

ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO DE ALMACENADORES SÓLIDOS DE HIDRÓGENO

Paula Rojas ⁽¹⁾, Israel Tessini ⁽¹⁾, Danny Guzmán ⁽²⁾ y Stella Ordóñez ⁽³⁾

((1) Escuela de Ingeniería Mecánica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE.

(2) Universidad de Atacama, Centro de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama (CRIDESAT), CHILE.

(3) Departamento Metalurgia, Universidad de Santiago de Chile, CHILE.

E-mail (Paula Rojas): paula.rojas.s@puev.cl

RESUMEN

El hidrogeno es el combustibles más promisorio, éste presenta grandes ventajas gracia a sus altos niveles de energía y una vez utilizado es amigable con el medio ambiente . En este escenario se ha realizado el estudio del almacenamiento del H₂ dentro de una matriz cristalina de metales sólidos formando así hidruros metálicos.

En este trabajo se realizaron cinco ciclos de hidrogenación y deshidrogenación en seis compósitos conformados por una parte cristalina de Mg₂Ni y el complemento en precursor amorfo del mismo metal, con el objeto de determinar el grado de envejecimiento y desgaste que alcanzan los materiales luego de ciertas ocasiones de utilización.

El Mg es uno de los mejores almacenadores de H₂ (7,6%w), pero por otro lado, posee mala capacidad cinética para la disociación del mismo, es aquí en donde el Ni juega una parte fundamental en la mejora de la cinética de trabajo, aunque sacrificando en cierta medida la capacidad de albergue del gas. Si la aleación de Mg₂Ni es mezclada con su precursor amorfo, mediante la técnica del Aleado Mecánico, las condiciones de absorción mejoran.

Se confeccionaron seis compósitos en mezcla de material cristalino con amorfo en las siguientes proporciones (%cristalino / %amorfo): 1) 70/30; 2) 75/25; 3) 80/20; 4) 85/15; 5) 90/10; 6) 100/0. Los compósitos fueron hidrogenados en un equipo volumétrico Sievert, en donde se utilizó el método de "termogravimetría" para la cuantificación del gas retenido al interior de las celdas cristalinas en cada ensayo.

*Para los ensayos se utilizaron 250 [mg] de cada compósito, los que fueron sometidos a un ambiente controlado de 370 [°K] y una presión inicial de 20 [bar_g] de hidrógeno con un 99,99 % de pureza, esta presión comenzó a disminuir mediante ocurría la absorción del gas por el material metálico hasta establecerse en forma constante luego de haber transcurrido el tiempo. Posteriormente en la etapa de deshidrogenación la cámara de reacción se llevó hasta temperaturas del orden de los 450 [°K] con una condición de vacio al interior del sistema (3,5*10⁻¹ [mbar]). De esta forma se efectuaron cinco ciclos que arrojaron los estados de desgaste de cada compósito según avanzaba la investigación.*

El resultado de la investigación muestra que efectivamente existe un envejecimiento en desmedro de la capacidad de albergue del gas hidrógeno, esto se debe a efectos secundarios como la decrepitación y la formación de hidruros fuertes que requieren mayores niveles de temperatura para ser disociados.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Hidruros, Almacenamiento de Hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de las posibilidades de almacenar el gas hidrógeno existen varias alternativas, estas pueden ser: el almacenamiento en estado gaseoso, esta es la forma más tradicional, las presiones a las cuales se almacena son cercanas a los 200 [bar_g] y a temperatura ambiental, ya que el hidrógeno tiene un alto nivel de peligrosidad este método requiere de grandes medidas de seguridad para su empleo y bodegaje; Otra forma de almacenar es en estado líquido con la técnica de criogenia, para esto se requiere de estanques a presión y capaces de mantener la temperatura interior inferior a 120 [°K], lo cual requiere un gasto constante de energía, ya que estos estanques están provistos de un sistema de refrigeración por todo su entorno; Además, existe otra opción que es el albergue del átomo de hidrógeno al interior de un material metálico, esto consiste en provocar la disociación de la molécula e inserción del elemento en los espacios intersticiales de ciertos materiales que son capaces de formar una fase llamada hidruro metálico. Por tanto la investigación se basa en el tercer método de almacenamiento, en donde se busca conocer cuáles son los efectos que se generan en los metales que forman los hidruros a medida que son sometidos a ciclos continuos de hidrogenación y deshidrogenación.

El uso de polvos metálicos tiene como ventajas la capacidad de almacenar mayor porcentaje en peso con respecto a la licuefacción y el estado gaseoso, por ejemplo para 4 [kg] de hidrógeno se requiere un volumen de 40 [lt] para formar hidruros, 60 [lt] para licuefactar y 225 [lt] en estado gaseoso. Los hidruros, respecto al hidrógeno comprimido, presentan la ventaja de ser seguros en cuanto a que las presiones son bastante inferiores. Respecto al hidrógeno líquido, por otra parte, tienen una eficiencia energética de almacenamiento decisivamente superior (el gasto para licuefactar el hidrógeno es igual al 30% del contenido energético del hidrógeno líquido). Por otra parte las desventajas es que los hidruros son de mayor peso que las otras alternativas, lo que para aplicaciones estacionarias esto no constituye un grave problema, pero para la utilización de esta tecnología en el campo móvil es fundamental el desarrollo de materiales más ligeros. Otra desventaja, son los altos costos de los metales que se emplean para esto, el envejecimiento de los materiales después de una cierta cantidad de ciclos de reutilización y la no total reversibilidad de los procesos.

El término “Hidruro Metálico” puede ser definido como un componente que contiene un metal con átomos de hidrógeno. Los hidruros metálicos sólidos abarcan una gran variedad de materiales los cuales generalmente pueden ser divididos en tres grupos dependiendo de la naturaleza de los hidruros metálicos, estos tres grupos se muestran en la figura 1,1 (a).

En general, la adición de un metal del grupo de VI al VIII hacia un metal del grupo III al V, reducirá el contenido máximo de hidrógeno, así como la estabilidad térmica de la resultante del hidruro. Las propiedades de los hidruros formados por aleaciones de soluciones sólidas entre dos metales formadores de hidruros, puede en ocasiones, tener propiedades intermedias entre los dos correspondientes binarios de hidruros metálicos. Las características químicas y físicas de los hidruros varían notablemente al variar los metales que reaccionan con el hidrógeno.

Existen metales que tienen una gran afinidad con el hidrógeno, los llamados metales del tipo “A” que usualmente pertenecen al Grupo III, tierras raras, o metales del Grupo IV, un ejemplo de ellos son el Titanio (Ti), el Zirconio (Zr), el Magnesio (Mg), etc. Ellos forman con el gas aleaciones muy estables caracterizadas por una baja presión de equilibrio pero de altas temperaturas de trabajo y ΔH muy altos. Estos materiales tienen la ventaja de absorber gran cantidad de hidrógeno, con presiones de equilibrio muy bajas. Pero por el contrario el proceso de desorción es notablemente dificultoso, ya que se requiere abastecerlos de temperaturas muy elevadas y por ende abastecer con una gran cantidad de energía. Además, a causa de la gran estabilidad del hidruro, no es fácil asegurar la reversibilidad del proceso por medio del fenómeno del desproporcionamiento.

Otros formadores de aleación inestables con el hidrógeno son los metales del tipo “B”, entre los que encontramos el Níquel (Ni), el Manganeseo (Mn), el Hierro (Fe), etc. Los hidruros de estos componentes tienen altas presiones de equilibrio pero descargan el hidrógeno a bajas temperaturas con modestos valores de ΔH . Estos materiales tienen una menor capacidad de absorción del hidrógeno. En consecuencia es más dificultoso el proceso de almacenamiento, ya que es necesario suministrar hidrógeno a altas presiones y además el peso final del sistema respecto a aquel del hidrógeno absorbido es demasiado elevado. La ventaja es la facilidad de desorción que se origina a bajas temperaturas dada la inestabilidad de los enlaces entre los metales y el hidrógeno.

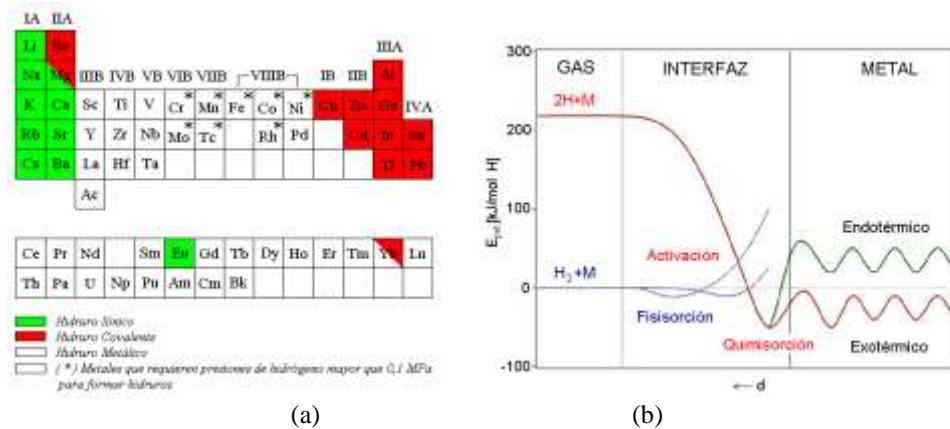


Figura 1,1: (a) Elementos con los cuales se pueden formar hidruros metálicos [3].
 (b) Potencial del hidrógeno al acercarse a la superficie metálica [1].

Para obtener condiciones necesarias y un buen funcionamiento de la tecnología se han creado las aleaciones entre metales del tipo “A” y del tipo “B”, de modo de obtener materiales con características intermedias entre los dos tipos. Y según la tipología de la aleación, pueden existir de diferentes configuraciones: AB_5 , AB_2 , AB , A_2B . Se tiene especial interés por los compuestos de hidruros metálicos, en los casos simples de sistemas ternarios AB_xH_n , ya que la variación de propiedades de los elementos aleantes para esos hidruros han debido adaptarse. Existen algunas relaciones definidas de B:A, en donde $x=0,5, 1, 2, 5$ han sido encontradas para formar hidruro con una relación de hidrogeno metal sobre dos.

Lejos de la superficie del metal, la potencial molécula del hidrógeno de dos átomos, es separada por energía de disociación ($H_2 \rightarrow 2H$, $ED=435,99$ [kJ/mol]). La primera atracción interactiva de la molécula de hidrógeno al acercarse a la superficie del metal es la fuerza de Van der Waals, liderado por el estado de fisisorción ($E_{Phys} \approx 10$ [kJ/mol]), aproximadamente un radio de molécula de hidrógeno ($\approx 0,2$ [nm]) de la superficie del metal. Más cerca de la superficie el hidrógeno tiene que superar la barrera de activación para la disociación y la formación de metal con adición de hidrógeno. La grandeza de la barrera de activación dependerá de los elementos que estén involucrados. Los átomos de hidrógeno comparten sus electrones con átomos de la superficie del metal, en esta etapa se encuentran en el estado de quimisorción ($E_{Chim} \approx 50$ [kJ/mol]). La quimisorción de átomos de hidrógeno puede tener alta movilidad de superficie, interactuando con los otros átomos del metal y formando en la superficie fases suficientemente de alta coberturas. En el siguiente paso, los átomos del hidrógeno quimisorbidos pueden pasar de las capas superficiales inferiores y finalmente difunden hacia los sitios intersticiales a través de los espacios intersticiales del metal. Esta reacción es llamada absorción y se describe en términos simples en la curva de potencial de energía en una dimensión en la figura 1,1 (b).

En este trabajo se ha utilizado Mg y Ni para la confección del material mediante la técnica del Aleado Mecánico (MA). El Mg es un excelente almacenador de hidrógeno, pero tiene ciertos problemas en la disociación del gas, ya que genera enlaces que requieren gran cantidad de energía para liberar el H_2 , y en segundo lugar, el Ni tiene una mayor capacidad cinética de disociar la molécula de hidrógeno a la hora de requerirlo. Por tanto, la evolución de las capacidades de almacenamiento en diferentes proporciones del material cristalino más un precursor amorfo han sido estudiadas en un total de cinco ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, con lo cual se apreció el desgaste y la disminución en su capacidad de albergue de los polvos metálicos por distintos efectos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las proporciones utilizadas para la obtención del Mg_2Ni fue de la siguiente manera: mezclado de granalla de magnesio de alta pureza (98%), con polvo metálico de níquel (99,9%), las proporciones empleadas son de 45,12% (45,3% teórico) y 54,88% (54,7 % teórico) respectivamente, estas proporciones en peso corresponden a las más cercanas del compuesto intermetálico Mg_2Ni del diagrama de fases Mg-Ni en la mezcla de ambos elementos.

La aleación Mg_2Ni forma un hidruro ternario complejo, el Mg_2NiH_4 , que aun contienen el 3,6% en masa de hidrógeno. El hidruro se forma con bastante rapidez, probablemente debido a la presencia del Ni que actúa como catalizador para la disociación de la molécula del hidrógeno, pero todavía termodinámicamente requiere 553 [°K] durante 1 [bar] de presión del hidrógeno. Las reacciones son reversibles a temperaturas elevadas. Además del cambio de entalpía de la reacción de absorción de hidrógeno, también se debe obtener el cambio de entalpía del sistema de apartado del metal [1-2-3].

Por otra parte, una de las condiciones básicas que debe cumplir la matriz metálica que alberga al hidrógeno, es que los átomos que la constituyen deben tener como mínimo un diámetro de 2,1 [Å], para que tenga la disponibilidad intersticial en tamaño, además de la aceptación de deformación de la matriz dado los nuevos enlaces covalentes que se generan y sus respectivas distorsiones.

Para lograr este estudio se han propuesto las siguientes consideraciones:

- Demostrar que el compuesto Mg_2Ni es capaz de almacenar el gas hidrógeno formando los hidruros Mg_2NiH_4 y $Mg_2NiH_{0,3}$, para lo cual, su cinética de absorción y desorción será beneficiada al mezclar con una fase precursora amorfa.
- Demostrar la evolución en la capacidad de almacenamiento con el avance en los ciclos de hidrogenación y deshidrogenación del material.

Para la generación de las muestras que fueron sometidas a estudios se utilizó la técnica del Aleado Mecánico con un molino SPEX8000D.

El desarrollo de la molienda se efectuó por 10 horas (basados en investigaciones previas de otros autores, que determinaron que con aquellas condiciones de trabajo, es obtenible el compuesto intermetálico [13-15]), y se realizaron dos detenciones intermedias para la remoción del material adherido a las paredes del contenedor para asegurar la correcta molienda, las que se efectuaron a las 3½ horas y a las 7 horas de trabajo.

En cada una de las cargas de los contenedores se siguieron estrictas normas de seguridad y aislamiento de las materias primas, mediante la utilización de una cámara de guantes con atmósfera de Argón, para evitar la oxidación del magnesio, ya que este compuesto dificulta y restringe las operaciones de hidrogenación inicial.

Finalmente se obtuvo una totalidad de 8,20 [g] de compuesto intermetálico, los cuales fueron analizados por difracción de rayos "X" (DRX).

Luego de la obtención del Mg_2Ni , este material fue tratado térmicamente a una temperatura de 673 [°K] por un tiempo de 30 minutos, con el objetivo de conseguir una transformación completa de las fases iniciales en 100% de compuesto intermetálico, ya que informes previos indican que aún en las condiciones anteriores de operación del MA se puede encontrar Ni libre, y además se logra convertir completamente cualquier precursor amorfo residual en la mezcla que aún no haya alcanzado su etapa de cristalización y homogenización de su estructura [14].

Posteriormente se obtuvo la fase llamada "precursor amorfo", ya que ésta carece de estructura ordenada. Para esto, se ha realizado una mezcla de 50% de granalla de magnesio puro más 50% de polvo de níquel, pero a diferencia del procedimiento anterior, se debió utilizar una razón bola:material de 10:1, con lo que se incluyó 1,79 [g] de Mg más 1,79 [g] de Ni y 10 bolas de 9,5 [mm] en diámetro.

Esta operación de aleado mecánico se llevó a cabo por 7 horas, ya que con esta relación de bola:material y el tamaño de bolas indicado, existe una aparición del compuesto intermetálico a la octava hora de proceso y por tanto se debe evitar esta condición. También se realizó solo una detención a las 3½ horas, para la remoción del material adherido a las paredes.

La obtención del precursor amorfo, también denominado como "Mg50Ni50", no requiere el posterior tratamiento térmico, y ya se encuentra listo para incluirlo en la siguiente etapa del proceso experimental en combinación proporcional con el cristalino Mg_2Ni .

Una vez alcanzados ambos tipos de materiales mediante la molienda (el compuesto intermetálico Mg₂Ni y el precursor amorfo), fue momento de preparar las seis muestras (cinco compósitos en mezcla de materiales y una muestra final solo de compuesto sin molienda posterior), con las siguientes configuraciones porcentuales y equivalencias en masa:

compósito 1: 70%Mg ₂ Ni + 30%Mg ₅₀ Ni ₅₀	→	1,25 [g] Mg ₂ Ni + 0,54 [g] Mg ₅₀ Ni ₅₀
compósito 2: 75%Mg ₂ Ni + 25%Mg ₅₀ Ni ₅₀	→	1,34 [g] Mg ₂ Ni + 0,45 [g] Mg ₅₀ Ni ₅₀
compósito 3: 80%Mg ₂ Ni + 20%Mg ₅₀ Ni ₅₀	→	1,43 [g] Mg ₂ Ni + 0,36 [g] Mg ₅₀ Ni ₅₀
compósito 4: 85%Mg ₂ Ni + 15%Mg ₅₀ Ni ₅₀	→	1,52 [g] Mg ₂ Ni + 0,27 [g] Mg ₅₀ Ni ₅₀
compósito 5: 90%Mg ₂ Ni + 10%Mg ₅₀ Ni ₅₀	→	1,61 [g] Mg ₂ Ni + 0,18 [g] Mg ₅₀ Ni ₅₀
compuesto 6: 100%Mg ₂ Ni (referencial)	→	1,05 [g] Mg ₂ Ni

La operación de mezcla de ambos componentes se llevaron a cabo en el mismo molino en donde se utilizó una razón de bola:material de 10:1 incluyendo 5 bolas de 9,5 mm en diámetro. Como el objetivo es solo el Aleado Mecánico de ambos componentes y no la continuación de los cambios de fases presente, esta mezcla solo tuvo un tiempo de duración de 10 minutos por cada una.

En los ensayos de hidrogenación y deshidrogenación de los polvos metálicos se utilizó un equipo volumétrico Sievert, y se introdujo en él cada compósito por vez hasta completar el quinto ciclo, para luego, cambiar e introducir el siguiente compósito, todo lo anterior en las siguientes condiciones:

- Masa de muestra de polvos metálicos, 250 [mg].
- Rango de Temperatura de hidrogenación desde 370 [°K] a 380 [°K].
- Presión de inserción de hidrógeno, 20 [bar] manométricos.
- Tiempo de hidrogenación: el primer ciclo se mantuvo 3 horas y 50 minutos en operación; y en los siguientes cuatro ciclos el tiempo de operación fue 1 hora y 40 minutos.
- Rango de temperatura de deshidrogenación desde 450 [°K] a 470 [°K].
- Presión de deshidrogenación, vacío de 3,5*10⁻¹ [mbar].
- Tiempo de disociación del gas, 50 [min] por cada ciclo para cada compósito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis se registraron los tiempos, presiones y las temperaturas del comportamiento interno del sistema en cada ciclo de hidrogenación y deshidrogenación y utilizando la fórmula de los gases ideales, ya que el hidrógeno puede ser caracterizado por ésta debido a su nivel de baja presión de trabajo y también solo por la acción con el polvo metálico contenido en el equipo, se obtuvieron los % de hidrógeno almacenado en la matriz de los compósitos [4]. A continuación se describe cada uno de los pasos a partir de esta fórmula:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta P \cdot V = \Delta \text{mol}_{\text{H}_2} \cdot R \cdot T$$

$$\Delta \text{mol}_{\text{H}_2} = (V_{\text{muerto}}/T_{\text{Vm}} + V_{\text{CR}}/T_{\text{CR}}) \cdot \Delta P/R$$

donde:

$\Delta \text{mol}_{\text{H}_2}$: moles almacenados al interior de los compósitos metálicos.

ΔP : variación de presión al interior del sistema en cada instante registrado.

V_{muerto} : volumen muerto al interior de la lanza del equipo Sievert.

T_{Vm} : temperatura del volumen muerto.

V_{CR} : volumen de la cámara de reacción de los polvos metálicos.

T_{CR} : temperatura de la cámara de reacción.

R: constante de los gases.

Por lo que el porcentaje de hidrógeno contenido en el hidruro se determina de la siguiente manera:

$$\% \text{H} = \text{masa}_{\text{H}_2} / (\text{masa}_{\text{muestra inicial}} + \text{masa}_{\text{H}_2})$$

$$\% \text{H} = (\Delta \text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{masa}_{\text{atómica H}_2}) / (\text{masa}_{\text{muestra inicial}} + \Delta \text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{masa}_{\text{atómica H}_2})$$

En el estudio del comportamiento de los ciclos de absorción y desorción del hidrógeno por diferentes compósitos, los resultados son presentados en la tabla 3,1 en el cual se confirma lo descrito en trabajos anteriores [15]. Inicialmente el mayor porcentaje de absorción se presenta en los compósitos 3 y 4, y por otra parte, en el compósito 2 se obtuvieron mejores respuestas de almacenamiento del gas hidrógeno en los ciclos finales.

Tabla 3,1: Evolución de los ciclos de hidrogenación-deshidrogenación en seis compósitos de cristalino Mg₂Ni más su precursor amorfo como complemento.

Ciclos de hidrogenación	Compósito 1	Compósito 2	Compósito 3	Compósito 4	Compósito 5	Compuesto 6
	70_30	75_25	80_20	85_15	90_10	100
	%H absorbido	%H absorbido	%H absorbido	%H absorbido	%H absorbido	%H absorbido
1 ^{er}	1,50%	1,65%	1,66%	1,66%	1,49%	1,43%
2 ^{do}	1,31%	1,40%	1,40%	1,36%	1,24%	1,28%
3 ^{er}	1,18%	1,38%	1,39%	1,38%	1,18%	1,12%
4 ^{to}	1,15%	1,30%	1,22%	1,32%	1,04%	1,09%
5 ^{to}	1,07%	1,26%	1,06%	1,14%	1,14%	1,04%
Promedio	1,24%	1,40%	1,35%	1,37%	1,22%	1,19%

Además, en la figura 3,1 se ve en todas las muestras que la reacción inicial de absorción en el primer ciclo tuvo una demora respecto de las siguientes etapas de hidrogenaciones, esto fue debido a causas de una contaminación del material en forma de óxidos de magnesio producto de la manipulación de los compósitos en distintas etapas, tales como después de su generación en el molino Spex, el almacenamiento y posterior carga en el equipo Sievert (figura 3,2 (a)), lo cual implicó una demora en la activación inicial, pero este efecto no volvió a suceder en los cuatro ciclos restantes.

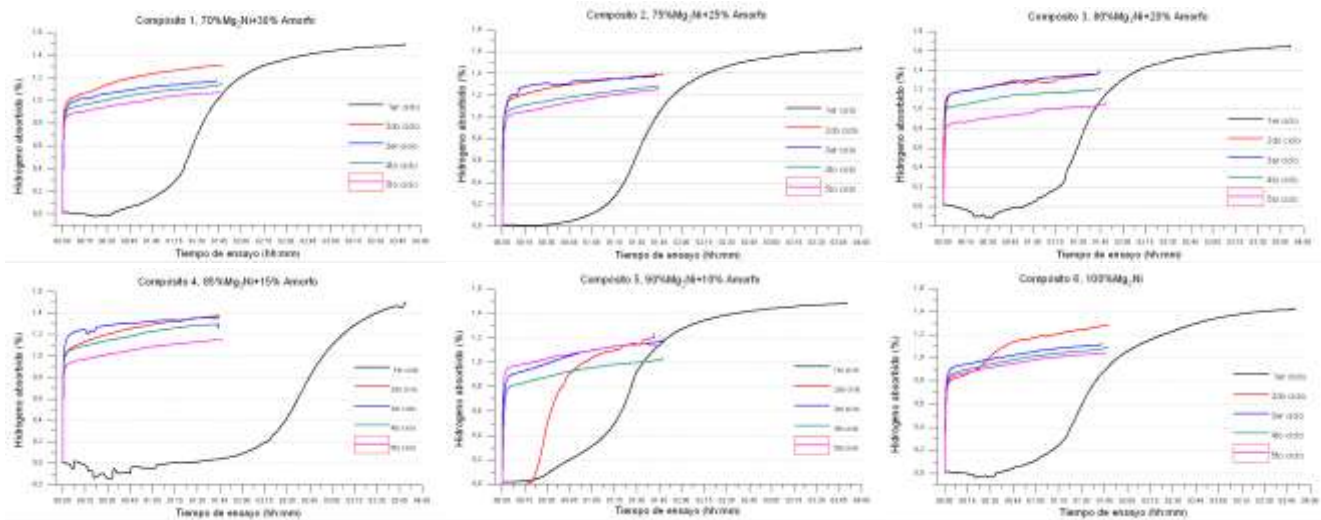


Figura 3,1: comportamiento de ciclos de hidrogenación y deshidrogenación en los 6 compósitos.

Tal como evidencian las figuras de los ciclos de hidrogenación de las distintas muestras y en base a las referencias de este trabajo, el amorfo es un catalizador conveniente para la acción de almacenamiento de hidrógeno, éste actúa en la etapa inicial del contacto del gas con el metal, se encarga de disociar la molécula H₂ en 2H para que ésta ingrese en su estado puro dentro de los espacios intersticiales o cavidades dentro de la estructura del material o simplemente asociándose a la estructura cristalina dando origen a los hidruros metálicos, los cuales mientras más inestables sean es mejor para su posterior disociación mediante la activación térmica evidenciados en la figura 3,2 (b).

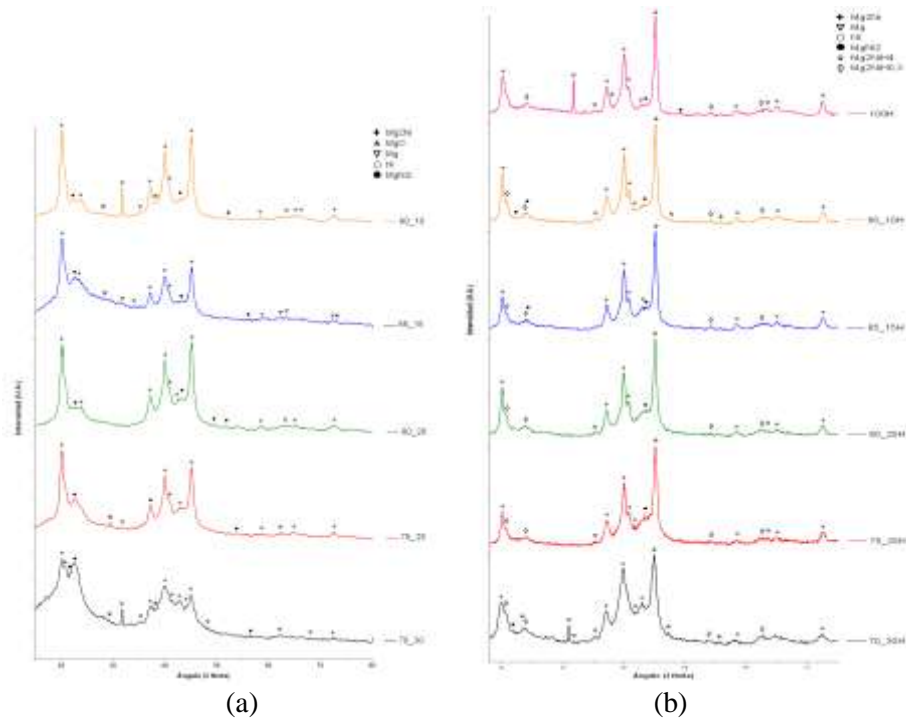


Figura 3,2: (a) DRX de compósitos previo ensayos de hidrogenación.
 (b) DRX de compósitos al finalizar el quinto ciclo de cada ensayo.

4. CONCLUSIONES

Los resultados en la DRX de la figura 3,2 (a) (antes de las hidrogenaciones), revelaron contenidos principalmente del compuesto Mg_2Ni , pero además de éste, también se detectó la presencia de $MgNi_2$, Mg y Ni elemental, y la presencia no deseada de MgO quien dificultó los ensayos en el primer ciclo de hidrogenación.

El tiempo de la primera absorción fue 2,25 veces más que en las cuatro restantes, esto se debió a la tardanza en la activación de la muestra, ya que en la práctica el tiempo en que el hidrógeno logró penetrar la capa superficial de las partículas fue de aproximadamente una hora y quince minutos y la hidruración comenzó a realizarse dentro del compósito. Por otra parte las siguientes hidrogenaciones se capturaron de forma instantánea al comenzar la operación por la abertura de las válvulas de acceso del gas hacia la zona de reacción.

Los ensayos estuvieron en operación solo hasta cuando ya no se observaban cambios de caídas de presión al interior de la cámara de reacción. Todas las muestras mantuvieron la misma forma de proceder.

El motivo por el cual el tiempo de las hidrogenaciones de los ciclo 2 al 4 no se continuaron hasta el tiempo del primer ciclo se debe a que el objetivo de este estudio era comparar la capacidad de almacenamiento después de una cantidad sucesiva de hidrogenaciones, ahora bien, la activación primera en la mayoría de las muestras tuvo una demora que osciló entre 25 y 80 minutos, esto fue debido a distintos factores, tales como presencia de agentes no deseados en las superficies de los polvos metálicos y también debido al mayor tamaño de las partículas previo a la primera hidrogenación, en contraste, las siguientes inserciones del gas se vieron enfrentados a partículas parcialmente activadas, en donde los agentes contaminantes fueron disueltos con el primer ciclo. También respecto de la estructura física, esta era más pequeña debido al efecto secundario llamado “decrepitación”, el cual consiste en la pulverización de las partículas metálicas debido a la formación de los hidruros por el incremento volumétrico de la estructura. Los esfuerzos mecánicos debido a la nucleación de la fase β reducen la frágil estructura metálica en finos polvos. En este caso, por un lado, la superficie útil de contacto entre metales e hidrógeno aumenta con el consiguiente mejoramiento de la capacidad de absorción del sistema y de las superficies de intercambio térmico, por otra parte, se notó que aquello comporta un empeoramiento de la conductividad térmica de los hidruros, en cuanto empeoran los intercambios convectivos entre las partículas.

Luego de finalizado el quinto ciclo de los ensayos de almacenamiento de gas en cada muestra, se analizaron los compósitos por DRX para determinar la condición final de la estructura (figura 3,2 (b)) y precisamente además de los componentes anteriormente detectados, se observó la presencia de hidruros metálicos a los cuales se les atribuye la responsabilidad de la menor capacidad de albergue de hidrógeno y por consiguiente el envejecimiento del material dado su menor disponibilidad de almacenamiento por saturación parcial.

Se concluye por tanto que según los datos obtenidos existe un desgaste o envejecimientos de las características del almacenamiento de hidrógeno por parte de los polvos metálicos independiente de la composición en relación a mayor o menor porcentaje de materia amorfa contenida. También es importante destacar que la mejor respuesta a los ciclos de almacenamiento y disociación del gas se presentó en el compósito 2, quien preservó más de un 76% de su capacidad de albergue de hidrógeno al interior de sus estructuras.

Se determinó que efectivamente existe una mejor catálisis del proceso de hidrogenación y deshidrogenación de polvos metálicos cuando la parte cristalina esta mezclada con materia precursora amorfa obtenida también por el proceso de MA. Hay que considerar que un exceso de la fase amorfa en las muestras no favorece del todo la capacidad de almacenamiento, sino mas bien, debe existir una relación adecuada tal como las que presentaron los compósitos 2, 3 y 4 mayoritariamente.

Fue posible observar el fenómenos de “activación”, ya que la presencia de contaminantes en las muestras tales como óxidos, retrasan y van en desmedro de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, ya que son componentes muy fuertes de disociar y que reducen las superficies efectiva disponibles para la reacción deseada, por tal motivo todos los primeros ciclos de absorción tuvieron tiempo cercanos de absorción superiores a las 3½ horas de proceso, y salvo por el segundo ciclo del compósito 5, en más del 95% restante de los ensayos de hidrogenación, la respuesta fue casi inmediata, por lo que las hidruraciones tuvieron tiempos de duración cercanos a 1¾ horas, tiempo suficiente para caracterizar el comportamiento de las muestras en estudio.

REFERENCIAS

1. Andreas Züttel, Andreas Borgschulte, Louis Schlapbach; “Hydrogen as a Future Energy Carrier”, 2008.
2. Dennis A., Corrigan. Physical Chemistry Department, General Motors Research Laboratories, Warren, Michigan; “Hydrogen Storage Materials, Batteries, And Electrochemistry”, 1992.
3. Malcolm W. Chase, Jr. National Institutud of Standards and Technology Gaithersburg, Maryland 20899-001; “NIST-JANAF Thermochemical Tables”, Fourth Edition, Part II, 1998.
4. Santarelli Massimo, Politecnico di Torino, Dipartimento Ingegneria Energetica; “Tecnologia dell'Idrogeno e Celle a Combustibile”, 2008.
5. Louis Schlapbach, Andreas Züttel, www.nature.com; “Hydrogen storage-materials for mobile applications”, vol. 414, 15 November, 2001.
6. Andreas Züttel, University of Fribourg, Physics Department, Pérolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland; “Hydrogen Storage Methods and Materials”, 2006.
7. Andreas Züttel, Materialstoday, Physics Department, University of Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg. Switzerland; “Materials for Hydrogen Storage”, September, 2003.
8. Li Zhou, High Pressure Adsorption Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, China; “Progress and problems in hydrogen storage methods”, 19 May, 2004.
9. Colegio de Ingenieros de Chile A. G., Informe Comisión de Energías Alternativas, Proyecto Chile-País; “Chile y su estrategia ante el panorama mundial y nacional de la energía”, Junio 2006.
10. C. Sollami, Politecnico di Torino, Facoltà di Ingegneria, Corso di Laurea in Ingegneria Nucleare; Tesi di Laurea “Diffusione di Isotopi Dell'Idrogeno in Matrici Solide”, 1992.
11. Comisión Nacional de Energías, Gobierno de Chile; Balance Nacional de Energías, 2007.
12. C. Suryanarayana; “Mechanical Alloying And Milling”, 2004.
13. P. Rojas; Tesis de doctorado en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ciencia e Ingeniería de Materiales “Estudio del compuesto Mg₂Ni obtenido a través de Aleado Mecánico”, USACH, 2003.
14. D. Guzmán; Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales “Estudio de la Fabricación y Comportamiento Frente a la Hidrogenación de Aleaciones Mg-Ni”, USACH, 2008.
15. M. Serrano; Memoria de Título Ingeniero de Ejecución en Metalurgia “Caracterización y Comportamiento Frente a la Hidruración de Compósitos Mg₂Ni-aleación amorfa Mg₅₀Ni₅₀”, USACH, 2008.