presión.

### 1.6.1 Objetivos Específicos

- Estudiar las propiedades térmicas del  $Mg_2FeH_x$  usando equipos de Calorimetría diferencial de barrido DSC, Calorimetría diferencial de barrido de presión PDSC y Termogravimetría TG.
- Estudiar la posibilidad de que la muestra de  $Mg_2FeH_x$  absorba más hidrógeno (hidruración) del que contiene, usando un equipo volumétrico Sievert.
- El estudio químico de las fases se realizó usando un equipo de difracción de rayos x DRX.
- Estudiar la posibilidad que el  $Mg_2FeH_x$  presente algún grado de reversibilidad, usando Calorimetría diferencial de barrido de presión PDSC. Si el  $Mg_2FeH_x$  presenta cierto grado de reversibilidad, estudiar que hace esto posible.

## CAPÍTULO 2

### DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS

#### 2.1 ANÁLISIS TÉRMICO

Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes, tales como fusión, descomposición, cristalización, cambios de fase, expansión y compresión del volumen, etc.

##### **2.1.1 Calorimetría diferencial de barrido DSC**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica y puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600°C. DSC es una técnica termoanalítica donde la diferencia de calor entre una muestra y una referencia (el material de referencia es una sustancia inerte, tal como la alúmina, el carburo de silicio o bolitas de vidrio o simplemente nada) es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

En general, hay tres tipos de información que se pueden obtener a partir de la técnica DSC:

1. La capacidad calorífica parcial absoluta del compuesto de interés.
2. Los parámetros termodinámicos globales (los cambios de entalpía  $\Delta H$ , de entropía  $\Delta S$ , de energía de Gibbs  $\Delta G$  y de la capacidad calorífica  $\Delta C_p$ ) asociados a la transición inducida por temperatura.
3. La función de la partición y concomitantemente la población de los estados relevantes del sistema y sus parámetros termodinámicos.

#### 2.1.1.1 Equipo DSC 2920 TA Instruments <sup>[15]</sup>

El calorímetro diferencial de barrido DSC 2920 determina la temperatura y el flujo de calor asociados con las transiciones del material como una función del tiempo y la temperatura. También proporciona datos cuantitativos y cualitativos sobre procesos endotérmicos (absorción de calor) y procesos exotérmicos (desprendimiento de calor) de los materiales durante las transiciones físicas que son causadas por los cambios de fase, fusión, oxidación y otros cambios relacionados con el calor.

El equipo DSC 2920 tiene dos partes principales: el módulo 2920, que contiene la electrónica del sistema, y la celda, que contiene sus propias termocuplas (sensor de temperatura) para el control de flujo de calor diferencial y la temperatura.

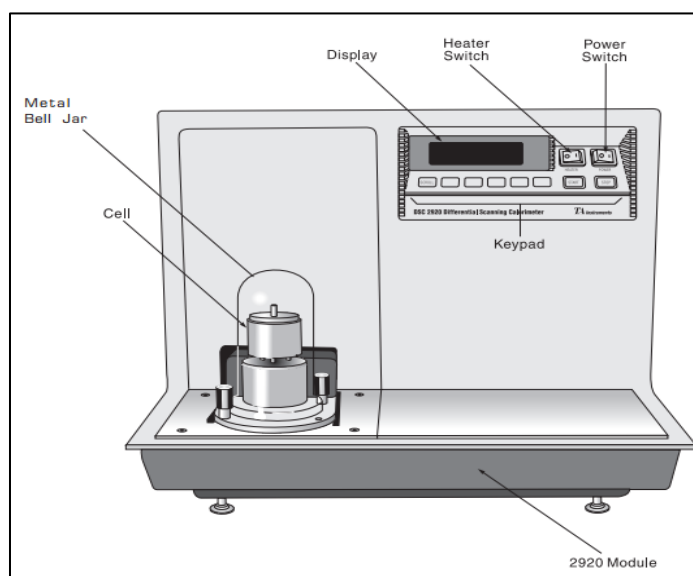


Figura 2.1.- Equipo de Análisis DSC 2920 utilizado para los tratamientos térmicos.



### 2.1.1.2 Celda de Calorimetría diferencial de barrido de presión (PDSC)

La celda DSC de presión (PDSC, Pressure Differential Scanning Calorimetry) <sup>[16]</sup> es una celda DSC encerrada en un cilindro de acero que puede estar a presión de 7 MPa (1000 psi). Además de realizar las mismas medidas que las celdas de DSC convencionales, puede funcionar a presiones elevadas y de bajo vacío. Esta capacidad para variar la presión así como la temperatura proporciona lo siguiente: Resolución de la superposición de picos, Determinación de calores de vaporización y la presión de vapor, Velocidades de reacción en atmósferas controladas (no corrosivas y presiones parciales de hidrógeno), Estudios de reacciones sensibles a la presión.

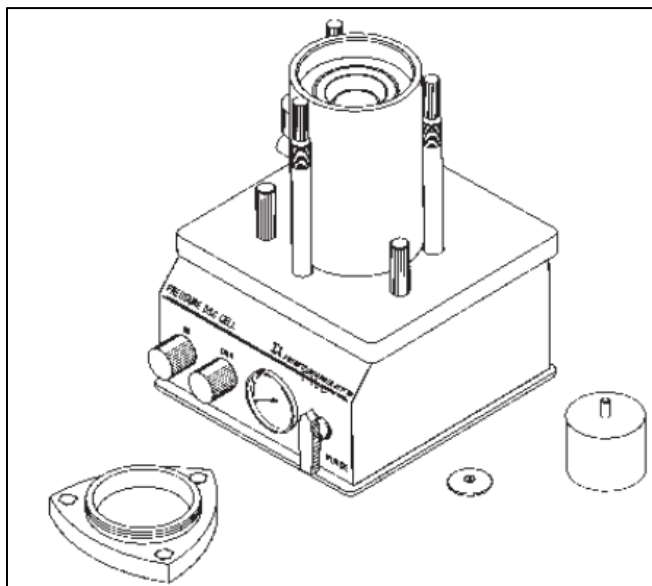


Figura 2.2.- Celda PDSC instalable en el módulo DSC 2920 utilizado para los tratamientos térmicos.

### 2.1.1.3 Curvas Típicas de un DSC-PDSC

En la figura se observa una curva típica de un DSC o PDSC; donde (I) representa una transición de segundo orden, en la cual un cambio en la línea de base horizontal es detectada; (II) representa una reacción exotérmica causada por un cambio de fase cristalina; (III) representa un pico endotérmico en la curva diferencial causada por una fusión; (IV) representa un pico endotérmico en la curva, debida a una reacción de descomposición o disociación.

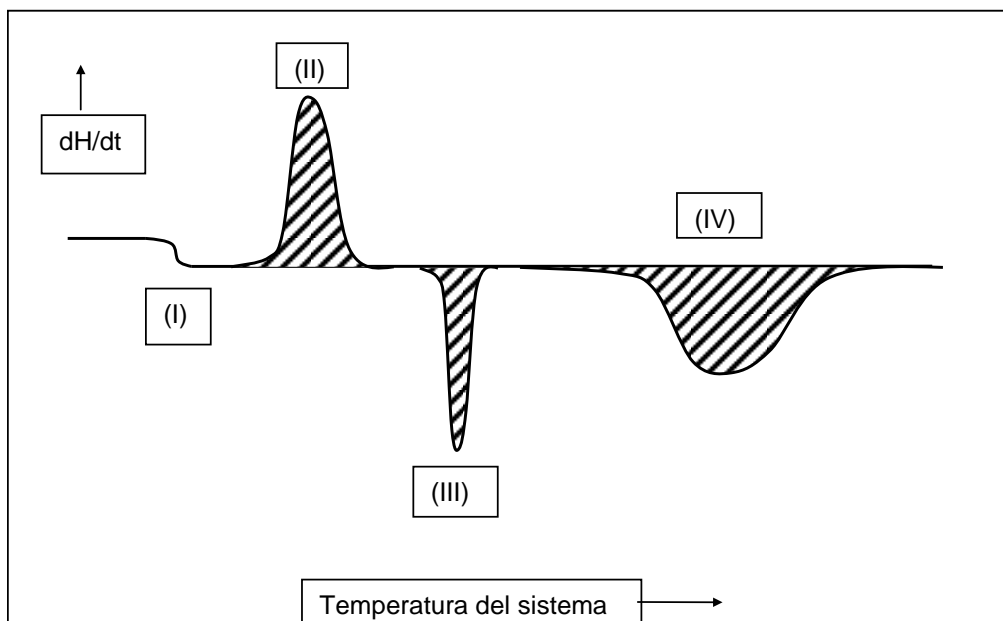


Figura 2.3.- Curvas Típicas de un DSC-PDSC.

### 2.1.2 Termogravimetría TG

La técnica de análisis termogravímetro (TGA) mide la cantidad y el cambio en el peso de un material como una función de la temperatura o en función del tiempo bajo una atmósfera controlada. Las medidas son usadas principalmente para determinar la composición de materiales y para predecir su estabilidad térmica (útil para determinar tiempos de vida, condiciones de almacenamiento y procesamiento de materiales) hasta alrededor de 1500°C. La técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a procesos de descomposición, oxidación o deshidratación. Considerando esto, con un TGA es posible determinar: la composición y pureza de una materia, la proporción de materia volátil presente en una muestra, la estequiometría y cinética de reacciones químicas experimentadas por una muestra.

#### 2.1.2.1 Equipo SDT 2960 TA Instruments Simultaneous DSC-TGA <sup>[17]</sup>

El SDT 2960 combina dos medidas de análisis térmico, la variación de flujo de calor (DSC) y el cambio de peso (TGA) en la muestra, asociados con las transiciones en un material como función de la temperatura y el tiempo en una atmósfera controlada. El equipo TG cuenta con dos partes principales, balanza y

termocuplas. *La balanza* más empleada es la de tipo modulo nulo; que se encarga de que la muestra permanezca en la misma posición midiéndola con un dispositivo electro-óptico y un obturador. El peso es determinado con respecto a un patrón al medir la señal necesaria para restaurar el brazo a su posición inicial desde la desviación causada por la variación del peso.

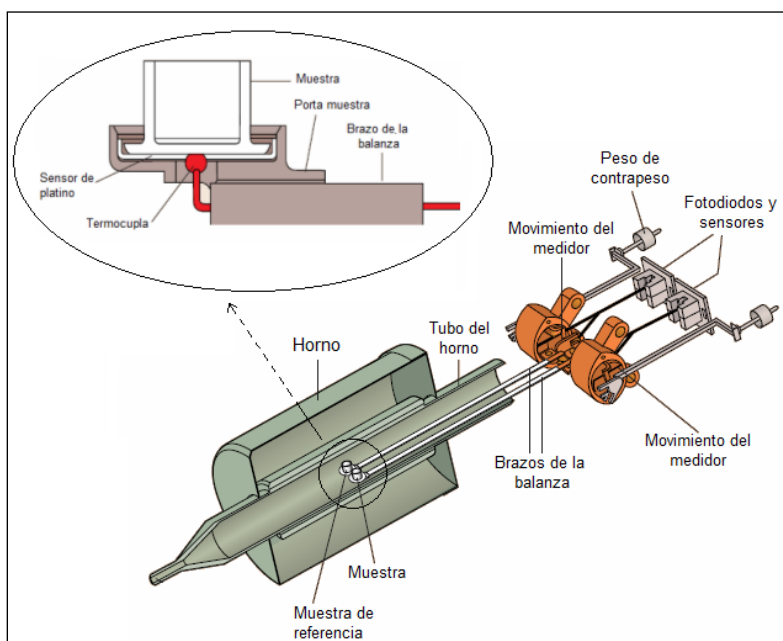


Figura 2.4.- Esquema amplificado de la termocupla del equipo SDT 2960, mostrando sus componentes.

*La termocupla o termo par* es la encargada de sensar y medir con precisión la temperatura. Unos pocos miligramos de muestra y muestra de referencia se introducen en pequeños crisoles de material inerte, que se colocan encima de las termocuplas.

## 2.2 ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas elásticamente estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celda unidad.

### ***2.2.2 Ley de Bragg***

Consideramos la figura de abajo conformada por planos de átomos distanciados a una longitud  $d$ . Para el primer plano, el rayo incidente de rayos X golpea el átomo (a), el cual es dispersado en todas las direcciones; pero para cierta dirección, este rayo se encuentra en fase y por lo tanto se difracta en un cierto ángulo el cual es equivalente al ángulo de incidencia del haz de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg.

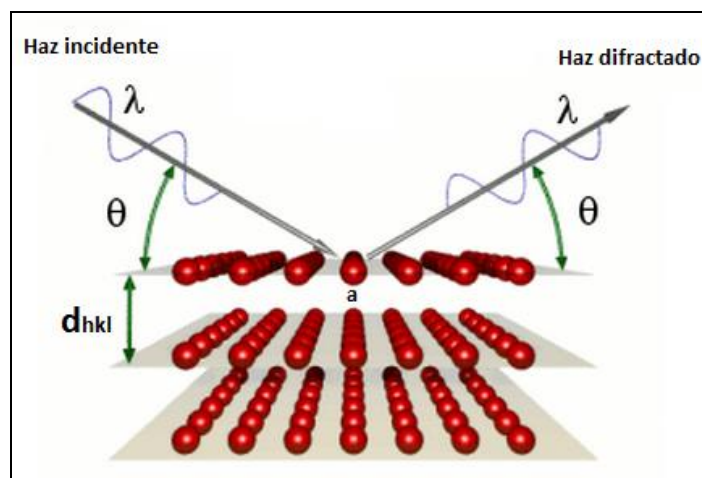


Figura 2.5.- La figura muestra el fenómeno de difracción en una disposición ordenada de átomos.

La ecuación conocida como de Ley Bragg, expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producirse el fenómeno de la difracción en los cristales. La difracción solo es posible si la longitud de onda empleada es igual a la distancia que existe entre los planos atómicos (equivalente a  $1\text{Å}$ ). Estas condiciones deben de satisfacer la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.1)$$

Donde  $n$  representa el orden de la difracción e indica la diferencia de trayectoria de recorrido entre dos haces que difractan a partir de planos adyacentes, la cual está dada en un número entero y múltiplo de  $\lambda$ ,  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos adyacentes y  $\theta$  el ángulo de difracción.

### 2.2.3 Naturaleza de los Rayos X

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean el ánodo se convierte en calor y únicamente menos de un 1% se transforma en rayos X.

Los rayos x emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con  $\lambda$  depende del voltaje del tubo.

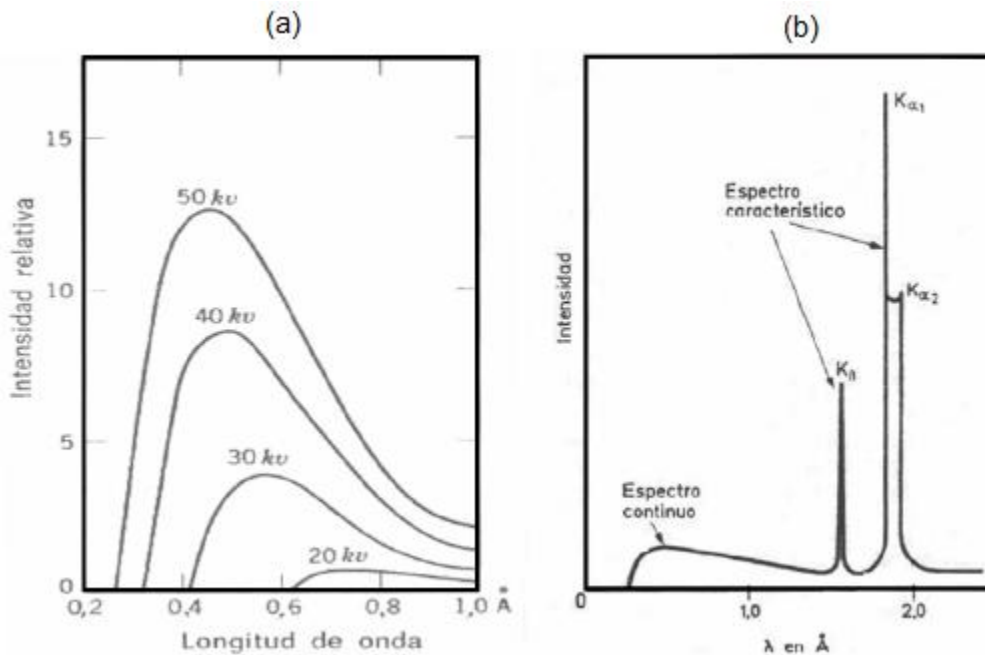


Figura 2.6.- Espectro de radiación continua (a) y Espectro de línea o radiación característica (b).

En la figura, el espectro continuo (a) resulta de la deceleración de los electrones que golpean el blanco, sin embargo no todos los electrones se frenan de la misma forma: algunos se paran con un solo impacto y pierden toda su energía de una vez; otros experimentan sucesivos impactos, perdiendo fracciones de su energía cinética de forma sucesiva hasta perderla totalmente. Los electrones que son detenidos en un solo impacto son los que producen fotones de máxima energía, es decir rayos X de mínima longitud de onda, estos electrones transfieren toda su energía a un fotón.

El espectro característico (b) tiene su origen en los átomos mismos del ánodo, esto ocurre cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, por lo cual aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como ánodo se denominan *líneas características*. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. (ver figura) en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el *espectro característico* del metal usado como ánodo.

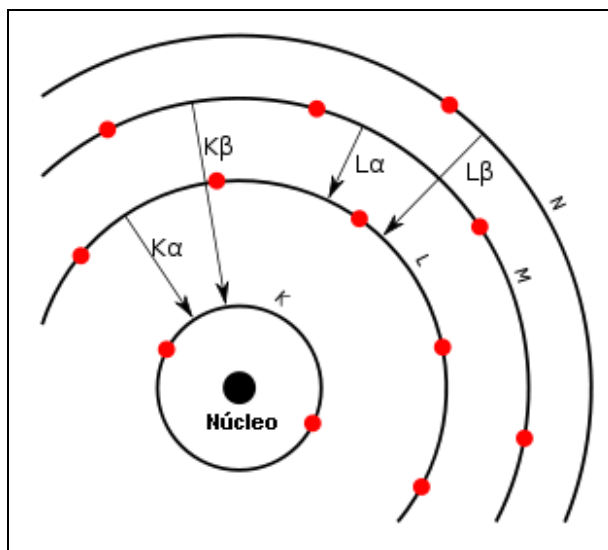


Figura 2.7.- Líneas características del espectro característico de un metal usado como ánodo en un difractómetro de polvo.

### 2.2.4 Difractómetro de Polvos

Una técnica común de difracción consiste en utilizar una muestra policristalina que contiene una gran cantidad de pequeños cristales, que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Algunos planos  $hkl$ , en algunos de los cristales estarán orientados, por casualidad, al ángulo de Bragg para la reflexión. Todos los planos de un espaciado  $d_{hkl}$  dado difractan al mismo ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semi ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción.

El difractómetro utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada y a su vez consiste de 5 elementos y componentes principales: Tipo de Geometría, Sistema de generación de rayos X, Sistema de detección, Ventanas y monocromadores, Portamuestra y muestra.

#### 2.2.4.1 Tipo de Geometría <sup>[18]</sup>

Normalmente los difractómetro poseen una geometría de parafofocalización de Bragg-Brentano, que se puede observar en la figura.

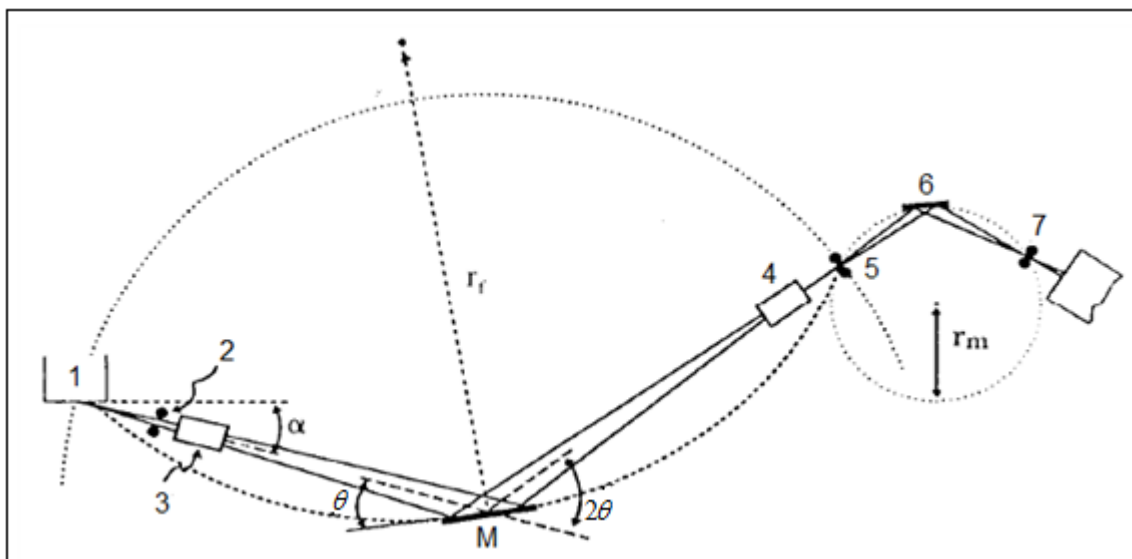


Figura 2.8.- Esquema de un difractor de polvos, con geometría de Bragg-Brentano.

El sistema más usado es  $\theta$ - $2\theta$ , consta de una fuente de radiación electromagnética (1) donde el haz incidente pasa a través de una rendija divergente (2) de allí pasa a través de una rendija Soller (3), que sirve para eliminar las radiaciones que se desvían y finalmente el haz choca contra la muestra (M) a un ángulo  $\theta$ . El haz difractado tiene un ángulo  $2\theta$ , con respecto al haz incidente pasando a través de una segunda rendija Soller (4) haciendo que el haz converja, posteriormente llega una rendija receptora (5) y enseguida hacia el monocromador (6) y de allí a la rendija del detector (7) cuyo objetivo es la de registrar la radiación difractada y convertirla en datos numéricos de intensidad y dispersión angular. Una manera de establecer la condición de parafocalización es que se cumpla la condición: la distancia entre la fuente de radiación electromagnética y la muestra debe ser igual a la distancia entre la muestra y la rendija receptora, la cual corresponde al radio del goniómetro y se encuentra dentro de la circunferencia del círculo de focalización.

La técnica de difracción de rayos X permite determinar el parámetros de red, las propiedades microestructurales como: tamaño de la cristalita, microdeformaciones, orientaciones cristalográficas; también permite la identificación y cuantificación de las fases presentes en los materiales sintéticos y naturales.



### 2.2.4.2 Producción de Rayos X

Los rayos X se generan en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. En un tubo de vidrio al vacío, se encuentran dos electrodos en sus extremos, cátodo y ánodo. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo es un bloque de metal (habitualmente Cu o Mo) con una línea característica de emisión de la energía deseada. Los electrones generados en el cátodo son enfocados y son acelerados por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV) hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de  $45^\circ$ ).

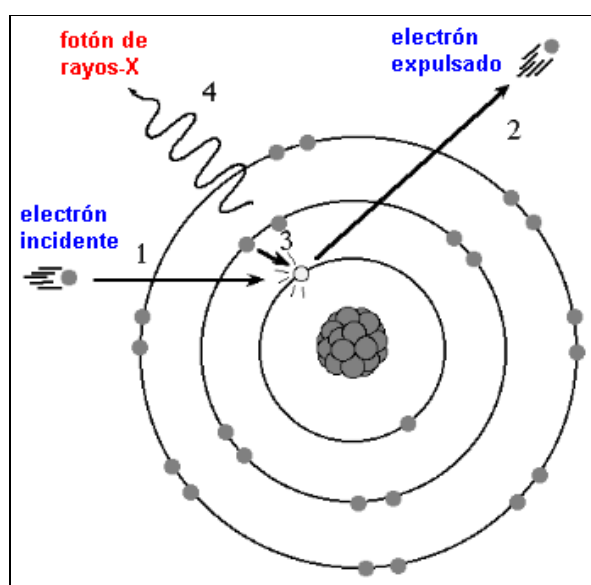


Figura 2.9.- Generación de un fotón de Rayos X a través de transiciones electrónicas producidas en el ánodo de un tubo de Rayos X.

En la figura, un electrón después de salir disparado del filamento-cátodo llega al ánodo con la suficiente energía para vencer la repulsión eléctrica de los electrones más exteriores al átomo, “perforando” en cierto modo las capas superiores logrando llegar hasta la capa más cercana al núcleo del átomo (1). Al impactar con uno de los dos electrones en la primera capa (estado fundamental  $n=1$ ), lo saca fuera del átomo dejando con ello un “hueco” (2). Este es un estado inestable, y el hueco tiene que ser llenado a la menor brevedad posible, lo cual puede llevarse a cabo en una primera instancia con un electrón de la capa  $n=2$  descendiendo a la capa  $n=1$  para llenar el hueco (3). Y en el proceso de

descender de la capa  $n=2$  a  $n=1$ , el átomo libera un fotón de alta energía, un fotón de rayos X (4).

### 2.3 Equipo Volumétrico Sievert <sup>[19]</sup>

Es un instrumento que permite estudiar la termodinámica y cinética durante el proceso de hidruración. Básicamente el equipo posee una cámara de reacción (donde está el material a hidrurar) de volumen conocido, posteriormente dicha cámara se llena con gas a alta presión ( $H_2$ ) y una vez sellado todo el sistema, se introduce en un horno a una temperatura  $T$ .

El equipo mide la caída de presión (debido a la formación del hidruro) a medida que avanza el tiempo.

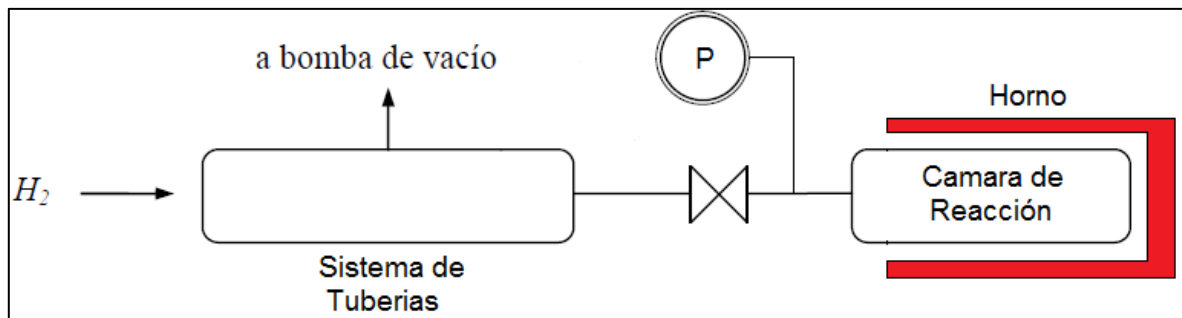


Figura 2.10.- Esquema básico de un equipo volumétrico Sievert.

Una vez obtenido esos datos y con un tratamiento numérico previo es posible construir las gráficas PCT (Presión-Composición-Temperatura).

La siguiente figura muestra las típicas graficas obtenidas gracias a un equipo volumétrico Sievert.

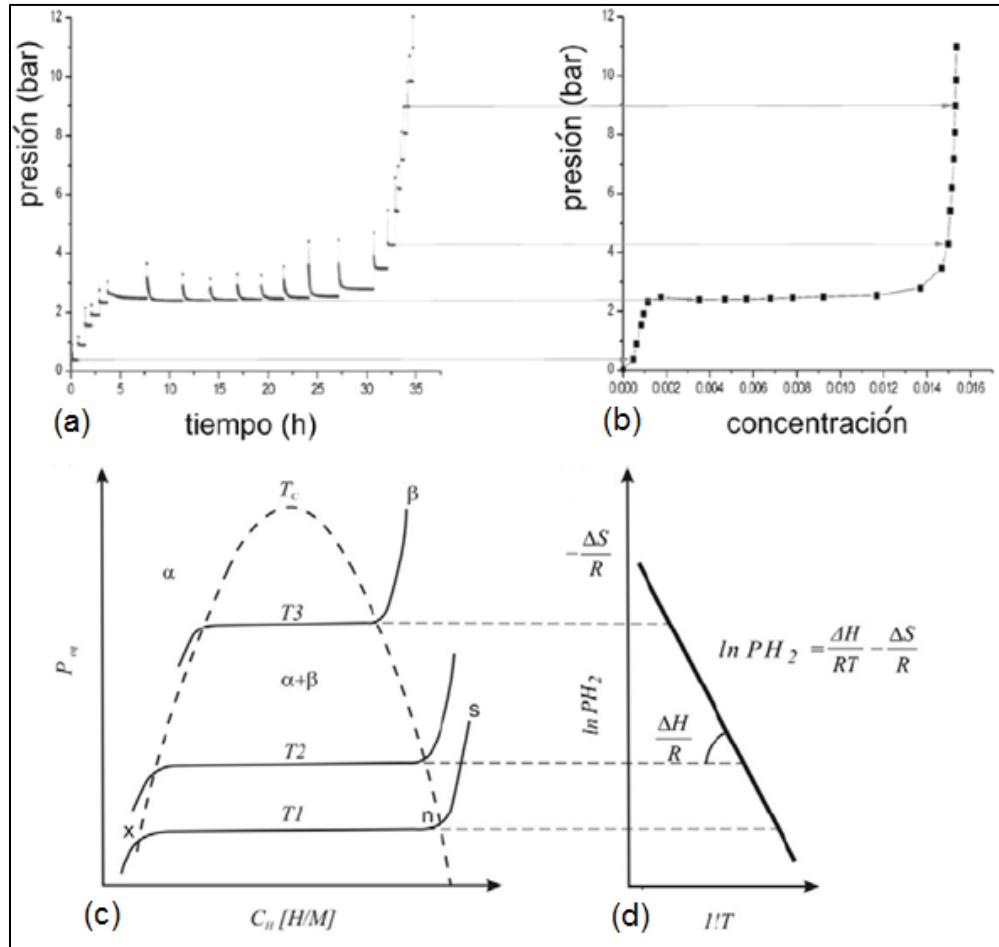


Figura 2.11.- (a) Curvas típicas de un equipo volumétrico sievert. (b) Curva del tratamiento numérico de datos. (C) Curvas a distintas temperaturas del grafico (b). (d) Cada curva (C) tiene asociado un punto en la ecuación de Van't Hoff.

En el presente trabajo se usó el equipo volumétrico sievert proporcionado por el laboratorio de Pulvimetalurgia del departamento de Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, que se aprecia en la siguiente figura.



Figura 2.12.- Fotografías del equipo volumétrico Sievert.

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Hidruración de la muestra $Mg_2FeH_x$

La hidruración de la muestra  $Mg_2FeH_x$  se realizó usando un equipo volumétrico Sievert (ver figura 2.12). Para más detalles de los pasos a seguir en el uso del equipo volumétrico Sievert, revisar el *apéndice B*.

Inicialmente, se masó 80 mg de muestra en una balanza Meter Toledo de sensibilidad 0,01 mg y se depositó en la cámara de reacción del equipo y para posteriormente ser sellado.

Luego se conectó la bomba de vacío, la cual hizo vacío durante aproximadamente 4 horas, una vez finalizado lo mencionado anteriormente, se procede a introducir hidrógeno a alta presión (30 bares) en la cámara de reacción del equipo sievert. Inmediatamente después del procedimiento anterior, se enciende el horno el cual se programó a una temperatura de 330°C, se escoge dicha temperatura ya que existe un  $\Delta T$  de 30°C entre la temperatura del horno y la muestra.

Todo el proceso de hidruración duró dos días, 24 horas a 300°C de temperatura (muestra) y 24 horas a temperatura ambiente (con horno apagado). Cabe destacar que desde el encendido del horno, hasta el equilibrio de los 300°C, el sistema tarda entre 6-8 horas y pasado ese periodo de tiempo, el sistema presenta una temperatura constante de 300°C. Una vez cumplida las 24 horas desde el encendido del horno, este se apaga y se deja enfriar hasta temperatura ambiente, dicho enfriamiento dura alrededor de 6 horas.

Una vez cumplida las 24 horas desde el apagado del horno, se procede a retirar la muestra, esto se logra abriendo las válvulas que liberan el gas alta presión, todo esto para liberar el gas de  $H_2$  dentro del sistema y bajar la presión hasta condiciones normales.

De esta manera se obtiene una segunda muestra denominada  $Mg_2FeH_xCS300$ . La nomenclatura CS significa Con Sievert y 300 representa la temperatura a la cual se trabajó, 300°C.

Durante el desarrollo de esta experiencia se determinó la isoterma del horno (ver *apéndice A*) y el nuevo volumen muerto producto del cambio de la válvula (ver *apéndice E*), para mayores detalles revisar *apéndice*.

### **3.2 Análisis térmico de la muestra $Mg_2FeH_x$**

#### **3.2.1 Análisis Calorimetría Diferencial de Barrido DSC**

Con el objetivo de estudiar la estabilidad termodinámica de la muestra, se utilizó un equipo de análisis DSC 2920 TA Instruments (ver figura 2.1).

Inicialmente se masaron 10 mg de muestra en una balanza Meter Toledo de sensibilidad 0,01 mg depositándolas en un crisol de aluminio (pan), para posteriormente ser sellado con el lid (tapa del crisol de aluminio). La muestra de referencia consiste en un crisol de aluminio vacío. Posteriormente se introducen ambos crisoles (referencia y muestra) en el equipo DSC 2920.

El equipo se configuró para llevar a cabo una purga de 20 minutos con un flujo de  $N_2$  a  $120\text{ cm}^3/\text{min}$ , luego calentar la muestra hasta los  $500^\circ\text{C}$  con un aumento de la temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **3.2.2 Análisis Calorimetría Diferencial de Barrido de Presión PDSC**

Con el objetivo de estudiar la capacidad de ciclado (reversibilidad) de la muestra, se utilizó una celda PDSC instalable en el módulo DSC 2920 (ver figura 2.2). Para más detalles del procedimiento completo en el uso de la celda PDSC, revisar *apéndice C*.

El equipo puede trabajar a altas presiones (si el usuario lo desea) y en atmosferas no corrosivas (96% Ar y 4%  $H_2$ ). Cabe mencionar que el equipo trabaja bajo presiones mecánicas y las presiones de hidrógeno son presiones parciales, es decir, si se posee una presión de 70 bares (presión mecánica), se tendrá una presión de hidrógeno de 2,8 bares ( $70 \times 0,04$ ).

Inicialmente se masaron 10 mg de muestra en una balanza Meter Toledo de sensibilidad 0,01 mg depositándola en un crisol de aluminio (pad). En la parte superior del crisol de aluminio (lid) se realizó un agujero, esto con la finalidad de proporcionar una mejor distribución del flujo de gas dentro del crisol una vez

sellado. De la misma manera la muestra de referencia consiste en un crisol de aluminio vacío.

Luego, se abre la válvula del tubo principal de gas (96% Ar y 4% H<sub>2</sub>) fijando una presión de 900 Psi (~62 bar), una vez hecho esto, se abre la válvula IN suavemente (cuidando que el flujo producido por el gas no mueva los crisoles), verificado lo anterior se introducen ambos crisoles (referencia y muestra) dentro de la cámara y se procede a cerrar el equipo.

Posteriormente se abre la válvula OUT y se gira la manilla PURGE, de esta manera se purga la cámara por una hora; una vez cumplido dicho periodo, se procede a cerrar la manilla PURGE y la válvula OUT. La presión dentro de la cámara comienza a aumentar, cuando se alcanza la presión deseada (900 psig) se cierra la válvula IN.

El equipo inicialmente se programa con una curva de calentamiento de 10°C/min hasta los 500°C de temperatura, luego una curva de enfriamiento de 10°C/min hasta 0°C de temperatura y finalmente una isoterma de 1 hora, dichas curvas son repetidas 10 veces (ciclos). Una vez finalizados los 10 ciclos, se abre la válvula OUT dejando escapar el gas al ambiente y cuando la presión alcanza 0 psig (1bar), se abre la celda PDSC.

### 3.2.3 Análisis Termogravímetro TGA

Con el objetivo de estudiar la pérdida de masa de la muestra, se utilizó una Termobalanza TA Instruments SDT 2960.



Figura 3.1.- Termobalanza TA Instruments SDT 2960 con DSC-TGA simultáneos.

Inicialmente se masaron 2 mg de muestra en una balanza Meter Toledo de sensibilidad 0,01 mg depositándola en un crisol de alúmina (óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De la misma manera la muestra de referencia consiste en un crisol de alúmina vacío. Posteriormente se introducen ambos crisoles (referencia y muestra) en el equipo SDT 2960.

El equipo se configura para llevar a cabo una purga de 20 minutos con un flujo de  $\text{N}_2$  a  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ , luego calentar la muestra hasta los  $500^\circ\text{C}$  con un aumento de la temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3 Análisis mediante Difracción de Rayos X

Para caracterizar las propiedades estructurales de las distintas muestras, se utilizó un difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD 6000, con tubo de rayos X de 2 KW, ánodo de cobre ( $\text{Cu}$ ) y radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_1=1.5406\text{\AA}$  y  $\lambda_2=1.54431\text{\AA}$ ); de potencia de 40.0 KV y corriente 30.0 mA. El equipo cuenta con la geometría de Bragg-Brentano. La inspección de los difractogramas se realizó utilizando el software XRD Qualitative Analysis.



Figura 3.2.- Difractómetro de rayos x Shimadzu XRD 6000 con ánodo de cobre y geometría de Bragg-Brentano.

Para cada medición, el equipo se programó de la siguiente manera: Los datos fueron recogidos con un procedimiento de digitalización en el rango de Theta-2Theta, con un rango de exploración de  $10^\circ$ - $90^\circ$  y tiempo fijo de 1 segundo como modo de escaneo. La velocidad de escaneo es de  $2.00$  ( $^\circ/\text{min}$ ) y el intervalo de muestreo es de  $0.02^\circ$ .

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Análisis difracción de Rayos X de la muestra $Mg_2FeH_x$ .

Verificar si la muestra  $Mg_2FeH_x$  proveniente de España, no sufrió ningún cambio significativo en todo este periodo de tiempo, es importante ya que estuvo guardada por aproximadamente un año.

Por lo tanto el difractograma de la muestra es el siguiente:

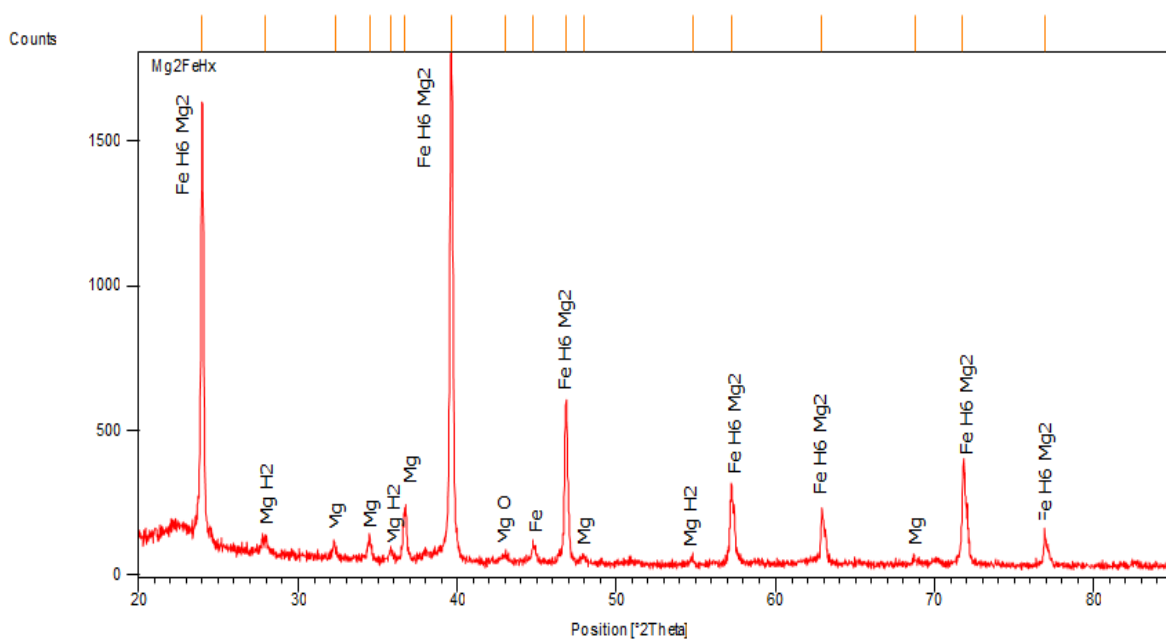


Figura 4.1.- Difractograma de la muestra de  $Mg_2FeH_x$ .

Como se puede observar, la muestra presenta una gran cantidad de picos asociados al  $Mg_2FeH_6$  y en menor medida picos asociados a Fe, Mg y  $MgH_2$ . Cabe destacar la presencia de picos asociados al óxido de magnesio (MgO), el cual no se encontraba presente en la muestra original (ver tabla 1.8), aun así la cantidad de MgO es pequeña, es decir, el magnesio presente en la muestra reacciono con el oxígeno ( $O_2$ ) presente en el aire, pero a nivel superficial.



#### 4.1.1 Análisis térmico y Análisis DRX de la muestra $Mg_2FeH_x$

Las curvas de análisis térmico DSC, TG y el posterior difractograma luego de cada tratamiento térmico se presentan a continuación.

##### 4.1.1.1 Curva DSC

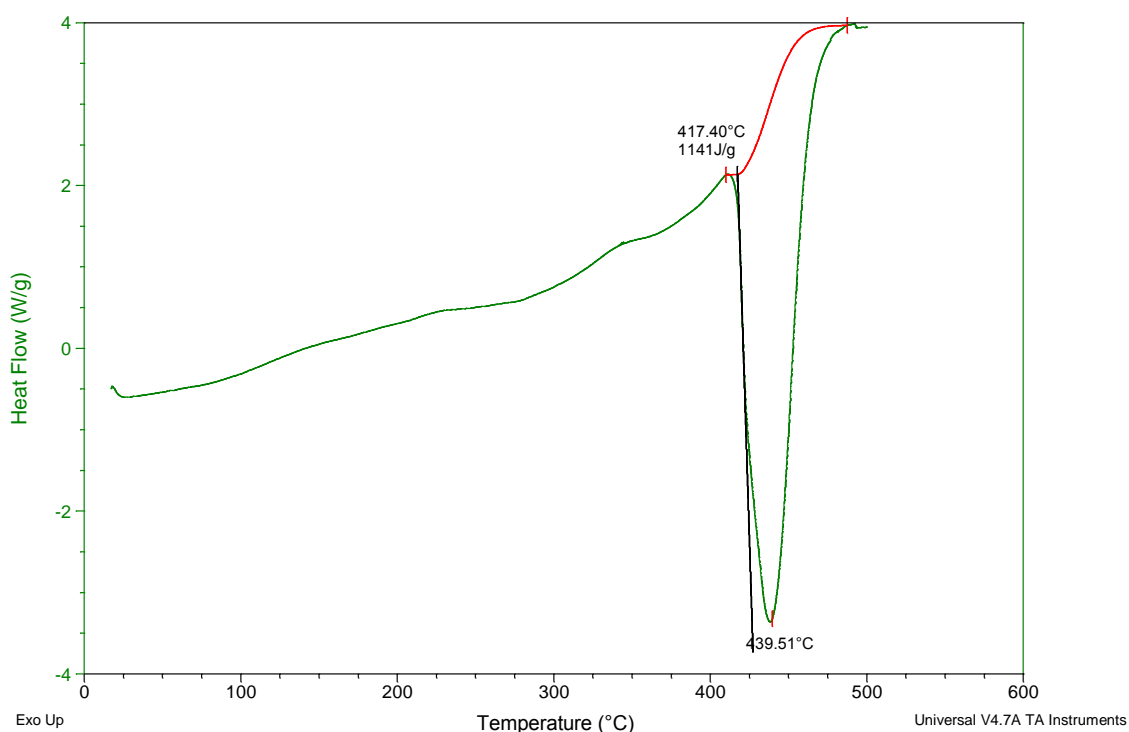


Figura 4.2.- Curva DSC de la muestra  $Mg_2FeH_x$  a 500°C

En la curva DSC se observa un pico endotérmico alrededor de los 440°C, esta temperatura representa el punto de descomposición de la fase  $Mg_2FeH_x$ .

También se observa que la energía de formación ( $\Delta H_f$ ) de la muestra es de aproximadamente de 1140 [J/g].

##### 4.1.1.2 Curva TG

Se observa que la curva TG, que va desde temperatura ambiente hasta pasado los 100°C, presenta una leve pérdida de masa, esta pérdida se debe básicamente a la evaporación por parte del vapor de agua.

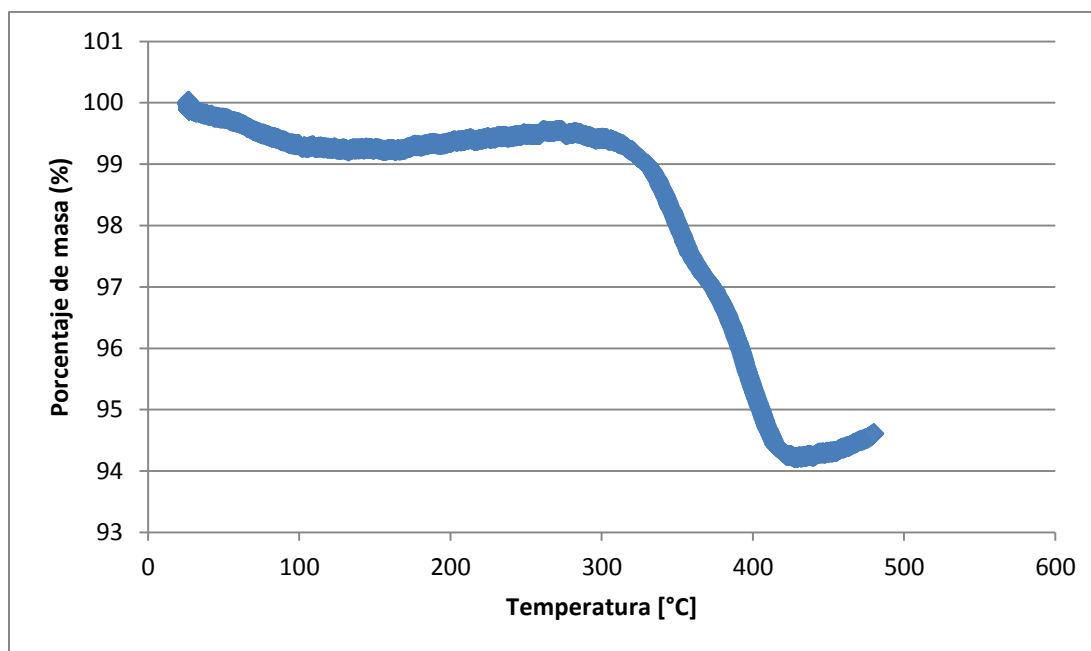


Figura 4.3.- Curva TG de la muestra  $Mg_2FeH_x$  a  $500^\circ C$ .

A partir de los  $120^\circ C$  se observa un leve aumento de carácter lineal de la masa, esto debido a que el equipo logra medir su propia deriva (curva de calentamiento), es decir el mismo equipo interfiere con la medida. De todas maneras estos datos fueron corregidos, intentando sacar dicha deriva (ver *apéndice D*); si bien se logró mejorar esto, pareciera que el resultado no fue muy satisfactorio.

A partir de los  $300^\circ C$  se observa una pérdida de masa considerable, la cual se incrementa con el aumento de la temperatura, llegando hasta los  $425^\circ C$  aproximadamente; la cual corresponde a la temperatura aproximada de la descomposición de la muestra. La pérdida de masa en este trazo de la curva es aproximadamente de un 4,9% en masa, lo cual se acerca bastante al valor teórico del  $Mg_2FeH_6$  que es un 5.5% (ver tabla 1.6).

Posteriormente, sobre la temperatura de descomposición de la muestra ( $425^\circ C$ ), se observa un aumento de la masa, este aumento se debe básicamente a la oxidación de los componentes resultantes de la descomposición de la muestra.

Cabe mencionar que en todo el proceso, que va desde temperatura ambiente hasta los 500°C, la muestra y luego sus componentes se estuvieron oxidando y los pasos descritos anteriormente son los que dominan la curva.

#### 4.1.1.3 Difractograma

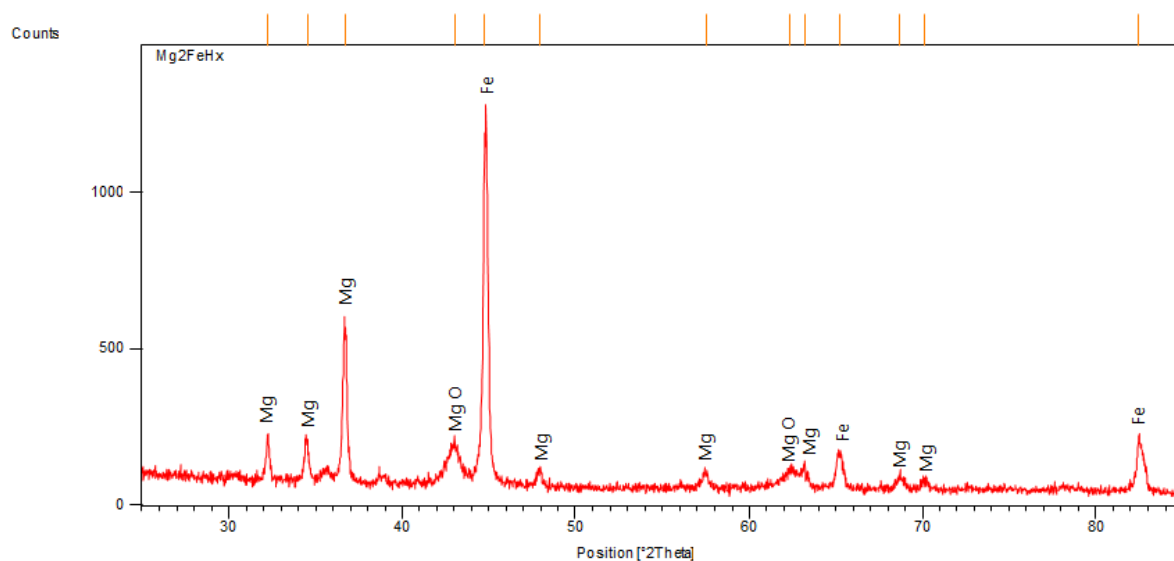


Figura 4.4.- Difractograma de la muestra  $Mg_2FeH_x$  a 500°C.

Se observa que en gran medida la muestra de  $Mg_2FeH_x$  se descompuso en Fe, Mg y en menor grado en MgO, la presencia de MgO se debe, a que si bien existe una purga y posteriormente un flujo de gas ( $N_2$ ) que asegure una atmósfera de trabajo lo más ausente de oxígeno ( $O_2$ ), esta atmósfera no es del todo perfecta; además el magnesio reacciona muy fácilmente con oxígeno formando este óxido de magnesio (MgO), cuya energía de formación ( $\Delta H_f$ ) es -601 [KJ/mol] <sup>[20]</sup>, su nivel de reacción es tan alto, que no hay signos de óxido de hierro (FeO) cuya energía de formación ( $\Delta H_f$ ) es -267 [KJ/mol] <sup>[21]</sup>, en otras palabras la gran mayoría de los  $O_2$  presentes en esta atmósfera controlada tuvo la tendencia a formar MgO por sobre FeO, de todas maneras este resultado era esperable.

#### 4.1.2 Análisis térmico y Análisis DRX de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$

Inicialmente la muestra de  $Mg_2FeH_x$  fue tratada en un equipo volumétrico Sievert a 300°C, obteniendo el siguiente difractograma:

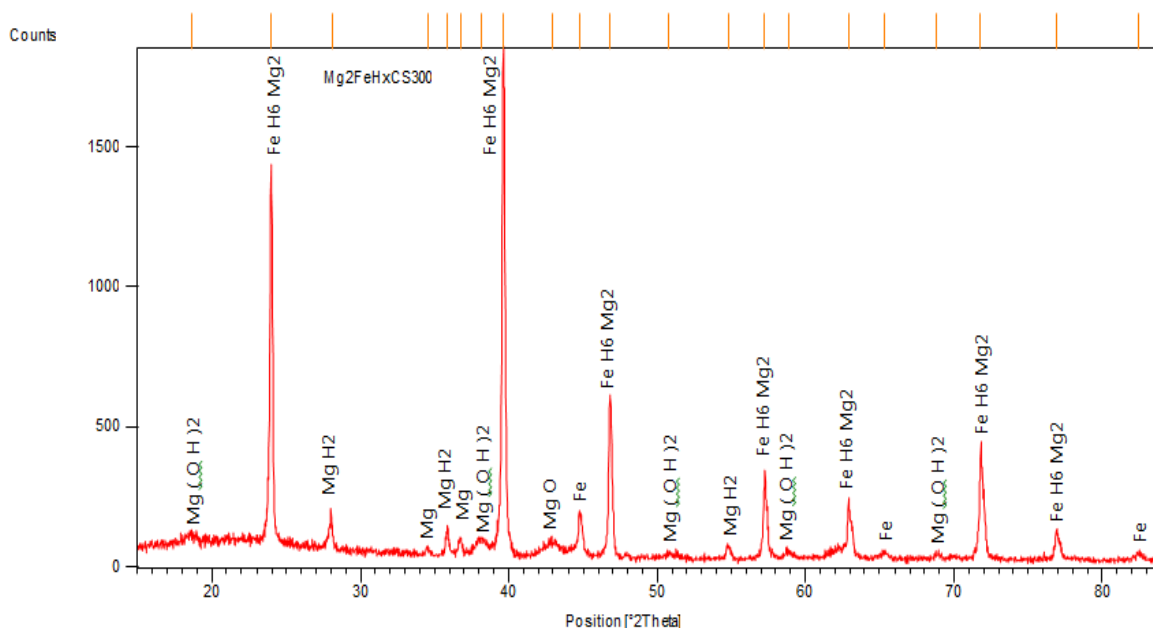


Figura 4.5.- Difractograma de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$ .

La diferencia más notable radica en la aparición de nuevos picos de difracción provenientes del hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), lo cual se explica como la oxidación del hidruro de magnesio y la reacción del magnesio con el vapor de agua dentro de la cámara de reacción, ya que posee una energía de formación ( $\Delta H_f$ ) de  $-925$  [KJ/mol] [22].

Las curvas de análisis térmico DSC, TG y el posterior difractograma se presentan a continuación.

#### 4.1.2.1 Curva DSC

Se observa en la curva DSC, que la temperatura de descomposición de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$  es alrededor de los  $420^\circ C$  y la entalpia relacionada con la energía de formación es  $1087$  [J/g].

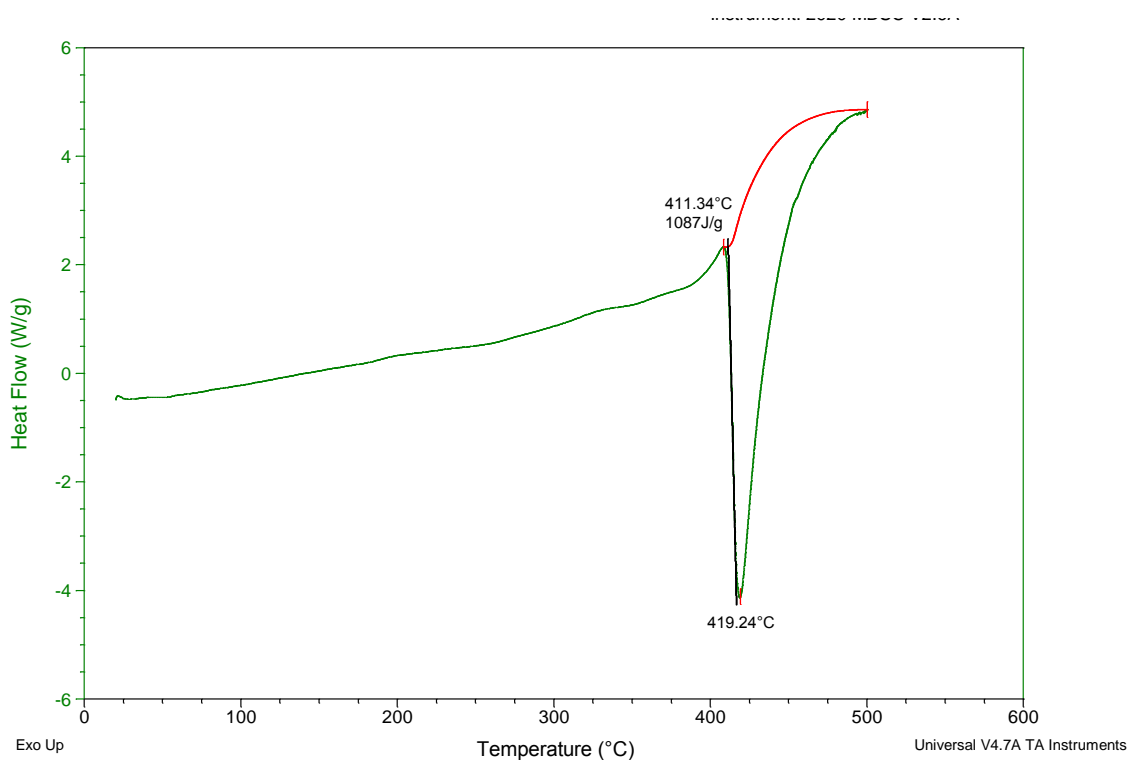


Figura 4.6.- Curva DSC de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$  a  $500^\circ C$ .

#### 4.1.2.2 Curva TG

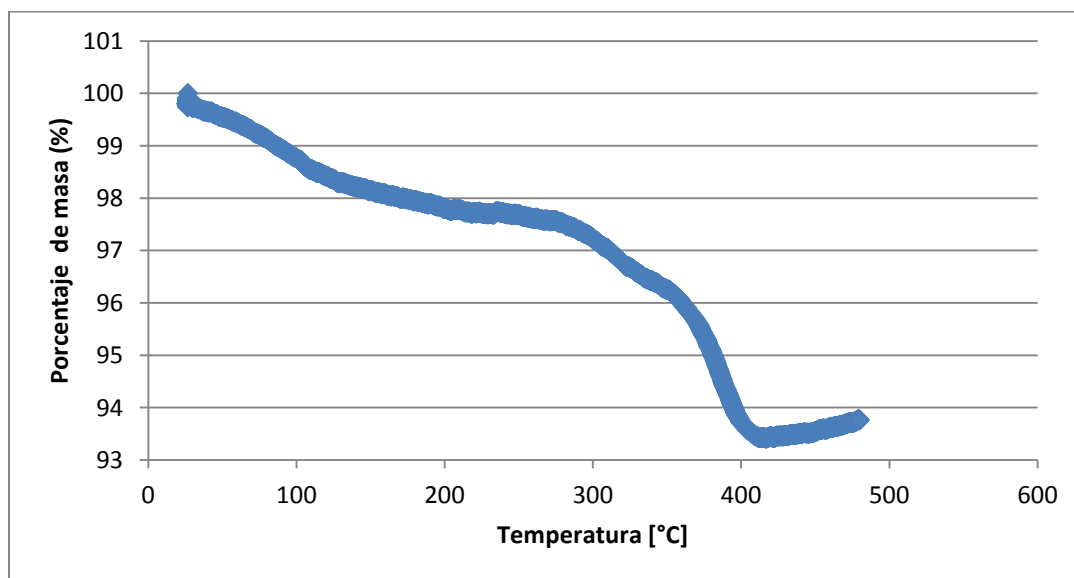


Figura 4.7.- Curva TG de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$  a  $500^\circ C$ .

La curva TG está dominada básicamente por la evaporación de agua, desde temperatura ambiente hasta los  $250^\circ C$  aproximadamente, posteriormente

se produce el proceso de descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en  $\text{MgO}$  y agua. Una vez pasado los  $300^\circ\text{C}$  se observa una pérdida de masa constante con el aumento de la temperatura llegando hasta los  $405^\circ\text{C}$ , la cual corresponde a la temperatura de descomposición del  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  asociada a una pérdida en masa de 4,3% aproximadamente. Finalmente se observa un aumento de la masa debido al proceso de oxidación de la muestra después de la descomposición.

#### 4.1.2.3 Difractograma

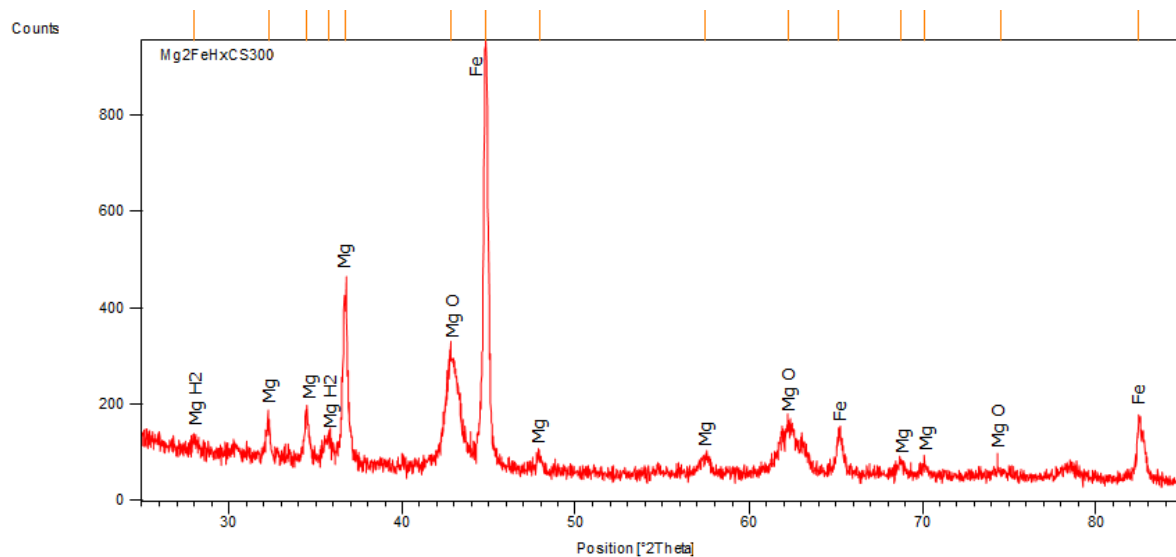


Figura 4.8.- Difractograma de la muestra  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x\text{CS300}$  a  $500^\circ\text{C}$ .

Se observa un pico de  $\text{MgO}$  de intensidad comparable al  $\text{Mg}$  y  $\text{Fe}$ , este pico es el resultado de la descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en  $\text{MgO}$  y agua.

#### 4.1.3 Comparación entre las muestras $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$ y $\text{Mg}_2\text{FeH}_x\text{CS300}$

Ambas muestras son prácticamente iguales, pero hay algunos pequeños cambios.

- El cambio más evidente está dado por la aparición de picos de difracción provenientes del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , luego del proceso de hidruración.
- Se observa una aparición de mayor cantidad de picos de  $\text{Fe}$  y un leve aumento de la intensidad del pico principal.
- Los picos de  $\text{Mg}$  en esta ocasión no son tan evidentes
- Un leve aumento de intensidad de los picos del  $\text{MgH}_2$ .
- No hay mayor cambio en el pico de  $\text{MgO}$ .

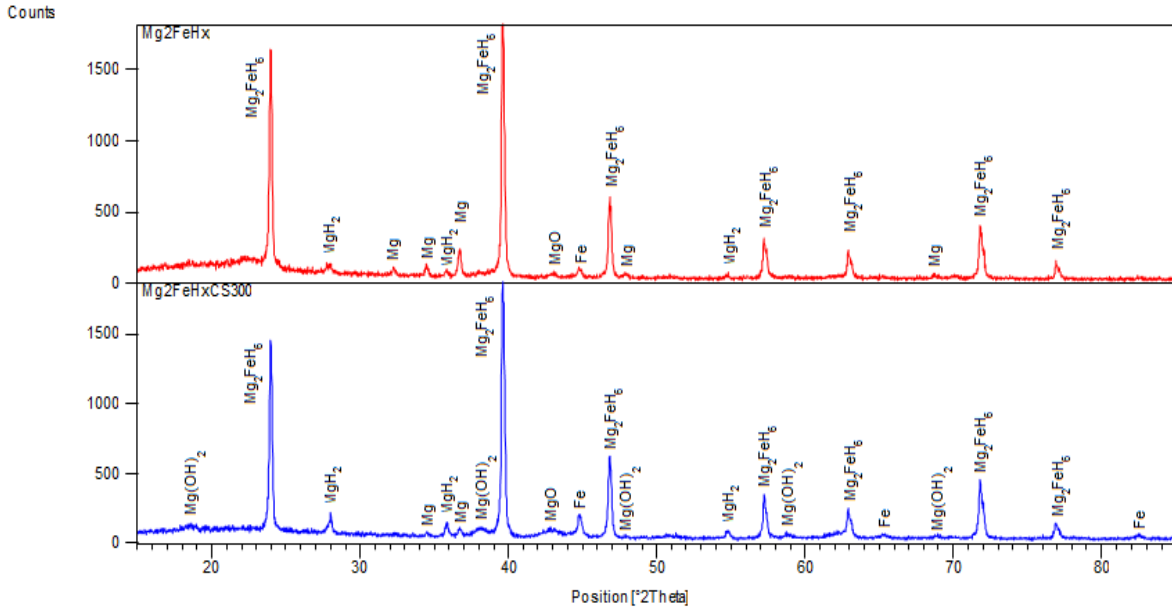


Figura 4.9.- Comparación de los difractogramas de las muestras  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$ .

Lo anterior se podría resumir en la figura 4.10.

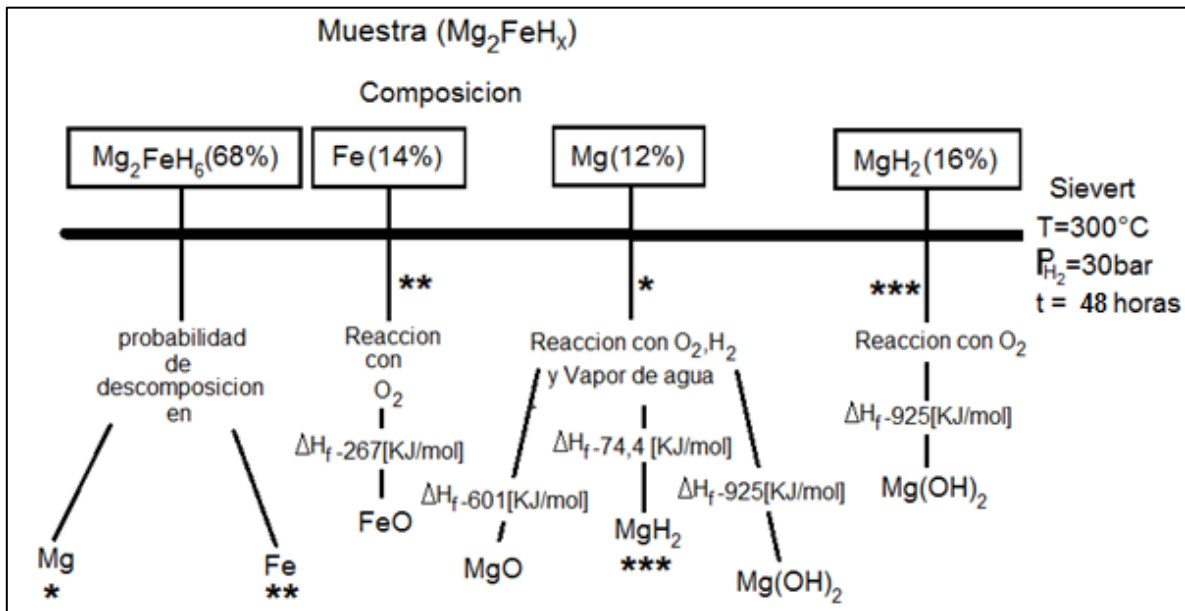


Figura 4.10.- Posibles reacciones de la muestra  $Mg_2FeH_x$  en el proceso de hidruación.

Existe una probabilidad de descomposición para el  $Mg_2FeH_6$  bajo esas condiciones y esto explica el hecho de que hay un leve aumento y aparición de nuevos picos de Fe. Además se observa que el compuesto  $Mg(OH)_2$  posee el menor valor de energía de formación, por ende este será más probable de formarse (figura 4.5), pero se tiene una atmósfera compuesta principalmente por

$H_2$ , por ende la probabilidad de reaccionar con magnesio y formar  $MgH_2$  es alta, ya que posee una energía de formación baja (-77,4 [KJ/mol]) y esto explica por qué hay un leve aumento en los picos de difracción correspondiente a este compuesto y una baja en el Mg.

#### 4.1.3.1 Curvas DSC

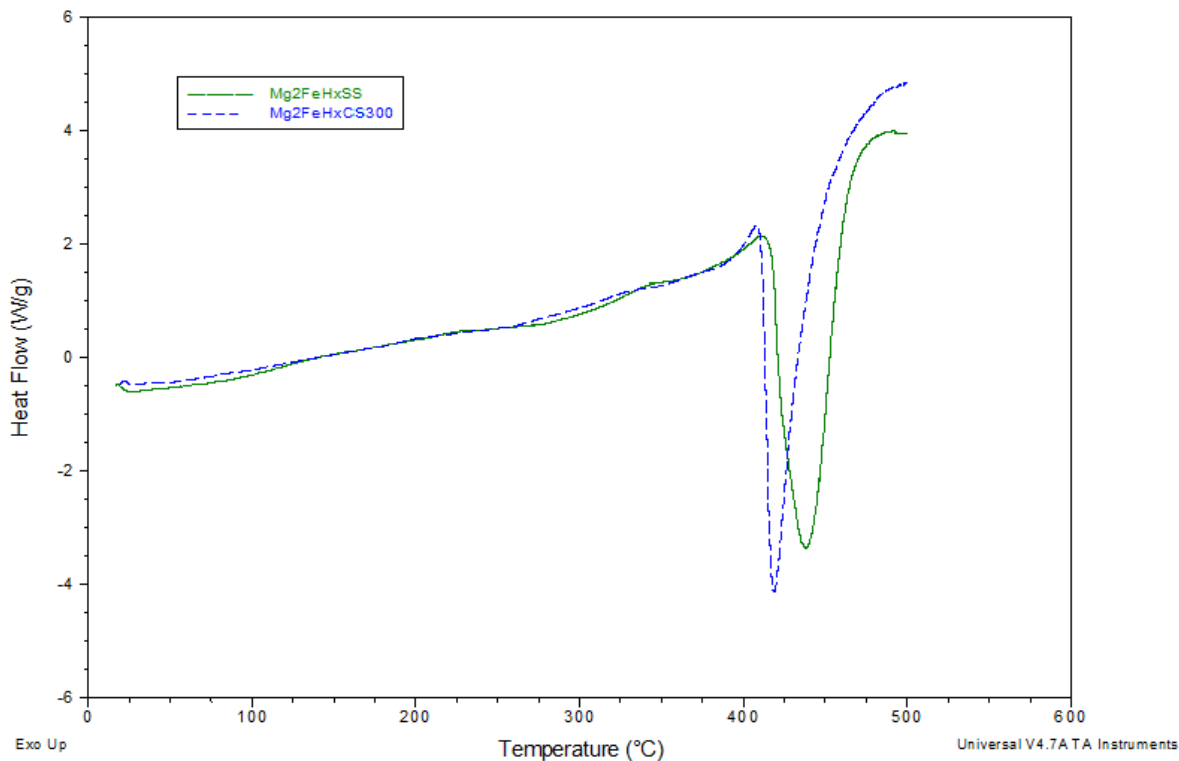


Figura 4.11.- Curvas DSC de las muestras  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$  ambas a  $500^\circ C$ .

En la curva DSC se observa que hay un leve corrimiento hacia la izquierda del pico endotérmico de  $Mg_2FeH_xCS300$ , el pico de esta última es más profundo y más angosto que el pico de  $Mg_2FeH_x$  por ende la entalpia de reacción es comparable.

#### 4.1.3.2 Curvas TG

Al igual que la comparación de las curvas DSC, se observa un leve corrimiento del pico endotérmico de  $Mg_2FeH_xCS300$  hacia la izquierda, correspondiente a la descomposición de la muestra.



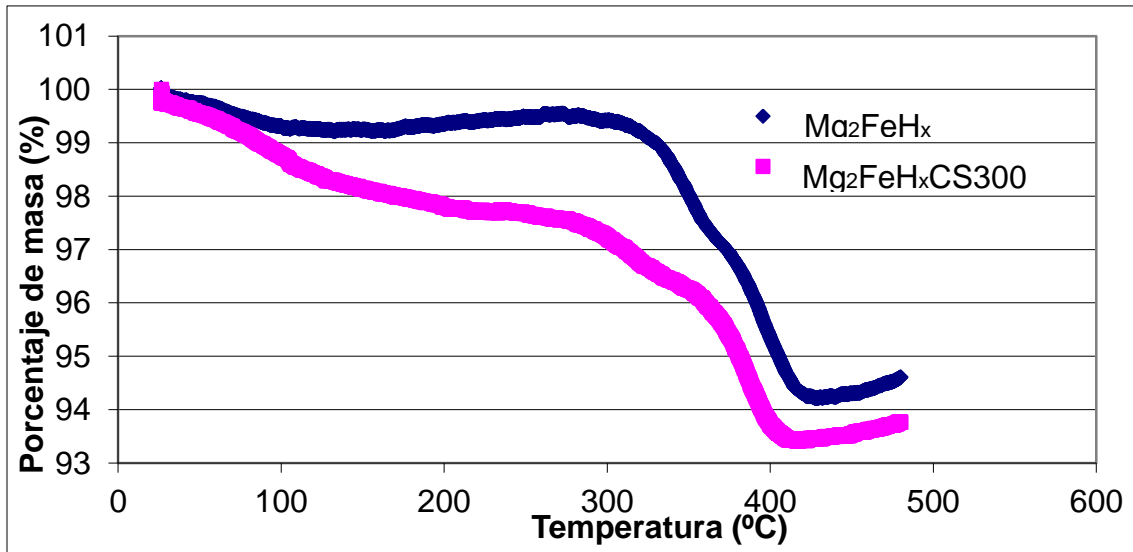


Figura 4.12.- Curvas TG de las muestras  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$  ambas a  $500^\circ C$ .

Además ambas curvas empiezan en el mismo punto, pero a medida que las muestras son calentadas dichas curvas se ven modificadas, donde la curva  $Mg_2FeH_xCS300$  pierde mayor porcentaje de masa, ya que su mínimo está cerca del 93,5%, debido a que básicamente la muestra perdió un número importante de su masa en vapor de agua y en la descomposición del  $Mg(OH)_2$  en  $MgO$  y agua.

#### 4.1.3.3 Difractograma

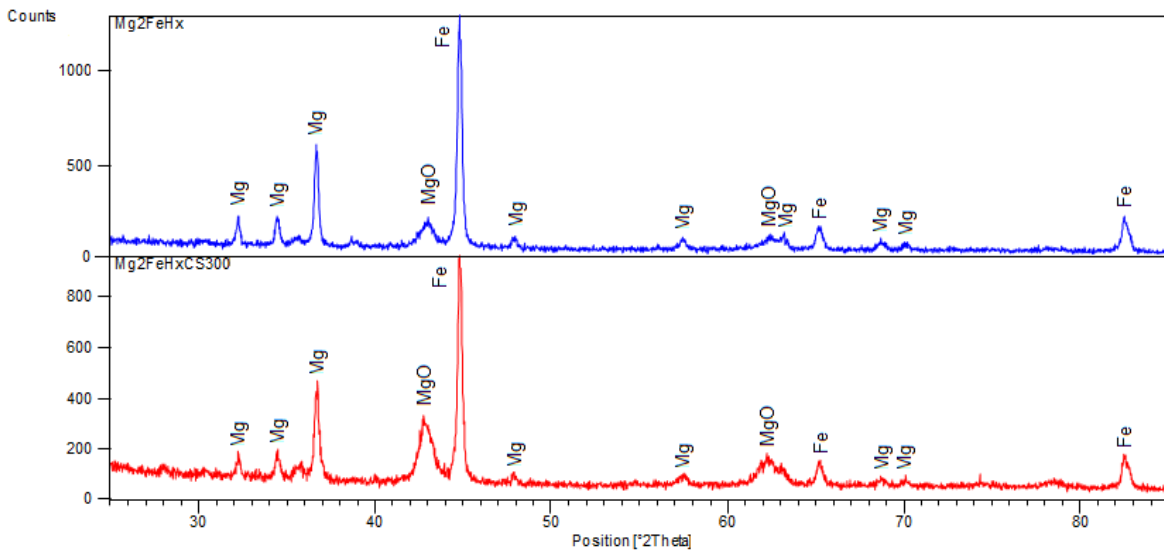


Figura 4.13.- Comparación de los difractogramas de las muestras  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$  ambas a  $500^\circ C$ .

La mayor diferencia entre ambos difractogramas radica en el aumento del pico de difracción para el MgO del  $Mg_2FeH_xCS300$  después de la descomposición, como consecuencia a que el  $Mg(OH)_2$  se descompone en MgO y agua.

#### 4.1.4 Análisis PDSC de la muestra $Mg_2FeH_x$

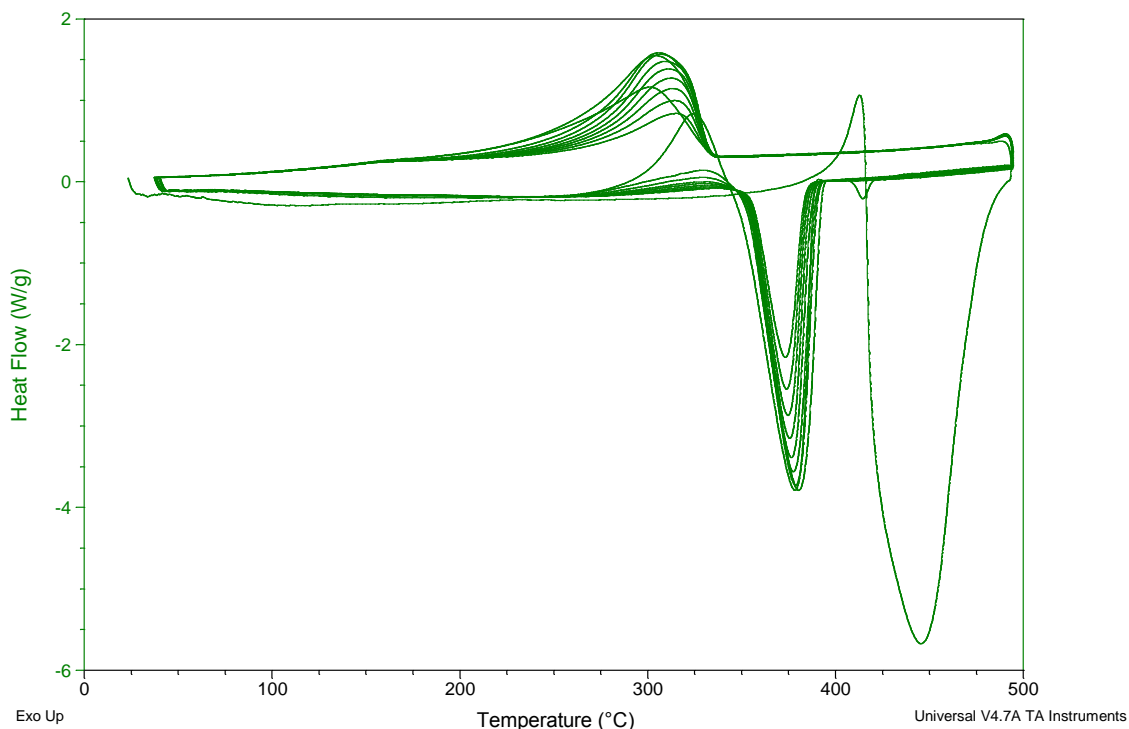


Figura 4.14.- Curva PDSC de la muestra  $Mg_2FeH_x$  a 500°C.

Se observa un pico endotérmico mayor alrededor de los 445°C y varios picos endotérmicos cerca de los 370°C, de igual manera se observan varios picos exotérmicos cerca de los 300°C.

A continuación se grafica los primeros 50 minutos de la figura 4.14 para tener una mejor comprensión de esta.

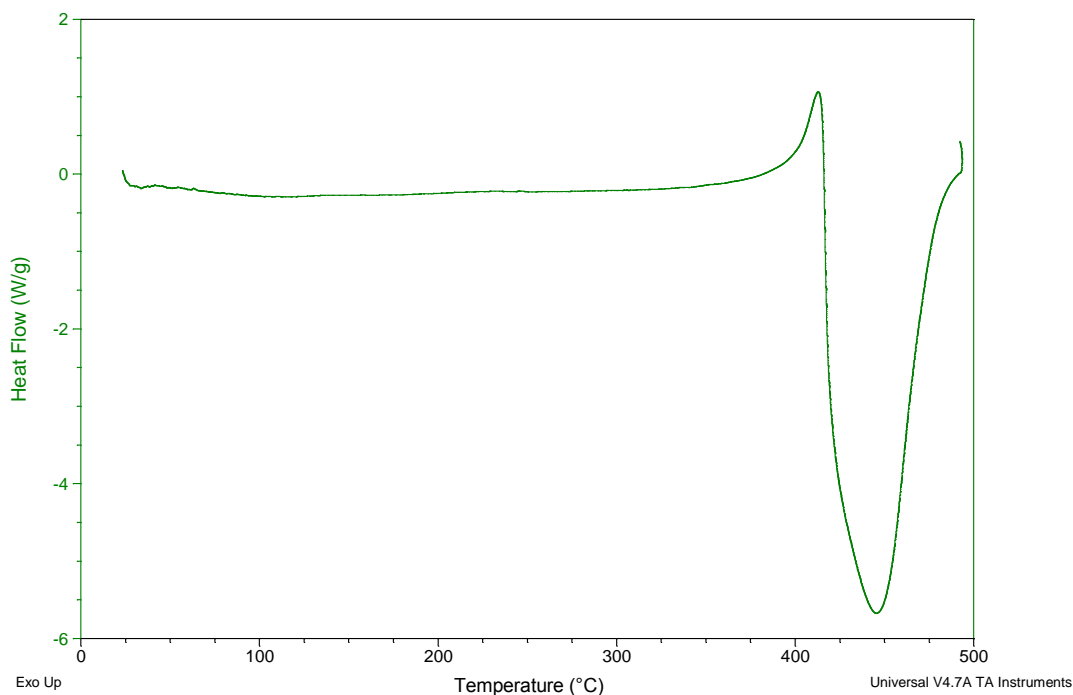


Figura 4.15.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de la muestra  $Mg_2FeH_x$ .

El pico endotérmico corresponde a la descomposición del  $Mg_2FeH_6$  en Fe y Mg, lo cual ocurre cerca de los  $445^\circ C$ .

Ahora, se grafican los 50 minutos posteriores de la figura 4.14, por lo tanto:

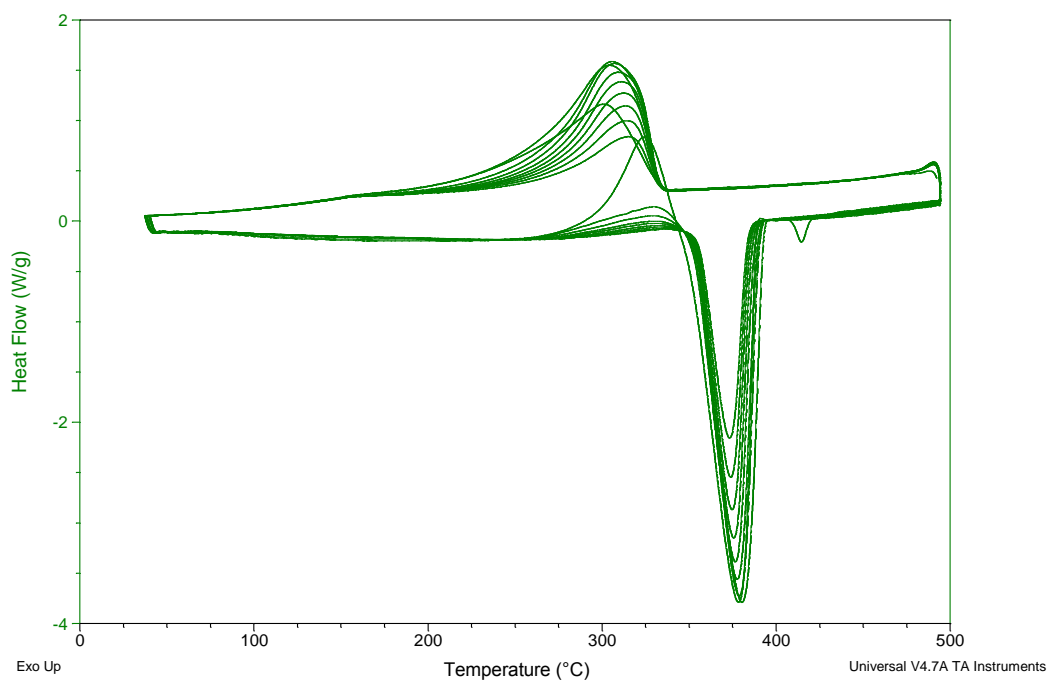


Figura 4.16.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra  $Mg_2FeH_x$ .

Se observa que luego de la descomposición del  $Mg_2FeH_6$  en Fe y Mg, la muestra restante tiene la capacidad de ser reversible (ciclado), es decir, los picos exotérmicos corresponden a una absorción de hidrógeno y los endotérmicos a una desorción de este.

Los picos endotérmicos ocurren a una temperatura aproximada de  $370^\circ C$ , y a medida que aumenta el número de ciclos, se evidencia un leve corrimiento hacia la izquierda de estos y una baja en la entalpia de descomposición.

Los picos exotérmicos ocurren a una temperatura aproximada de los  $300^\circ C$  y a medida que aumenta el número de ciclos, estos sufren un leve corrimiento hacia la derecha (caso contrario a los picos endotérmicos) presentando también una baja en la entalpia de formación.

Toda la información de rigor se resume en la siguiente tabla.

Tabla 4.1.-Resumen de entalpias y temperatura de la muestra  $Mg_2FeH_x$  por ciclo.

Ciclo	$T_{\text{deshiduración}} [^\circ C]$	$\Delta H_{\text{deshiduración}} [J/g]$	$T_{\text{hiduración}} [^\circ C]$	$\Delta H_{\text{hiduración}} [J/g]$
1	444	1563	300	323
2	377,5	670	303,9	437
3	380	557,7	306	413,8
4	378,6	484,2	306,7	395,5
5	377,4	434,9	309	355,4
6	376,3	385,8	310,5	319,8
7	375,5	339	311,7	281,6
8	374,5	293,3	313,2	243,4
9	373,9	249,3	313,9	202,9
10	373,1	204,6	313,6	160,5

En el primer ciclo ocurren dos eventos, a la temperatura de  $444^\circ C$  se produce la descomposición del  $Mg_2FeH_6$  en Fe y Mg. Luego, durante el enfriamiento del resto de la muestra descompuesta, ocurre un proceso de hiduración (pico exotérmico) correspondiente a una temperatura de  $300^\circ C$ , posteriormente durante el calentamiento (segundo ciclo) se produce la deshiduración (pico endotérmico) correspondiente a la hiduración de los  $300^\circ C$ ; en otras palabras hay ciclos de hiduración y deshiduración, pero están desfasados en medio ciclo con respecto a la tabla 4.1.

Además se puede observar la baja de las entalpias de hidruración y deshidruración de la muestra luego de la descomposición, pero el Delta ( $\Delta H_{\text{ciclado}}$ ) se hace cada vez menor, es decir la diferencia entre  $\Delta H_{\text{hidruración}}$  y  $\Delta H_{\text{deshidruración}}$  en valor absoluto se hace cada vez más pequeño a medida que avanzan los ciclos.

Por lo tanto, de la tabla se obtiene el gráfico 4.17. Un ajuste del tipo exponencial representa muy bien la tendencia de la curva, ya que presenta un  $R^2$  de 0,97 aproximadamente y ese valor estadísticamente hablando es aceptable.

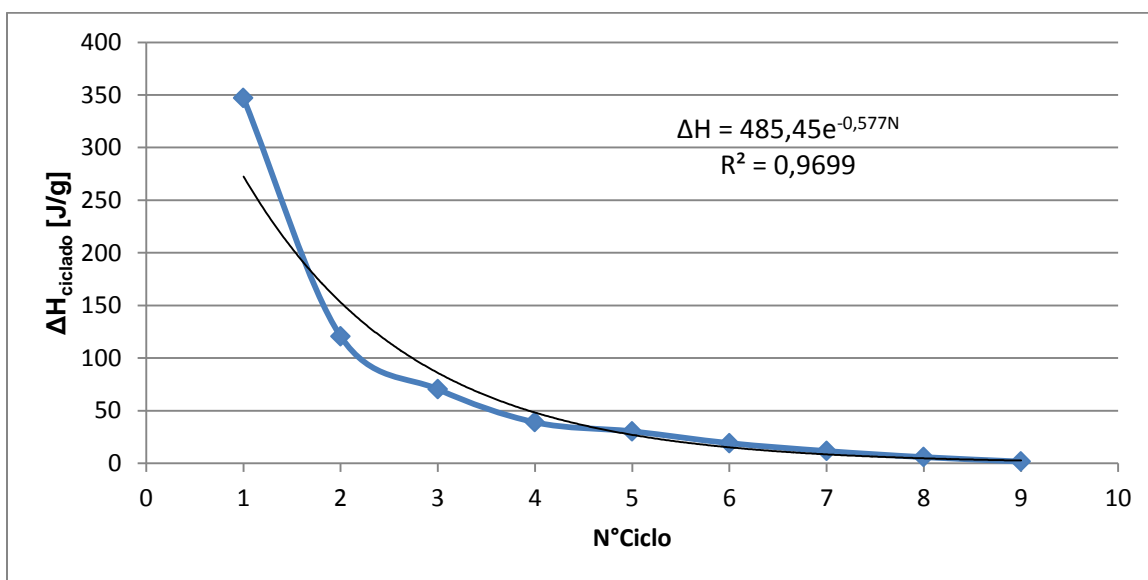


Figura 4.17.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  versus número de ciclos.

Además de la ecuación obtenida, se tiene que  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  tiende a cero en el ciclo número 11 aproximadamente, recordando que los ciclos están desfasados en medio ciclo con respecto a la tabla 4.1, es decir, para obtener el  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  del ciclo número 9 se hace la diferencia entre  $\Delta H_{\text{hidruración}}$  (202,9) y  $\Delta H_{\text{deshidruración}}$  (204,6) en valor absoluto y se obtiene el  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  para el ciclo número 9 cuyo valor es 1,7 [J/g].

En la siguiente gráfica se observan las entalpias de deshidruración de la muestra.

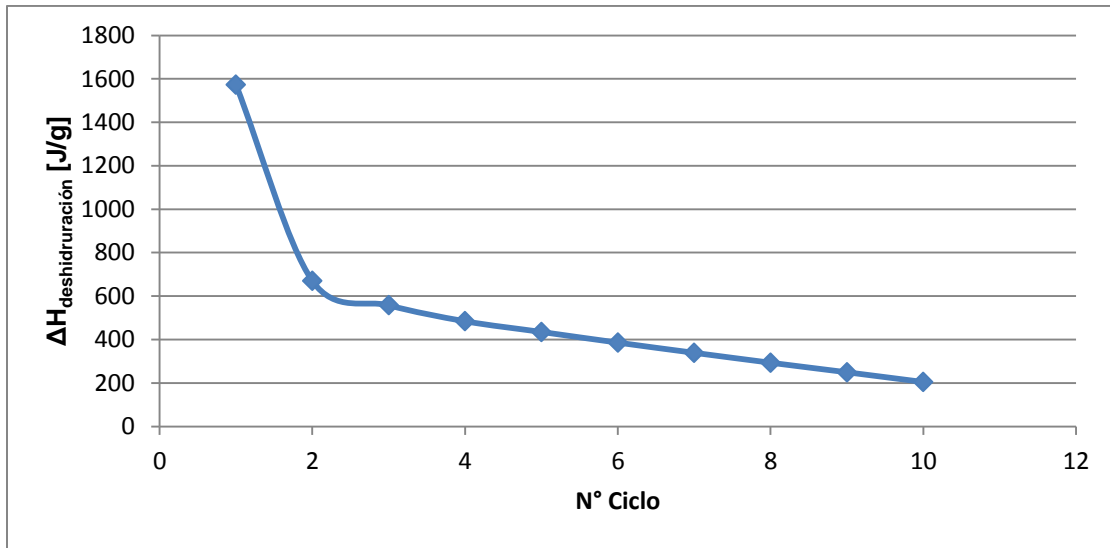


Figura 4.18.-Gráfico de  $\Delta H_{\text{deshidratación}}$  versus número de ciclos.

La diferencia más notable en  $\Delta H_{\text{deshidratación}}$  radica en la descomposición de la muestra (primer ciclo), por ende en el siguiente gráfico se omite este punto, ya que no pertenece a un ciclo de hidratación o deshidratación propiamente tal.

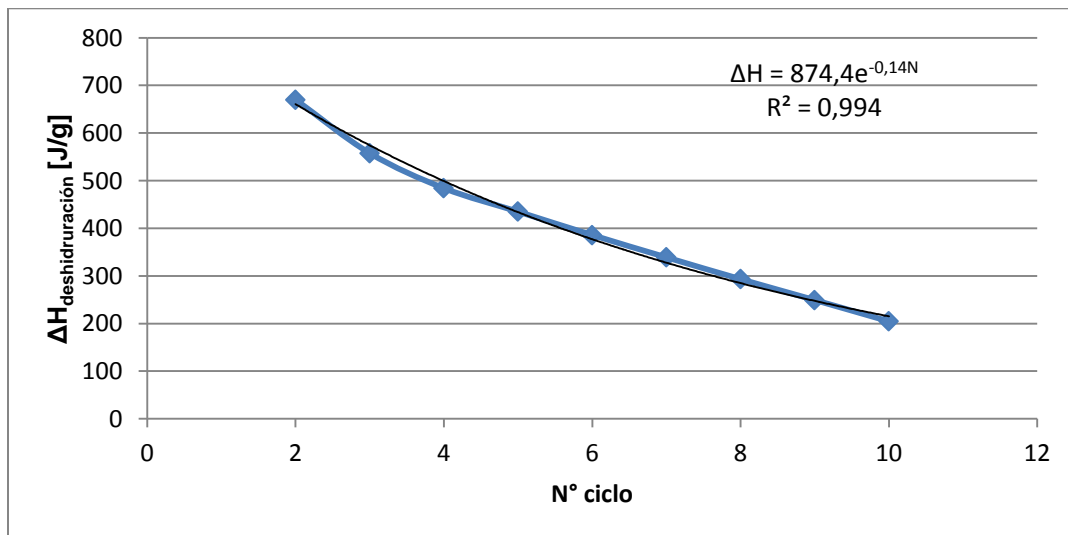


Figura 4.19.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{deshidratación}}$  versus número de ciclos sin el punto de descomposición de la muestra.

El ajuste del tipo exponencial representa muy bien la tendencia de la curva, ya que presenta un  $R^2$  de 0,994 lo cual estadísticamente es un ajuste muy bueno.

De la ecuación obtenida, se tiene que para el ciclo número 48 aproximadamente la entalpia de deshidratación es cero.

En la siguiente gráfica se observan las entalpías de hidruración de la muestra.

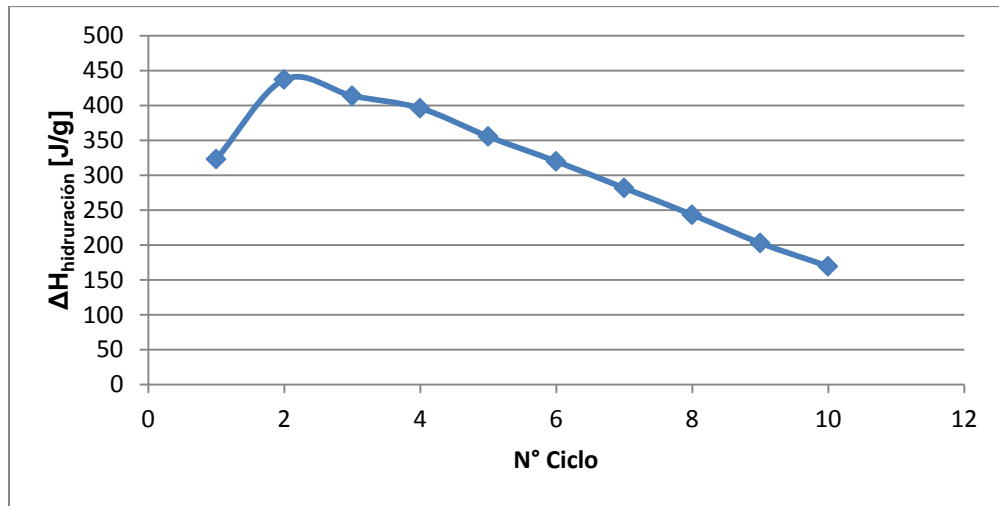


Figura 4.20.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{hidruración}}$  versus número de ciclos.

Se observa una tendencia lineal después del primer punto del ciclo de hidruración, el comportamiento de este punto se puede explicar debido a que en los primeros ciclos de hidruración o deshidruración ocurren fenómenos de deformaciones de la red cristalina (expansión de esta) y esto provoca el movimiento de dislocaciones, bordes de granos, entre otros.

Para facilitar el estudio y conociendo que en los primeros ciclos de hidruración y deshidruración ocurren diversos fenómenos (mencionados en la introducción) se omitirá este punto.

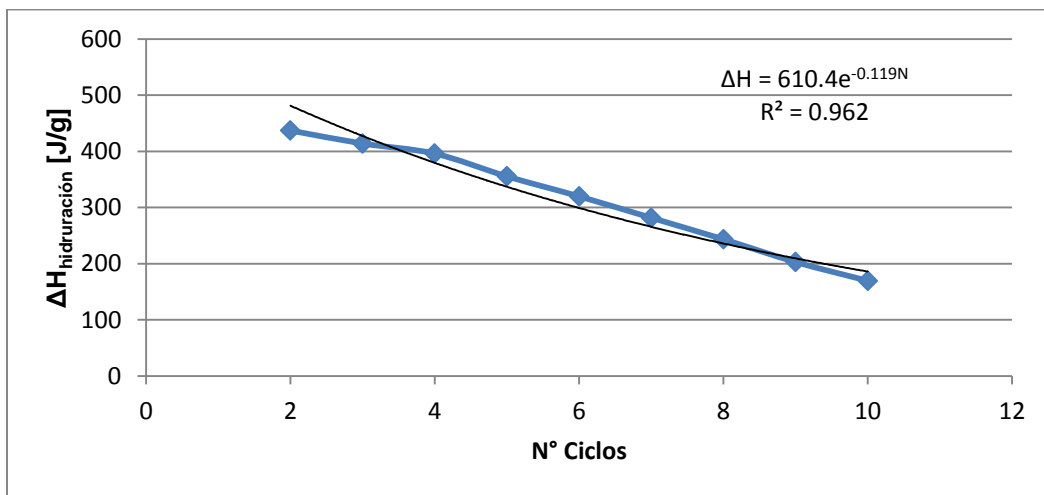


Figura 4.21.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{hidruración}}$  versus número de ciclos omitiendo el primer ciclo.

El ajuste del tipo exponencial representa muy bien la tendencia de la curva y este presenta un  $R^2$  de aproximadamente 0,96 lo cual estadísticamente es un buen ajuste.

De la ecuación obtenida, se tiene que para el ciclo número 53 la entalpia de hidruración es cero aproximadamente, es decir, en este punto el sistema dejaría de absorber hidrógeno.

#### 4.1.4.1 Difractograma

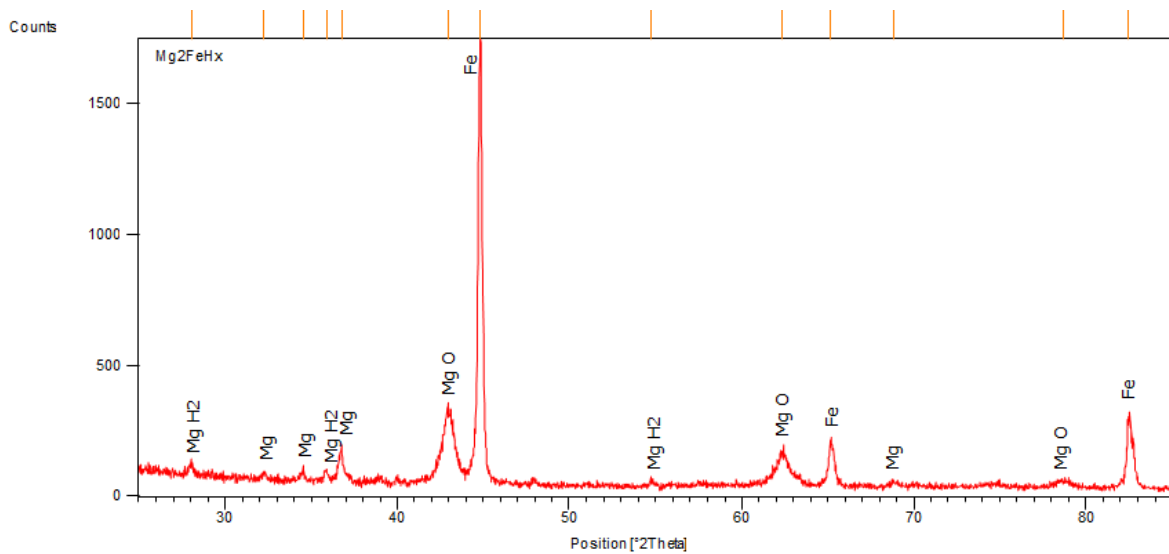


Figura 4.22.- Difractograma de la muestra  $Mg_2FeH_x$  a  $500^\circ C$  (PDSC).

Se observa que la muestra se descompuso en Fe y Mg, pero a diferencia de la figura 4.3 esta presenta picos de magnesio con menor intensidad, esto se debe a que parte del Mg presente en la muestra se óxido (MgO) y otra parte se hidruro ( $MgH_2$ ), ya que si se contracta este difractograma con la figura 4.3, se tiene un aumento en el pico de MgO y aparecen nuevos picos de difracción correspondientes al  $MgH_2$ .

#### 4.1.5 Análisis PDSC de la muestra $Mg_2FeH_xCS300$



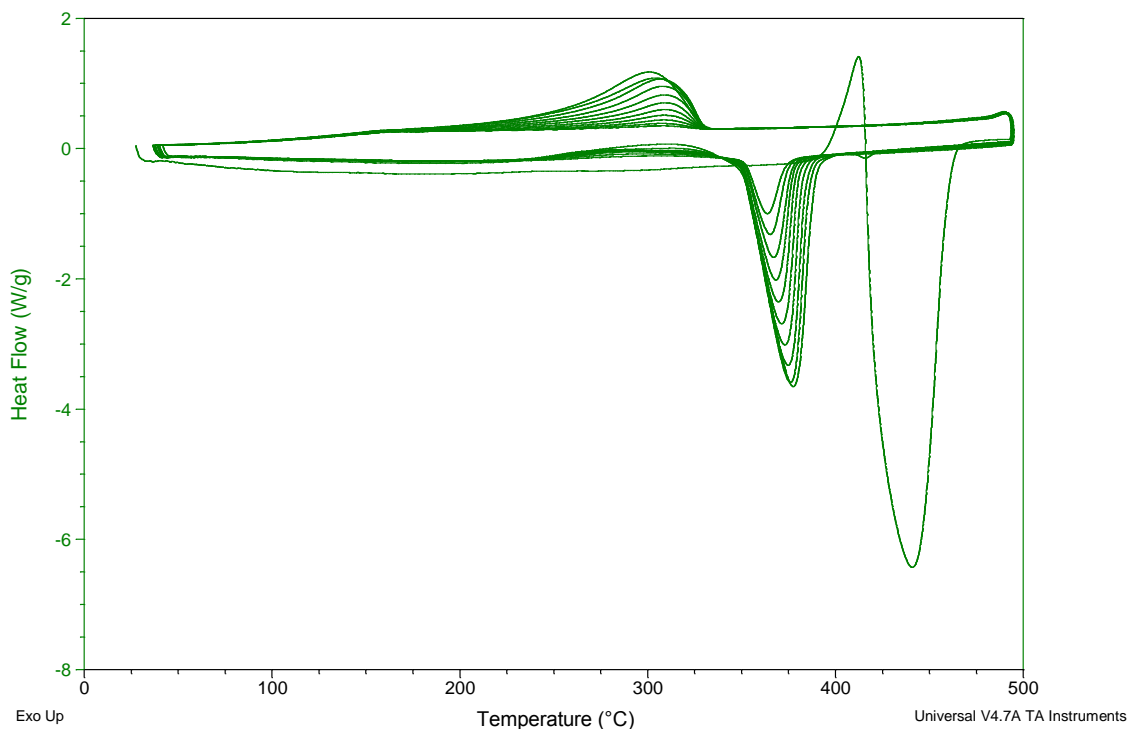


Figura 4.23.- Curva PDSC de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$  a  $500^\circ C$ .

La curva PDSC presenta un pico endotérmico entorno a los  $440^\circ C$ , este pico corresponde a la descomposición del  $Mg_2FeH_6$  en Fe y Mg.

Se observan varios picos exotérmicos alrededor de los  $300^\circ C$ , estos corresponden a la hidruración de la muestra luego del proceso de descomposición. Adicionalmente se tienen varios picos endotérmicos en torno a los  $370^\circ C$ , correspondiendo al proceso de deshidruración de la muestra.

Cabe destacar que a medida que avanzan los ciclos, la entalpia de hidruración o deshidruración disminuye, aunque se observa un leve corrimiento hacia la izquierda del pico de deshidruración, no siendo tan evidente en los picos de hidruración.

Para mejorar el estudio se separa la figura 4.23 en dos partes, la primera corresponde a la gráfica de los primeros 50 minutos de dicha figura, y la segunda corresponde a los 50 minutos posteriores de esta misma, por lo tanto:

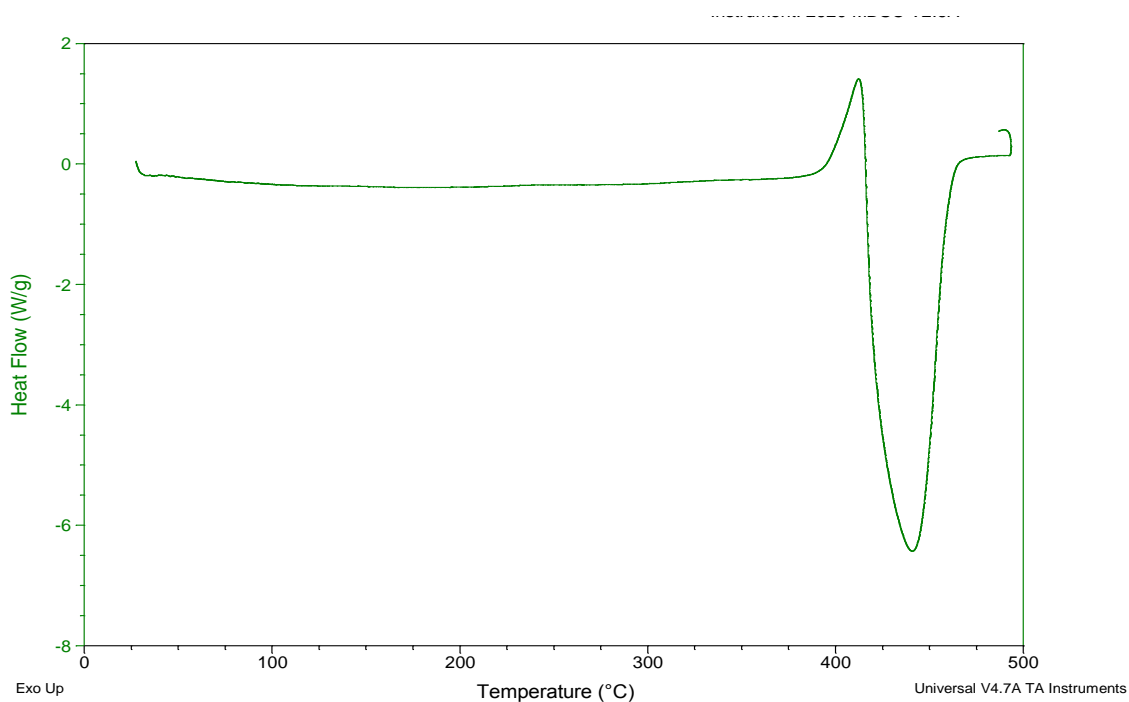


Figura 4.24.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$ .

Alrededor de los 440°C se produce la descomposición del  $Mg_2FeH_6$  en Fe y Mg, la entalpia asociada a esta descomposición es 1306 [J/g].

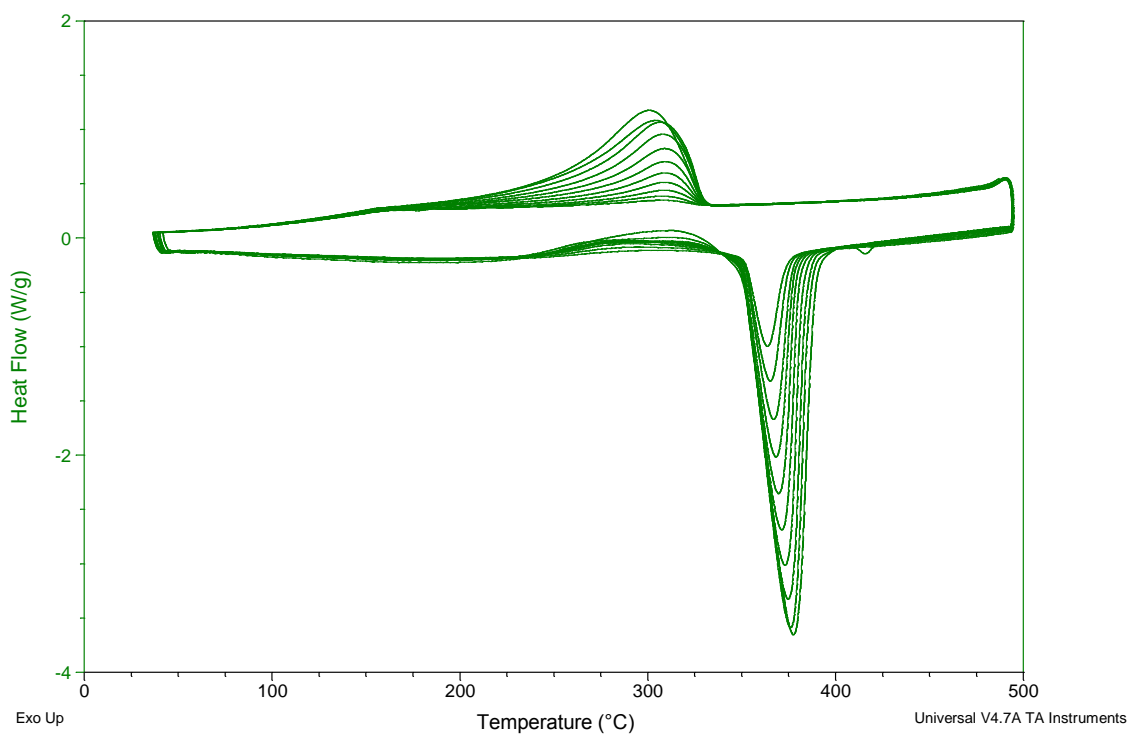


Figura 4.25.-Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$ .

Es evidente la reversibilidad (ciclado) de la muestra, luego de la descomposición del Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub>CS300.

La curva presenta varios picos exotérmicos alrededor de los 300°C, estos picos corresponden a la hidruración de la muestra, luego de la descomposición del Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub>CS300. También se observa que a medida que aumenta el número de ciclos, la entalpia correspondiente a la hidruración disminuye. Además se tiene un corrimiento en las temperaturas de esta misma.

En torno a los 370°C se aprecian picos endotérmicos, correspondiente al proceso de deshidruración de la muestra, a medida que aumenta el número de ciclos la entalpia relacionada con el proceso de deshidruración disminuye y es evidente un leve corrimiento hacia la izquierda de la temperatura de esta.

A continuación se resume toda la información de rigor en la siguiente tabla.

Tabla 4.2.- Resumen de entalpías y temperatura de la muestra Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub>CS300 por ciclo.

Ciclo	T <sub>deshiduración</sub> [°C]	ΔH <sub>deshiduración</sub> [J/g]	T <sub>hidruración</sub> [°C]	ΔH <sub>hidruración</sub> [J/g]
1	439	1306	300,9	308,7
2	377,2	515,8	304,1	279,9
3	375,8	465,3	306,7	263,1
4	375,5	397,7	308,2	212,6
5	372,8	346,1	308,6	163,9
6	371	302,7	308,9	131
7	369,4	254,3	308,9	97,7
8	367,9	206,2	307,1	71,4
9	366,7	156,9	306,8	46,2
10	364,9	111,4	304,9	33,5
11	363,4	74,02	302,6	19,7

En el ciclo número 1 ocurren 2 eventos, un pico endotérmico correspondiente a la descomposición del Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> en Fe y Mg alrededor de los 440°C; y posteriormente durante el enfriamiento de la muestra, se observa un pico exotérmico correspondiente a la hidruración de la muestra en torno a los 300°C. Luego en el segundo ciclo se observa un pico endotérmico correspondiente a la deshidruración de la muestra cerca a de los 370°C (que había sido hidrurada en el ciclo anterior), posteriormente durante el enfriamiento de la muestra se observa el siguiente pico exotérmico correspondiente a la hidruración de la muestra en torno a los 300°C; y así sucesivamente. En resumen la tabla 4.2 muestra ciclos de

hidruración y deshidruración desfasados en medio ciclo, debido a que durante el primer ciclo se produce un proceso de descomposición.

Cabe mencionar que la entalpia relacionada con la hidruración baja a medida que aumenta el número de ciclos y la temperatura relacionada con las hidruraciones presenta una variación no del todo clara, ya que durante los primeros ciclos dicha temperatura aumenta, llega a un máximo y posteriormente baja.

De igual manera la entalpia relacionada con la deshidruración baja a medida que aumenta el número de ciclos y la temperatura relacionada con las deshidruraciones presenta un leve corrimiento hacia la izquierda.

Se denomina  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  a la diferencia entre  $\Delta H_{\text{hidruración}}$  y  $\Delta H_{\text{deshidruración}}$  en valor absoluto, esta cantidad define que tan eficiente es la muestra en el proceso de ciclado, recordando que la tabla 4.2 está desfasada medio ciclo con respecto del ciclado.

De la tabla 4.2 se obtienen los siguientes gráficos.

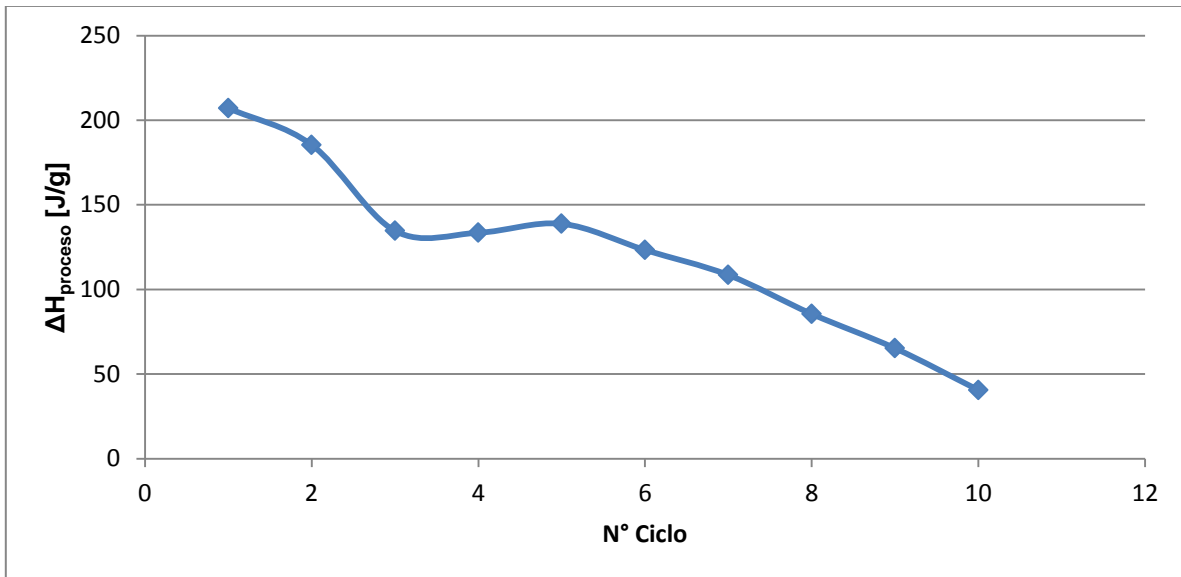


Figura 4.26.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  versus número de ciclos

La curva presenta cierta tendencia lineal, pero a raíz de los primeros ciclos esta no es del todo clara; estas variaciones en los primeros ciclos tienen su explicación en el sistema, ya que este tiene que reordenarse en varios aspectos.

Para facilitar el estudio de la línea de tendencia, en especial el indicador estadístico coeficiente de correlación, se omitirán los puntos de conflicto de la figura 4.26.

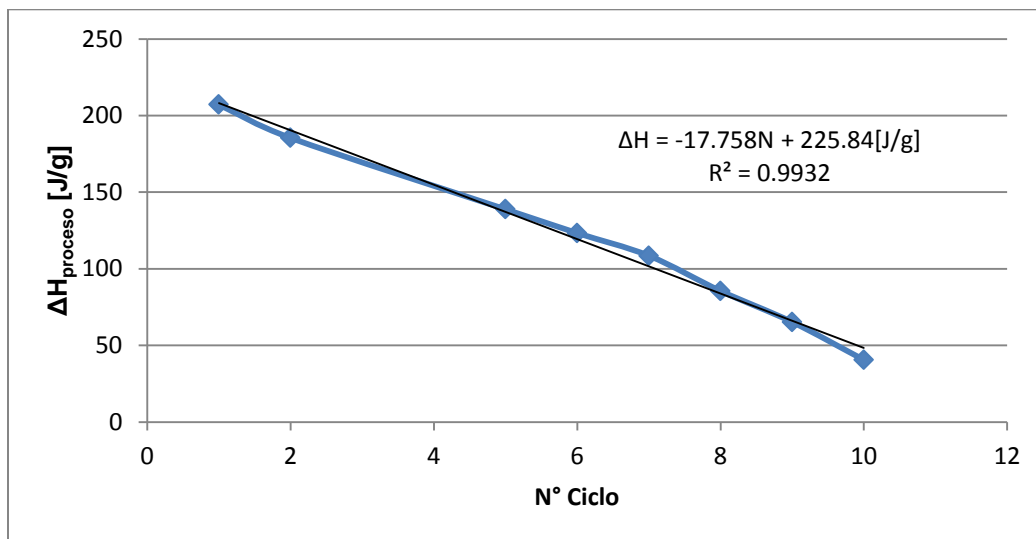


Figura 4.27.-Gráfico de  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  versus número de ciclos, una vez omitido los puntos de conflicto.

El ajuste de tipo lineal representa muy bien la tendencia de la curva, ya que posee un  $R^2$  de 0,993 y estadísticamente es un valor muy bueno.

De la ecuación obtenida se tiene que el  $\Delta H_{\text{ciclado}}$  tiende a cero en el ciclo número 13 aproximadamente.

En la siguiente gráfica se presentan las entalpías de deshidratación de la muestra.

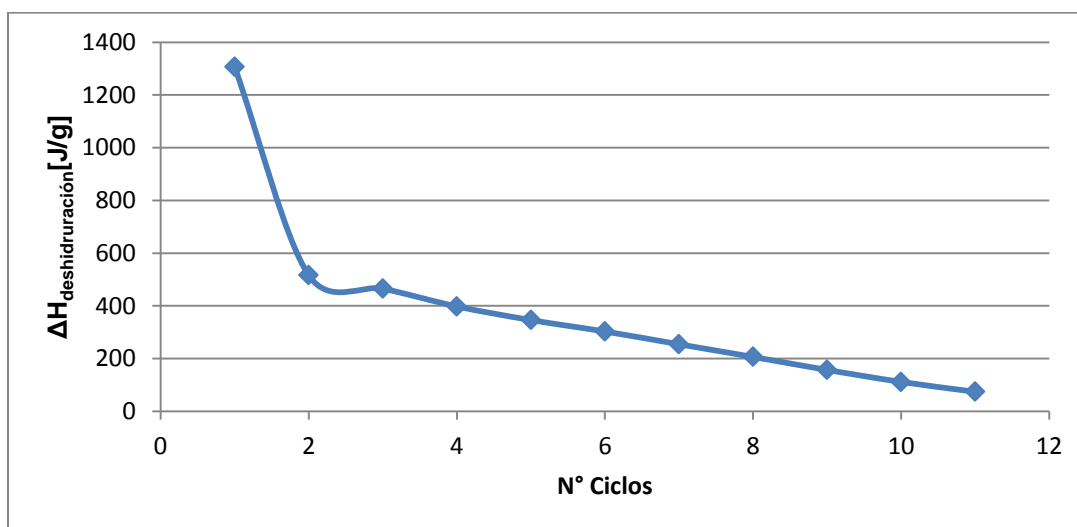


Figura 4.28.-Gráfico de  $\Delta H_{\text{deshidratación}}$  versus número de ciclo.

La diferencia entre el primer y segundo punto es notable, esta diferencia radica, en que el primer punto es un proceso de descomposición de la muestra y no un fenómeno de deshidruración, por ende no representa un proceso de deshidruración propiamente tal y en la siguiente gráfica este punto será omitido por ser incompatible al fenómeno que se estudió.

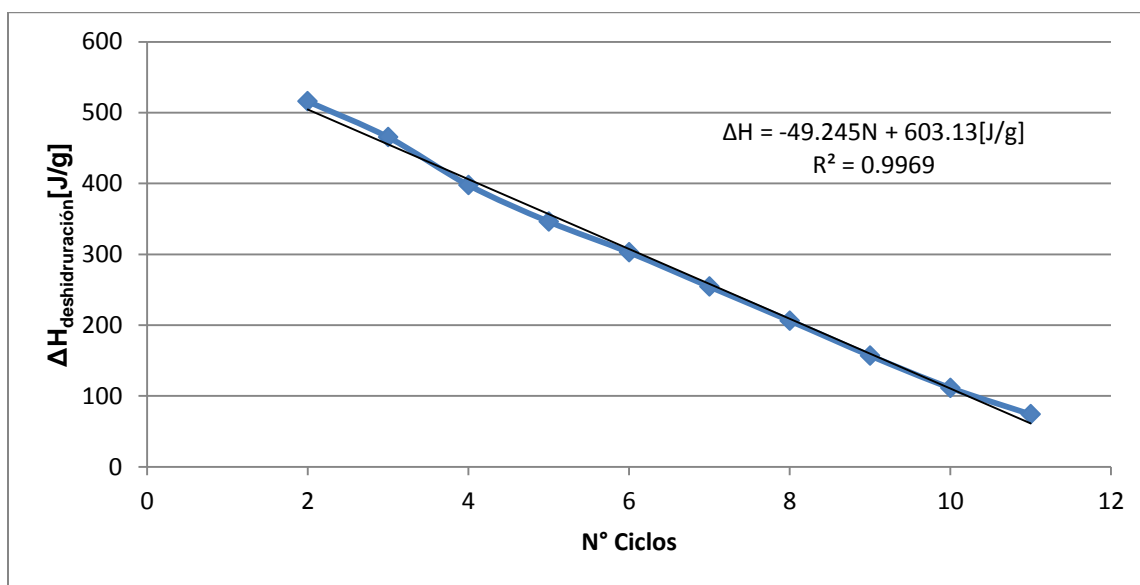


Figura 4.29.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{deshiduración}}$  versus número de ciclos, sin el punto correspondiente a la descomposición.

El ajuste del tipo lineal representa muy bien la tendencia de la curva, ya que posee un  $R^2$  de aproximadamente 0,997 y este valor estadísticamente es muy bueno. De la ecuación obtenida se deriva que para el ciclo número 12 la entalpia de deshidruración es aproximadamente cero.

En la siguiente gráfica se observan las entalpias de hidruración de la muestra.

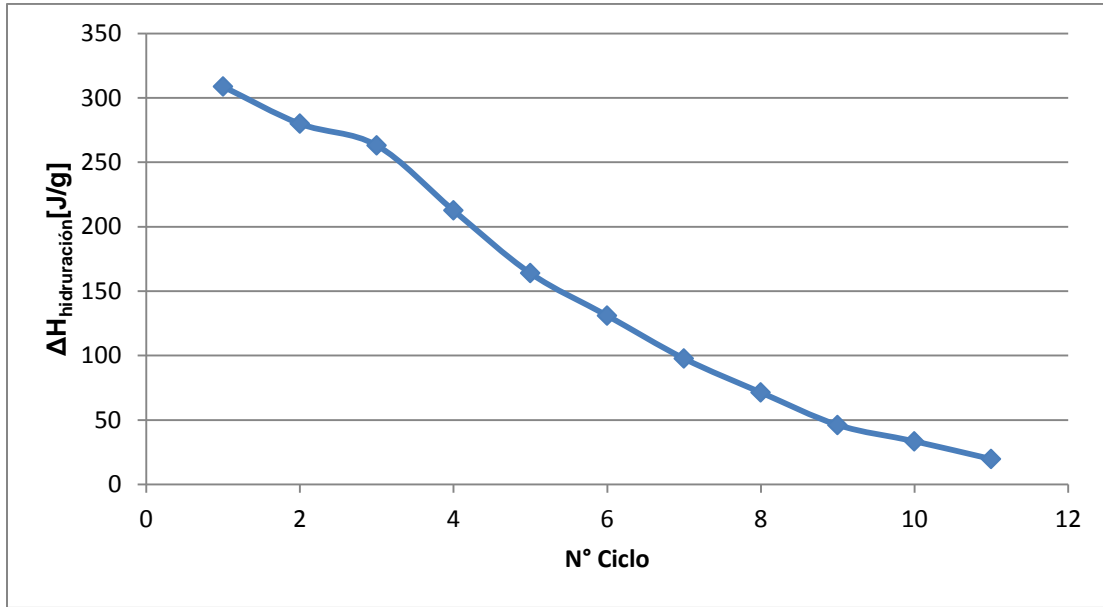


Figura 4.30.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{hiduración}}$  versus número de ciclos.

Se observa una clara tendencia lineal de la curva, así como también los primeros ciclos de hidruración presentan las típicas fluctuaciones de los gráficos anteriores, esto debido a que durante los primeros ciclos de un proceso de hidruración o deshidruración ocurren diversos fenómenos; y para facilitar el estudio del fenómeno se omite este punto de conflicto.

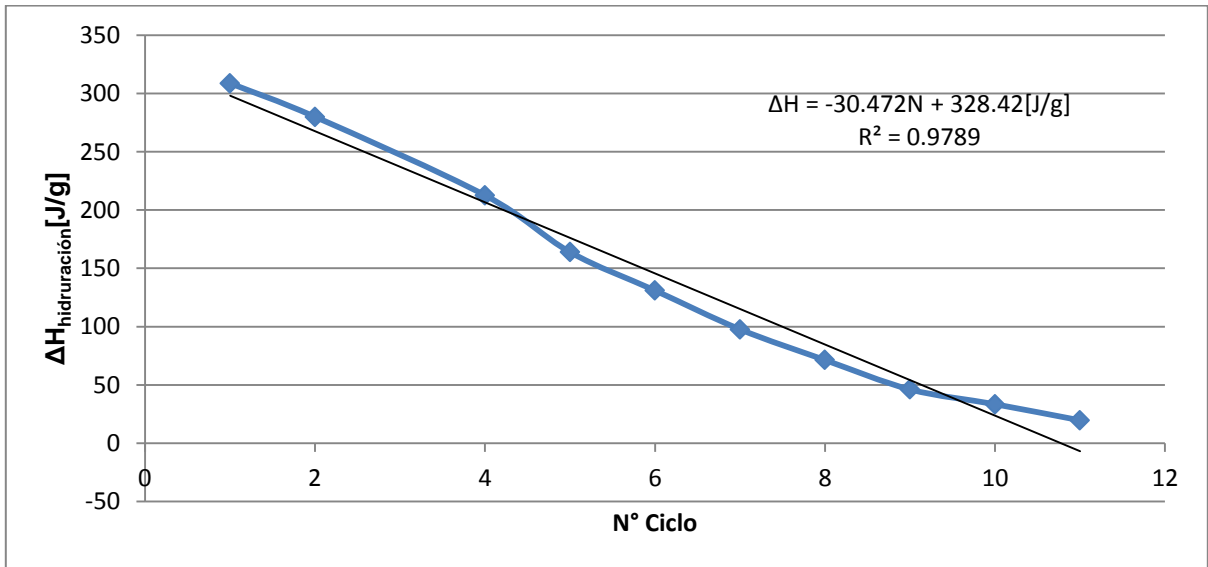


Figura 4.31.- Gráfico de  $\Delta H_{\text{hiduración}}$  versus número de ciclos sin el punto de conflicto.

El ajuste del tipo lineal representa muy bien la tendencia de la curva, ya que presenta un  $R^2$  de 0,98 aproximadamente y este valor estadísticamente es bueno.

De la ecuación obtenida se deriva que para el ciclo número 11 la entalpia de hidruración es muy baja.

#### 4.1.5.1 Difractograma

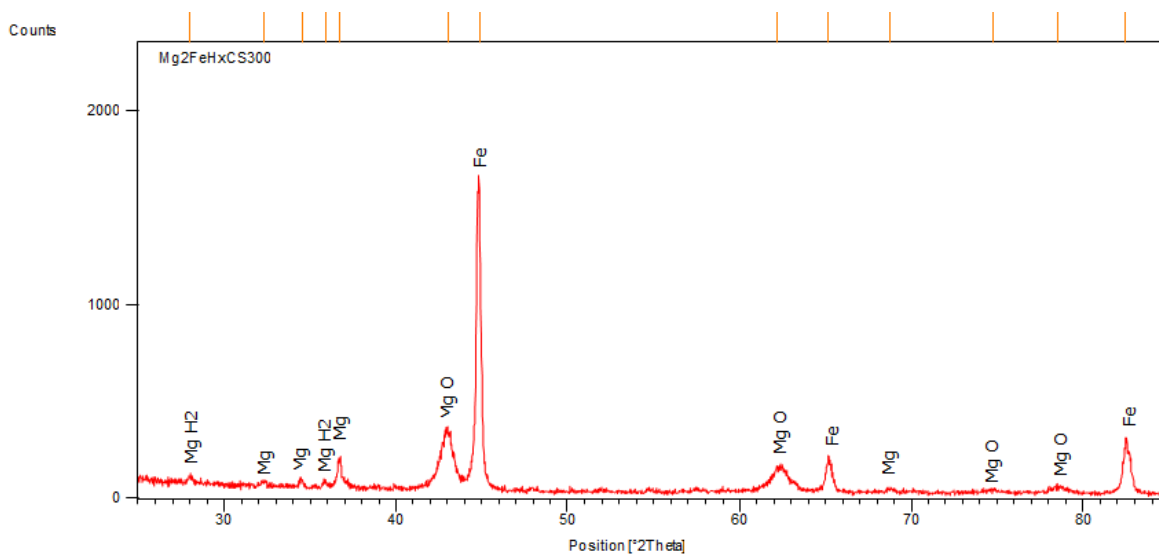


Figura 4.32.- Difractograma de la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$  a  $500^\circ C$  (PDSC).

Se observa que la muestra se descompuso en Fe y Mg, pero a diferencia de la figura 4.3 esta presenta picos de magnesio con menor intensidad, esto se debe a que parte del Mg presente en la muestra se óxido (MgO) y otra parte se hidruro ( $MgH_2$ ); si se contrasta este difractograma con la figura 4.3, se observa un aumento en el pico de MgO y surgen nuevos picos de difracción correspondientes al  $MgH_2$ .

#### 4.1.6 Comparación entre las muestras $Mg_2FeH_x$ y $Mg_2FeH_xCS300$

##### 4.1.6.1 Curvas PDSC

Los siguientes gráficos corresponden a una comparativa a nivel visual de ambas muestras.



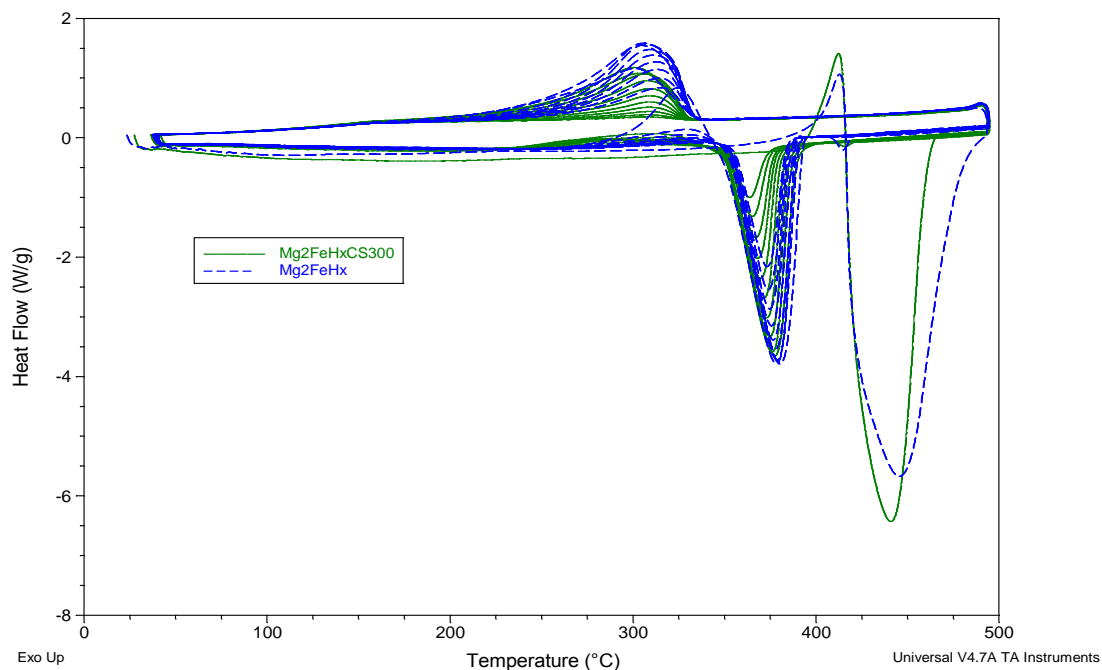


Figura 4.33.- Curvas PDSC de las muestras Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub> y Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub>CS300 ambas a 500°C.

Para mejorar el estudio se separa la figura 4.33 en dos partes, la primera corresponde a la gráfica de los primeros 50 minutos de dicha figura, y la segunda corresponde a los 50 minutos posteriores de esta misma, por lo tanto:

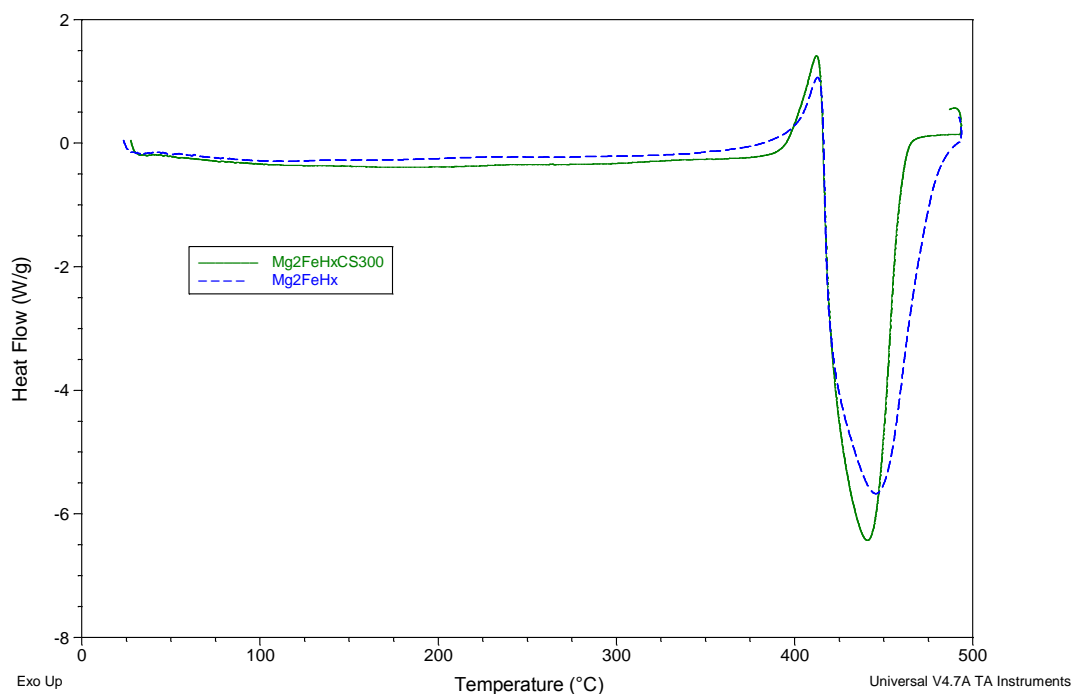


Figura 4.34.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de las muestras Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub> y Mg<sub>2</sub>FeH<sub>x</sub>CS300.

Ambas curvas son muy parecidas y la mayor diferencia radica en un leve corrimiento del pico endotérmico (temperatura de descomposición) de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x\text{CS300}$ ; además la curva de esta última es más profunda y a la vez más delgada en comparación al  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$ .

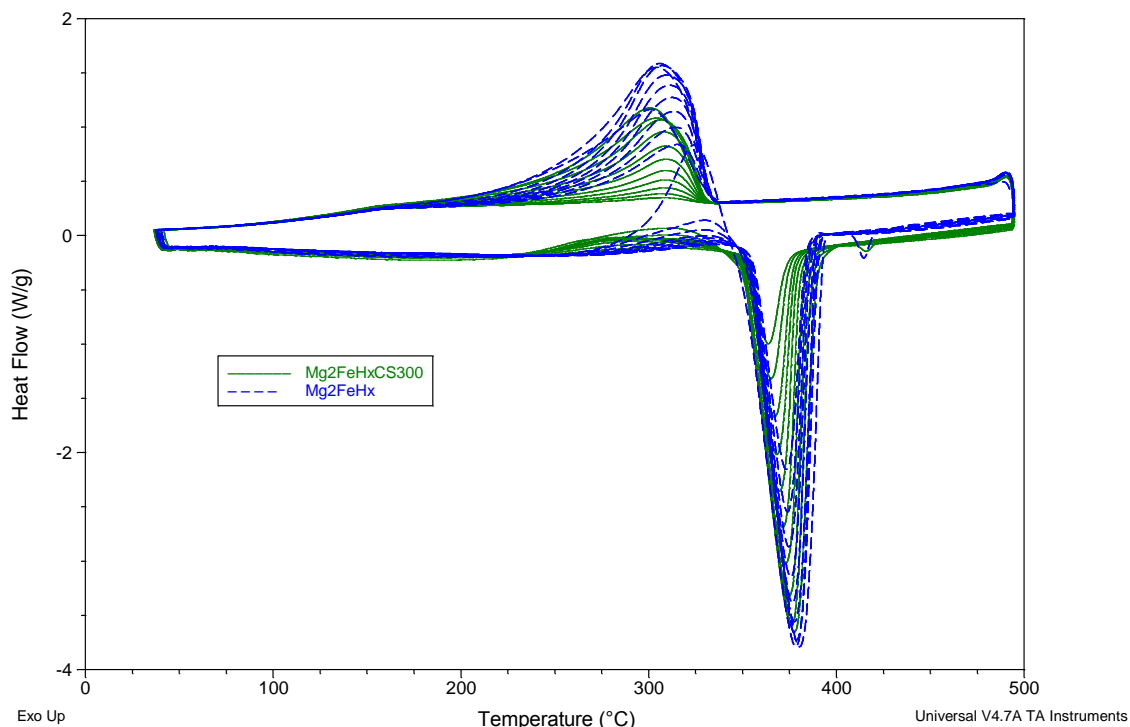


Figura 4.35.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de las muestras  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$  y  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x\text{CS300}$ .

Las curvas a simple vista son muy parecidas, para facilitar nuevamente el estudio se separa la gráfica en dos para tener una mejor arista del fenómeno asociado, una corresponde a los primeros ciclos y otra a los ciclos finales.

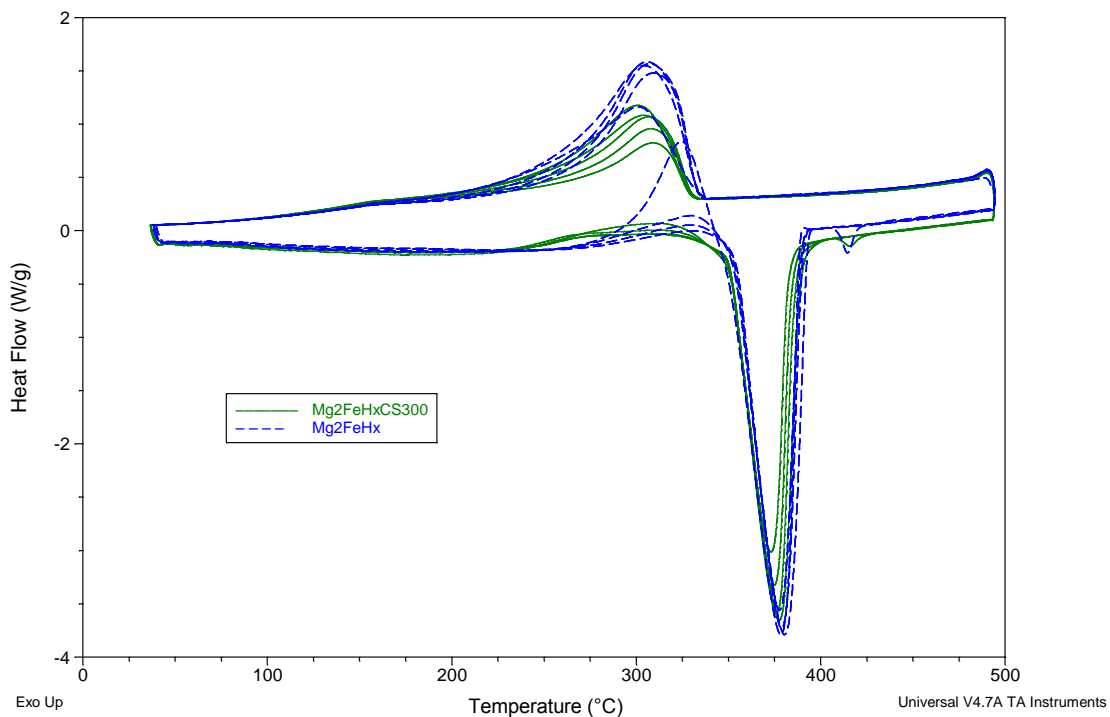


Figura 4.36.- Curvas PDSC de los primeros ciclos de las muestras.

La diferencia más notable se observa en los picos exotérmicos, correspondiente a las entalpías de hidruación de la muestra.

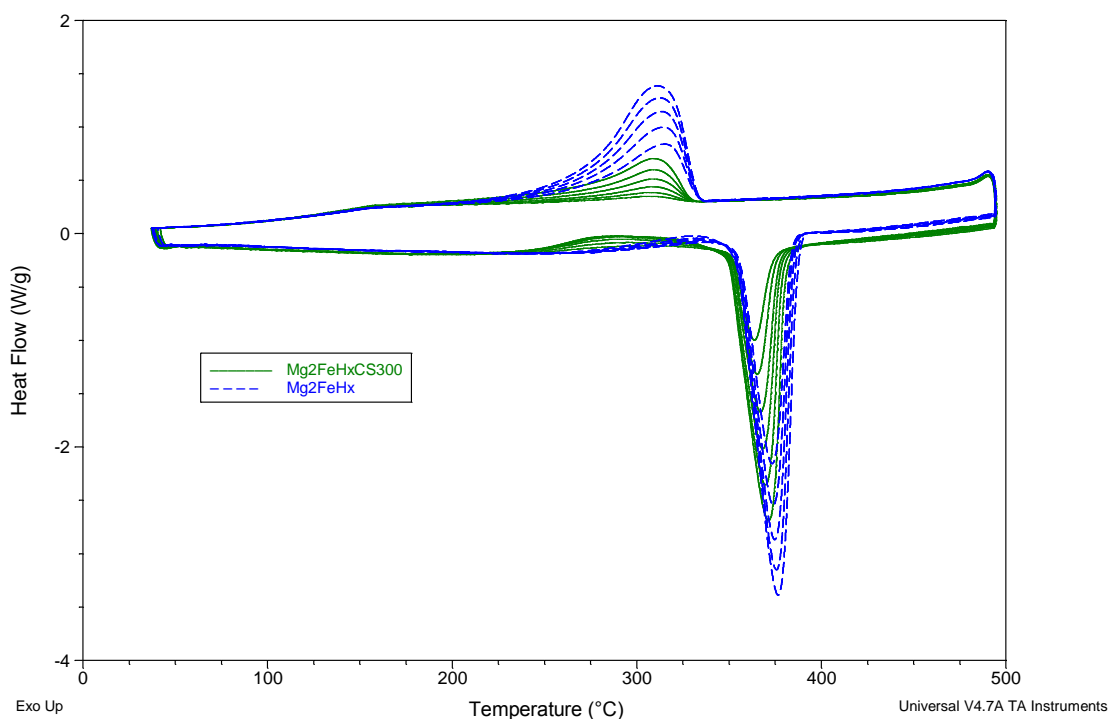


Figura 4.37.- Curvas PDSC de los últimos ciclos de las muestras.

En estas curvas es evidente que la muestra  $Mg_2FeH_xCS300$  va perdiendo la capacidad de absorción de hidrógeno en comparación a la muestra  $Mg_2FeH_x$ .

De lo dicho anteriormente se tiene lo siguiente.

- Para el  $Mg_2FeH_x$  el ajuste del tipo exponencial representa de mejor manera la tendencia de los fenómenos asociados con las entalpías de deshidruración, hidruración y ciclado.
- Para el  $Mg_2FeH_xCS300$  el ajuste del tipo lineal representa de mejor manera la tendencia de los fenómenos asociados con las entalpías de deshidruración, hidruración y ciclado.

Tabla 4.3.- Entalpías de hidruración, deshidruración y ciclado de las muestras  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$ .

Muestra	$\Delta H_{\text{ciclado}}$ [Ciclo]	$\Delta H_{\text{hidruración}}$ [Ciclo]	$\Delta H_{\text{deshidruración}}$ [Ciclo]
$Mg_2FeH_x$	11	53	48
$Mg_2FeH_xCS300$	13	11	12

De la tabla anterior, se observa que el  $Mg_2FeH_x$  se degrada (deja de ciclar) alrededor del ciclo número 50 y el  $Mg_2FeH_xCS300$  se degrada en el ciclo número 11.

#### 4.1.6.2 Difractograma

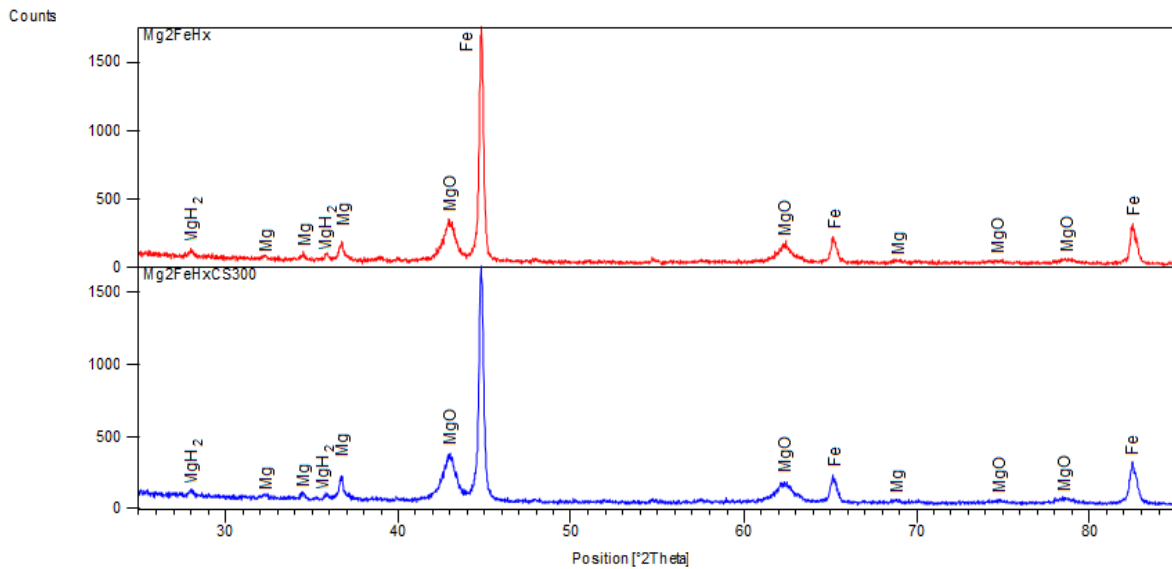


Figura 4.38.- Comparación de los difractogramas de las muestras  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$  ambas a 500°C.

Al comparar ambos difractogramas se observa que estos son prácticamente idénticos.

Durante el proceso de estudio de las muestras y al contrastar los resultados obtenidos anteriormente, se obtuvo que la muestra posee cierto grado de reversibilidad, es decir, luego de la descomposición principal del  $Mg_2FeH_6$  en Mg y Fe, hay algún elemento/compuesto que hace posible dicha reversibilidad, ese elemento/compuesto puede ser  $MgH_2$  o Mg. En los siguientes resultados se discute esa posibilidad.

## 4.2 Análisis térmico y Análisis DRX de la muestra $MgH_2$

Con el objetivo de saber qué es lo que provoca la reversibilidad en la muestra luego del proceso de descomposición, se estudió el  $MgH_2$ .

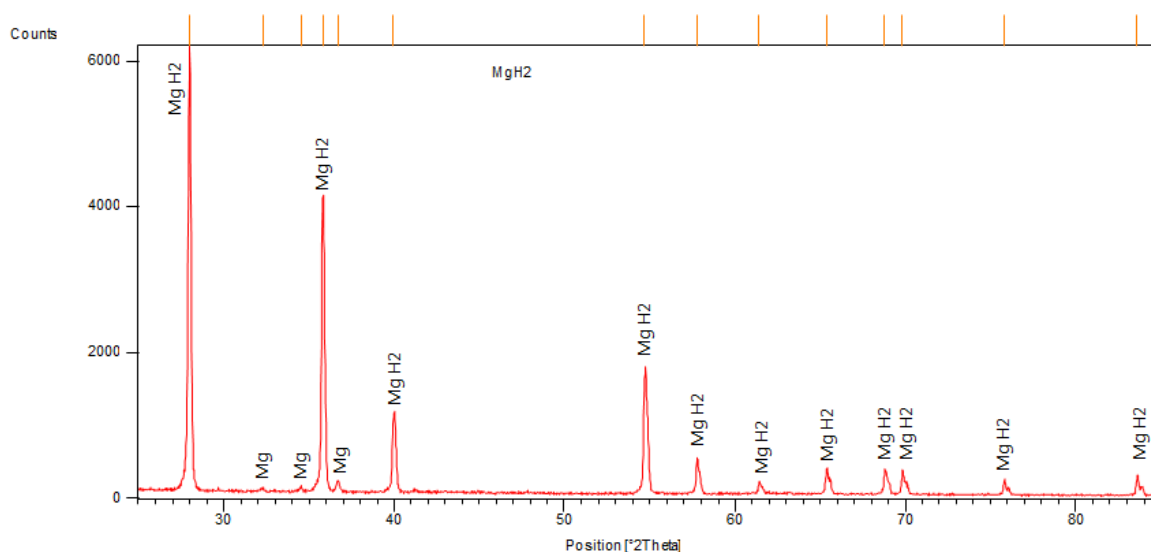


Figura 4.39.- Difractograma de la muestra  $MgH_2$ .

Se observa que la muestra de  $MgH_2$  posee en su gran mayoría picos asociados al hidruro de magnesio comercial y en un menor grado a picos de Mg.

### 4.2.1 Curva DSC

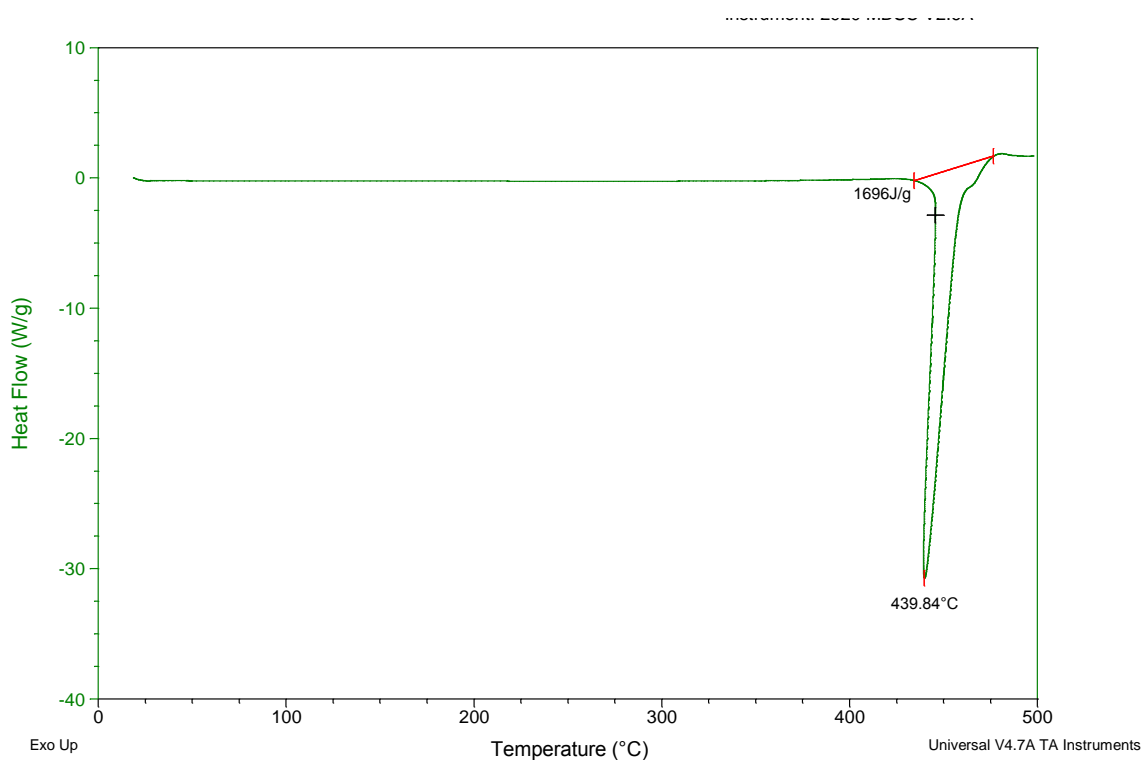


Figura 4.40.- Curva DSC de la muestra  $\text{MgH}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ .

En la curva DSC se observa que la temperatura a la cual se descompone la muestra es entorno a los  $440^\circ\text{C}$  y la entalpia relacionada con dicha descomposición es  $1670 \text{ [J/g]}$  aproximadamente.

#### 4.2.1.1 Difractograma

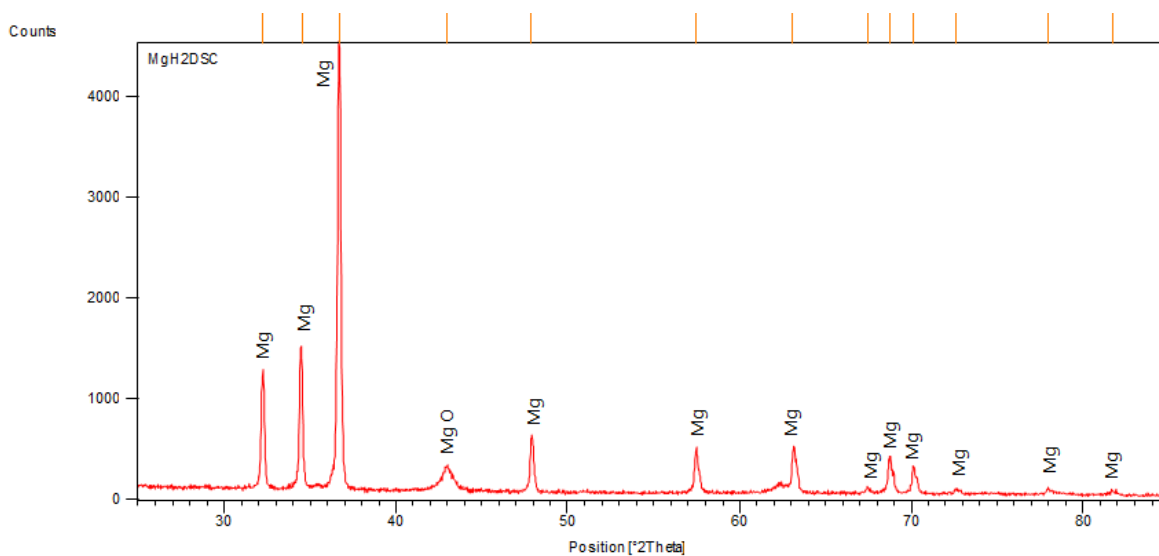


Figura 4.41.- Difractograma de la muestra  $\text{MgH}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ .

Se observa que el  $\text{MgH}_2$  se descompone principalmente en Mg (el hidrógeno proveniente de la descomposición se liberó al ambiente), adicionalmente se aprecian pequeños picos de difracción de  $\text{MgO}$ , como consecuencia a que el Mg reacciona fácilmente con oxígeno ( $\text{O}_2$ ) presente en el aire, debido a que posee una energía de formación muy baja.

#### 4.2.2 Curva PDSC

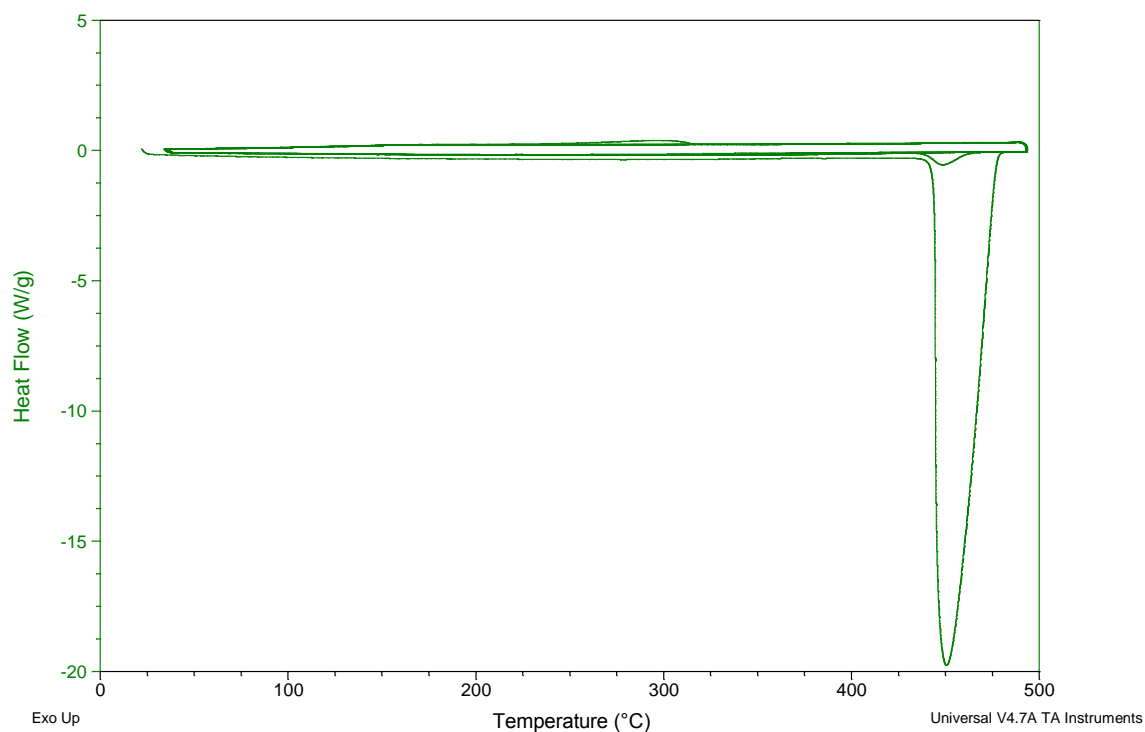


Figura 4.42.- Curva PDSC de la muestra  $\text{MgH}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ .

En la curva PDSC se aprecia un pico endotérmico alrededor de los  $450^\circ\text{C}$  el cual está asociado a la descomposición del  $\text{MgH}_2$  en Mg y  $\text{H}_{2(\text{g})}$ , además se observa un pequeño pico endotérmico en la parte superior de la curva, este puede estar asociado a que no toda la muestra se descompuso durante el primer ciclo, o a un cierto grado de reversibilidad del Mg proveniente de la descomposición de  $\text{MgH}_2$  comercial.

Para mejorar el estudio se separa la figura 4.42 en dos partes, la primera corresponde a la gráfica de los primeros 50 minutos de dicha figura, y la segunda corresponde a los 50 minutos posteriores de esta misma, por lo tanto:

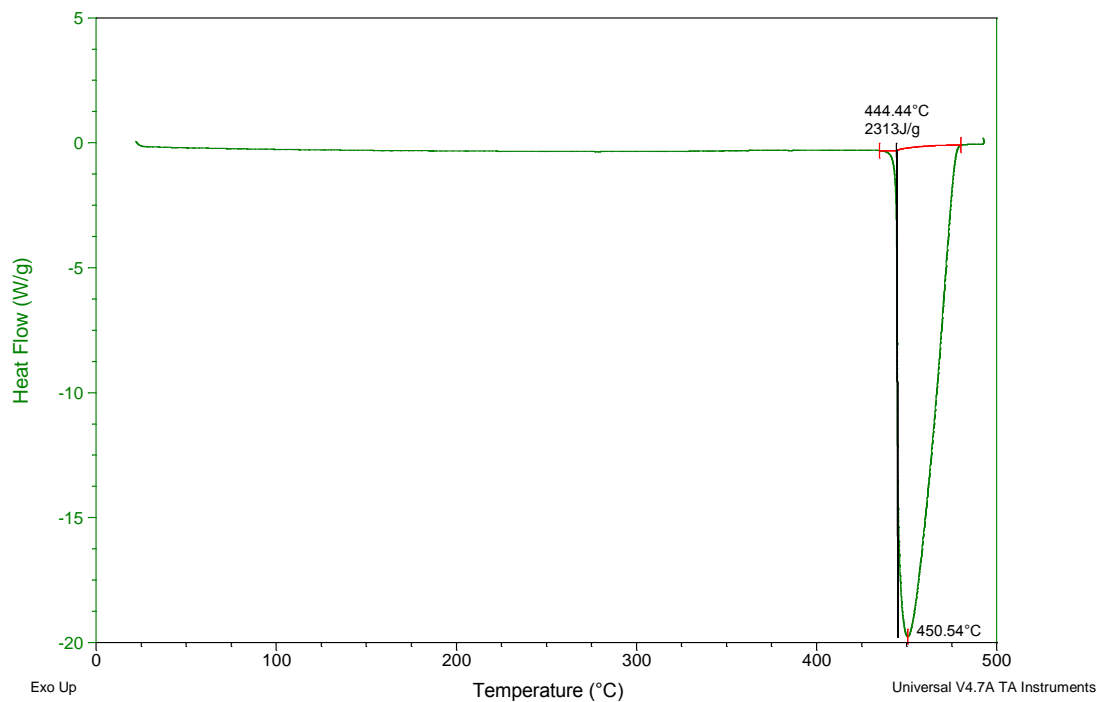


Figura 4.43.- Curva PDSC de los primeros 50 minutos de la muestra  $\text{MgH}_2$ .

El pico endotérmico aparece alrededor de los 450°C, y corresponde a la descomposición del  $\text{MgH}_2$  en  $\text{Mg}$  y  $\text{H}_2(\text{g})$ , cuya entalpia de reacción es 2300 [J/g] aproximadamente.

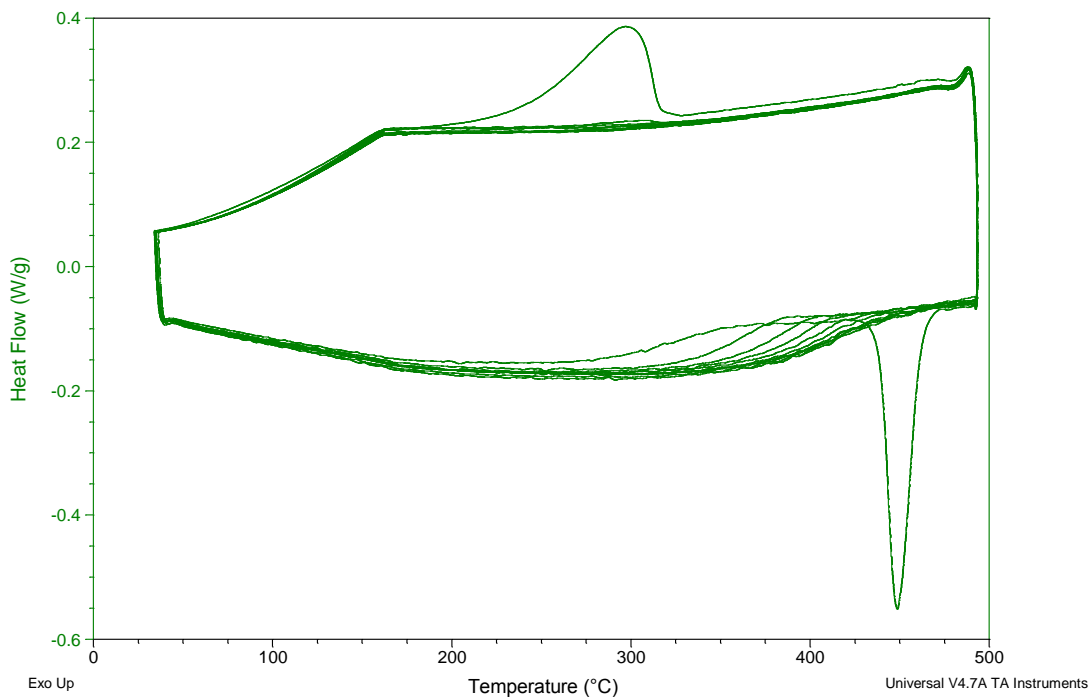


Figura 4.44.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra  $\text{MgH}_2$ .



Se separa dicho gráfico para obtener una mayor comprensión de los picos exotérmicos y los picos endotérmicos.

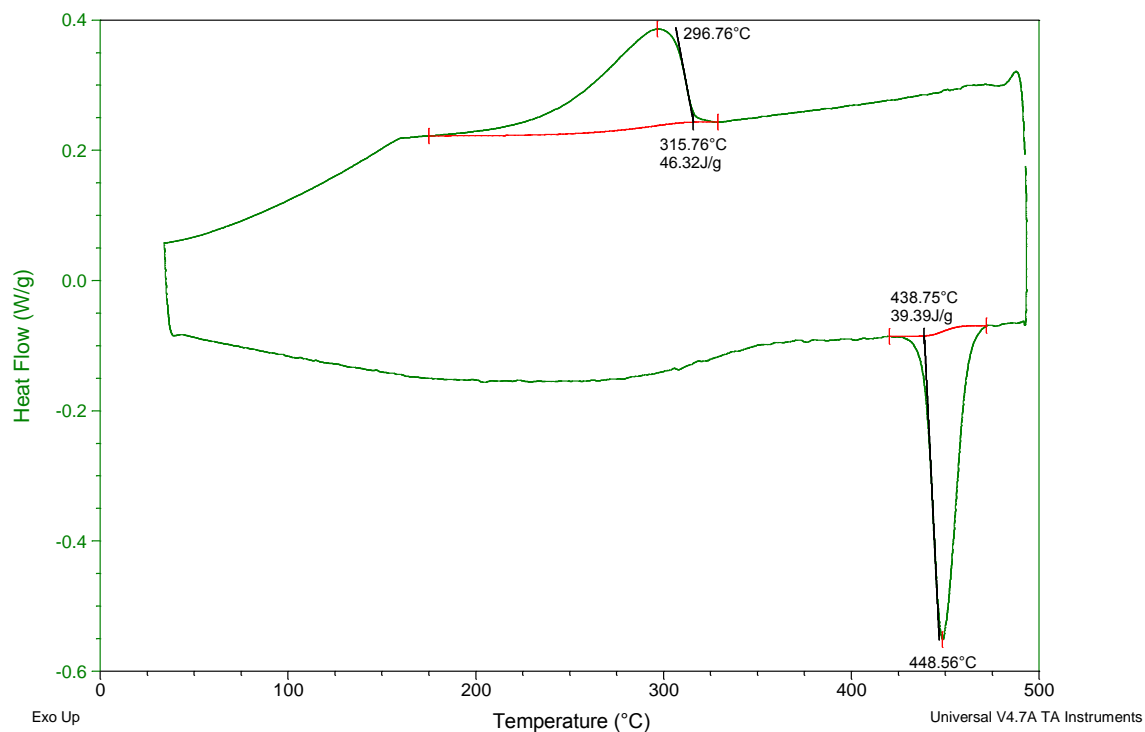


Figura 4.45.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra  $MgH_2$  correspondientes al primer ciclo.

Se presenta un pico exotérmico entorno a los 296°C y una entalpia de reacción de 46,32 [J/g], luego durante el proceso de calentamiento se observa un pico endotérmico alrededor de los 448°C cuya entalpia es 39,39 [J/g].

Luego se tienen las siguientes curvas PDSC.

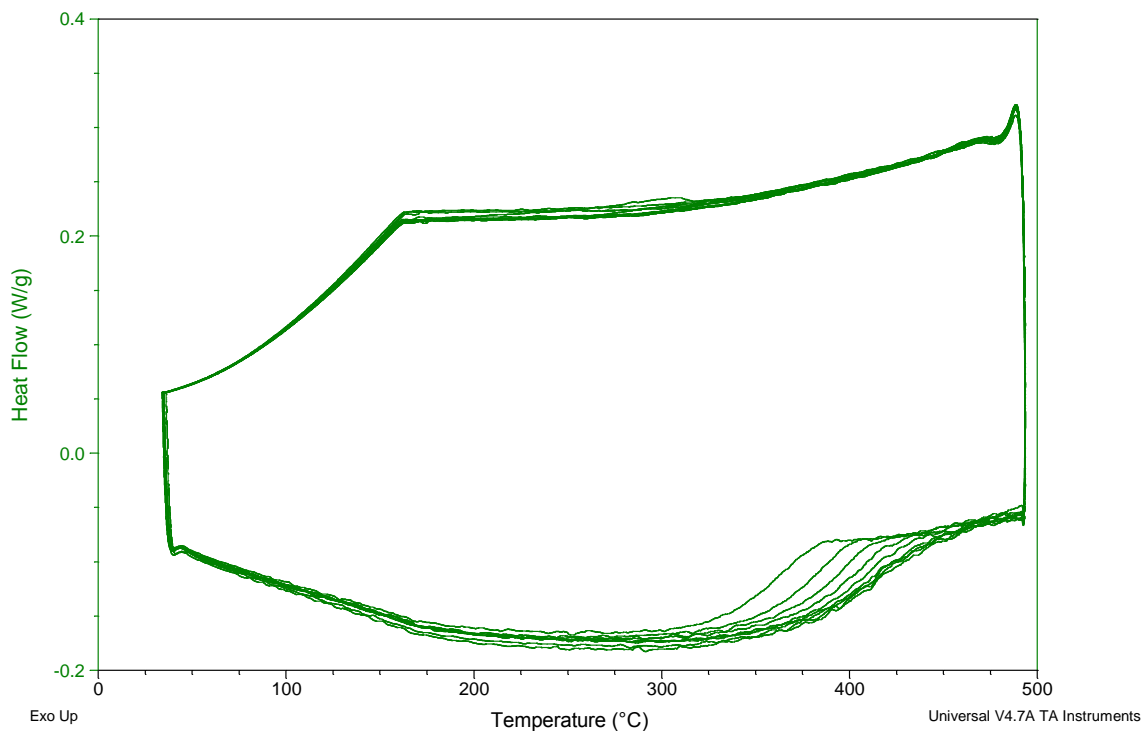


Figura 4.46.- Curva PDSC de los 50 minutos posteriores de la muestra  $\text{MgH}_2$  correspondientes a los siguientes ciclos.

Se observa que no hay un grado de reversibilidad más allá del primero ciclo (Figura 4.45), es decir, el Mg proveniente del  $\text{MgH}_2$  comercial no es reversible.

#### 4.2.2.1 Difractograma

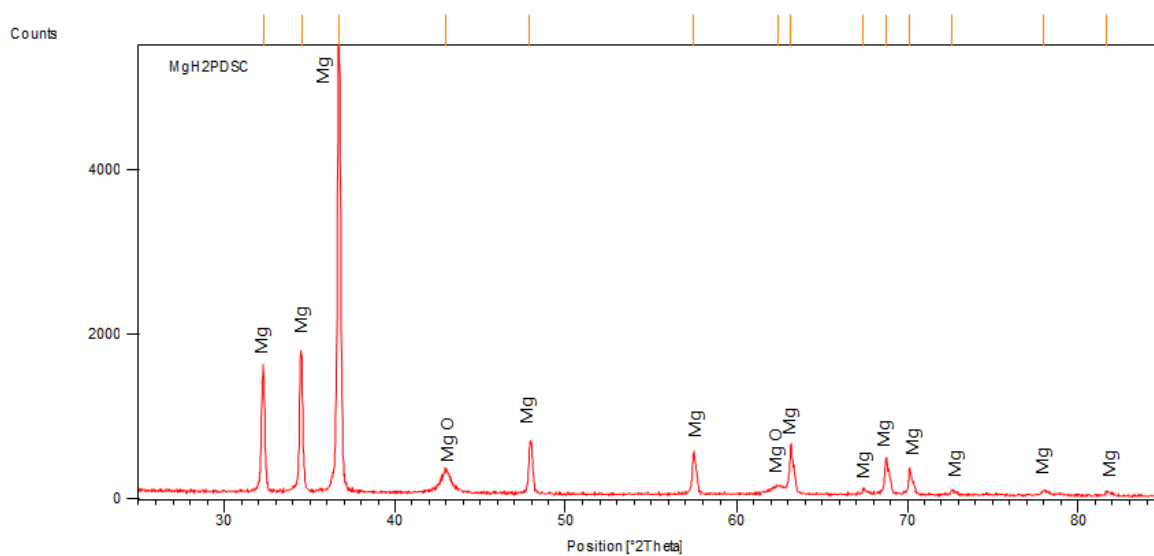


Figura 4.47.- Difractograma de la muestra  $\text{MgH}_2$  a 500°C (PDSC).

Los picos de  $\text{MgH}_2$  se descomponen en  $\text{Mg}$  y  $\text{H}_{2(g)}$ , además se observan pequeños picos de  $\text{MgO}$ .

La siguiente figura compara los difractogramas del  $\text{MgH}_2$  del DSC y PDSC.

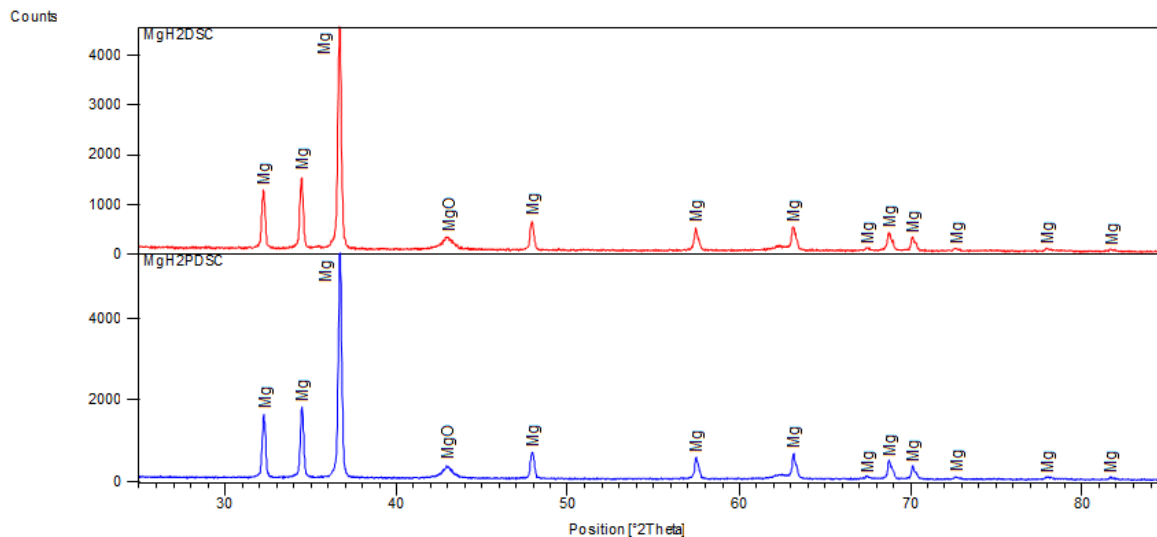


Figura 4.48.- Comparación de los difractogramas de la muestra  $\text{MgH}_2$  a  $500^\circ\text{C}$

Se observa que los gráficos de descomposición son prácticamente iguales, es decir, no hay una mayor diferencia entre los difractogramas de  $\text{MgH}_2$  sometido a DSC y sometido a PDSC.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Se logró determinar que la muestra de  $Mg_2FeH_x$  pierde el 4,9% en peso y la de  $Mg_2FeH_xCS300$  pierde 4,3%. Además, se concluye que la muestra original ( $Mg_2FeH_x$ ) no absorbe más hidrógeno del que contiene inicialmente, es decir, no existe una mayor hidruración luego de ser introducida en el equipo volumétrico Sievert, perdiendo esta misma parte del hidrógeno almacenado en el proceso.

Por otra parte, se obtuvo que el  $Mg_2FeH_x$  posee una temperatura de descomposición de  $444^\circ C$  y una entalpia de  $1563 [J/g]$  mientras que el  $Mg_2FeH_xCS300$  posee una temperatura de descomposición de  $439^\circ C$  y una entalpia de  $1306 [J/g]$ , es decir la muestra original sufrió un leve cambio luego del proceso de hidruración. Ambas muestras se descomponen principalmente en Fe, Mg y MgO y en menor medida en  $MgH_2$ .

Las temperaturas de hidruración de  $Mg_2FeH_x$  y  $Mg_2FeH_xCS300$ , luego de la descomposición de estas, son muy cercanas, donde el valor aproximado es  $300^\circ C$ ; mientras tanto las temperaturas de deshidruración son entorno a los  $375^\circ C$  para ambas muestras, observando un leve corrimiento hacia menores temperaturas a medida que aumenta el número de ciclos.

La diferencia más notable de ambas muestras radica en el número de ciclos que estas pueden soportar antes de la degradación (decrepitación). La muestra de  $Mg_2FeH_x$  soporta alrededor de 50 ciclos de hidruración—deshidruración, mientras que el  $Mg_2FeH_xCS300$  soporta 12 ciclos de hidruración—deshidruración, una vez superado ese número la muestra se degrada (la red cristalina se rompe y pierde su identidad). Esta diferencia de ciclos radica en que la muestra de  $Mg_2FeH_xCS300$  presenta un tratamiento térmico de 24 horas a  $300^\circ C$ , este hecho pudo facilitar el aumento del tamaño de bordes de granos a través del movimiento de estos mismos, aun así es sabido que en el caso de hidruros cristalinos, estos limitan la hidruración de las muestras.

Finalmente, el hidruro de magnesio ( $\text{MgH}_2$ ) comercial no presento signos de reversibilidad luego de la descomposición de este en  $\text{Mg}$  y  $\text{H}_{2(g)}$ . Por lo que se concluye que el magnesio ( $\text{Mg}$ ), el cual hace posible la reversibilidad de las muestras luego de la descomposición de esta, es un tipo de magnesio activado.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Condiciones\\_normales\\_de\\_presi%C3%B3n\\_y\\_temperatura](http://es.wikipedia.org/wiki/Condiciones_normales_de_presi%C3%B3n_y_temperatura)
- [2]. [http://www.hydropole.ch/index.php?go=hydrogen\\_about](http://www.hydropole.ch/index.php?go=hydrogen_about)
- [3]. ESTUDIO DE DESHIDRURACIÓN DE  $MgH_2$  POR TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO. Hugo Gabriel Eyherabide, Facundo Castro, Guillermina Urretavizcaya Instituto Balseiro, Av. Bustillo 9500 (8400), Bariloche, Rio Negro, Argentina 2004.
- [4]. “Estudio de la fabricación y comportamiento frente a la hidrogenación de aleación Mg-Ni”. Danny Francisco Guzmán Méndez, Universidad de Santiago de Chile, 2008.
- [5]. ESTUDIO DE DESHIDRURACIÓN DE  $MgH_2$  POR TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO. Hugo Gabriel Eyherabide, Facundo Castro, Guillermina Urretavizcaya Instituto Balseiro, Av. Bustillo 9500 (8400), Bariloche, Rio Negro, Argentina 2004.
- [6]. “Estudio numérico y experimental de almacenadores de hidrogeno basados en hidruros metálicos”. Maximiliano Melnichuk, Instituto Balseiro, Universidad nacional de Cuyo, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, 2010.
- [7]. “Síntesis y Caracterización mediante aleación mecánica del sistema formador de hidruros  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$ ”. Geraldine Estay Cubillos, Universidad de Santiago de Chile, 2008.
- [8]. “Síntesis y Caracterización mediante aleación mecánica del sistema formador de hidruros  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$ ”. Geraldine Estay Cubillos, Universidad de Santiago de Chile, 2008.
- [9]. ESTUDIO DE DESHIDRURACIÓN DE  $MgH_2$  POR TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO. Hugo Gabriel Eyherabide, Facundo Castro, Guillermina Urretavizcaya Instituto Balseiro, Av. Bustillo 9500 (8400), Bariloche, Rio Negro, Argentina 2004.
- [10]. SYNTHESIS OF  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_6$  AND  $Mg_2NiH_4$  BY HIGH-PRESSURE SINTERING OF THE ELEMENTS. P. SELVAM and K. YvoN. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, University de Geneve, 24, (Received 17 January 1991 )
- [11]. SYNTHESIS OF  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_6$  AND  $Mg_2NiH_4$  BY HIGH-PRESSURE SINTERING OF THE ELEMENTS. P. SELVAM and K. YvoN.
- [12]. High-pressure synthesis of  $Mg_2FeH_6$  complex hydride. M. Retuerto. J. Sánchez Benítez, E. Rodríguez Cañas, D. Serafini c, J.A. Alonso. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C., Cantoblanco E-28049 Madrid, Spain. Servicio Interdepartamental de Investigación, Facultad de Ciencias,

- Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco E-28049 Madrid, Spain.  
Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile and Center for Interdisciplinary Research in Materials.
- [13]. Ma. Luisa Ramón García. *“Introducción al Método Rietveld Centro de Investigación en Energía”*. Universidad Nacional Autónoma de México 2007.
- [14]. High-pressure synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> complex hydride. M. Retuerto. J. Sánchez Benítez, E. Rodríguez Cañas, D. Serafini c, J.A. Alonso.
- [15]. <http://www.geminibv.nl/labware/differential-scanning-calorimeter/dsc2920ce.pdf>
- [16]. <http://www.geminibv.nl/labware/differential-scanning-calorimeter/dsc2920ce.pdf>
- [17]. Manual *Simultaneous DSC-TGA: The Technique*
- [18]. Ing. Gonzalo Martínez Lozano. *“Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto”*. Para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en ciencia de materiales, 2007.
- [19]. “Estudio de la fabricación y comportamiento frente a la hidrogenación de aleación Mg-Ni”. Danny Francisco Guzmán Méndez, Universidad de Santiago de Chile, 2008.
- [20]. atkins fisicoquímica sexta edición
- [21]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas\\_de\\_entalp%C3%ADas\\_de\\_formaci%C3%B3n\\_de\\_compuestos](http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas_de_entalp%C3%ADas_de_formaci%C3%B3n_de_compuestos)
- [22]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas\\_de\\_entalp%C3%ADas\\_de\\_formaci%C3%B3n\\_de\\_compuestos](http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas_de_entalp%C3%ADas_de_formaci%C3%B3n_de_compuestos)

## Apéndice A

Durante el desarrollo del presente trabajo se midió la isoterma del horno (El cual forma parte del equipo Sievert), este resultado es de vital importancia, ya que la muestra debe estar a una temperatura constante y cercana a lo programado en el horno. El procedimiento para obtener dicha isoterma es el siguiente.

- Encender el horno y esperar que se establezca la temperatura.
- Con una termocupla se mide la temperatura variando la distancia dentro del horno.
- Dicha variación fue de 2 centímetros por medida y el tiempo entre cada medida fue de 30 minutos (para que se establezca bien el sistema).
- Dicho procedimiento se realizó para las temperaturas de 100°C, 200°C y 300°C.
- De lo dicho anteriormente se obtuvieron las siguientes isotermas.

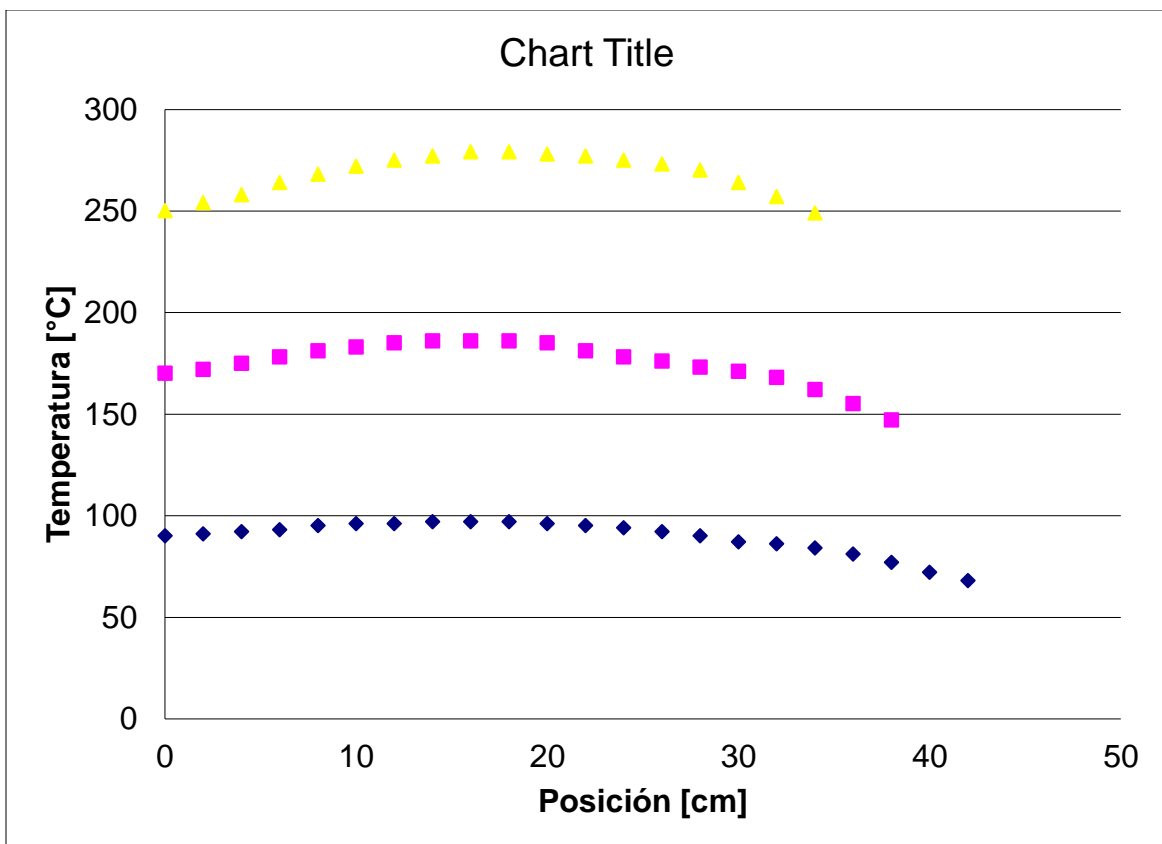


Figura A1.1.- Gráfico de Temperatura versus Posición



La distancia "cero" corresponde al fondo del horno y las distancias mayores a 30 cm se aproximan a la salida del horno. Se observa un *plateau* (meseta) bastante discreto en las curvas, pero a medida que aumenta la temperatura es más evidente la forma acampanada de la curva. Los puntos (distancias) en común en todos los *plateau* es alrededor de los 16 cm, es decir a esa distancia la muestra posee temperatura constante.

## Apéndice B

### Procedimiento para la hidruración del $Mg_2FeH_x$

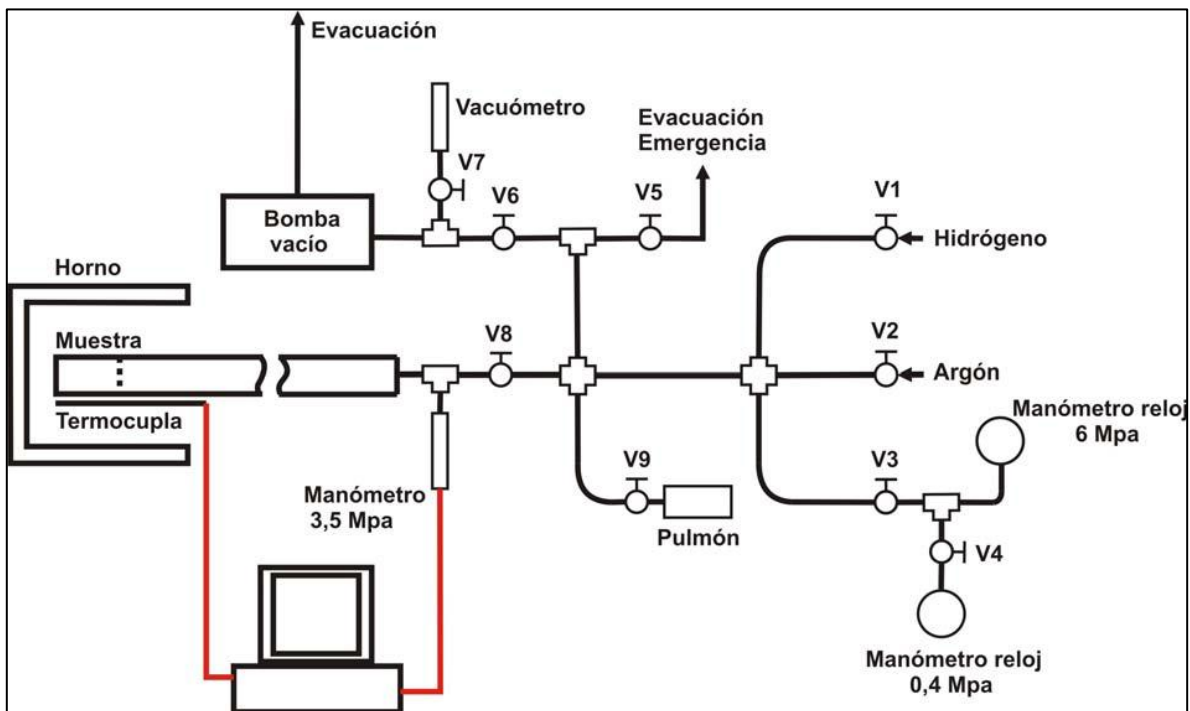


Figura B1.1.- Esquema del equipo volumétrico Sievert.

1. Se masaron 80 mg de la muestra en una balanza Meter Toledo de sensibilidad 0,1 mg; todo este procedimiento se realizó en atmósfera y presión ambiental.
2. Se ingresa la muestra en la cámara de reacción, utilizando los crisoles de acero inoxidable dispuestos para este fin.
3. *Purga del equipo.*
  - Verificar que todas las válvulas del equipo se encuentren cerradas.
  - Conectar la bomba de vacío.
  - Abrir  $V_6$ , esperar 15 minutos.
  - Abrir  $V_8$ , esperar 15 minutos.
  - Abrir  $V_7$ .
  - Esperar hasta que la presión indicada en el visor del sensor de vacío alcance los 27 Pa ( $2,7 \cdot 10^{-4}$ ).
4. Ejecutar los programas "SIEVERT" (adquisición de presión).

5. *Ingreso de hidrógeno al sistema.*

- Cerrar  $V_8$  y  $V_6$ .
- Abrir la válvula del tubo de hidrógeno, regulando la presión de salida según las necesidades de trabajo. En este caso la presión escogida es de 30 bares ( $P_{\text{ambiental}}$  y  $T_{\text{ambiental}}$ ), se escoge dicha presión, porque cuando el sistema alcanza los  $300^{\circ}\text{C}$ , la presión aumento a 35 bares, dicha presión es el límite máximo de la linealidad del manómetro piezoeléctrico.
- Abrir  $V_1$
- Abrir  $V_3$
- Según la magnitud de la presión a medir, se utiliza el manómetro M1 o M2. En este caso se usó el M2.
- Abrir y cerrar rápidamente  $V_8$ .

## Apéndice C

### Procedimiento para el uso de la celda PDSC

- Se usan crisoles de aluminio (pan y lid) para la muestra de referencia.
- Se deposita la muestra en el crisol de aluminio (pan).
- Se masa la muestra, en este caso 10 mg.
- Se realiza un agujero al lid, esto para lograr mayor circulación del gas alrededor de la muestra.
- Se sella el crisol de aluminio (pan) con el lid, el cual contiene el agujero, el sello es invertido.
- Se abre la válvula del gas (96% Ar y 4% H<sub>2</sub>) y se fija una presión de 900 psi.
- Se abre levemente la válvula IN, hay que cuidar que el flujo de gas no sea muy alto, sino podría mover los crisoles de aluminio (muestra y referencia).
- Se introducen los crisoles (muestra y referencia) en el equipo.
- Se sella el equipo (dejando la válvula pressure reléase abierta).
- Se abre la válvula OUT y se gira (abrir) la manilla PURGE.
- Se purga el equipo durante una hora.
- Una vez purgado el equipo, se cierra la válvula OUT y se gira (cierra) la manilla de PURGE.
- Durante este periodo de tiempo, el equipo alcanza la presión a la cual el usuario desea trabajar, en este caso 900 psig ( $T_{\text{ambiente}}$ ). Cabe destacar que la diferencia entre psi y psig, radica en el hecho que la presión “cero” corresponde a la presión ambiental (1 bar).
- Una vez alcanzo los 900 psig (~62 bares) se cierra la válvula IN.
- En el computador se programan las curvas, gracias al software del equipo
- La curva programada es, calentamiento 10°C/min hasta los 500°C luego enfriamiento 10°C/min hasta 0°C y finalmente una isoterma de una hora. Dicha curva se repite 10 veces (ciclos).
- Una vez finalizado todo el proceso, abrir la válvula OUT.
- Cuando la presión del manómetro marque 0 psig, abrir el PDSC.

## Apéndice D

Durante el desarrollo de este trabajo, se determinó la deriva en la medida que presenta el equipo SDT 2960 TA Instruments. El Procedimiento para obtener la deriva del equipo es el siguiente:

- Se tara sin crisol de alúmina
- Se coloca el crisol de alúmina (el equipo medirá la masa de este)
- El flujo de gas de nitrógeno corresponde a  $130 \text{ cm}^3/\text{min}$  (esto con el fin para representar fielmente la medida original)
- No existe purga
- Se calentó a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $500^\circ\text{C}$
- Graficar la curva
- Determinar la ecuación de la recta.

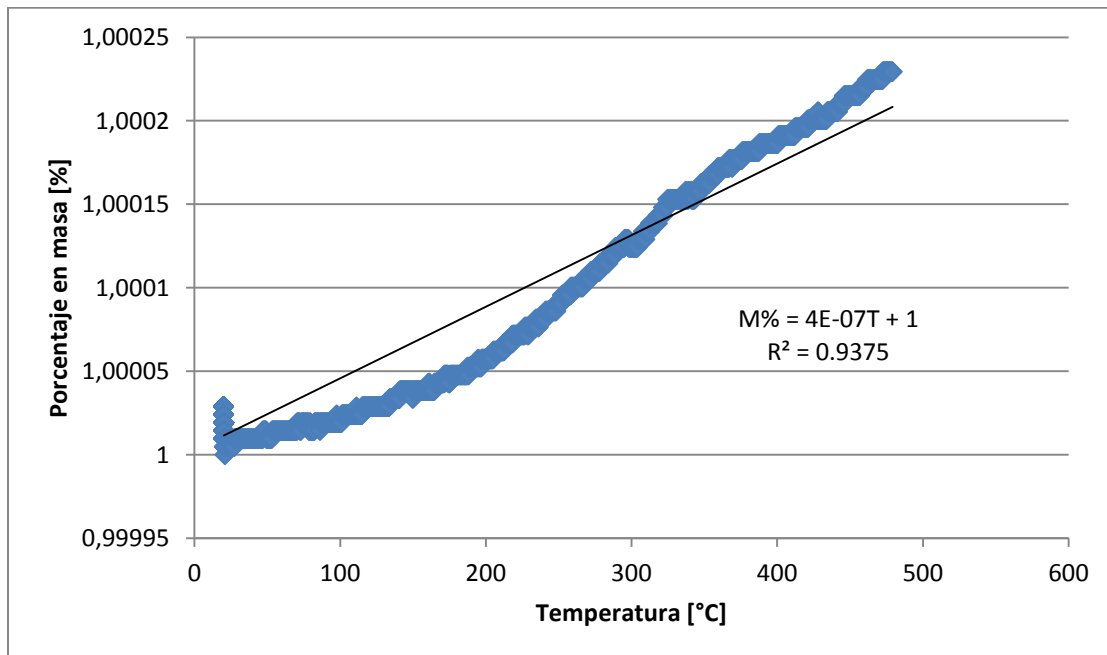


Figura D1.1.- Deriva del equipo SDT 2960 TA Instruments.

Los puntos obtenidos en el gráfico, fueron restados punto a punto con la medida original (termogravimetría del  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x$  y  $\text{Mg}_2\text{FeH}_x\text{CS300}$ ) y así poder corregir la medida. De todas maneras se observa que el porcentaje de masa (%) se ve afectado en la diezmilésima parte, es decir el equipo posee una deriva, pero es muy pequeña en relación a los datos obtenidos.

## Apéndice E

Durante el desarrollo de este trabajo se reemplazó la válvula del equipo volumétrico sievert (mostraba pérdida de presión); al cambiar dicha válvula se produce un cambio en el volumen muerto del equipo.

Se denomina volumen muerto de un equipo volumétrico sievert, aquel que se encuentra a temperatura ambiental y que está en contacto con el volumen de la cámara de reacción, cuya magnitud debe ser conocida para determinar la relación entre la variación de presión del sistema y el número de moles de hidrógeno absorbido o liberados según corresponda.

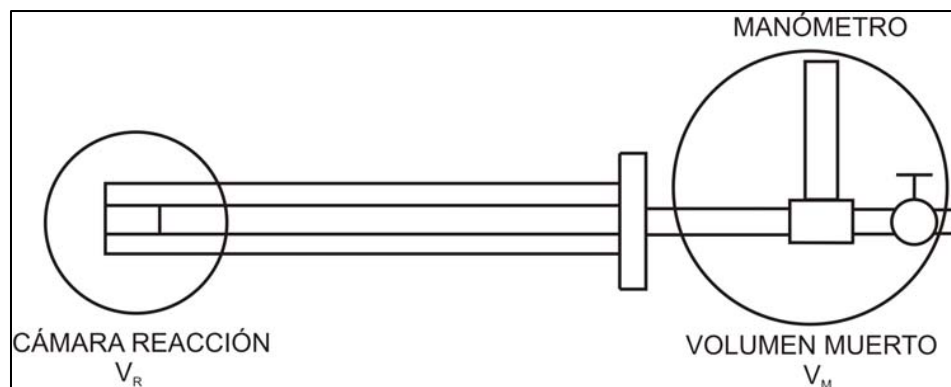


Figura E1.1.- Esquema del volumen muerto y la cámara de reacción.

Procedimiento experimental para determinar el volumen muerto del equipo.

- Datos conocidos.
- Volumen de la cámara de reacción  $V_R$ .
- Temperatura inicial (ambiental)  $T_m$ .
- Ingresar una cierta cantidad de hidrógeno al equipo Sievert a temperatura ambiente ( $T_{am}$ ).
- Registrar la presión inicial  $P_{IN}$ .
- Variar la temperatura  $T$  ( $T_1, T_2, T_3, \dots, T_N$ ) del volumen de reacción, registrando las presiones alcanza para cada temperatura  $P$  ( $P_1, P_2, P_3, \dots, P_N$ ).
- Graficar  $P$  vs  $P/T$
- Ajustar linealmente los puntos,  $P = a + b \cdot (P/T)$  donde  $b = (V_R \cdot T_{am})/V_M$  y  $a = [(V_R + V_M) \cdot P_{IN}]/V_M$ .
- Calcular el Volumen muerto del equipo.

- Los datos experimentales son los siguientes.
- $P_{IN} = 230000$  [Pa]
- $T_{am} = 293$  [K]
- $V_R = 4,442$  cm<sup>3</sup>
- Se varió la temperatura cada 70°C y se esperó aproximadamente 3 horas para cada medida (para que el sistema alcance el equilibrio).

Tabla E1.1.- Datos obtenidos durante la experiencia.

Temperatura [K]	Presión [Pa]	Relación P/T [Pa/K]
293	2300000	7849,8
364	2460000	6758,2
414	2550000	6159,4
457	2600000	5689,3
501	2680000	5349,3
548	2715000	4954,4

De la tabla anterior, se obtuvo el siguiente gráfico.

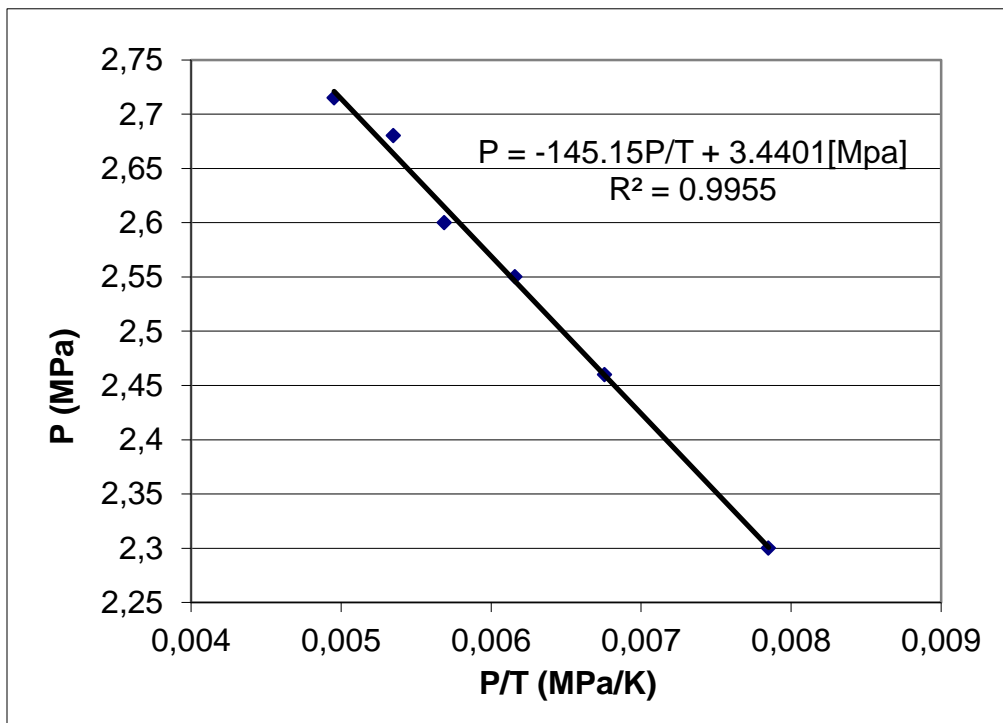


Figura E1.2.- Gráfico de P versus P/T.

El ajuste lineal posee un  $R^2$  de aproximadamente 0,996; este valor estadístico es muy bueno.

De la ecuación obtenida, el volumen muerto del equipo volumétrico Sievert luego del cambio de válvula es  $8,9666 \text{ cm}^3$ . El volumen muerto anterior del equipo era  $7,9392 \text{ cm}^3$ , se observa un leve aumento ( $\sim 1 \text{ cm}^3$ ) del volumen muerto del equipo producto del cambio de válvula.