

Almacenamiento de Energía en forma de Hidrógeno en Hidruro de Magnesio MgH_2

Energy storage in the form of Hydrogen in Magnesium Hydride MgH_2

Luis Contreras^{1*}, Diana Coello¹, Luis Escobar²

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica, Universidad Técnica de Ambato, Ecuador, 180207; dc.coello@uta.edu.ec,

² Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica, Universidad Técnica de Ambato, Ecuador, 180207; leescobar@uta.edu.ec,

* Correspondencia: lf.contreras@uta.edu.ec

Recibido 18 octubre 2020; Aceptado 23 noviembre 2020; Publicado 01 diciembre 2020

Resumen: En esta investigación se llevó a cabo el estudio de la síntesis, caracterización estructural y análisis térmico de desorción de hidrógeno (H_2) del hidruro de magnesio (MgH_2) para almacenamiento de hidrógeno. Las muestras fueron molidas mecánicamente por períodos de 2, 5 y 10 horas en atmosferas contenidas de argón (Ar) e hidrógeno (H_2) y posteriormente caracterizadas utilizando: (1) difracción de rayos X (XRD), (2) calorimetría de barrido diferencial (DSC) y (3) análisis termogravimétricos (TGA). Las difracciones de las muestras molidas mecánicamente mostraron que existe una reducción en el tamaño de grano lo cual mejora la difusión del H_2 reduciendo las temperaturas de deshidrogenación hasta en 118 °C. La máxima cantidad de H_2 que se logró obtener de las muestras fue 6.65 % p/p.

Palabras clave: Absorción, desorción, hidrógeno, hidruro de magnesio, molienda mecánica.

Abstract: *In this research, the synthesis, structural characterization, and thermal analysis of hydrogen (H_2) desorption of magnesium hydride (MgH_2) for hydrogen storage was carried out. The samples were mechanically grounded for 2, 5, and 10 hours in atmospheres containing argon (Ar) and hydrogen (H_2). Subsequently, the samples were characterized by (1) X-ray diffraction (XRD), (2) differential scanning calorimetry (DSC), and (3) thermogravimetric analysis (TGA). Diffractions of mechanically grounded samples showed a reduction in grain size, which improves the diffusion of H_2 by reducing dehydrogenation temperatures by up to 118 °C. The maximum amount of H_2 obtained from the samples was 6.65% w/w.*

Keywords: *Absorption, desorption, hydrogen, magnesium hydride, mechanically milling.*

1 Introducción

El mundo actual se ha basado principalmente en el uso de energía para el desarrollo económico y tecnológico. Aproximadamente, el 80% de energía consumida se produce mediante la quema de combustibles de origen fósil, lo cual ha influido en el aumento de los niveles de contaminación con gases de efecto invernadero a la atmósfera y consecuentemente, el deterioro del medio ambiente y la implicación que esto tiene en los seres humanos. (Sánchez, Linares, & Inzunza., 2020; Kühne, Sánchez, Roth, & Tornel, 2019). Con este panorama en mente, es cada vez más común escuchar sobre tecnologías emergentes que permitan suplir la demanda de energía de una manera limpia, eficiente y económicamente viable. Dentro de estos parámetros,

el H_2 despunta como una posible solución a esta problemática, especialmente como combustible, ya que el producto de su combustión genera vapor de agua (Jiménez Sáez, 2020)

El H_2 es el elemento más ligero en la tabla periódica de los elementos y abundante en la naturaleza, sin embargo no se encuentra en estado libre, lo cual hace necesario que se lo genere utilizando compuestos como el agua e hidrocarburos mediante uso de otras formas de energía (Centro Nacional de Hidrógeno, 2020). Por ende podemos inferir que el H_2 como tal no representa una fuente primaria de energía, sino más bien un vector energético que permite el almacenamiento de energía y su posterior uso en aplicaciones estacionarias o móviles (Cabezas, 2014; Cid, 2014).

Si bien la iniciativa para el uso de H₂ como combustible con la consigna de reducir las emisiones y dejar la dependencia de los combustibles fósiles ha ido consolidándose durante los últimos 10 años, el principal problema que se antepone a su implementación es el almacenamiento del H₂, comúnmente se lo almacena en tanques en forma de gas a alta presión o como líquido en temperaturas bajo 0 °C (García-Conde, 2010; Fernández-Bolaño, 2005). Evidentemente la gran cantidad de espacio que un cilindro ocupa, combinado con la necesidad de altas presiones o bajas temperaturas, hacen que sea poco práctico el uso de estos métodos.

Una solución para un almacenamiento eficiente es introducir el H₂ dentro de una matriz sólida y luego extraerlo a ciertos valores de presión y temperatura establecidos (González, 2018). Esta es una propiedad característica de los hidruros, en especial los hidruros de magnesio. Existe gran cantidad de información científica en torno a las propiedades y optimización de la termodinámica y cinética de estos compuestos para su aplicación como almacenadores eficientes de H₂ (El Kharbachi *et al.*, 2020; Bellosta *et al.*, 2019; Fernández-Bolaño, 2005).

El magnesio y sus aleaciones son considerados materiales con un gran futuro en el campo del almacenamiento de energía en forma de H₂, varias aplicaciones son estudiadas actualmente, entre ellas podemos mencionar a las baterías y aplicaciones móviles a través de celdas de combustible como las más importantes. La razón principal detrás del interés en este material en particular, se basa en la ligereza, alta densidad de energía y rentabilidad económica del mismo (Dornheim *et al.*, 2007; Burstow, 2002).

En el caso puntual de las baterías, el uso del Mg como ánodo ha presentado avances importantes, debido a que potencialmente es una alternativa más económica y amigable con el medio ambiente a las actuales baterías de litio-ion (Li-ion) (Tuerxun, 2015). Sin embargo, existen ciertos parámetros como la densidad energética y los ciclos de carga y descarga (reversibilidad) de las baterías en base de Mg que deben ser perfeccionados para que este material sea considerado como una alternativa viable a las baterías de Li-ion (MacLaughlin, 2019).

Por otro lado, en aplicaciones móviles, el Mg es considerado como un medio de almacenamiento de hidrógeno (H₂); necesario para el correcto funcionamiento de las celdas de combustible, usándolo como compuesto en forma de hidruro (MgH₂), debido a que este, teóricamente presenta una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno equivalente a 7.6 % p/p (composición porcentual en

peso). No obstante, las temperaturas en procesos de absorción y desorción de H₂ en el hidruro son muy elevadas (~300 °C) y la cinética muy lenta para aplicaciones comercialmente viables (Crivello *et al.*, 2016; de Rango, Marty, & Fruchart., 2016). En la literatura científica se ha demostrado que se puede llegar a obtener una mejora en la cinética, introduciendo una microestructura a nanoescala que permita la difusión del H₂; la molienda mecánica es una forma fácil y práctica, no solo de generar una microestructura a nanoescala, sino de permitir que se agreguen catalizadores para acelerar los procesos antes mencionados. Pese a esto, las temperaturas de desorción del MgH₂ no sufren grandes variaciones (~226 °C), por cuanto, se presenta la necesidad de encontrar métodos que permitan desestabilizar la estructura del MgH₂ y de esta manera conseguir una disminución en las temperaturas de desorción del H₂ (Zhang, Yan, & Qu, 2018; Wang, 2017; Contreras, 2017).

El objetivo de esta investigación es sintetizar muestras de hidruro de magnesio mediante la técnica de molienda mecánica durante 2, 5 y 10 horas (h) en atmósferas controladas de Argón (Ar) e H₂ para comprobar si los efectos de la molienda mecánica sobre las muestras pueden mejorar las propiedades cinéticas y termodinámicas del MgH₂ para almacenamiento de H₂.

Este estudio comprende la revisión de las propiedades estructurales de las muestras preparadas mediante molienda mecánica usando la difracción de rayos-x (XRD) para comparar las diferencias en la composición. A continuación, los mecanismos de absorción/desorción del H₂ serán evaluados mediante técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) para analizar la cantidad de H₂ producido.

2 Metodología

Esta investigación está basada en experimentación realizada en laboratorio, donde se utilizaron equipos especializados para la síntesis y posterior caracterización de las muestras conforme se muestra en la figura 1.

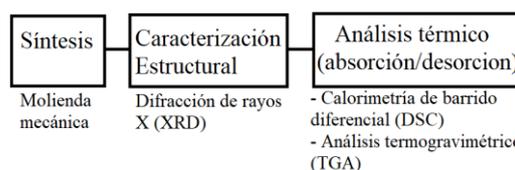


Figura 1: Esquema de las técnicas experimentales usadas en el proyecto.

2.1 Síntesis

Como componente inicial, se utilizó polvo de MgH_2 (pureza de 95 % fase de hidruro y 5 % Mg; Sigma-Aldrich Inc.). El polvo de MgH_2 fue colocado en un contenedor de acero con bolas de acero de 10 mm de diámetro para ser molido mecánicamente con una proporción de bolas/polvo de 50:1. La molienda mecánica se llevó a cabo en un molino planetario (Planetary Ball Mill PM 400, Retsch, Birmingham, UK) a 250 rpm por 2, 5 y 10 horas en atmósferas de Ar e H_2 , con 5 minutos de molienda y 5 minutos de descanso para evitar el sobrecalentamiento de la muestra.

2.2 Caracterización estructural

La estructura y morfología de las muestras fue estudiada usando el difractómetro de rayos-x (D8 Advance XRD, Bruker, Birmingham, UK). Los patrones de difracción se analizaron en primer lugar comparándolos con datos de la bibliografía o bases de datos de estructuras cristalinas inorgánicas, por sus siglas en inglés (ICSD) utilizando el software EVA (equipado con la base de datos PDF-2) (DIFFRAC.EVA, Bruker, Version 4.0; 2014). Se realizó un refinamiento por el método de Rietveld con el fin de obtener un análisis cualitativo (determinar la contribución de cada fase en los materiales molidos) utilizando los softwares TOPAS-Academic y jEdit (DIFFRACT.TOPAS, Bruker, Version 4.0; 2014) con datos de referencia obtenidos de la ICSD. Los picos de las difracciones se ajustaron utilizando la función Pseudo-Voigt. Además, los parámetros de la red se adaptaron siguiendo los parámetros atómicos (ICSD, Chemical Data Service, Version 2015.1; 2017). Para obtener un ajuste más preciso, todos los puntos anteriores a un valor de 2θ igual a 25° se excluyeron del refinamiento.

2.3 Análisis Térmico

El análisis térmico de las muestras de MgH_2 comercial y molidas mecánicamente (2, 5 y 10 h) en atmósferas contenidas de Ar e H_2 , fue investigado utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido. Esta técnica mide la diferencia de flujos de calor entre una muestra y una referencia cuando se calientan o enfrían a una velocidad constante. Esta diferencia de flujo de calor da un pico que corresponde a un evento exotérmico o endotérmico (es decir, cambios de fase, liberación de hidrógeno) que sufre el material estudiado (Höhne, Hemminger, & Flammersheim, 2003). Para esta investigación se utilizó un equipo calorimetría de barrido diferencial (DSC 204 HP, Netzsch, Birmingham, UK) ubicado dentro de una caja de guantes de atmósfera controlada de Ar, debido a la sensibilidad de las muestras al oxígeno. Alrededor

de 10 a 15 mg de las diferentes muestras fueron colocadas en un contenedor de aluminio y analizadas desde temperatura ambiente hasta los $500^\circ C$, a una velocidad de calentamiento de $2^\circ C/min$ y una presión 3 bar en una atmósfera de Ar con un flujo de 100 ml/min.

Adicionalmente, para investigar la pérdida de masa de las muestras se utilizó la técnica del análisis termogravimétrico, la cual permite medir los cambios de masa del material en función de la temperatura y el tiempo. El equipo consta de una microbalanza, un horno y un controlador, donde las muestras se pueden pesar y calentar/enfriar al mismo tiempo. Las muestras se colocan dentro del horno en un sistema cerrado para controlar la atmósfera. Un gas inerte, en nuestro caso, Ar fluye a través del puerto de gas debajo de la muestra y todos los gases producidos durante el proceso de calentamiento/enfriamiento se llevan al espectrómetro de masas a través de válvulas de escape ubicadas sobre la muestra (TA Instruments, Version 2.1; 2012). En este trabajo se utilizó un equipo de análisis termogravimétricos (TG 209, Netzsch, Birmingham, UK) conectado a un espectrómetro de masas para analizar y registrar los cambios termogravimétricos y la evolución de gas(es) durante el proceso de calentamiento/enfriamiento. Todas las muestras se manipularon y prepararon en una atmósfera inerte de Ar para evitar el contacto con el aire o el agua. Se analizaron muestras de alrededor de 15-20 mg en un contenedor de alúmina con tapa y se calentaron a una velocidad de $2^\circ C/min$ y una presión de 1 bar de Ar fluyendo a 40 ml/min.

3 Resultados

3.1 Análisis estructural del MgH_2 comercial (sin molienda) y molido mecánicamente

Se analizó la estructura del MgH_2 comercial mediante difracción XRD y se determinó que el material consta de 98.3 % p/p de α - MgH_2 (estructura tetragonal, grupo espacial $p4_2/mnm$ 136) (Bortz, Bertheville, Böttger, & Yvon, 1999) y 1.7 % p/p de Mg; el Mg probablemente se deba a una hidrogenación incompleta durante el proceso de fabricación del MgH_2 .

La figura 2 ilustra las estructuras del MgH_2 comercial y mecánicamente molido durante 2, 5 y 10 h en Ar obtenido por difracción de rayos X. La difracción del MgH_2 molido por 2 h muestra la formación de una nueva fase consistente con γ - MgH_2 (ortorrómbica, Pbcn) (Bortz *et al.*, 1999), adicional a las fases correspondientes α - MgH_2 y Mg observadas en el MgH_2 comercial. Con el objetivo de cuantificar cada fase presente en la muestra, se llevó a cabo el

refinamiento por el método de Rietveld y se encontró que el 87.4 % p/p corresponde a la fase α -MgH₂, el 7.2 % p/p a la fase de Mg y el 5.4 % p/p restante a la fase γ -MgH₂.

Al moler mecánicamente el MgH₂ durante 5 h en Ar, se detectó las mismas difracciones relacionadas con las fases α y γ MgH₂ y Mg. Sin embargo, la intensidad de los picos de reflexión se redujo y se observó un evidente ensanchamiento de los mismos. El análisis de los parámetros de celda de la muestra molida 5h (figura 4) presentan una formación de fases de 85.5 % p/p de α -MgH₂, 8.5 % p/p de γ -MgH₂, 2.4 % p/p de Mg y 3.5 % p/p de MgO; el MgO posiblemente se

forma debido a la oxidación del Mg durante la molienda.

Con un mayor tiempo de molienda (10 h) en Ar, se observó que las difracciones de Mg, α y γ MgH₂ y MgO se tornan más amplias y la intensidad decrece, por otra parte, no se detectaron nuevas fases. El refinamiento llevado a cabo (figuras 4 y 5), indicó que la muestra de MgH₂ molido por 10 h está compuesta de las siguientes fases cuantificadas de la siguiente manera: γ -MgH₂ que representa el 38.1 % p/p, α -MgH₂ el 55.9 % p/p, Mg el 1.6 % p/p) y MgO el 4.4 % p/p.

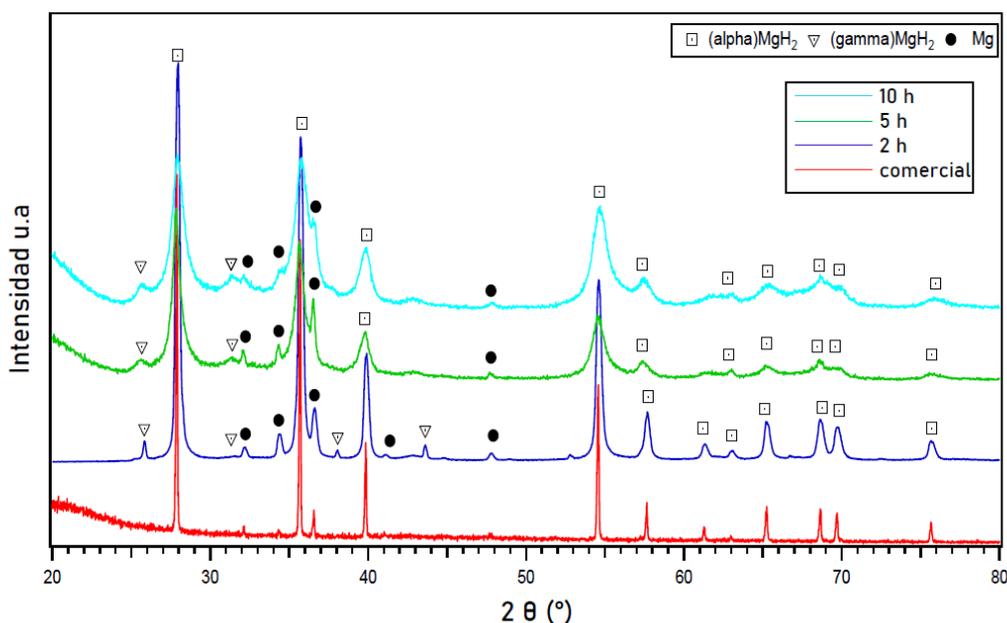


Figura 2: Difracciones de rayos X (XRD) del MgH₂ comercial (sin molienda) y molido mecánicamente en una atmósfera contenida de Ar por 2, 5 y 10 horas.

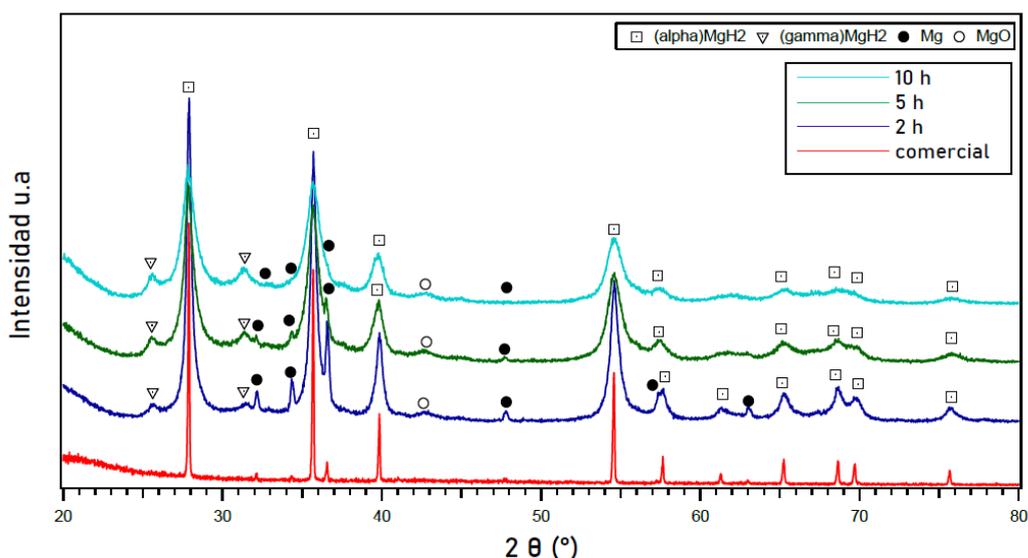


Figura 3: Difracciones de rayos X del MgH₂ comercial (sin molienda) y molido mecánicamente en una atmósfera contenida de H₂ a presión de 100 bar por 2, 5 y 10 horas.

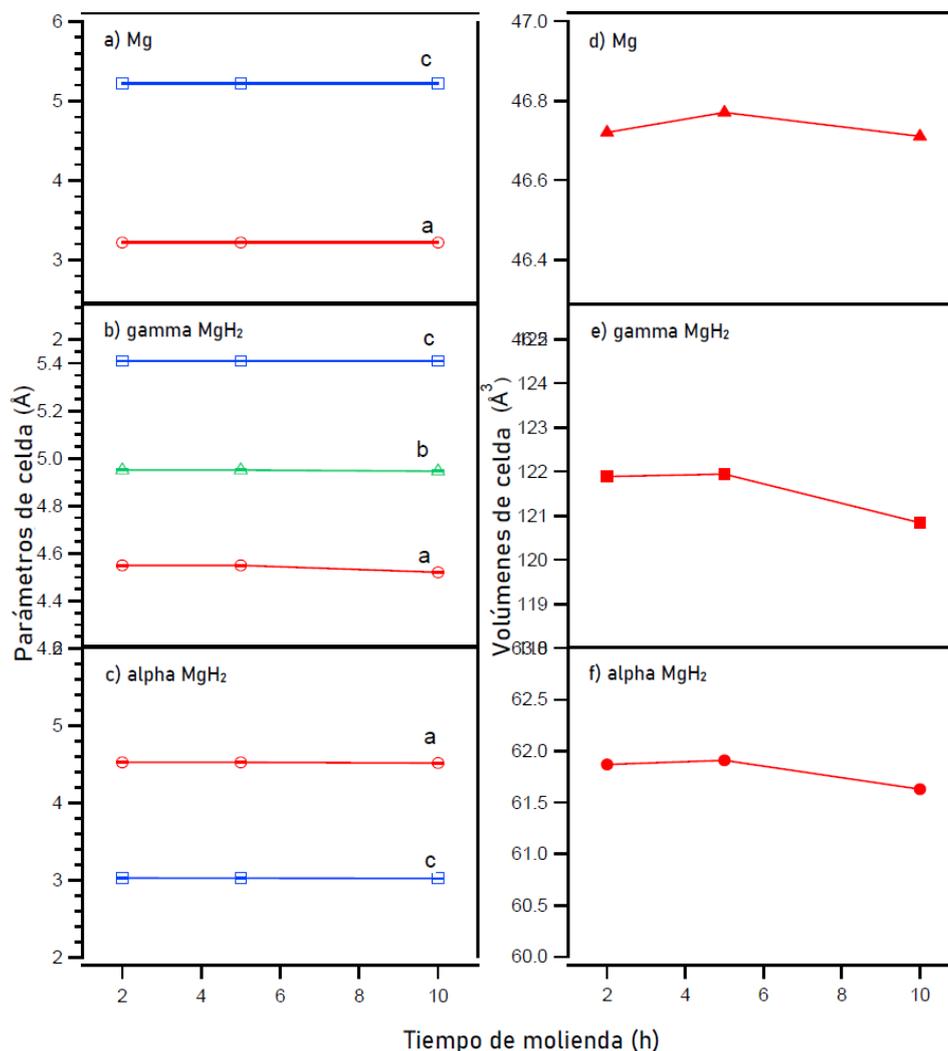


Figura 4: Parámetros de la celda (izquierda) (a) Mg, (b) γ -MgH₂ y (c) α -MgH₂ y volúmenes de celda (derecha) (d) Mg, (e) γ -MgH₂ y (f) α -MgH₂ correspondientes al MgH₂ molido mecánicamente en atmósfera contenida de Ar por 2, 5 y 10 h en función del tiempo de molienda. Las barras de desviaciones no se observan debido a que son menores que la simbología de los datos.

Por otro lado, se caracterizaron muestras molidas bajo una presión de 100 bar en atmósfera contenida de H₂ y sus difracciones se muestran en la figura 3. El MgH₂ molido en H₂ durante 2 h muestra difracciones relacionadas con las fases α -MgH₂, γ -MgH₂, Mg y MgO. En comparación con el material comercial, la intensidad de los picos se reduce y se observa un ensanchamiento en los mismos. El refinamiento realizado sobre la muestra indica los valores de cada una de las fases presentes en el material molido: 79.4 % p/p de α -MgH₂, 13.1 % p/p de γ -MgH₂, 2.2 % p/p de Mg y el resto corresponde a MgO.

La muestra molida durante 5 h en una presión de 100 bar en atmósfera contenida de H₂ presenta intensidades reducidas para los picos de α -MgH₂ y

Mg, mientras que las intensidades de γ -MgH₂ y MgO se vuelven más intensas. El refinamiento de la muestra indica que el material está compuesto por 71.2 % p/p de α -MgH₂, 23.04 % p/p de γ -MgH₂, 0.6 % p/p de Mg y el 5.2 % p/p restante es MgO.

Al moler el polvo de MgH₂ durante 10 h bajo una presión de 100 bar en una atmósfera contenida de H₂, las difracciones de γ -MgH₂ y MgO muestran una mayor intensidad, mientras que las intensidades de los picos de α -MgH₂ y Mg disminuyen aún más, mostrando un ensanchamiento en los picos. No se detectaron otras fases presentes en la muestra. El refinamiento de la muestra molida por 10 h permite la cuantificación de fases presentes en la muestra. En este caso, α -MgH₂ representa 76.4 % p/p, γ -MgH₂

muestra 16 % p/p, Mg 2.5 % p/p y el 5.1 % p/p corresponde a MgO.

Los parámetros de celda de las muestras tanto comercial como molidas mecánicamente se encuentran en Ar e H₂ se encuentran resumidas en la tabla 1. Con la finalidad de facilitar la interpretación de los resultados obtenidos en cuanto a los parámetros

y volúmenes de celda, se añadieron gráficos complementarios como en las figuras 4 y 5. De estos podemos mencionar que α-MgH₂ tiene una estructura tetragonal con grupo espacial P42/mnm, Mg tiene una estructura hexagonal con grupo espacial P63/mmc y γ-MgH₂ muestra una estructura ortorrómbica con grupo espacial Pbcn.

Tabla 1: Resumen de los parámetros de celda de las muestras de MgH₂ comercial (sin molienda) y molido mecánicamente en atmosferas contenidas de Ar e H₂ por 2, 5 y 10 horas.

Tiempo de molienda	α-MgH ₂		γ-MgH ₂			Mg					
	Parámetros de celda (Å)		Parámetros de celda (Å)			Volumen de celda (Å ³)		Parámetros de celda (Å)		Volumen de celda (Å ³)	
	a	c	a	b	c	a	c	a	c		
Ar	2	4.523±0.002	3.025±0.001	61.87±0.05	4.545±0.007	5.413±0.009	4.953±0.008	121.89±0.03	3.215±0.001	5.220±0.002	46.72±0.04
	5	4.524±0.001	3.024±0.001	61.91±0.02	4.546±0.007	5.414±0.009	4.954±0.008	121.94±0.03	3.216±0.001	5.220±0.001	46.77±0.02
	10	4.516±0.001	3.021±0.001	61.63±0.02	4.519±0.012	5.405±0.012	4.946±0.011	120.84±0.06	3.216±0.001	5.216±0.003	46.71±0.03
H ₂	2	4.520±0.001	3.023±0.001	61.77±0.01	4.528±0.010	5.407±0.012	4.961±0.011	121.48±0.04	3.212±0.001	5.216±0.001	46.62±0.01
	5	4.524±0.001	3.024±0.001	61.90±0.01	4.531±0.006	5.403±0.007	4.966±0.007	121.58±0.03	3.217±0.001	5.221±0.001	46.81±0.02
	10	4.528±0.001	3.023±0.001	61.97±0.02	4.546±0.003	5.408±0.004	4.969±0.005	122.16±0.02	3.339±0.001	5.47±0.02	52.86±0.03
Comercial (sin molienda)	4.518±0.001	3.023±0.001	61.72±0.02					3.211±0.001	5.209±0.001	46.53±0.01	

Los parámetros de celda a y c después de moler MgH₂ durante 2 h en Ar muestran un incremento en su tamaño y continúan con esta tendencia hasta las 5 h de molienda, después de este tiempo (10 h molienda), se observa una contracción en la celda unitaria, esta tendencia es congruente en todas las fases presentes en las muestras molidas en Ar.

Por el contrario, los parámetros y volúmenes de celda en las muestras molidas mecánicamente en H₂ a 100 bar de presión, denotan una tendencia creciente incluso después de moler la muestra por 10 h.

Los cambios en los parámetros de celda se pueden atribuir a varios factores, entre ellos la deformación o sustitución debido a la molienda mecánica. En el caso puntual de esta investigación es muy probable que estén relacionados con la reducción del tamaño de los cristales (reducción en el tamaño del grano) conforme

aumenta el tiempo de molienda como se presenta en la figura 6.

3.2 Análisis térmico de descomposición de los productos

La figura 7a muestra las gráficas obtenidas del DSC correspondientes al MgH₂ comercial y mecánicamente molido durante 2, 5 y 10 h en Ar. El hidruro comercial, muestra una gran curva endotérmica que comienza alrededor de los 370 °C y alcanza un máximo punto a los 392 °C. Este fenómeno está relacionado con la descomposición de la fase MgH₂ en Mg, liberando H₂, la desorción se completa a los 415 °C. Las mediciones de TGA (figura 7b) realizadas en el material comercial (sin molienda) muestran una desorción total de 6.8 % p/p de H₂ hasta los 410 °C, comparado con el 7.6 % p/p esperado para la descomposición completa del

MgH₂ comercial (Jain, Lal, & Jain, 2010), es evidente que la capacidad esperada de H₂ se reduce. Este efecto se puede explicar debido a las impurezas del material ya que acorde al análisis realizado en el punto 3.1 de esta investigación, el MgH₂ comercial no es totalmente puro, sino que contiene una pequeña fracción de Mg lo que conduce a una menor capacidad de desorción de hidrógeno, además de otras impurezas que pueden estar asociadas con el manejo del material.

La muestra molida mecánicamente durante 2 h en atmósfera controlada de Ar mostró que la deshidrogenación comienza alrededor de los 300 °C y alcanza un máximo pico a los 350 °C, se observó una única reacción endotérmica, ligada a la liberación de H₂ del MgH₂. Por otra parte, el análisis TGA mostró una cantidad total de 6.60 % p/p de desorción de H₂ hasta los 400 °C.

En la muestra molida 5 h en atmósfera controlada de Ar, el análisis DSC presentó una fuerte reacción endotérmica que inició aproximadamente a los 290 °C, con un pico máximo a los 332.8 °C, seguida de una reacción endotérmica subsecuente que alcanzó un pico máximo a los 340.5 °C y se desarrolló hasta 387.3 °C. Del análisis TGA realizado en esta muestra, se evidenció que una cantidad total de 6.52 % p/p de H₂ liberado. Cabe mencionar que la reacción subsecuente observada en el DSC de esta muestra, podría estar asociado con la descomposición de la fase α -MgH₂ dado que esta fase se descompone a temperaturas más altas que la fase γ -MgH₂ (Varin, Czujko, & Wronski, 2006).

El material molido durante 10 h en atmósfera controlada de Ar, mostró una desorción de H₂ endotérmica en un solo paso, con una temperatura inicial de 251.8 °C y un pico máximo a los 322.9 °C.

Una cantidad total de 5.69 % p/p de desprendimiento de H₂ fue detectado mediante el TGA hasta los 356.9 °C cuando terminó la reacción. Es importante señalar que la fuerte reacción endotérmica observada en el DSC está relacionada con la descomposición del γ -MgH₂ en Mg, liberando H₂. Con respecto a las muestras anteriormente mencionadas (2 y 5 h) se observa una diferencia notable en las temperaturas de desorción, lo que estaría asociado con la disminución en el tamaño de grano de la muestra molida por 10 h.

En la figura 8 se presenta un resumen de las temperaturas de inicio, pico máximo y final obtenidas experimentalmente del análisis DSC y TGA llevado a cabo en las muestras de MgH₂ molidas en Ar. Después de analizar las muestras en atmósfera contenida de Ar, se procedió a revisar las muestras que fueron mecánicamente molidas bajo 100 bar de presión y una atmósfera contenida de H₂ a través de las técnicas DSC y TGA. La figura 9a indica las reacciones

endotérmicas observadas en las muestras de MgH₂ comercial y mecánicamente molido por 2, 5 y 10 h. Así mismo, los datos obtenidos de la pérdida de masa y la deshidrogenación vs temperatura obtenidos del análisis TGA, son ilustrados en la figura 9b. La disminución en la temperatura de las diferentes muestras puede ser atribuida a la disminución del tamaño de grano conforme al tiempo de molienda.

Después de analizar las muestras en atmósfera contenida de Ar, se procedió a revisar las muestras que fueron mecánicamente molidas bajo 100 bar de presión y una atmósfera contenida de H₂ a través de las técnicas DSC y TGA. La figura 9a indica las reacciones endotérmicas observadas en las muestras de MgH₂ comercial y mecánicamente molido por 2, 5 y 10 h. Así mismo, los datos obtenidos de la pérdida de masa y la deshidrogenación vs temperatura obtenidos del análisis TGA, son ilustrados en la figura 9b. La disminución en la temperatura de las diferentes muestras puede ser atribuida a la disminución del tamaño de grano conforme al tiempo de molienda.

La muestra molida por 2 h en H₂, presentó una sola reacción de deshidrogenación. El pico relacionado con la desorción de H₂ mostrado por el DSC empezó a liberar el gas a una temperatura alrededor de los 278.8 °C. La endoterma de esta muestra indica la máxima deflexión a los 340.8 °C. Mediante el análisis TGA se pudo determinar que la muestra libera un total de 6.65 % p/p de H₂ hasta los 389.5 °C.

La deshidrogenación del MgH₂ molido por 5 h en H₂, inició a los 251.8 °C con un pico máximo a los 334.5 °C, seguido de una pequeña reacción hasta los 363.8 °C. Por medio del TGA se observó que estas reacciones conjuntas liberan un total de 6.61 % p/p de H₂ hasta los 387.8 °C. La pequeña reacción subsecuente a la mayor puede atribuirse a la deshidrogenación de la fase α -MgH₂ que ocurre a mayor temperatura que en la fase γ -MgH₂.

El MgH₂ molido durante 10 h en H₂ también muestra una sola reacción endotérmica que comienza a los 249.6 °C y alcanza un pico máximo a los 319.4 °C, seguido de una pequeña reacción endotérmica a los 371.6 °C. La cantidad total de H₂ liberado corresponde a un total de 6.55% p/p según el análisis realizado mediante TGA.

La pequeña reacción subsecuente a la principal en esta muestra está relacionada con la deshidrogenación de la fase α -MgH₂ como se discutió anteriormente.

La figura 10 ilustra las temperaturas de inicio, pico máximo y finales de las muestras de MgH₂ molidas bajo una presión de 100 bar en una atmósfera contenida H₂ frente al tiempo de molienda (2, 5 y 10 h).

3 Discusión

Se investigó el MgH₂ comercial y molido mecánicamente durante 2, 5, 10 h bajo atmósferas de argón e hidrógeno para comparar el comportamiento del material y los cambios de fase durante el proceso de molienda. En total se sintetizaron y caracterizaron 6 muestras mediante XRD, DSC y TGA.

Las mediciones del XRD después de 2, 5, 10 h de molienda de MgH₂ bajo Ar y 100 bar de H₂, mostraron picos correspondientes a la fase α-MgH₂ que fueron menos intensos y más amplios que los del material

comercial. Además, se detectaron picos correspondientes a la fase γ-MgH₂ en las muestras molidas mecánicamente. El aumento en los anchos de los picos es un indicativo de una reducción en el tamaño de grano, se observó en las muestras experimentalmente sintetizadas, que efectivamente la molienda mecánica contribuye a disminuir el tamaño de grano pasando de 207 nm para el material comercial (sin molienda) a 18 nm para el MgH₂ molido durante 10 h. Esta reducción en el tamaño de grano contribuye con la disminución de las temperaturas de desorción.

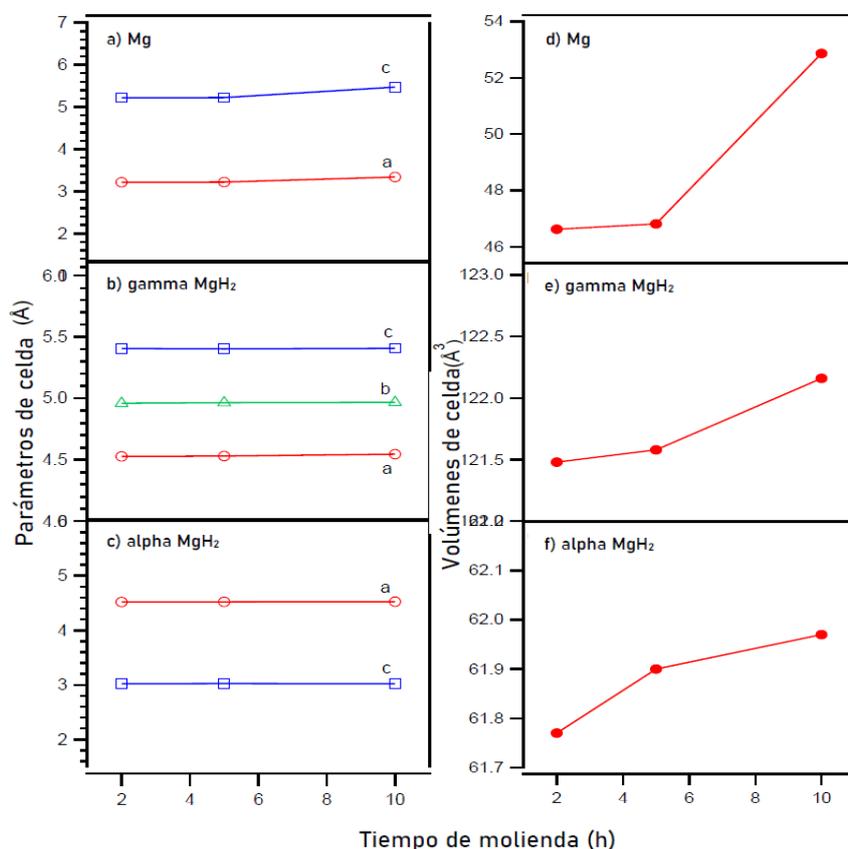


Figura 5: Parámetros de la celda (izquierda) (a) Mg, (b) γ-MgH₂ y (c) α-MgH₂ y volúmenes de celda (derecha) (d) Mg, (e) γ-MgH₂ y (f) α-MgH₂ correspondientes al MgH₂ molido mecánicamente en atmósfera contenida de H₂ a presión de 100 bar por 2, 5 y 10 h en función del tiempo de molienda. Las barras de desviaciones no se observan debido a que son menores que la simbología de los datos.

Los análisis térmicos de los materiales, tanto comerciales como molidos mecánicamente fueron realizados con la finalidad de comprender mejor el comportamiento del material y los mecanismos de descomposición. Las mediciones de DSC demostraron que la desorción de hidrógeno procede en una reacción endotérmica de uno y dos pasos para ambos grupos de muestras molidas mecánicamente en Ar e H₂. Las muestras que presentan reacciones en dos pasos están asociadas con la descomposición de la fase γ-MgH₂ que según la literatura se descompone a temperaturas más bajas que la fase α-MgH₂. (Bortz *et al.*, 1999)

En cuanto a las propiedades de almacenamiento de hidrógeno, en las muestras molidas en atmósfera contenida de Ar, la temperatura de inicio de la deshidrogenación se redujo hasta en 118 °C, desde los 370 °C para el MgH₂ comercial (sin molienda mecánica) hasta los 251.8 °C para la muestra molido durante 10 h. Sin embargo, también se evidenció mediante análisis realizados utilizando el TGA, que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno también disminuyó al aumentar el tiempo de molienda, es así que, de los 6.8 % p/p de H₂ liberado por el MgH₂ comercial, al moler mecánicamente la muestra por 10

h solamente se logró obtener un total de H₂ liberado equivalente al 5.7% p/p. Que representa 1.1% p/p de H₂ menos que la muestra comercial (sin molienda) y corresponde a tan solo el 83.8% p/p de la capacidad total del mismo. Esto se puede atribuir a la contaminación de oxígeno a la que está expuesta la muestra durante los períodos de molienda.

Las temperaturas de desorción de hidrógeno de las muestras molidas bajo presión de 100 bar en una atmosfera contenida de H₂, indican una disminución en la temperatura de inicio de la desorción en comparación con las temperaturas del MgH₂ comercial de aproximadamente 120 °C, pasando de 370 °C para el MgH₂ comercial (sin molienda) a 249.6

°C para el MgH₂ molido por 10 h. Esta temperatura es 2 °C menor que en los resultados obtenidos para las muestras molidas en una atmosfera contenida de Ar.

Nuevamente, en las muestras molidas en H₂ analizadas mediante TGA exponen una reducción en la capacidad de hidrógeno de 6.8 % p/p para el MgH₂ comercial a 6.55 % p/p para la muestra molido durante 10 h. Esto representa solo un 0.25 % p/p de H₂ menos que el obtenido experimentalmente para el MgH₂ comercial (sin molienda), lo que evidencia que la molienda en H₂ tiene un efecto positivo en la deshidrogenación del MgH₂ en comparación con las muestras molidas en atmósfera contenida de Ar.

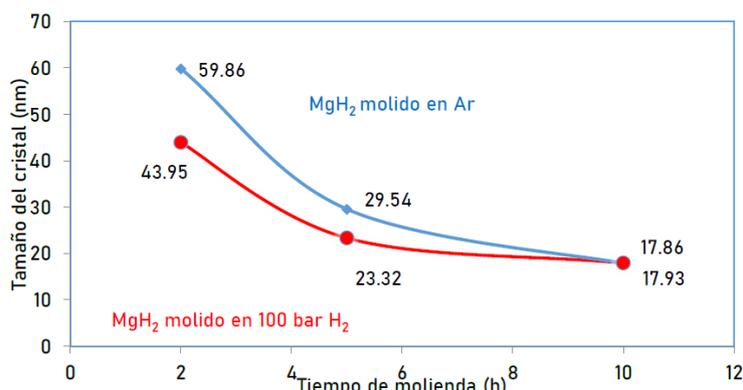


Figura 6: Estimación del tamaño de cristal vs tiempo de molienda mecánica para las muestras de MgH₂ molido mecánicamente en atmosferas contenidas de Ar y 100 bar H₂ por 2, 5 y 10 horas.

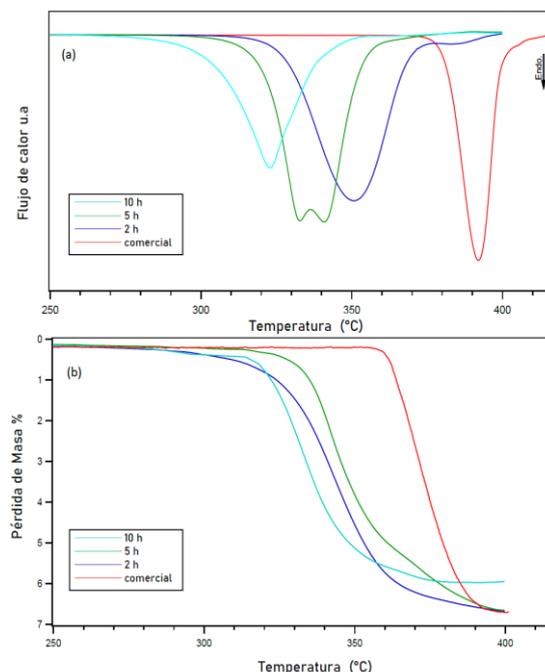


Figura 7: (a) Calorimetría de barrido diferencial. (b) Análisis termogravimétricos de MgH₂ comercial (sin molienda) y molido mecánicamente en una atmósfera contenida de Ar por 2, 5 y 10 h. Todos los datos fueron realizados a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min con un flujo constante de 3 bar de Ar a 100 ml/min (DSC) y 1 bar de Ar con un flujo de 40 ml/min (TGA). Los datos de DSC y TGA se representan desde los 250 °C hasta los 450 °C debido a que no se observaron variaciones en rangos anteriores.

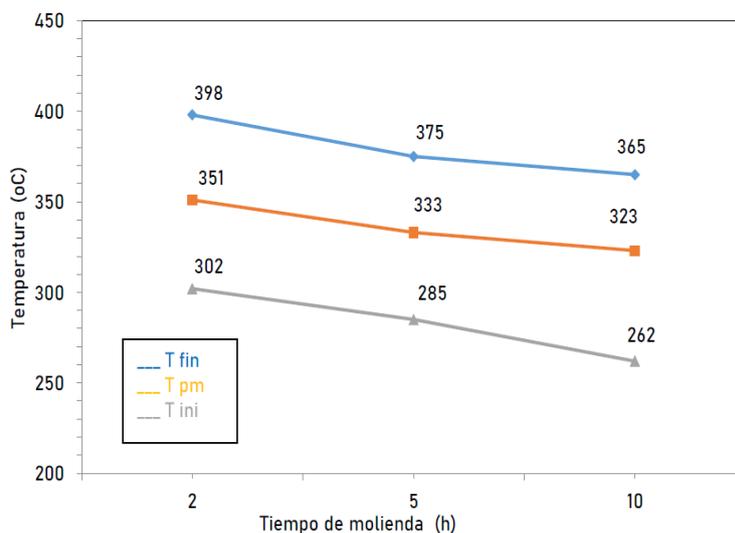


Figura 8: Temperaturas de desorción de H₂ (inicial, pico máximo y final) vs tiempo de molinda mecánica para las muestras molidas en atmosfera contenida de Ar.

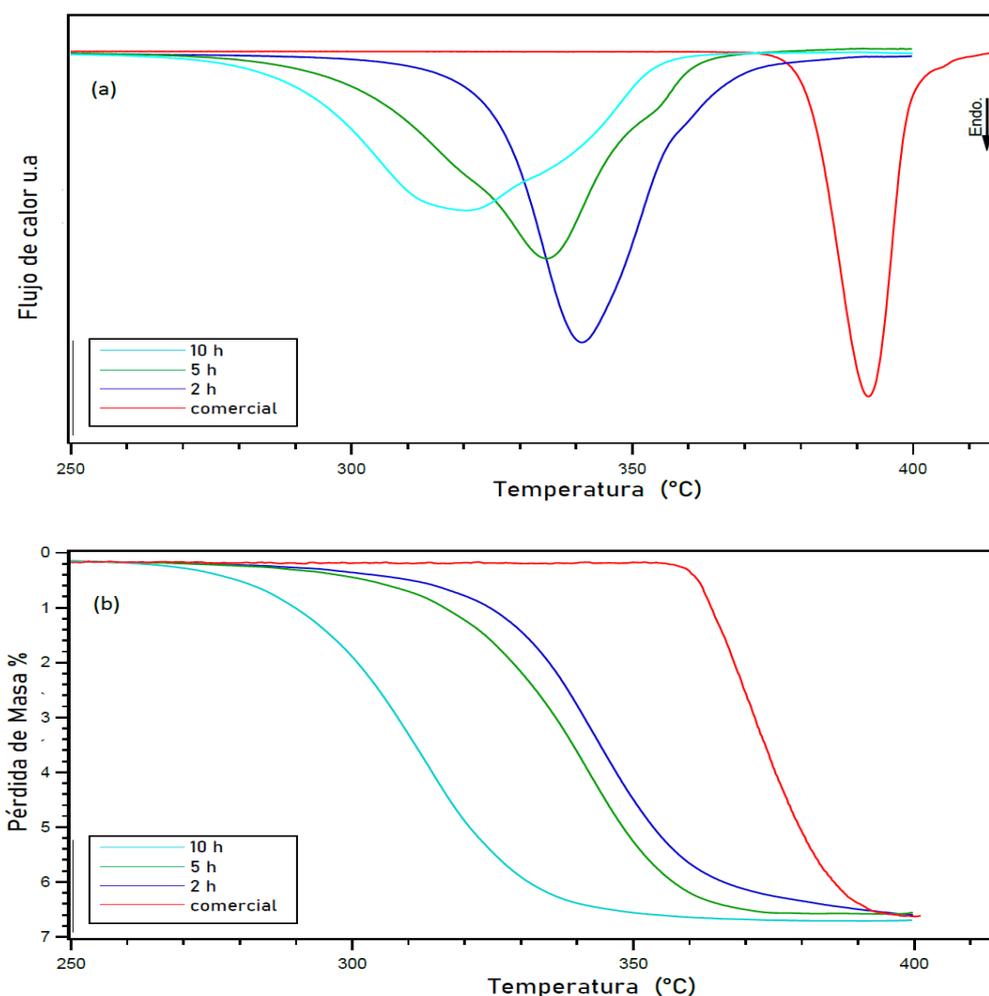


Figura 9: (a) Calorimetría de barrido diferencial. (b) Análisis termogravimétricos de MgH₂ comercial (sin molinda) y molido mecánicamente en una atmósfera contenida de H₂ a presión de 100 bar por 2, 5 y 10 h. Todos los datos fueron realizados a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min con un flujo constante de 3 bar de Ar a 100 ml/min (DSC) y 1 bar de Ar con un flujo

de 40 ml/min (TGA). Los datos de DSC y TGA se representan desde los 250 °C hasta los 450 °C debido a que no se observaron variaciones en rangos anteriores.

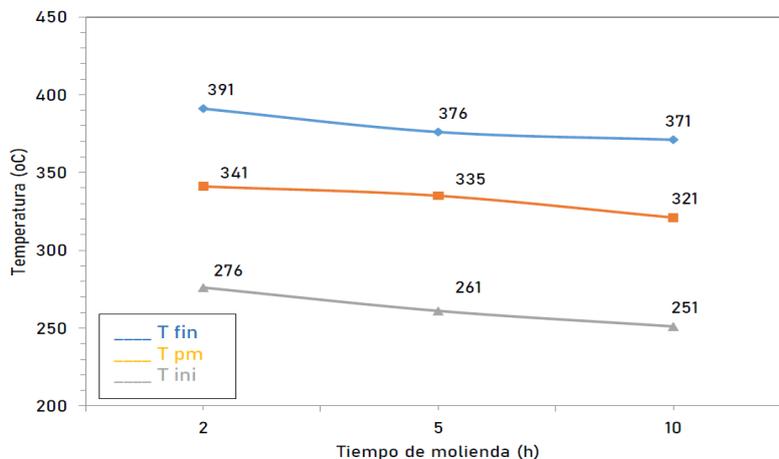


Figura 10: Temperaturas de desorción de H₂ (inicial, pico máximo y final) vs tiempo de molienda mecánica para las muestras molidas en atmosfera contenida de Ar.

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación, está claro que las propiedades de absorción/desorción de hidrógeno del MgH₂ pueden alterarse mediante molienda mecánica. Además, se observó que a medida que aumenta la molienda, la temperatura de desorción de hidrógeno disminuye, pero también lo hace la capacidad de hidrógeno. Sin embargo, cabe mencionar que ninguna de las muestras estudiadas experimentalmente en esta investigación logró acercarse a la capacidad teórica de desorción de 7.6 % p/p de H₂ declarada en la literatura para el MgH₂, esto puede atribuirse a la contaminación de la muestra durante el proceso de molienda.

4 Conclusiones

En este trabajo se investigó la síntesis y caracterización de muestras en base a hidruro de magnesio MgH₂ para almacenamiento de hidrógeno. Se demostró experimentalmente, que las propiedades termodinámicas de absorción/desorción del MgH₂ se pueden mejorar mediante la técnica de molienda mecánica. También se observó que la reducción del tamaño de las partículas mejora la difusión del hidrógeno, reduciendo sustancialmente las temperaturas de deshidrogenación. Las difracciones de rayos X muestran la aparición de picos relacionados con las fases α y γ -MgH₂ cuando se muelen mecánicamente las muestras por 2, 5 y 10 h. Se pudo también determinar, que el MgH₂ molido se descompone en una reacción endotérmica y que la temperatura de deshidrogenación disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda. En cuanto a la capacidad de desorción de hidrógeno, se evidenció por medio de análisis utilizando TGA que mientras mayor sea el período de molienda mecánica, menor va a ser

la capacidad de desorción de hidrógeno. Si bien es cierto, estos resultados son alentadores para pensar en el MgH₂ como un compuesto que nos permita movernos hacia el uso de hidrógeno comercialmente, existe la necesidad de seguir trabajando para encontrar nuevos aditivos que cumplan con los requisitos termodinámicos de un sistema real y de esta manera llevar a la práctica los resultados de esta investigación.

Conflicto de Interés

Los autores declaran que no existen conflictos de interés de naturaleza alguna con la presente investigación.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al Dr. David Book y la Universidad de Birmingham UK por el soporte y accesibilidad para el uso de los equipos de laboratorio utilizados en esta investigación.

Referencias

Bellosta, J., Ares, J., Barale, J., Baricco, M., Buckley, C., Capurso, G., Gallandat, N., Grant, D., Guzik, M., Jacob, I., Jensen, E., Jensen, T., Jepsen, J., Klassen, T., Lototsky, M., Manickam, K., Montone, A., Puzkiel, J., Sartori, S., Dornheim, M. (2019). Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15), 7780–7808. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>

Bortz, M., Bertheville, B., Böttger, G., & Yvon, K. (1999). Structure of the high pressure phase λ -MgH₂ by

- neutron powder diffraction. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 287, Issues 1–2, pp. L4–L6). Elsevier Sequoia SA. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00028-6)
- Burstow, C. (2002). Magnesium: The impact of projected new supply on prices over the next five years. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 111(MAY/AUG). <https://doi.org/10.1179/mpm.2002.111.2.62>
- Cabezas, M. (2014). Hydrogen energy vector: demonstration pilot plant with minimal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 18165–18172.
- Centro Nacional de Hidrógeno. (2020). *Hidrógeno*. <https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/>
- Cid, I. (2014). *Hidrógeno: Vector Energético en el Siglo XXI*. <https://core.ac.uk/download/pdf/289970908.pdf>
- Contreras, L. (2017). *UBIRA ETheses - Mechanical synthesis of magnesium alloys for hydrogen storage*. (PhD Thesis). <https://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/8302/>
- Crivello, J., Denys, R., Dornheim, M., Felderhoff, M., Grant, D., Huot, J., Jensen, T., de Jongh, P., Latroche, M., Walker, G., Webb, C., & Yartys, V. (2016). Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(2), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9601-1>
- de Rango, P., Marty, P., & Fruchart, D. (2016). Hydrogen storage systems based on magnesium hydride: from laboratory tests to fuel cell integration. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(2), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9646-1>
- DIFFRAC.SUITE EVA (Version 4.0) [XRD Software]. (2014). / *Bruker*. Retrieved October 18, 2020, from <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva.html>
- DIFFRAC.SUITE TOPAS (Version 4.0) [XRD Software]. (2014)./ *Bruker*. Retrieved October 18, 2020, from <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/topas.html>
- Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O., & Bormann, R. (2007). Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scripta Materialia*, 56(10), 841–846. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.003>
- El Kharbachi, A., Dematteis, E., Shinzato, K., Stevenson, S., Bannenberg, L., Heere, W., Zlotea, C., Szilágyi, P., Bonnet, J., Grochala, M., Gregory, D., Ichikawa, T., Baricco, M., & Hauback, B. (2020). Metal Hydrides and Related Materials. Energy Carriers for Novel Hydrogen and Electrochemical Storage. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(14), 7599–7607. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01806>
- Fernández-Bolaño, C. (2005). *Energética del hidrógeno: Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro*. Universidad de Sevilla. Proyecto de Fin de Carrera. <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fichero/0+Portada+e+%C3%8Dndices.pdf>
- González Delgado, A. (2018). *Technological comparison of different hydrogen storage methods*. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis de pregrado. [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/144039/González - Comparación tecnológica entre los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno.pdf?sequence=2&isAllowed=y](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/144039/González%20-%20Comparación%20tecnológica%20entre%20los%20diferentes%20métodos%20de%20almacenamiento%20de%20hidrógeno.pdf?sequence=2&isAllowed=y)
- García-Conde, A. G. (2010). *Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno*. Recuperado de: http://www2.udg.edu/Portals/88/proc_industrials/5%20-%20Otros%20Combustibles-Hidrogeno.pdf
- Höhne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>
- ICSD (Version 2015.1) [*Inorganic Chemical Database Service*]. (2017) Retrieved October 18, 2020, from <http://icsd.cds.rsc.org/search/basic.xhtml?jsessionid=82761CD648F766CC9CA76BDA84933E21?cdsrd=3>
- Jain, I., Lal, C., & Jain, A. (2010). Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 5133–5144. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>
- Jiménez Sáez, F. (2020). *Evaluación técnica y económica del uso de hidrógeno verde en aplicaciones para la industria y desplazamiento de combustible fósil*. Universidad de Chile. <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/175586>
- Kühne, K., Sanchez, L., Roth, J., & Tornel, C. (2019). *Más allá de los combustibles fósiles: Transición fiscal en México*. <https://www.iisd.org/gsi>
- MacLaughlin, C. (2019). Status and Outlook for Magnesium Battery Technologies: A Conversation with Stan Whittingham and Sarbajit Banerjee. In *ACS Energy Letters* (Vol. 4, Issue 2, pp. 572–575). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00214>
- Sánchez, D., Linares, J., & Inzunza, K. (2020). *Energías limpias: Una necesidad infravalorada*. Recuperado de: https://issuu.com/danielasari/docs/maninfo_final
- TA Instruments. (Version 2.1) [*Análisis termogravimétrico*]. (2012). *Análisis termogravimétrico – TA Instruments*. Recuperado de: <https://www.tainstruments.com/productos/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis/?lang=es>
- Tuerxun, F. (2015). *A novel rechargeable battery with a magnesium anode, a titanium dioxide cathode, and a magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte*. http://ir.nsf.gov.cn/paperDownload/100001354632_0.pdf
- Varin, R. Czujko, T., & Wronski, Z. (2006). Particle size,

- grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling. *Nanotechnology*, 17(15), 3856–3865. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/041>
- Wang, Y., & Wang, Y. (2017). Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. In *Progress in Natural Science: Materials International* (Vol. 27, Issue 1, pp. 41–49). Elsevier
- B.V. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.016>
- Zhang, J., Yan, S., & Qu, H. (2018). Recent progress in magnesium hydride modified through catalysis and nanoconfinement. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 43, Issue 3, pp. 1545–1565). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.135>