

HIDRURS METÀL·LICS NANOCRISTAL·LINS: OBTENCIÓ I CONSOLIDACIÓ

J. J. Suñol,¹ R. Schulz²

¹ Grup de Recerca en Materials. Departament de Física, Universitat de Girona, E-17071, Girona.

² Institut de Recherche d'Hydro-Québec, J3X 1S1, Varennes, Canadà.

RESUM

S'han preparat hidrurs metàl·lics nanocristal·lins de base Mg mitjançant la tècnica de l'aliatge mecànic. En el present estudi s'analitza el producte obtingut i la seva consolidació emprant diferents elements-compostos. L'anàlisi s'ha realitzat mitjançant difracció de raigs X, calorimetria diferencial i sistemes d'absorció-desorció d'hidrogen variant pressió i temperatura. Per decidir el millor consolidant cal un compromís entre les propietats tèrmiques, mecàniques i de capacitat i cinètica d'absorció-desorció d'hidrogen.

RESUMEN

Hidruros metálicos nanocristalinos de base Mg han sido preparados empleando la técnica del alado mecánico. En el presente estudio se analiza el producto obtenido y su consolidación empleando diferentes elementos-compuestos. El análisis se ha realizado mediante difracción de rayos X, calorimetría diferencial y dispositivos de absorción-desorción de hidrógeno variando presión y temperatura. La decisión sobre el mejor consolidante requiere un compromiso entre las propiedades térmicas, mecánicas y de capacidad y cinética de absorción-desorción de hidrógeno.

ABSTRACT

Nanocrystalline metal hydrides, Mg based, were produced using the mechanical alloying technique. In the present work, alloyed powder and its consolidation with different elements-compounds was analyzed. Materials were characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and absorption-desorption hydrogen with pressure and temperature devices. A commitment among thermal, mechanical and capacity and kinetic hydrogen absorption-desorption properties is necessary to choose the best binder.

Keywords: metal hydrides, nanocrystalline alloys, mechanical alloying, hydrogen storage, consolidation.

INTRODUCCIÓ

La disminució de la quantitat disponible de combustibles fòssils comporta la necessitat d'introduir nous combustibles. L'hidrogen és un combustible eficient i un medi excel·lent per emmagatzemar energia. És considerat un combustible net segons l'International Association for Hydrogen Energy (IAHE) i The World Hydrogen Energy Conferences (WHEC). L'hidrogen produeix més energia per unitat de

massa que els combustibles convencionals (vegeu taula I) (Harder 1982). A més, permet produir energia mecànica, elèctrica i tèrmica amb un rendiment superior al dels combustibles sòlids (Selvam 1986).

Combustible	Calor de combustió / unitat de massa (MJ kg ⁻¹)
Hidrogen	141,90
Gasolina	47,27
Gas natural	47,21
Carbó	31,38
Fusta	17,12

Taula I. Taula comparativa de la densitat d'energia d'alguns combustibles.

Hi ha diferents maneres de transportar hidrogen. Les més habituals són el transport emprant cilindres de gas o bé contenidors criogènics. El problema del primer mètode és que la quantitat d'hidrogen per unitat de volum és petita (densitat $\sim 2 \times 10^{-4}$ g cm⁻³). El segon mètode resulta massa car. En l'actualitat, hi ha un interès creixent en l'ús d'hidrurs metàl·lics per emmagatzemar hidrogen d'una forma segura (Schulz 1998). El motiu és la constatació de la capacitat superior d'emmagatzemar hidrogen dels hidrurs nanocrystal·lins (Moelle 1993). Un increment de la quantitat d'hidrogen per unitat de volum permet reduir el pes total necessari per emmagatzemar una mateixa quantitat de combustible. En el present treball, es presenta el procés d'obtenció d'hidrurs metàl·lics de base Mg i la influència en les seves propietats pel fet d'emprar diferents elements de consolidació tot tractat de forma genèrica.

MATERIALS I MÈTODES

Per obtenir materials nanoestructurats en forma de pols s'ha emprat la tècnica de l'aliatge mecànic (MA) perquè permet l'obtenció de materials nanoestructurats de forma senzilla, amb un equipament relativament econòmic (Fecht 1995). Els principals inconvenients d'aquesta tècnica provenen de la contaminació del medi de mòlta i/o de l'atmosfera i de la necessitat de consolidar la pols sense modificar-ne la microestructura nanocrystal·lina (Koch 1997) (Suñol 1998a). L'equip emprat ha estat un micromolí SPEX-8000 i el temps de mòlta de vint hores. La barreja amb l'element o compost introduït per facilitar la compactació ulterior s'ha realitzat també mitjançant un micromolí de baixa energia (Fritsch, Pulverisette 7).

Les mesures de difracció de raigs X s'han realitzat en un difractòmetre vertical Siemens D500, amb monocromador i anticàtode de coure que pertany a l'IREQ (Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Canadà). L'interval d'escombratge escollit ha estat de 20° a 65°. L'objectiu de les mesures amb raigs X és determinar la variació estructural de les partícules mòltes.

Conèixer el procés d'absorció-desorció d'hidrogen i la seva cinètica és imprescindible per al desenvolupament i l'optimització de sistemes d'emmagatzematge d'hidrurs metàl·lics. Hi ha aspectes importants, com ara l'efecte d'un nombre alt de cicles en la capacitat d'emmagatzemar hidrogen i en el manteniment de l'estructura nanocrystal·lina local. Per realitzar els cicles cal un dispositiu capaç de combinar pressió i temperatura. Un esquema complet d'un dispositiu similar a l'emprat en aquest treball es troba a Dehouche 1998.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els difractogrames de raigs X de les mostres abans i després de la mòlta es poden veure a les figures 1 i 2 respectivament. La pols abans de la mòlta mostra uns pics de difracció estrets amb la presència de la fase tetragonal de l'hidruir de magnesi i restes de magnesi. Després del procés de mòlta, a més de la fase tetragonal, apareixen pics de la fase ortoròmbica de l'hidruir i l'òxid de magnesi. El procés de mòlta comporta la transformació d'una part de la fase tetragonal de l'hidruir (fase estable) en la fase ortoròmbica (metaestable). Després de la mòlta es forma ~ 20% de la fase

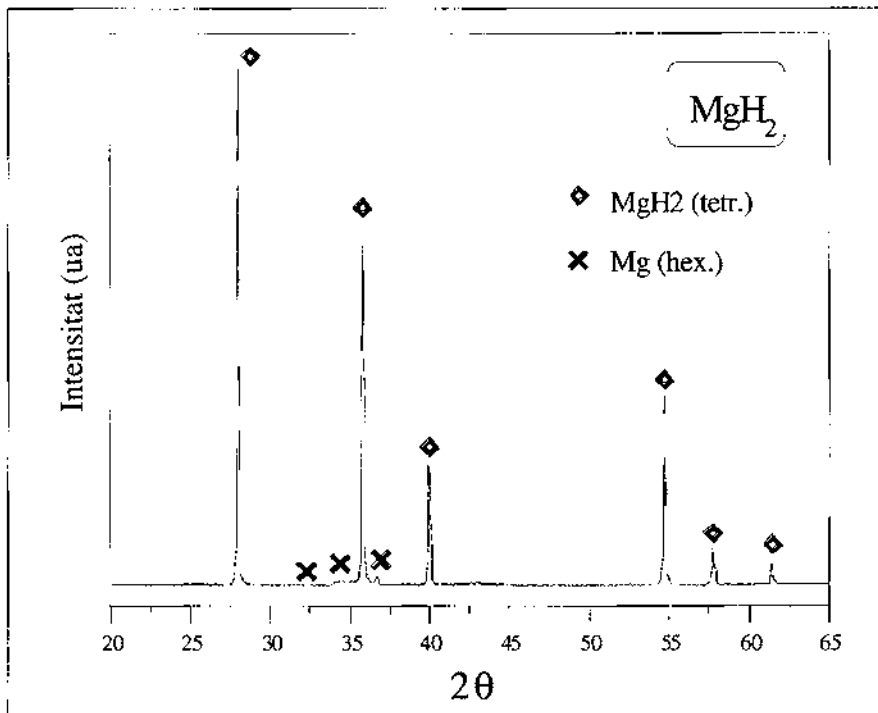


Figura 1. Difractograma de raigs X de l'hidruir de magnesi abans del procés de mòlta.

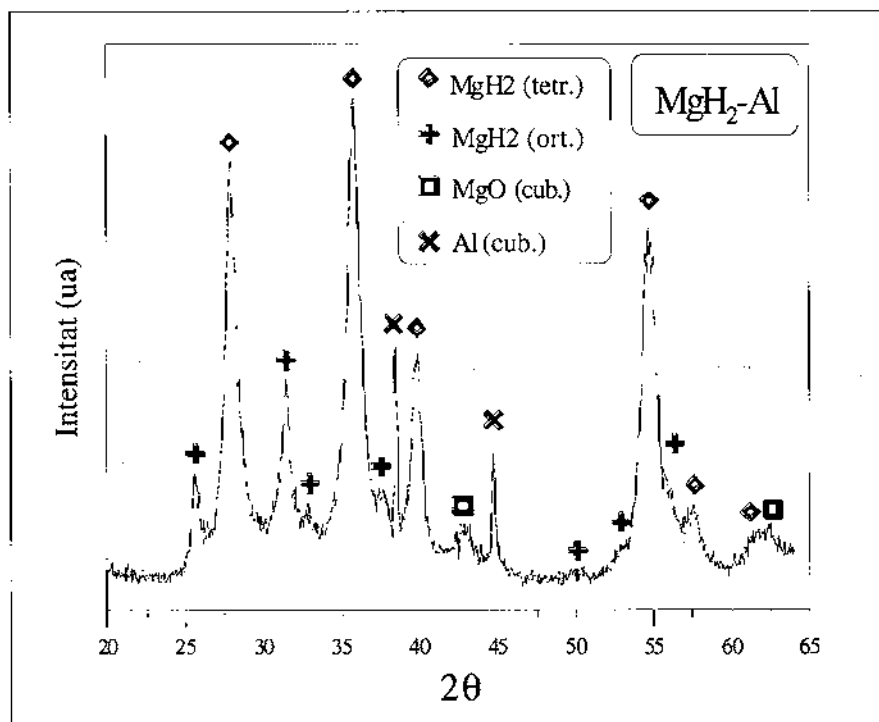


Figura 2. Difractograma de raigs X de l'hidrur de magnesi, amb un element consolidant, després del procés de molla.

metaestable. El fet d'introduir un element de consolidació no afecta significativament els resultats obtinguts, només apareix algun pic de difracció propi de l'element compost afegit.

L'amplada dels pics de difracció de raigs X és originada per: (a) efectes instrumentals, (b) mida dels cristalls i (c) tensions a la xarxa. Restant adientment l'amplada originada pels efectes instrumentals, el mètode de Williamson-Hall (Suryanarayana 1998) permet obtenir la grandària cristal·lina d i la tensió (%). Els valors obtinguts en tots els casos es troben entorn dels 13 ± 2 nm i $0,20 \pm 0,05$ % respectivament. Aquest mètode és apropiat per a cristalls de 10 a 100 nm.

Estudis realitzats emprant la tècnica de l'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC) en aquest tipus d'hidrurs mostren una disminució de la temperatura d'inici de la desorció d'hidrogen en uns 60 K (Schulz 1999). Aquesta disminució comporta una menor despesa energètica en els cicles d'absorció-desorció. La temperatura encara pot disminuir uns 20 K emprant l'element de consolidació adient (Suñol 1998b). Un altre paràmetre important és la variació de l'energia per unitat de massa necessària per produir el procés de desorció. Escollint adientment l'element consolidant, pot

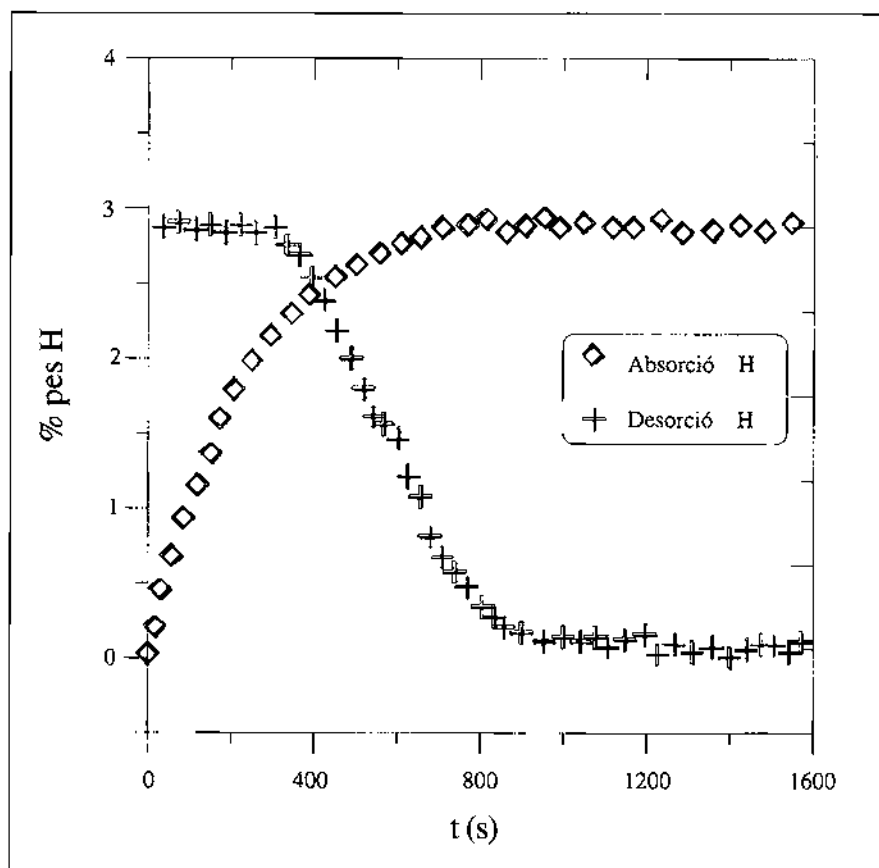


Figura 3. Processos d'absorció i desorció d'hidrogen a una temperatura de 300°C i a una pressió constant.

disminuir un 40%. Així i tot, generalment una major disminució d'aquesta energia comporta una menor disminució de la temperatura de procés (Suñol 1998b). Cal adoptar una solució de compromís. A més, caldria realitzar experiències sota pressió d'hidrogen.

La compactació es va realitzar a temperatura ambient. Les condicions de compactació són més determinants que el material consolidant introduït per obtenir unes provetes consistents. Nogensmenys, alguns consolidants varen ser descartats. La consistència s'ha testat emprant assaigs d'impacte.

Un dels principals problemes, detectat per difracció de raigs X, és la formació d'hidròxids metàl·lics en una de les etapes del procés. Aquest fet facilita la formació d'òxid de magnesi en els processos d'absorció-desorció d'hidrogen, fet que

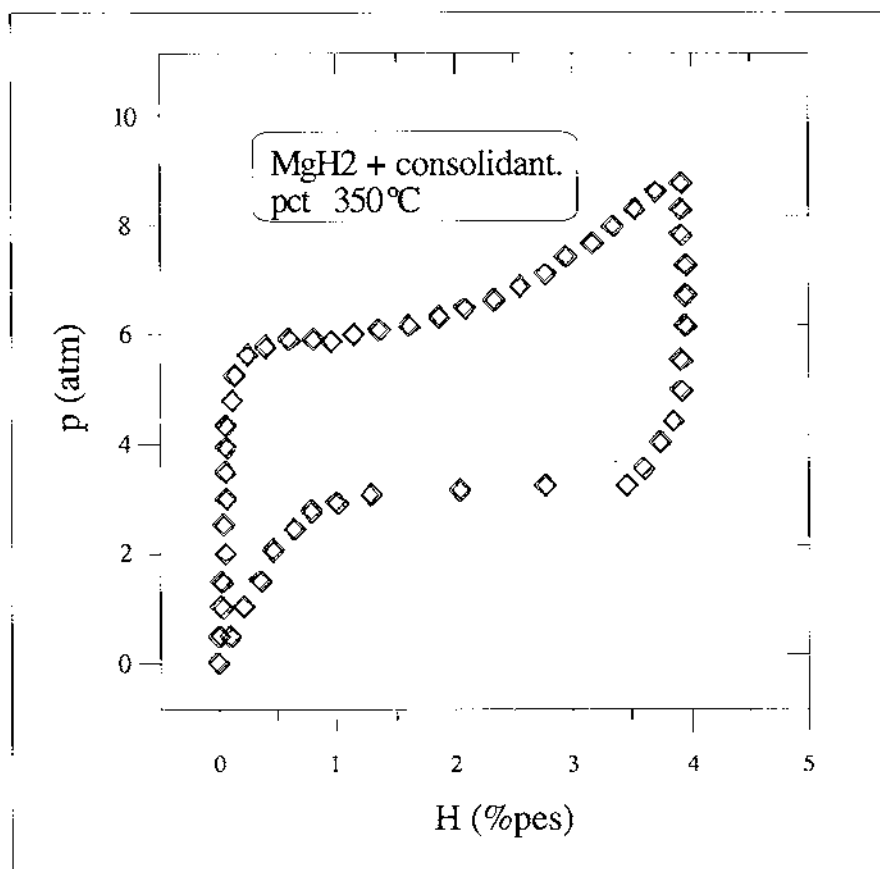


Figura 4. Sistema pct. Processos d'absorció i desorció d'hidrogen a pressió variable i a $350^\circ C$.

comporta la pèrdua de propietats del material. Un cop determinades unes condicions de compactació idònies, s'ha realitzat l'anàlisi dels processos d'absorció-desorció d'hidrogen. S'han emprat dues condicions de mesura diferents:

- A temperatura i pressió constants (només variant el valor constant de la pressió en passar de l'absorció a la desorció).
- A temperatura constant i incrementant lentament la pressió.

A tall d'exemple, les figures 3 i 4 mostren els resultats obtinguts en ambdós tipus de condicions.

En general, afegir un element compost consolidant comporta una disminució de la capacitat d'emmagatzemar hidrogen i de la cinètica del procés respecte de l'hidrur

metàl·lic sense consolidant. Així i tot, després d'uns cicles d'absorció-desorció es detecta una millora en la capacitat i en la cinètica. Per decidir el consolidant ideal cal un compromís entre les propietats tèrmiques, mecàniques i de capacitat i cinètica d'absorció-desorció d'hidrogen.

CONCLUSIONS

L'aliatge mecànic és una tècnica que permet l'obtenció d'hidrurs metàl·lics nanocrystal·lins. El procés de mòlta comporta l'aparició d'una fase metaestable de l'hidrur. S'han introduït diferents elements compostos consolidants, i s'han detectat canvis en les propietats. La consolidació es realitza a temperatura ambient. Generalment, com més gran és la disminució de l'energia per unitat de massa del procés de desorció d'hidrogen, menor és la disminució de la temperatura d'inici del procés. Afegir un consolidant comporta una disminució de la capacitat d'emmagatzemar hidrogen i de la cinètica del procés respecte de l'hidrur metàl·lic sense consolidant. Cal cercar un compromís entre les diverses propietats a optimitzar.

AGRAÏMENTS

S'agraeix la beca postdoctoral concedida pel Govern autònom quebequès a J. J. Suñol.

Bibliografia

- DEHOUCHE, Z., GOYETTE, J., BOSE, T. K., BOILY, S., HUOT, J., SCHULZ, R. 1998. *XII World hydrogen energy conference*. Buenos Aires, Argentina.
- HARDER, E. L. 1982. *Fundamentals of Energy Production*. John Wiley. Nova York.
- FECHT, H. J. 1995. *Nanostructured Materials*. 6: 33.
- KOCH, C. C. 1997. *Nanostructured Materials*. 9: 13.
- MOELLE, C. i FECHT, H. J. 1993. *Nanostructured Materials*. 3: 93.
- SELVAM, P., VISWANATHAN, B., SWAMY, C. S. i SRINIVASAN, V. 1986. *Int. J. Hydrogen Energy*. 11(3): 169.
- SCHULZ, R., LALANDE, G., HUOT, J., BOILY, S., DENIS, M. C., BOUARICHA, S., GUAY, D., DODOLET, J. P. 1998. *Materials Science Forum*. 269-272: 1055.
- SCHULZ, R., HUOT, J., LIANG, G., BOILY, S., VAN NESTE, A. 1999. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 2-6: 615.
- SUÑOL, J. J. 1998a. *Materials Science Forum*. 269-272: 503.
- SUÑOL, J. J. 1998b. *Étude des éléments de consolidation des hidrures métalliques*. Rapport technique. IREQ, Varennes, Canada.
- SURYANARAYANA, C. i NORTON, M.G. 1998. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Plenum. Nova York.