



Departament de Física  
Facultat de Ciències  
Universitat Autònoma de Barcelona

**Aliatges de magnesi-níquel per a  
l'emmagatzematge d'hidrogen en  
estat sòlid.  
Síntesi i caracterització.**

*Memòria presentada per en Pau Solsona Mateos  
per optar al grau de Doctor en Ciència dels materials*



Departament de Física  
Facultat de Ciències  
Universitat Autònoma de Barcelona

**Aliatges de magnesi-níquel per a  
l'emmagatzematge d'hidrogen en estat  
sòlid.  
Síntesi i caracterització.**

*Memòria presentada per en Pau Solsona Mateos  
per optar al grau de Doctor en Ciència dels materials*

VºBº  
El director de la Tesi

Dr. Santiago Suriñach Cornet

Bellaterra, Novembre de 2005

## Agraïments

Cal dir que aquesta tesi no hagués pogut ser realitzada sense l'ajuda i motivacions rebudes dels companys, amics i familiars

Primer agraeixo als meus pares el suport i motivació que m'han donat durant tot el meu període d'estudi.

A la Sonia Letant i la Susana Setzu, així com a tota la gent que vaig conèixer al *Laboratoire d'espectrometrie physique* de Grenoble que van introduir-me i motivar-me en la recerca.

Al Santi i a la Dolors per la confiança que em van donar a l'acollir-me al seu grup i tots els comentaris realitzats que m'han ajudat a tirar la feina endavant pas per pas.

Al Tony Spassov i als seus col·laboradors del departament de química de la Universitat de Sofia, per fer més amena les diferents estades a Sofia i les diferents aportacions fetes a aquest treball.

A la Stefania Doppiu, per tots els moments compartits en el despatx i el seu punt de vista diferent sobre el treball.

A tota la gent del grup, l'Amadeu, l'Enric, el Jordi, el German, el Vassil, l'Azat, el Josep, la Veronique i la Nele; als que com la Vessi, l'Aleix, l'Alex i la Daciana hi heu passat, per fer més amè el treball al laboratori i les diferents suggerències fetes.

A tots els tècnics, el Jordi, el Manel i el Rafa per fer més senzilles les coses que aparentment semblaven complicades.

A l'Angel i els habituals del servei de raigs X per tots els comentaris i discussions mantingudes.

A tots els meus amics que m'heu ensenyat a oblidar-me de la feina els dies festius i disfrutar-la els dies laborals.

Aquest treball a estat subvencionat pels següents projectes i entitats:

-Improved hydrogen sorption kinetics in new magnesium composites for clean energy storage transport, EU HPRN-CT-2002-00208

-Composites a base de magnesio para el almacenamiento de hidrógeno (HIMAGCO), MAT2003-00780

-CeRMAE

A tots vosaltres, moltes gràcies!

*“water will be the coal of the future”*

(1874), *The Mysterious Island*

Jules Verne

# Índex

<b>1 Introducció</b>	<b>1</b>
1.1 <i>És l'hidrogen ambientalment net?</i>	3
1.2 <i>Emmagatzematge de l'hidrogen</i>	4
1.2.1 Emmagatzematge en estat gasós	5
1.2.2 Emmagatzematge en estat líquid	6
1.2.3 Fisico-adsorció de l'hidrogen	7
1.2.4 Emmagatzematge en estat sòlid	9
1.2.4.1 Els hidrurs	9
1.2.4.2 Hidrurs metàl·lics	10
1.2.4.3 Hidrurs complexos	13
1.2.4.4 Hidrurs iònics o salins	13
1.2.4.5 Hidrurs covalents o moleculars	14
1.3 <i>L'hidrur de magnesi</i>	15
1.3.1 Propietats fisicoquímiques	16
1.3.1.1 Solució sòlida (fase $\alpha$ )	16
1.3.1.2 L'hidrur (fase $\beta$ )	17
1.3.1.3 Efecte de la mòlta mecànica en el Mg i MgH <sub>2</sub> purs	18
1.3.1.4 Efecte dels elements catalitzadors	18
1.3.1.5 Hidròlisi del MgH <sub>2</sub>	19
1.3.2 Aliatges de magnesi	20
1.3.2.1 Mg <sub>2</sub> Ni-H	20
1.4 <i>Contingut del treball</i>	20
1.5 <i>Referències</i>	23
<b>2 Mostres basades en l'eutèctic del sistema Mg-Ni obtingudes per solidificació ràpida.</b>	<b>25</b>
2.1 <i>Caracterització de les mostres</i>	25
2.2 <i>Referències</i>	34
<b>3 Mostres basades en la fase Mg<sub>2</sub>Ni del sistema Mg-Ni obtingudes per mòlta mecànica</b>	<b>35</b>
3.1 <i>Caracterització estructural i tèrmica de les mostres</i>	35
3.2 <i>Modificació de la relació massa de les boles/massa de la pols (BPR)</i>	46
3.3 <i>Energia subministrada a la mostra durant la mòlta mecànica</i>	47
3.4 <i>Influència de l'atmosfera de mòlta en l'evolució de la fase nanocristal·lina durant la mòlta mecànica</i>	50
3.5 <i>Combinació de mòlta mecànica i tractaments tèrmics</i>	52
3.6 <i>Deshidrogenació de les mostres</i>	55
3.7 <i>Estudi de la influència de la composició</i>	56
3.8 <i>Caracterització morfològica de les mostres</i>	57

3.9 Referències	63
<b>4 Mostres basades en l'eutèctic del sistema Mg-Ni obtingudes per mòlta mecànica</b>	<b>65</b>
4.1 Caracterització estructural i tèrmica de les mostres	65
4.2 Caracterització morfològica	69
4.3 Influència de la grandària de partícula en el procés de deshidrogenació	72
4.4 Cinètica en funció de la grandària de partícula	73
4.5 Referències	76
<b>5 Conclusions</b>	<b>79</b>
5.1 Perspectives	80
<b>Annexes</b>	<b>87</b>
<b>A1 Procés de mòlta</b>	<b>83</b>
A1.1 Equacions de l'energia d'impacte durant la mòlta	83
A1.2 Referències	85
<b>A2 Propietats termodinàmiques de l'absorció i desorció per la mostra Mg<sub>87</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>3</sub></b>	<b>87</b>
A2.1 Evolució temporal	87
A2.2 Anàlisi tèrmica	89
A2.3 Absorció/desorció d'hidrogen	90
A2.4 Morfologia de la mostra	91
A2.5 Referències	93
<b>Articles Publicats</b>	<b>95</b>
A3.1 Nanocrystallization in Mg <sub>83</sub> Ni <sub>17-x</sub> Y <sub>x</sub> (x=0, 7.5) amorphous alloys	97
A3.2 Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline Mg <sub>2</sub> Ni-based alloys	107
A3.3 Synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg <sub>1.9</sub> M <sub>0.1</sub> Ni (M=Ti, Zr, V) obtained by mechanical alloying	123
A3.4 Evolution of amorphous and nanocrystalline phases in mechanically alloyed Mg <sub>1.9</sub> M <sub>0.1</sub> Ni (M=Ti, Zr, V)	129
A3.5 Direct hydriding of Mg <sub>87</sub> Al <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction.	137
A3.6 Thermodynamic properties and absorption–desorption kinetics of Mg <sub>87</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>3</sub> alloy synthesised by reactive ball milling under H <sub>2</sub> atmosphere	145

# 1 Introducció

D'ençà que es va inventar el motor de vapor, aproximadament 250 anys enrere, es pot dir que comença l'era tecnològica moderna o l'era dels combustibles fòssils. Més endavant amb el descobriment de l'automòbil, fa uns 100 anys, el món s'ha anat transformant ràpidament cap un temps on un dels principals combustibles que s'utilitza és el petroli, i s'ha passat a denominar l'era del petroli.

Avui en dia, ens adonem que en aquests 250 anys d'explotació dels combustibles fòssils ens han deixat un llegat de gasos contaminants provocadors de l'efecte hivernacle. Bàsicament són el resultat d'una major activitat industrial, agrícola i del transport, deguts principalment a la utilització de combustibles fòssils. A més a més la situació no sembla que vagi a millorar, ja que amb el desenvolupament d'alguns països com l'Índia i la Xina, fa preveure que la demanda total d'energia es dupliqui en els propers 50 anys [1].

L'acumulació d'aquests gasos contaminants impedeix que la radiació de la superfície terrestre sigui alliberada cap a l'espai exterior. Això, fa que es retengui la calor a l'atmosfera i com a conseqüència s'estigui produint un procés d'escalfament global, augmentant la temperatura mitjana de la superfície terrestre, figura 1.1 [2], i posant en perill, el delicat balanç de temperatures que hi ha en el medi ambient. Es per això que aquests gasos es coneixen com a gasos d'efecte hivernacle.

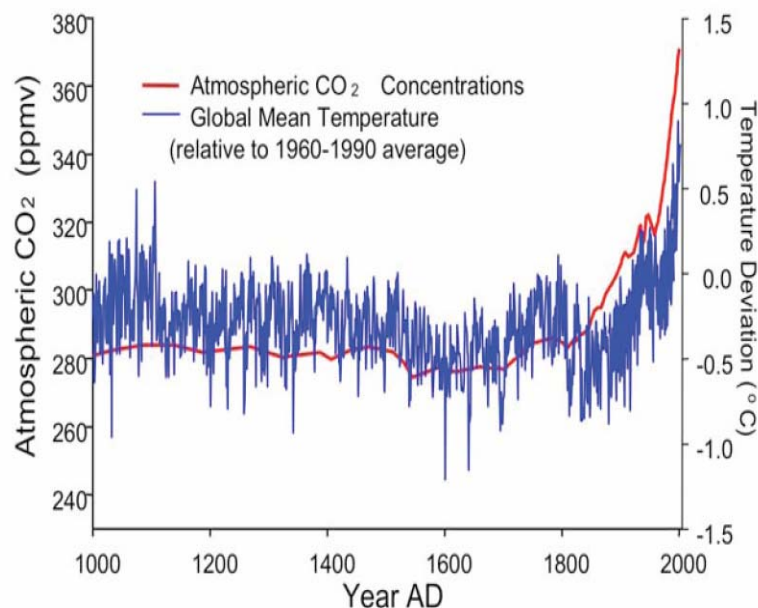


Figura 1.1: Variació de la temperatura mitjana de la Terra en relació amb la concentració de  $\text{CO}_2$  a l'atmosfera.

També s'ha de tenir en compte, els efectes que tindrà o millor dit que ja comença a tenir a l'economia una escassetat dels combustibles fòssils. Alguns experts diuen que queden uns altres 40 anys de petroli a un preu relativament econòmic, d'altres suggereixen que la producció global de cru arribarà a un punt màxim i després decaurà molt més aviat del previst, augmentant el preu del petroli [3]. Amb el que tothom coincideix és que pot ser que tinguem petroli per uns quants anys, però el principal problema serà que no el podrem extreure al mateix ritme que el necessitem, això farà que s'incrementi el preu. Aquest fet podria fer possible que altres energies alternatives, que ara mateix no són rentables pel seu alt cost, es presentessin llavors, com una molt bona alternativa.

En tot cas no s'ha d'oblidar que el fet d'utilitzar combustibles fòssils, produeix diòxid de carboni, òxids de nitrogen, òxids de sofre i micropartícules, causants de varies malalties que incrementen el cost de la sanitat, neteja..., diners que indirectament acabem pagant tots.

Aquesta situació ens força a buscar noves fonts d'energia amb dues característiques desitjables:

- Han de ser energies renovables, de tal manera que les futures generacions no tinguin una mancança d'energia.
- No hauran de produir gasos d'efecte hivernacle perquè les futures generacions no es trobin en un planeta inhabitable.

Es precisa, doncs, d'una energia alternativa abundant, neta i descentralitzada (a l'abast de tothom). El sistema energètic proposat, és l'utilització de l'hidrogen, el qual, és l'element més abundant a l'univers i un dels més abundants a la Terra, com element de transport i energies renovables per tal de generar-lo. L'hidrogen, el podem trobar en grans quantitats a l'aigua, d'on el podem extreure mitjançant una reacció electroquímica, encara que darrerament s'estan desenvolupant altres formes per generar hidrogen més econòmiques.

Un dels seus principals avantatges és que la combustió de l'hidrogen amb oxigen dona com a productes resultants energia mecànica, aigua i calor i utilitzant una cel·la de combustible<sup>1</sup>, s'obté electricitat, calor i aigua (amb aquest mètode s'han aconseguit rendiments de fins al 80%, utilitzant la calor que es genera dins la cel·la de combustible per a sistemes calefactors).

La utilització d'hidrogen pot reduir la dependència que hi ha tant del petroli, com del gas natural. Hi ha l'esperança que l'energia procedent de l'hidrogen podrà evitar la propera crisi energètica. És per això que tant Europa com els Estats Units estan destinant grans quantitats de diners pel desenvolupament del que ja s'anomena l'economia de l'hidrogen. Una de les raons més importants, és que l'hidrogen generat a partir d'energies renovables no contamina.

Un error molt comú és pensar que l'hidrogen serà la panacea, però realment no serà així, ja que únicament s'utilitzarà hidrogen com element transportador d'energia d'una forma neta. Abans s'haurà de trobar la forma per tal de generar-lo d'una manera eficaç i a ser possible no contaminant.

Possiblement, el fet de pensar en hidrogen, ens fa venir al cap l'accident del zèppelin Hindenburg. Diferents estudis demostren que no va ser l'hidrogen el causant de l'accident sinó el recobriments exterior utilitzat per emmagatzemar-lo que era fet d'un material altament inflamable.

L'hidrogen com els altres combustibles suposa un risc si no s'emmagatzema i controla adequadament. Al comparar les propietats físiques de l'hidrogen amb el gas natural o la gasolina s'observa que potencialment és menys perillós. Per exemple, en cas d'una fuga, l'hidrogen s'escaparà de 1,26 a 2,8 vegades més ràpid que el gas natural, però la densitat volumètrica d'energia del gas natural és quatre vegades més elevada que l'hidrogen, fent que l'energia alliberada en cas de fuga pel gas natural sigui superior. D'altra banda l'alta difusió de l'hidrogen a l'aire ( $0.61 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) farà que es dispersi més ràpidament que qualsevol altre combustible fent gairebé impossible l'explosió en un espai obert. La relació

---

<sup>1</sup> Una cel·la de combustible és, en essència, una bateria que utilitza un subministrament de combustible extern. Els elèctrodes de la cel·la produeixen una reacció catalítica on el combustible i l'oxidant són transformats electroquímicament produint un corrent continu, aigua i calor.



hidrogen/aire perquè hi hagi detonació és d'un 18.3% a un 59%, que és 2 vegades més elevada que el gas natural i 12 vegades més alta que la gasolina, i juntament amb el baix límit d'ignició, 4% d'hidrogen en aire, fa que una explosió sigui possible únicament en el cas que tinguem un espai tancat, on es poguï acumular un 18.3% d'hidrogen sense que hi hagi una combustió prèvia. Únicament en casos molt concrets es produirà una explosió. D'altre banda, l'alta difusivitat i la petita grandària de la molècula d'hidrogen eleven els costos d'emmagatzematge.

Actualment, hi ha diverses ciutats al món, entre elles Barcelona, on es fan servir autobusos, en fase d'experimentació, que utilitzen l'hidrogen com a combustible.

## 1.1 És l'hidrogen ambientalment net?

Ràpidament es pot tenir la percepció que l'hidrogen és un combustible net, però això no és necessàriament cert:

- Primer: s'ha de produir l'hidrogen, si prové de gas natural, carbó, petroli o biomassa, com a producte residual s'obté diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ), que és un gas activador de l'efecte hivernacle. El  $\text{CO}_2$  residual ha d'ésser utilitzat o capturat d'alguna manera, evitant així la seva emissió a l'atmosfera. En cas contrari el guany ambiental obtingut és molt baix. Si l'hidrogen és produït a partir de l'aigua mitjançant electròlisi, en aquest cas, s'ha de veure d'on prové l'electricitat, en el cas que l'electricitat vingui d'una font neta (solar, eòlica) no hi haurà contaminació.
- Segon: s'ha de cremar l'hidrogen. Hi ha la percepció que l'hidrogen al cremar-se és net, i no sempre és així. Únicament és cert quan es crema l'hidrogen amb oxigen pur. Normalment, per la combustió s'utilitza aire, el contingut del qual és ~20% oxigen, ~80% nitrogen, és per això que els productes resultants són  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_x$  que també és un gas d'efecte hivernacle. D'altre banda aquesta contaminació és notablement inferior quan l'hidrogen és convertit prèviament en electricitat utilitzant una cel·la de combustible, i l'electricitat obtinguda s'utilitza per moure els vehicles.

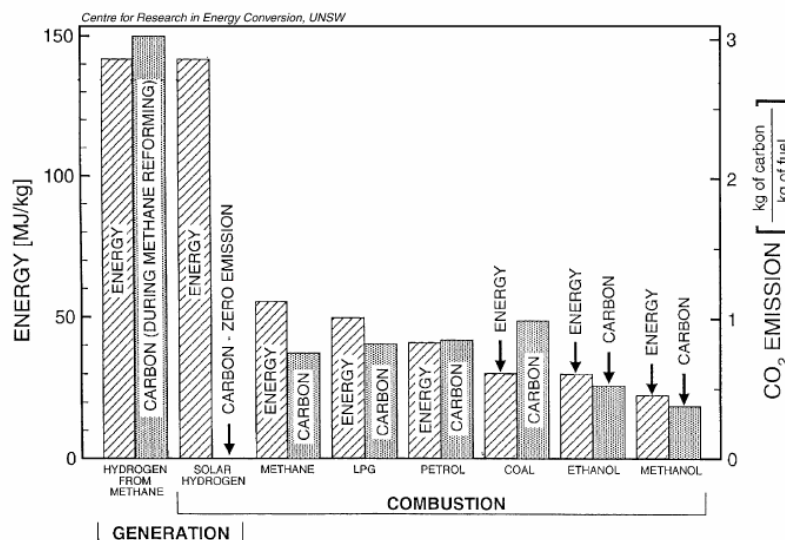


Figura 1.2: Quantitat d'energia produïda per combustió de diferents combustibles en relació a les emissions de diòxid de carboni [4].

Com es pot veure a la gràfica de la figura 1.2 [4] l'energia produïda per la combustió d'hidrogen és considerablement més gran que la produïda per altres fonts que continguin hidrogen.

La producció d'hidrogen de la manera més comú, pel refinament de carbó o pel refinament de metà, està associada a la producció d'altres quantitats de CO<sub>2</sub>. Podem veure que únicament l'hidrogen solar<sup>2</sup> ofereix la possibilitat d'obtenir gran quantitat d'energia, sense produir CO<sub>2</sub>.

## 1.2 Emmagatzematge de l'hidrogen

El transport de l'hidrogen, serà un factor clau per la utilització d'aquesta nova energia. L'energia produïda a diferents punts s'haurà de transportar fins on es necessiti, i s'haurà d'emmagatzemar l'excedent d'energia.

Es necessitaran dos tipus d'emmagatzematge diferents, segons com s'utilitzi l'hidrogen: a gran i a petita escala:

- El primer cas, a gran escala, s'utilitzarà per aplicacions estacionaries com: generació d'electricitat per un veïnat, aplicacions industrials... podrà ocupar un gran espai, utilitzant un sistema de varis nivells de cicles químics de càrrega i descàrrega on es podran utilitzar altes temperatures i pressions, i on la lenta cinètica del procés es compensarà amb una capacitat extra.
- El segon cas, a petita escala, s'utilitzarà per aplicacions de transport, haurà d'operar amb el mínim de volum i pes possibles, els cicles de càrrega i descàrrega hauran de treballar a temperatura ambient, la cinètica haurà de ser ràpida, s'haurà de poder fer un gran nombre de cicles d'absorció i desabsorció i haurà de ser segur quan treballi en condicions normals.

El segon cas, és el que més ens interessa; es calcula que seran necessaris uns 5 kg d'hidrogen perquè un vehicle pugui recórrer 500 km i es pretén que el temps per reomplir el dipòsit sigui inferior a 5 min. La tecnologia actual involucra dipòsits on l'hidrogen és emmagatzemat a pressió en estat gasós o a baixes temperatures en estat líquid. En estat gasós o líquid, es pot disposar d'hidrogen ràpidament, per contra, el volum d'aquests contenidors és massa gran per un cotxe o aplicacions mòbils (PC, telefonia mòbil...).

Emmagatzemar l'hidrogen en estat sòlid sembla la millor opció per aquest tipus d'aplicacions. Encara que es necessita millorar un factor 2 en la capacitat i densitat de l'hidrogen emmagatzemat. A més a més, tot fa pensar que millores en la tecnologia utilitzada no milloraran aquesta capacitat, per tant es precisa d'una recerca en nous materials i processos a fi d'arribar aquests requeriments.

Actualment s'estan estudiant sis mètodes per tal d'emmagatzemar hidrogen:

- Contenedors de gas d'alta pressió
- Contenedors de hidrogen líquid
- Físico-adsorció de l'hidrogen en materials que tenen una gran àrea específica

---

<sup>2</sup> Anomenem hidrogen solar a l'hidrogen produït per fotòlisis de l'aigua, utilitzant energia solar [5]. A diferència de l'energia fotovoltaica, on per produir hidrogen primer es genera electricitat i després mitjançant electròlisis de l'aigua, s'obté hidrogen; en aquest cas, la llum indueix una parella electró-forat on l'electró difondrà a través del fotoànode i el forat reaccionarà amb el radical OH<sup>-</sup> produint oxigen a l'ànode i H<sup>+</sup> al càtode que, juntament amb l'electró produiran H<sub>2</sub>.

- Intercalació d'hidrogen en metalls
- Hidrurs complexos
- Hidrurs químics (emmagatzematge d'hidrogen basat en metalls i aigua)

L'objectiu es emmagatzemar l'hidrogen obtenint la màxima densitat volumètrica utilitzant un mínim de material addicional. La taula 1.1 mostra les característiques dels diferents mètodes que actualment s'estan desenvolupant.

Storage method	$\rho_m$ [mass %]	$\rho_v$ [kg H <sub>2</sub> m <sup>-3</sup> ]	T [°C]	p [bar]	Phenomena and remarks
High pressure gas cylinders	13	<40	RT	800	Compressed gas (molecular H <sub>2</sub> ) in light weight composite cylinders (tensile strength of the material is 2000 MPa)
Liquid hydrogen in cryogenic tanks	size dependent	70.8	-252	1	Liquid hydrogen (molecular H <sub>2</sub> ), continuous loss of a few % per day of hydrogen at RT
Adsorbed hydrogen	≈ 2	20	-80	100	Physisorption (molecular H <sub>2</sub> ) on materials e.g. carbon with a very large specific surface area, fully reversible
Absorbed on interstitial sites in a host metal	≈ 2	150	RT	1	Hydrogen (atomic H) intercalation in host metals, metallic hydrides working at RT are fully reversible
Complex compounds	<18	150	>100	1	Complex compounds ([AlH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> or [BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ), desorption at elevated temperature, adsorption at high pressures
Metals and complexes together with water	<40	>150	RT	1	Chemical oxidation of metals with water and liberation of hydrogen, not directly reversible?

Taula 1.1: Mètodes d'emmagatzematge d'hidrogen i les seves propietats [6].

Actualment la recerca per l'emmagatzematge d'hidrogen en estat sòlid es divideix en: Hidrurs (hidrurs metàl·lics, hidrurs químics i hidrurs complexos), nanotubs de carboni i “Metal-organic framework”(MOF).

### 1.2.1 Emmagatzematge en estat gasós

Es pot dir que l'emmagatzematge en estat gasós és el que té la tecnologia més madura, existeixen contenidors que poden emmagatzemar gas a una pressió de 35MPa i recentment s'estan certificant tancs que suporten una pressió de 70 MPa. Així i tot, el contingut energètic d'hidrogen a aquesta pressió és de 4,4 MJ/l, prou petit, si el comparem amb la gasolina 31,6 MJ/l.

L'espessor del cilindre que ha de contenir l'hidrogen ve donada per la següent equació:

$$\frac{d_w}{d_o} = \frac{\Delta p}{2 \cdot \sigma_v + \Delta p} \quad (\text{eq. 1.1})$$

on  $d_w$  és l'espessor,  $d_o$  el diàmetre exterior,  $\sigma_v$  és el límit elàstic del material utilitzat,  $\Delta p$  és la sobrepressió [6].

El límit elàstic dels materials varia des de 50MPa per l'alumini fins més de 1100MPa per alguns acers. Els nous materials compostos lleugers, poden suportar pressions fins a 80 MPa, d'aquesta manera l'hidrogen es pot emmagatzemar amb una densitat volumètrica de 36kg/m<sup>3</sup>.

El material ideal pel l'emmagatzematge d'hidrogen a alta pressió és un material amb un elevat límit elàstic (no necessàriament isòtropic), amb una baixa densitat, que no reaccioni amb l'hidrogen i que no permeti la difusió de l'hidrogen a través seu.

La figura 1.3 mostra la densitat volumètrica de l'hidrogen dins d'un cilindre i la relació de l'espessor del contenidor respecte el diàmetre del contenidor per un acer amb un límit elàstic de 460 MPa.

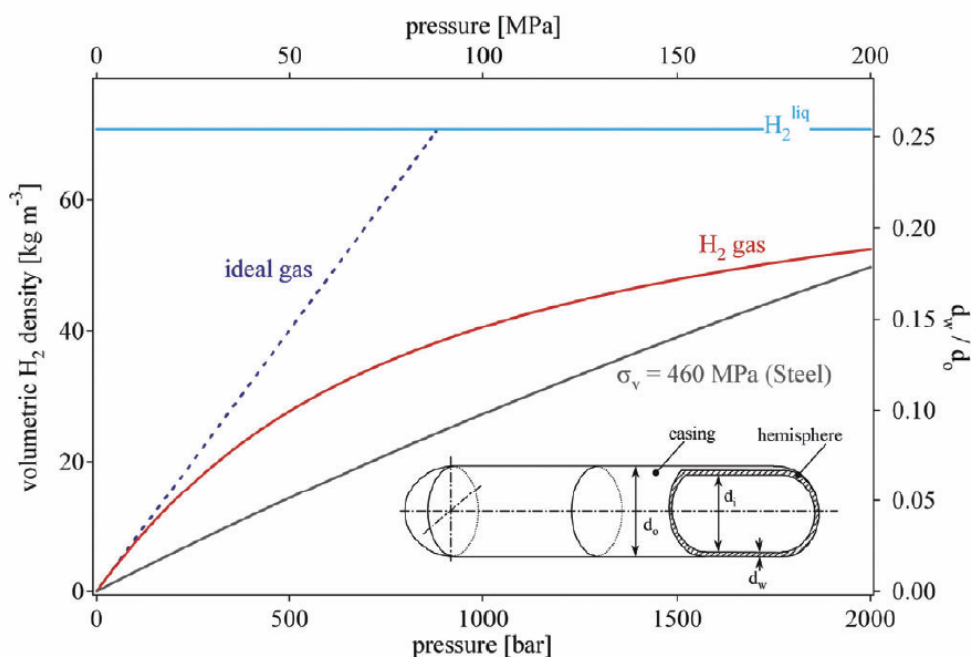


Figura 1.3: Densitat volumètrica d'hidrogen gas, gas ideal i hidrogen líquid en funció de la pressió. A la dreta es mostra la relació entre l'espessor i el diàmetre exterior per un contenidor d'acer [6].

Els futurs contenidors que continguin hidrogen a pressió, hauran de tenir tres capes: la capa interior, formada per un polímer, després un material compost de fibres de carboni (serà la part que aguantarà la sobrepressió) i per finalitzar un material capaç d'evitar la corrosió i accions mecàniques.

L'objectiu de la indústria es obtenir un contenidor de 110kg, que pugui resistir 70MPa i que contingui un 6% en pes d'hidrogen amb una densitat volumètrica de  $30\text{kg/m}^3$ .

## 1.2.2 Emmagatzematge en estat líquid

L'emmagatzematge d'hidrogen líquid en contenidors criogènics ofereix un gran avantatge: es pot emmagatzemar més hidrogen en estat líquid que en estat gasós per un volum determinat, concretament la densitat d'energia és  $8,4\text{MJ/l}$ .

L'hidrogen líquid és emmagatzemat en tancs criogènics a 21,2 K a pressió atmosfèrica. Degut a la baixa temperatura crítica de l'hidrogen (32 K), figura 1.4, l'estat líquid únicament es pot emmagatzemar en sistemes oberts, ja que la fase líquida no existeix per sobre de la temperatura crítica. En un sistema tancat a temperatura ambient la pressió pot augmentar fins a  $10^4$  bar.

Un dels principals desavantatges d'aquesta tècnica és la quantitat d'energia requerida per la liqüefacció, aproximadament una tercera part de l'energia emmagatzemada.

El cicle més simple de líquüefacció és el de Joule-Thompson (cicle de Linde). El gas, primer és comprimit i després refredat mitjançant un intercanviador de calor. Després passa per una vàlvula de “throttle” on fa una expansió isoentàlpica produint una certa quantitat de líquid. Es separa el gas del líquid i es torna el gas al compressor inicial per tal de començar el cicle.

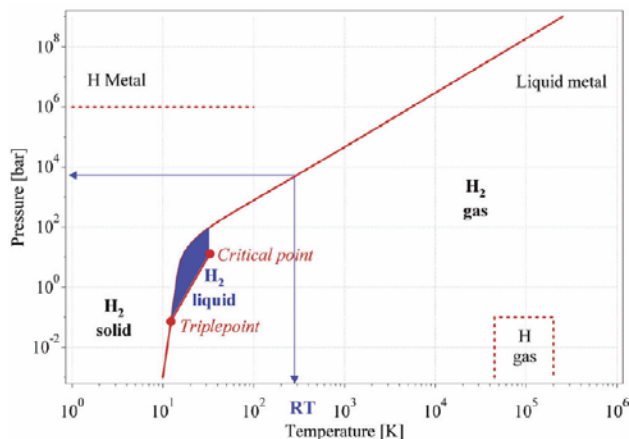


Figura 1.4: Diagrama de fases de l'hidrogen. L'hidrogen líquid únicament existeix entre la línia de solidus i la línia que va des del punt triple 13.8 K fins al punt crític, 32 K. RT: temperatura ambient [6].

Un dels desavantatges de l'emmagatzematge en estat líquid és la taxa d'evaporació de l'hidrogen deguda a les pèrdues de calor, aquesta és funció de la grandària, de la forma i de l'aïllament tèrmic. Per un contenidor tipus *dewar* de 50 m<sup>3</sup> les pèrdues degudes a l'evaporació són de 0,4 % en volum per dia, per un de 100 m<sup>3</sup> de 0,2 % en volum i per un de 20.000 m<sup>3</sup> de 0,06% [6].

La gran quantitat d'energia necessària per la líquüefacció i la continua pèrdua d'hidrogen deguda a l'evaporació fa que aquest sistema d'emmagatzematge només sigui aplicable quan el cost de l'hidrogen no és un problema i el gas sigui utilitzat en un temps curt, per exemple en avions o aplicacions aeroespacials.

### 1.2.3 Físico-adsorció de l'hidrogen

Les fluctuacions de la distribució de càrrega, anomenades interaccions de Van der Waals, són l'origen de la físico-adsorció de molècules de gas a la superfície del sòlid. En aquest procés, les molècules de gas interaccionen amb molècules de la superfície del sòlid.

La interacció es descompon en dos termes: un terme atractiu que disminueix amb la distància amb un exponent potencial de -6 i un terme repulsiu que disminueix amb la distància amb un exponent de -12. És per això que l'energia potencial de la molècula presenta un mínim a una distància entre la molècula i la superfície de un radi molecular. El mínim d'energia és de l'ordre d'entre 0,01 i 0,1 eV (1-10 kJ/mol) [7]. Degut a la interacció feble, una físico-adsorció significativa, únicament és apreciable a temperatures baixes.

Una vegada s'ha format una monocapa de molècules, les molècules de gas interaccionen amb la superfície del líquid o sòlid. L'energia d'enllaç de la segona capa de molècules és similar al calor latent de sublimació o vaporització. Conseqüentment una monocapa és absorbida a una temperatura igual o major que la temperatura del punt d'ebullició per una pressió determinada [8].

La quantitat d'hidrogen adsorbit depèn de l'àrea específica superficial. Materials amb una gran superfície específica com nanoestructures de carboni, nanotubs<sup>3</sup> de carboni (CNTs) o xarxes metall-orgàniques són possibles substrats per l'adsorció, figura 1.5.

En sòlids microporosos amb capilaritats, on l'amplada d'aquestes és més petita que alguns diàmetres moleculars, els camps de potencial que provenen de les parets oposades es superposen a les forces atractives i actuen de tal manera que la quantitat de molècules adsorbides és major que una superfície plana de carboni [9]. Aquest fenomen és la motivació de l'estudi de la interacció entre l'hidrogen i els nanotubs.

La majoria dels treballs teòrics d'adsorció d'hidrogen en nanoestructures de carboni utilitzen l'aproximació del potencial efectiu de Feynman (semiclàssic) per calcular el potencial d'adsorció [10]. El potencial d'adsorció és de 9 kJ/mol (0.093 eV) per molècules d'hidrogen dins un CNT en forma de ziga-zaga de 1,018 nm a una temperatura de 50 K (aproximadament un 25 % més que una superfície plana de carboni). La quantitat d'hidrogen adsorbit depèn de l'àrea superficial, el màxim es 0,6 % en massa ( $p=6\text{MPa}$ ,  $T=300\text{K}$ ).

A part de les estructures de carboni, s'estudien altres materials nanoporosos, com per exemple les zeolites. Per les zeolites s'ha trobat un màxim d'adsorció d'hidrogen a 77 K d'un 1,8 % en massa per una zeolita (NaY) d'una superfície específica de  $725\text{m}^2/\text{g}$ .

Recentment, s'ha proposat una xarxa metall-orgànica com a material per emmagatzemar hidrogen [11]. El material mostra una adsorció d'hidrogen a una temperatura de 298 K proporcional a la pressió aplicada. El pendent d'aquesta relació entre la massa d'hidrogen i la pressió és de 0,05 % en massa/pressió.

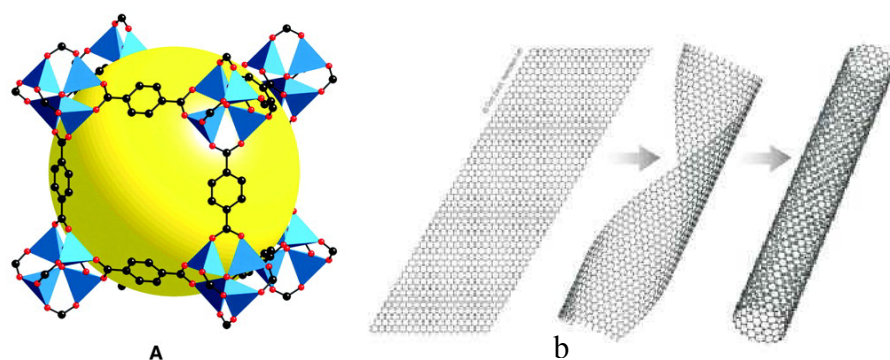


Figura 1.5: a) MOF-5 (xarxa metall orgànica) [11], b) Nanotub de carboni.

Actualment, els nanotubs de carboni no tenen les característiques desitjades d'emmagatzematge d'hidrogen per aplicacions mòbils. D'altra banda estudis recents mostren que les estructures de carboni i d'altres nous materials nanoestructurats amb una gran superfície específica mostren un gran potencial d'emmagatzematge d'hidrogen a baixa temperatura. En aquest, cas es podrien utilitzar aquests materials per aplicacions espacials, per exemple en satèl·lits.

El gran avantatge de la físico-adsorció de l'hidrogen és la baixa pressió de treball, el relatiu baix preu dels materials i el disseny simple del contenidor necessari. D'altra banda els inconvenients que ens trobem són la baixa densitat volumètrica i massica d'hidrogen

<sup>3</sup> Descoberts en 1991 per Sujiro Iijima, estan formats per una fulla de grafit enrotllada sobre ella mateixa i delimitada per dues molècules de fullerens (C60).

emmagatzemat i les baixes temperatures de treball que fan econòmicament poc viable la seva utilització.

### 1.2.4 Emmagatzematge en estat sòlid

L'emmagatzematge en estat sòlid es refereix a l'emmagatzematge de l'hidrogen en hidrurs metàl·lics, hidrurs químics i materials nanoestructurats. En aquest materials l'hidrogen pot ser emmagatzemat reversiblement i irreversiblement.

Reversible, significa que l'hidrogen pot ser desorbit o absorbit controlant la temperatura i la pressió.

Es diu que l'hidrogen s'emmagatzema irreversiblement, per exemple, en els hidrurs químics on l'hidrogen s'ha de desorbit utilitzant una altra substància, com l'aigua o un àcid. El material resultant de la hidròlisi ja no es pot reutilitzar sense fer-li un procés químic, d'altra banda la calor resultant de la hidròlisi pot ser capturada i utilitzada. L'avantatge d'aquest procés és que s'augmenta el percentatge en pes d'hidrogen dins el material.

El material que es busca per aplicacions mòbils, hauria de poder absorbir i desorbit hidrogen a una temperatura entre 0 i 100 °C, un rang de pressions entre 1 i 10 bar, amb una cinètica suficientment ràpida.

#### 1.2.4.1 Els hidrurs

L'hidrogen reacciona amb quasi tots els elements de la taula periòdica, excepte amb els no metalls del grup VIIIA (He, Ne, Ar, Kr, Xe i Rd). Els compostos d'hidrogen freqüentment s'anomenen hidrurs, encara que aquest nom literalment descriu aquells compostos que contenen l'ió H<sup>-</sup>. A la figura 1.6 s'observa que la valència d'un element ens indica el número d'àtoms d'hidrogen amb els quals es pot enllaçar.

H <sub>2</sub>						H <sub>2</sub>	
LiH	BeH <sub>2</sub>		B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
NaH	MgH <sub>2</sub>		AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
KH	CaH <sub>2</sub>		GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr
RbH	SrH <sub>2</sub>			SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI
CsH	BaH <sub>2</sub>			PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Po	HAt

Figura 1.6: Elements de la taula periòdica amb els seus corresponents hidrurs







tendeix a formar un hidrur estable. L'element B normalment és un metall de transició que normalment forma un hidrur inestable.

La reacció del metall amb l'hidrogen en estat gasós s'anomena absorció i es pot descriure en termes d'una corba d'energia potencial [14] (figura 1.8). La primera força d'atracció que actua sobre la molècula d'hidrogen quan s'apropa a la superfície és la força de Van der Waals. És la fisicoadsorció ( $E_{\text{adsorció}} = 10 \text{ kJ/mol}$ ) aproximadament a una distància de la superfície d'un radi de la molècula d'hidrogen ( $\approx 0.2 \text{ nm}$ ). A prop de la superfície, l'hidrogen ha de superar una barrera de potencial, per tal de dissociar-se i formar l'enllaç hidrogen-metall. L'alçada de la barrera de potencial depèn dels elements de la superfície involucrats. Els àtoms d'hidrogen que comparteixen el seu electró amb el metalls de la superfície, es troben en un estat d'adsorció química ( $E_{\text{química}} \approx 50 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{H}_2$ ). L'hidrogen absorbit químicament ha de tenir una elevada mobilitat superficial, interactuant entre ells i formant superfícies suficientment cobertes. En el proper pas, l'hidrogen pot saltar a la capa de la sub superfície per, finalment, difondre en els forats intersticials a través de la xarxa del metall.

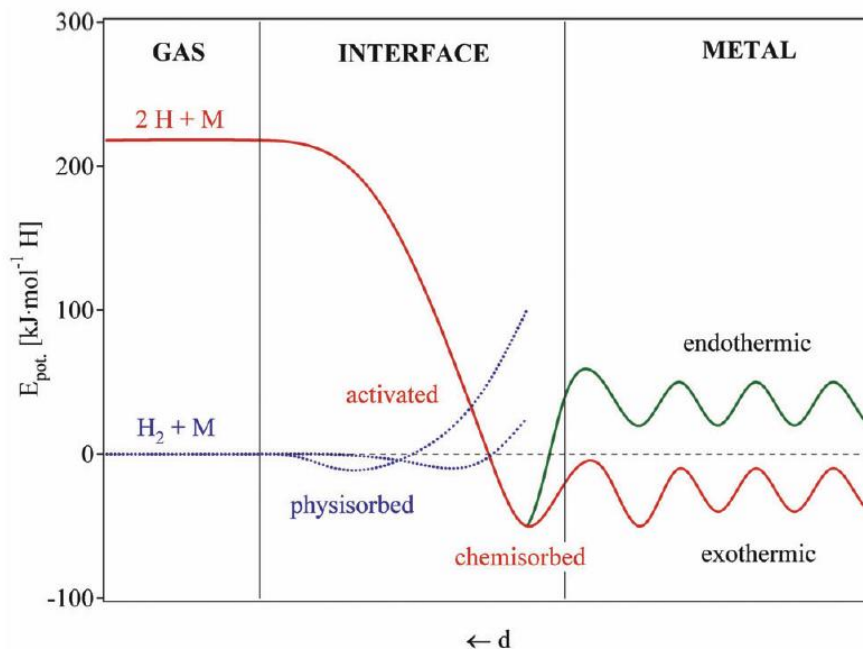


Figura 1.8: Energia potencial de l'hidrogen a la superfície [6].

Quan la relació entre la quantitat d'hidrogen absorbit i la quantitat de metall és petita<sup>4</sup> ( $H/M < 0.1$ ), l'hidrogen és dissolt exotèrmicament en el metall (solució sòlida d'hidrogen en el metall, anomenada fase  $\alpha$ )<sup>5</sup>. La xarxa del metall s'expandeix proporcionalment a la concentració d'hidrogen, aproximadament 2-3 Å per àtom d'hidrogen [15].

Per concentracions majors d'hidrogen ( $H/M > 0.1$ ), la interacció entre hidrogen-hidrogen és més important degut a l'expansió de la xarxa i la fase de l'hidrur (anomenada fase  $\beta$ ) nuclea i creix. L'expansió en volum entre la fase  $\alpha$  i la fase  $\beta$  en la majoria dels casos és d'un 10-20 % del volum de la xarxa. En el límit de fase (phase boundary), degut a l'expansió no isotròpica de la fase  $\beta$  apareixen defectes dins la xarxa i estrès, provocant una decrepitació de la fase fràgil. L'hidrur final és una pols d'una grandària de partícula entre 10 i 100  $\mu\text{m}$ .

<sup>4</sup>  $H/M$  és l'expressió per denotar els nombre d'àtoms d'Hidrogen per cada àtom de Metall.

<sup>5</sup> S'explicarà en més detall a l'apartat 1.3.1.1.

Els aspectes termodinàmics de la formació de l'hidrur a partir de la fase gasosa es descriuen amb isoterms de pressió-composició (figura 1.9). Quan la fase  $\alpha$  (solució sòlida) i la fase  $\beta$  (hidrur) coexisteixen, apareix un "plateau" a les isoterms, la longitud del qual, determina la quantitat d'hidrogen que pot ser absorbit reversiblement amb petites variacions de pressió. En la fase  $\beta$  pura la pressió d'hidrogen augmenta ràpidament amb la concentració. La regió on coexisteixen les dues fases acaba quan augmenta la temperatura fins el punt crític,  $T_c$ , per sobre del qual la transició entre la fase  $\alpha$  i  $\beta$  és continua.

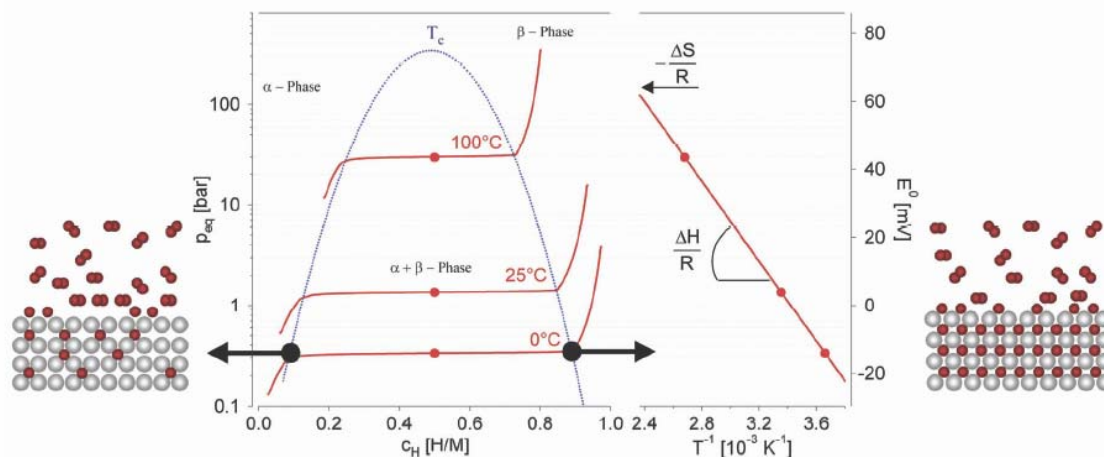


Figura 1.9: Isoterms de pressió-composició per l'absorció d'hidrogen pel  $\text{LaNi}_5$ . A la zona de l'esquerra s'observa la fase  $\alpha$  i a la dreta la fase  $\beta$ . Al gràfic de la dreta es representa l'equivalent potencial electroquímic respecte l'invers de la temperatura. Ambdós extrems s'aprecia el dibuix de la fase  $\alpha$ , solució sòlida (esquerra) i la fase  $\beta$  (dreta) [6].

La pressió d'equilibri  $p_{eq}$  es relaciona amb els canvis en l'entalpia i l'entropia i és funció de la temperatura en l'equació de Van't Hoff:

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{eq. 1.2})$$

El canvi d'entropia correspon majoritàriament al canvi de la forma molecular de l'hidrogen a l'hidrogen dissolt en solució sòlida i és aproximadament l'entropia estàndard de l'hidrogen,  $\Delta S_f = -130 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  de  $\text{H}_2$ . El terme entàlpic caracteritza l'estabilitat de l'hidrur. A partir de l'entropia de formació ( $\Delta S_f$ ), es pot calcular l'evolució de la calor,  $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ , obtenint que durant l'absorció d'hidrogen hi ha una reacció exotèrmica<sup>6</sup>. La mateixa quantitat de calor s'ha de subministrar a l'hidrur metàl·lic per tal de desorbir l'hidrogen, (reacció endotèrmica).

En el cas que l'hidrogen desorbeixi per sota la temperatura ambient, aquesta calor serà subministrada per l'entorn. En cas contrari, aquesta calor haurà de provenir d'una font externa. Per exemple per un hidrur estable com el  $\text{MgH}_2$ , la calor necessària per desorbir l'hidrogen a  $300^\circ\text{C}$  i 1 bar de pressió és aproximadament un 25% del valor d'escalfar l'hidrogen desorbit.

Diferents models empírics ens permeten estimar l'estabilitat i concentració d'hidrogen en un hidrur intermetàl·lic. La màxima quantitat d'hidrogen en l'hidrur ve donada pel número de forats intersticials[16]-[17]. Com a norma general, es pot dir que els elements amb una electronegativitat d'entre 1,35 a 1,82 no formen hidrurs estables [18]. Més general és el

<sup>6</sup> Aquest fenomen obra una nova línia d'investigació, desenvolupant aplicacions d'emmagatzematge de calor i sistemes climatitzadors.

model de Miedema: com més estable és un compost intermetàl·lic, més inestable és el seu hidrur corresponent i viceversa[19].

Aquests models semiempírics permeten estimar l'estabilitat dels hidrurs binaris, encara que la interacció de l'hidrogen amb l'estructura electrònica del metall és sovint més complicada. En molts casos l'estructura cristal·lina del metall canvia durant l'hidrogenació fent molt més complex el càlcul de l'estabilitat de l'hidrur.

El hidrurs metàl·lics, degut a la seva transició de fase, poden absorbir grans quantitats d'hidrogen a una pressió constant (plateau) i la pressió no augmenta amb la concentració d'hidrogen absorbit.

Una de les propietats més importants dels hidrurs metàl·lics, ja que és la que ens farà comercialment viable l'hidrur, és la seva alta densitat volumètrica d'àtoms d'hidrogen presents a la xarxa. La densitat volumètrica més gran aconseguida fins ara és de  $150 \text{ kg/m}^3$  en el  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  i en l' $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , considerats de la família dels hidrurs complexes. Els hidrurs metàl·lics poden arribar a una densitat volumètrica de  $115 \text{ kg/m}^3$  per exemple el  $\text{LaNi}_5$ .

Una gran part dels hidrurs metàl·lics tenen una relació H/M=2, encara que s'han observat relacions de H/M=4,5 pel  $\text{BaReH}_9$  [20]. Generalment tots el hidrurs amb una relació d'hidrogen i metall més gran de 2 són hidrurs iònics o covalents i formen part del grup dels hidrurs complexes.

Els hidrurs metàl·lics són molt efectius a l'hora d'absorbir grans quantitats d'hidrogen. Tots els hidrurs reversibles capaços de treballar al voltant de la temperatura i pressió ambient consisteixen en elements de transició. L'inconvenient d'aquests elements és el seu elevat pes específic que redueix el percentatge en massa d'hidrogen emmagatzemant.

#### 1.2.4.3 Hidrurs complexes

Dels grups I, II i III de la taula periòdica, els elements lleugers, per exemple: Li Mg, B i Al, formen una gran varietat d'hidrurs complexes i són d'especial interès degut al seu lleuger pes i al número d'àtoms d'hidrogen per àtom de material.

La gran diferència entre els hidrurs complexos i el hidrurs metàl·lics és la transició cap a un compost iònic o covalent durant l'absorció d'hidrogen. L'hidrogen en els hidrurs complexos normalment està en els extrems d'un tetràedre on el bor o l'alumini estan en el centre. La càrrega negativa de l'anió  $[\text{BH}_4]^-$  i  $[\text{AlH}_4]^-$  es compensa per un catió, per exemple liti o sodi.

Els hidrurs complexos obren una nova línia en l'emmagatzematge d'hidrogen, on els més estudiats fins ara són els alanats i els borats, però hi ha un nou camp de nous materials per investigar.

El compost amb la més alta densitat gravimètrica d'hidrogen a temperatura ambient conegut fins ara és el  $\text{LiBH}_4$ , 18% en massa.

Un dels inconvenients d'aquests hidrurs és la seva alta reactivitat amb l'oxigen.

#### 1.2.4.4 Hidrurs iònics o salins

En els hidrurs iònics, l'hidrogen es comporta com un halogen i obté un electró del metall per forma l'ió,  $\text{H}^-$ , omplint l'orbital s i obtenint la configuració estable de l'Heli. L'altre

element és un metall més electropositiu que l'hidrogen, normalment pertanyen al grup dels alcalins o alcalinoterris.

El hidrurs són anomenats binaris si únicament inclouen hidrogen. La fórmula química pot ser MH, per exemple LiH, o MH<sub>2</sub>, com per exemple MgH<sub>2</sub>. L'enllaç entre el metall i l'hidrogen es forma mitjançant la separació dels electrons del metall i la corresponent acceptació d'aquests per l'àtom d'hidrogen, formant una parella de ions. El metall, positivament carregat, i l'hidrogen, carregat negativament, són atrets per les forces electrostàtiques. Aquest compost pot ser considerat com una sal degut a la reacció del metall amb l'hidrogen (àcid feble). Des d'aquest punt de vista l'anió d'hidrogen es pot considerar com el ió del primer halogen.

D'acord amb el model iònic la majoria del hidrurs del grup IIa mostren elevades energies de formació (molt estables), petites distàncies intermoleculars, i normalment les densitats del hidrurs són més grans que les dels propis metalls, amb l'excepció del magnesi. L'enllaç del magnesi amb l'hidrogen no és purament de caràcter iònic és per això que a vegades es classifica com parcialment covalent.

Tots els hidrurs del grup IIa són aïllants elèctrics, indicant així un enllaç no metàl·lic; en general tenen un color blanc o una aparença no metàl·lica, sovint però mostren un color grisós degut a les impureses o al material inicial que no ha reaccionat.

Els hidrurs iònics s'utilitzen com a agents reductors en química sintètica, però són massa bàsics i reactius per ser usats en forma pura. Els hidrurs menys reactius són generalment usats especialment si la reacció es pot dur a terme en aigua o dissolvents orgànics.

El radi iònic del ió, H<sup>-</sup>, determinat a partir de les dimensions dels hidrurs varia des de 1,26Å pel LiH fins 1,54Å en CsH. Aquesta variabilitat reflecteix la pèrdua de control sobre els dos electrons compartits que envolten l'únic protó i com a resultat s'observa una alta compressibilitat de l'ió, H<sup>-</sup>.

#### 1.2.4.5 Hidrurs covalents o moleculars

L'hidrogen forma compostos amb els elements dels grups IV-VII i el Be (figura 1.7), mitjançant un enllaç covalent. L'enllaç covalent implica que els enllaços dels electrons compartits són relativament dèbils. La majoria són força inestables i són gasos a temperatura ambient, per exemple compostos com el metà. Els hidrurs covalents poden presentar una naturalesa polimèrica, formant hidrurs del tipus (MH)<sub>x</sub>, (MH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> i (MH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> com per exemple AlH<sub>3</sub>.

La figura 1.10 [6] mostra la densitat volumètrica (kg d'hidrogen per m<sup>3</sup>) respecte la densitat gravimètrica (kg d'hidrogen per kg de material) dels diferents sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen, així com la densitat de l'hidrur o material actiu, línies discontinues. El material que s'està buscant és aquell que tingui una densitat gravimètrica d'hidrogen més elevada (part de la dreta de la figura 1.10) i màxima densitat volumètrica (part de dalt).

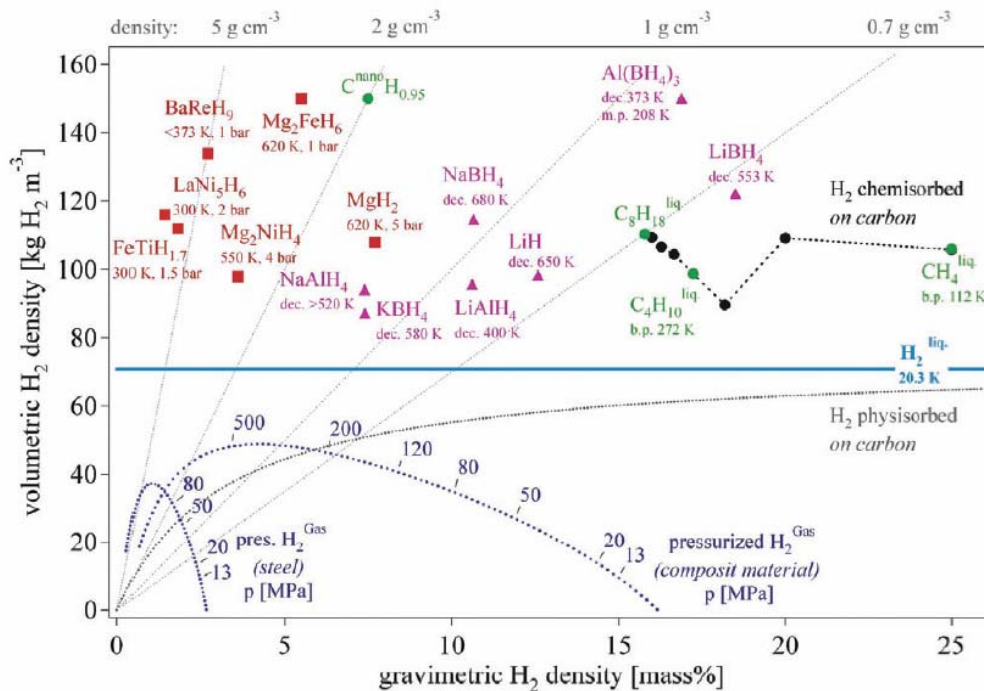


Figura 1.10: Densitat volumètrica respecte densitat gravimètrica pels diferents sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen [6].

### 1.3 L'hidrur de magnesi

L'hidrur de magnesi fou descobert per primera vegada en 1891 [20], després d'escalfar una mescla de magnesi i òxid de magnesi durant 4 hores en un flux d'hidrogen. Stampfer *et al.* [21], després d'una sèrie d'experiències, fou el primer en determinar la composició de l'hidrur de magnesi, trobant una estequiometria de  $H/M=2.0/1$ , en el rang de temperatures investigat (440 a 560°C).

Una característica dels articles publicats fins els anys setanta, és que no donaven cap aplicació tecnològica específica a l'hidrur de magnesi. L'única raó pel seu estudi era purament d'interès científic per trobar informació sobre el material. Aquesta situació va canviar a partir dels setanta, on degut a la crisi del petroli, l'hidrur de magnesi i altres hidrurs van despertar un interès degut a les possibilitats que tenien per emmagatzemar hidrogen. El fet d'emmagatzemar hidrogen en estat sòlid, d'una manera reversible, va fer augmentar significativament el número d'articles sobre l'hidrur de magnesi o hidrurs basats en magnesi; la raó era la baixa densitat d'aquests i per tant el seu alt contingut d'hidrogen en pes.

El fet de posar magnesi i hidrogen junts no formen d'una manera directa l'hidrur de magnesi. Per poder obtenir l'hidrur s'ha d'escalfar, almenys fins a 250°C [22] per tal d'assegurar la reacció. Bàsicament hi ha dues raons per dur a terme l'escalfament:

- La primera, és que l'hidrogen ha de tenir accés al magnesi pur, ja que normalment el magnesi està cobert d'una capa d'òxid o hidròxid de magnesi que evita l'accés de l'hidrogen al magnesi pur. A l'escalfar, degut a la diferent expansió tèrmica entre el magnesi i el seu òxid, es formen cracs que posen en contacte l'hidrogen amb superfícies pures.

- La segona raó és que la cinètica d'hidrogenació és molt lenta a temperatures inferiors a 300°C. Un cop l'hidrogen ha estat absorbit augmentarà el volum de l'hidrur incrementant el numero de cracs, fenomen que és coneix amb el nom de fragilització deguda a l'hidrogen.

S'ha trobat [23] que la formació de  $MgH_2$  és més lenta (quasi fins aturar-se) després de formar una capa d'hidrur a la superfície del metall. S'ha interpretat que aquest fet és degut a la baixa difusivitat (pràcticament nula) de l'hidrogen a través de l'hidrur. Per la formació de l'hidrur, el material inicial ha de tenir unes dimensions molt petites per permetre una reacció completa. En aquest cas, s'observa una penetració radial de l'hidrogen d'aproximadament  $30\mu m$ , per tant per obtenir una reacció completa s'hauria d'utilitzar pols de dimensions més petites de  $2 \cdot 30\mu m = 60\mu m$  de diàmetre.

El fet que l'hidrur de magnesi no es pot formar a temperatura ambient s'ha explicat que és causada per les altes energies d'activació necessàries per la dissociació de l'hidrogen a la superfície del magnesi. Una sèrie d'experiments [24]-[25] varen mostrar que al dipositar una capa de paladí sobre la superfície del magnesi, aquest era capaç d'absorbir hidrogen a 293K. Aquesta reacció, no va ser completa, fet atribuït a la formació d'hidrur de magnesi a la superfície/interfície.

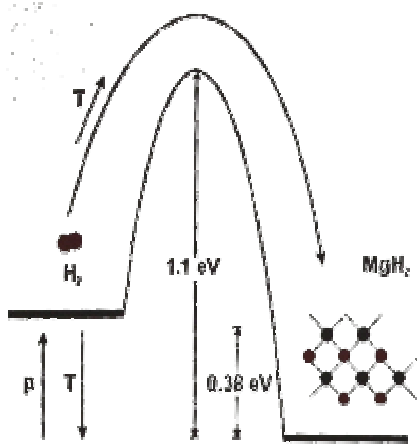


Figura 1.11: Energia d'activació del  $MgH_2$

Sembla doncs, que la preparació de l'hidrur del magnesi es pot fer de manera directa ajuntant ambdós elements, però degut a l'elevada energia d'activació necessària (figura 1.11 [26]) per la dissociació de l'hidrogen a la superfície, s'ha d'afegir un catalitzador o dur a terme la reacció a temperatures superiors als 573K. D'altra banda, com que la difusió de l'hidrogen a través de l'hidrur és molt petita, l'absorció tendeix a aturar-se una vegada s'ha format una capa d'hidrur a la superfície. A 673K la capa d'hidrur que es forma és d'un 30 a 50  $\mu m$ , obtenint-se una reacció completa per partícules d'entre 80 i 100  $\mu m$ .

### 1.3.1 Propietats fisicoquímiques

Únicament la fase  $\beta$  de l'hidrur de magnesi s'ha identificat cristal·logràficament clarament, encara que els altres hidrurs es poden classificar per conveniència, anomenant-los fase  $\alpha$ , fase  $\beta$  i una fase  $\beta$  rica en hidrogen. També existeix una fase metaestable anomenada fase  $\gamma$ .

#### 1.3.1.1 Solució sòlida (fase $\alpha$ )

La fase  $\alpha$ , és una solució sòlida d'àtoms d'hidrogen dins de la xarxa cristal·lina del magnesi. El contingut d'hidrogen a la fase  $\alpha$  depèn de la temperatura i pressió de l'hidrogen a les quals es forma l'hidrur. La màxima solubilitat que s'ha determinat [21] a 833K, és de 0,093 (H/M).

La solubilitat de l'hidrogen en el magnesi, també s'ha estudiat [27] mitjançant tècniques resistenciomètriques. En aquest treball, els investigadors no varen ser capaços de quantificar l'extensió de l'interval de solubilitat, però van mostrar com variava la

resistència elèctrica en funció de la temperatura, en el rang de temperatures de 100 a 600°C.

La relació entre la pressió d'equilibri de l'hidrogen i la composició de la fase de solució sòlida en el sistema Mg-H<sub>2</sub> es representa amb diagrames pressió-composició-temperatura (diagrames p-c-t).

Krozer i Kasemo [25] varen trobar que l'hidrogen desorbit en el magnesi a 80°C seguia la llei de Sievert's (eq. 1.3), la qual estableix que la concentració d'hidrogen és proporcional a la arrel quadrada de la pressió d'hidrogen.

$$c = s\sqrt{p} \quad (\text{eq. 1.3})$$

on  $c$  és la concentració d'hidrogen dissolt en equilibri amb l'hidrogen gasós a pressió  $p$  i  $s$  el paràmetre de Sievert.

### 1.3.1.2 L'hidrur (fase $\beta$ )

D'acord amb la teoria clàssica de valències, la composició de l'hidrur de magnesi s'espera que sigui MgH<sub>2</sub>, fet que s'ha confirmat en diferents experiments [21],[28]-[29]. S'han fet diferents estudis cristal·logràfics a fi de determinar la seva estructura, Ellinger *et al.* [30] foren els primers a determinar-la, trobant una estructura tetragonal, amb dues molècules per cel·la unitat, amb  $a=0,45168\text{nm}$  i  $c=0.30205\text{nm}$ . El grup espacial segons la notació de Hermann-Mauguin és el P4/mnm i les posicions atòmiques: 2 Mg a (0 0 0) i ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) i 4H en  $\pm(X X 0)$  ( $X + \frac{1}{2}$   $\frac{1}{2} - X$   $\frac{1}{2}$ ) amb  $X=0.306$ .

No hi ha evidència de la facilitat de formació del magnesi per formar hidrurs amb una estequiometria d'hidrogen més elevada que el MgH<sub>2</sub>, encara que alguns hidrurs mostren petites dissolucions d'hidrogen en la fase  $\beta$  després de la transformació completa de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  al incrementar la pressió. En alguns casos les isoterms pel MgH<sub>2</sub> no mostren una part vertical després del tram horitzontal corresponent a la transformació completa del MgH<sub>2</sub>. Això indicaria que l'hidrogen (en quantitats molt petites) s'ha absorbit en l'hidrur. No s'ha fet un estudi sistemàtic d'aquesta fase ja que s'hauria de dur a terme a temperatures i pressions elevades, i els límits de solubilitat semblen força baixos.

Stampfer *et al.* [21] varen determinar la relació entre la pressió d'equilibri de l'hidrogen i la composició per diferents temperatures. Aquesta relació es pot representar per l'equació 1.4.

$$R \cdot \ln[f(H_2)] = \frac{\Delta H_f}{T} - \Delta S_f \quad (\text{eq. 1.4})$$

on  $R$  és la constant dels gasos,  $f$  la fugacitat,  $\Delta H_f$  i  $\Delta S_f$  l'entalpia i entropia de formació respectivament.

Normalment els diagrames pressió-composició-temperatura mostren diferències entre les pressions d'equilibri obtingudes apropant-se a la pressió d'equilibri des d'altres pressions i des de baixes pressions, a la mateixa temperatura i composició. Aquest fenomen és anomenat histèresis i encara no té una explicació satisfactòria. Histèresis significatives s'han observat en quasi tots els sistemes metall-hidrogen, d'altra banda el sistema Mg-H<sub>2</sub> no mostra efectes d'histèresi, o ho fa d'una manera molt petita. L'efecte d'histèresis, sovint és acompanyat d'una corba amb una pendent forta en la regió de la fase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  de les isoterms pressió composició. Pel sistema Mg-H<sub>2</sub> la regió del "plateau" és mes o menys horitzontal.

Normalment per trobar la histèresis d'un hidrur, es mesuren les pressions al mig del plateau per l'absorció i la desorció.

$$\text{Histèresis} = \ln\left(\frac{P_{\text{absorció}}}{P_{\text{desorció}}}\right) \quad (\text{eq. 1.5})$$

La histèresis es mesura en forma logarítmica perquè representa les pèrdues d'energia i aquestes han de ser zero quan no hi ha histèresis. Normalment la histèresis disminueix quan s'augmenta la temperatura, que és quan l'estrès disminueix o comença la recristal·lització.

S'ha escrit un gran nombre d'articles sobre la cinètica d'hidrogenació i descomposició del sistema Mg-H<sub>2</sub>, i bastants d'aquests es contradiuen entre si. Òbviament és molt difícil fer un experiment d'hidrogenació del Mg sota condicions ben definides, on els models i les descripcions matemàtiques siguin pròpiament aplicables. Hi ha paràmetres molt difícils de controlar, com l'àrea superficial o la puresa de la superfície, que dificulten l'aplicació de la majoria dels models. Conseqüentment una gran part dels experiments en aquest tema no tenen una validesa general, però sí que són vàlids en les condicions utilitzades.

### 1.3.1.3 Efecte de la mòlta mecànica en el Mg i MgH<sub>2</sub> purs

L'efecte de la mòlta mecànica en magnesi pur fou descrit per Zaluska *et al.* [31]. El trencament de la superfície d'òxid i la conseqüent exposició de superfícies fresques a l'hidrogen durant el procés de deformació explica la reducció del procés d'activació. La cinètica d'absorció d'hidrogen millora significativament, essent possible l'absorció d'un 4% d'hidrogen a 573K i 1MPa després de 1200s, en partícules amb un domini de difracció de 30nm quan, usualment, el Mg policristal·lí pràcticament no absorbeix en aquestes condicions. La bona cinètica d'hidrogenació del magnesi nanocristal·lí es pot explicar per la reducció de la barrera superficial i per l'abundància de defectes creats durant la mòlta que actuen com a centres de nucleació per la fase de l'hidrur, així com l'augment de la longitud de les fronteres de gra facilita la difusió de l'hidrogen dins de la matriu.

La mòlta mecànica del magnesi pur, al ser un material dúctil produeix fàcilment aglomerats. Una manera d'evitar aquest problema és fer la mòlta amb MgH<sub>2</sub>, que és fràgil. En aquest darrer cas, al cap de dues hores de mòlta la fase tetràgonal, β-MgH<sub>2</sub>, es transforma parcialment en una fase nanocristal·lina metaestable, γ-MgH<sub>2</sub>.

Per temps de mòlta més elevats s'observa una reducció del domini coherent de difracció d'ambdues fases, però no s'observa un augment important de la fase metaestable. Durant la mòlta mecànica augmenta un factor 10 l'àrea específica superficial. Diferents factors: la reducció del domini de difracció, l'augment de l'àrea superficial i la creació de defectes contribueixen a la millora de la cinètica.

### 1.3.1.4 Efecte dels elements catalitzadors

Creant un aliatge basat en magnesi, es pot obtenir una cinètica d'absorció més ràpida així com una activació més fàcil. Segons Konstanchuk *et al.* [32] aquests additius es poden classificar en cinc grups:

- Ni, que forma Mg<sub>2</sub>Ni.
- Elements com el Ce, Nb i Ti que formen hidrurs i actuen com "bombes d'hidrogen".



- Hidrurs de baixa temperatura com  $\text{LaNi}_5$  i  $\text{FeTi}$  els quals donen lloc a sistemes multifàsics.
- Catalitzadors metàl·lics com Fe, Co i Cr, que no poden formar hidrurs ells mateixos.
- Òxids metàl·lics.

L'alta estabilitat termodinàmica de l'hidrur de magnesi és l'obstacle més important per desenvolupar aplicacions basades en aquest hidrur. S'ha observat que el "plateau" de l'hidrur de magnesi no canvia quan es formen compòsits, es fan tractaments superficials o es formen nanoestructures, en canvi sí canvia al formar-se aliatges de magnesi com  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  [33]-[37]. Alguns articles, diuen que el "plateau" del  $\text{MgH}_2$  pot modificar-se al formar aliatges multifàsics com per exemple Mg-Al-Y, Mg-Li-Ni-Zn, Mg-Fe-Ti(Mn) [39]. Els canvis en el "plateau" s'explicaven degut a la naturalesa complexa dels sistemes multifàsics, però les raons físiques reals encara no s'han entès.

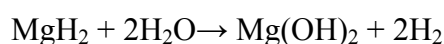
El magnesi forma solució sòlida amb pocs elements en situacions d'equilibri, però utilitzant processos de no equilibri com la mòlta mecànica o la solidificació ràpida es poden produir nous aliatges de magnesi, noves estructures (fases amorfes), extensions del límit de solució sòlida i composts no-estequiomètrics, que poden alterar les propietats termodinàmiques. En canvi cap d'aquests nous aliatges ni estructures són estables a temperatures superiors a  $300^\circ\text{C}$ , temperatura necessària per l'activació dels sistemes de Mg exposats a l'aire.

Oelerich *et al.* [40] descriuen la influència d'òxids metàl·lics ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ ) en el procés d'absorció d'hidrogen, observant que els òxids dels metalls de transició actuen com a catalitzadors per la reacció hidrogen-magnesi. Mostren com el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  és el que té una absorció més ràpida i el  $\text{V}_2\text{O}_5$  i el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  són els més ràpids en la desorció. El contingut del catalitzador pot ser tan petit com un 0,2 % en mols pel cas del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El mecanisme de la reacció encara no s'explica gaire bé, però pot ser degut als defectes introduïts en els òxids metàl·lics durant la mòlta mecànica, i/o degut a l'habilitat dels diferents metalls en tenir diferents estats electrònics, encara que recentment es parla de l'efecte mecànic dels òxids durant la mòlta. Aquests provocarien una reducció de la grandària de partícula disminuint així la distància que ha de difondre l'hidrogen, fet que augmentaria el temps de desorció.

### 1.3.1.5 Hidròlisi del $\text{MgH}_2$

Un altre opció per desorbir l'hidrogen és la hidròlisi, aquest és un procés irreversible però té com avantatge l'increment de l'hidrogen desorbit. El principal problema de la hidròlisi de l'hidrur de magnesi, resideix en la baixa velocitat de reacció (es precisen de l'ordre de 20h) i que no es completa a causa de la capa superficial d'hidròxid de magnesi que es forma.

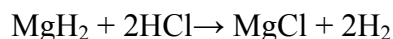
La hidròlisi de l'hidrur de magnesi es pot expressar amb la següent reacció:



El contingut d'hidrogen emmagatzemat varia si tenim en compte el pes de l'aigua que reaccionarà amb l'hidrur, obtenint un 6,5% en pes d'hidrogen, o si l'aigua s'aprofita del residu de la cel·la de combustible obtenint 15,4% en pes. Aquests valors no són molt grans comparats amb la hidròlisi del sodi borhidrat (7,3% i 21,2%), però el producte resultant  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  és ambientalment amic.

Huot *et al.*[39] mostren com es pot millorar la velocitat de reacció i completar-la, molturant prèviament l'hidrur de magnesi i afegint diferents catalitzadors (Li, Ca). Amb un increment del contingut de Ca fins a un 20 % atòmic es pot completar la reacció en menys de 4h.

També es pot incrementar la velocitat de reacció utilitzant HCl en lloc de aigua:



L'avantatge d'utilitzar l'àcid és que el producte resultant MgCl es més fàcil de reciclar, per contra es disminueix el contingut en pes d'hidrogen ja que s'ha de transportar l'àcid. A més a més en cas d'accident s'haurien d'incrementar les mesures de seguretat.

### 1.3.2 Aliatges de magnesi

El magnesi s'ha considerat com un bon material per l'emmagatzematge d'hidrogen a causa del seu alt contingut d'hidrogen i la baixa densitat del seu hidrur. Per contra, el sistema Mg-H<sub>2</sub> requereix altes temperatures i la seva cinètica és massa lenta, aquestes causes fan que encara no sigui adequat per aplicacions mòbils. En conseqüència s'estan buscant nous aliatges basats en magnesi que tinguin unes propietats més atractives des del punt de vista pràctic.

Un dels sistemes més atractius i a la vegada més estudiats és el Mg<sub>2</sub>Ni-H, encara que recentment s'ha trobat el Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> amb una alta densitat volumètrica d'hidrogen [6].

#### 1.3.2.1 Mg<sub>2</sub>Ni-H

La molta mecànica produeix materials d'escala nanomètrica, aquestes dimensions fan que tan les propietats termodinàmiques com les cinètiques siguin diferents a les que presenta el material cristal·lí o amorf [41]. Una de les propietats interessants en els materials nanocristal·lins és l'increment de la solubilitat de l'hidrogen. També s'ha observat que la difusió de l'hidrogen depèn del contingut d'hidrogen en els límits de gra. S'ha observat que el Mg<sub>2</sub>Ni nanocristal·lí (obtingut per molta mecànica) mostra unes característiques d'absorció d'hidrogen superiors a la fase cristal·lina convencional [42]. L'activació és més fàcil (a vegades innecessària) degut a les superfícies molt actives creades durant el procés de molta mecànica. S'observa que el Mg<sub>2</sub>Ni nanocristal·lí és capaç d'absorbir hidrogen a baixes temperatures (200°C) per sota de la temperatura de transformació de l'hidrur Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> sense cap activació.

Així doncs, el Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> amb una capacitat d'un 3,6% en pes d'hidrogen es presenta com un bon material per l'absorció d'hidrogen a baixes temperatures, encara que s'han de millorar les propietats cinètiques. Afegint nous elements catalitzadors que substitueixin parcialment el Mg i/o el Ni es poden millorar aquestes propietats.

## 1.4 Contingut del treball

Durant la realització d'aquest treball s'han estudiat aliatges basats en magnesi-níquel amb dues composicions diferents. La primera, basada en l'intermetal·lic Mg<sub>2</sub>Ni, i la segona, basada en la composició eutèctica rica en magnesi existent en el sistema binari magnesi-níquel, figura 1.12 [43].

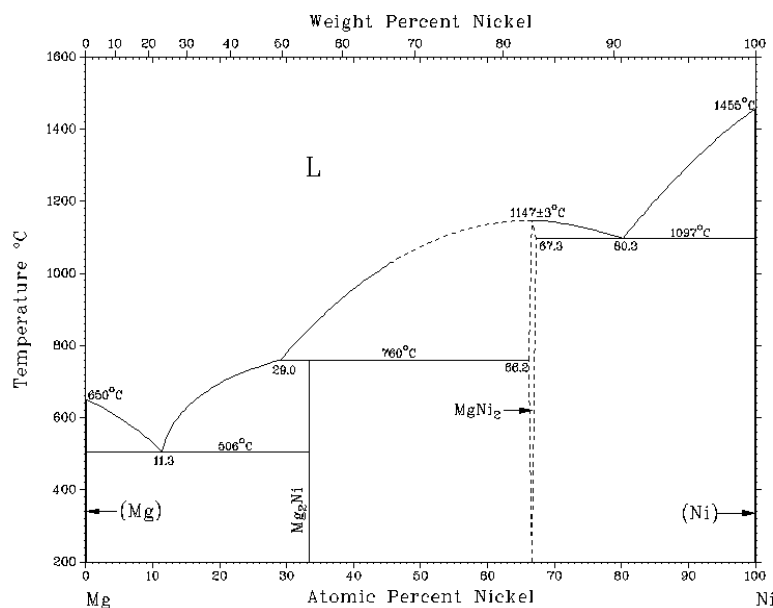


Figura 1.12: Diagrama de fases existent en el sistema magnesi- níquel [43].

La primera composició es va estudiar, ja que presentava unes bones propietats: desorció a baixa temperatura, a pressions inferiors a 10 bars i al mateix temps una gran capacitat en pes d'hidrogen emmagatzemat. La segona composició es va triar a fi d'intentar conservar les bones propietats del  $Mg_2Ni$  amb l'avantatge d'augmentar el percentatge d'hidrogen dins la mostra.

Parlem de composicions “*basades en..*”. degut a que s'ha substituït parcialment, tant el magnesi com el níquel, per elements com *titani, vanadi, zirconi...* que actuen com catalitzadors a fi d'accelerar el procés de desorció i absorció de l'hidrogen. Els elements catalitzadors poden actuar de dues maneres: a la superfície ajudant a dissociar-se la molècula d'hidrogen i accelerant així el procés d'absorció, o també poden formar una solució sòlida amb el compost canviant les seves propietats termodinàmiques<sup>7</sup>.

Totes les mostres, exceptuant les obtingudes per solidificació ràpida (RS), s'han preparat al departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les mostres s'han caracteritzat tèrmicament (DSC, TG) ubicats al departament de física de la UAB; la caracterització estructural (XRD) i morfològica (SEM) s'ha fet als serveis científicotècnics de la UAB. Així mateix s'han fet mesures, pressió-composició utilitzant un PCT<sup>8</sup> del GKSS, Hamburg (Alemanya), i una altre del departament de Química de la Universitat de Sofia (Bulgària).

En el capítol 2 es discuteixen els resultats sobre mostres en forma de cinta preparades per RS, pel professor Tony Spassov del departament de Química de la Universitat de Sofia.

<sup>7</sup> Darrerament, es comença a pensar que l'efecte d'alguns elements catalitzadors resideix en l'efecte que produeixen aquests en la mólta mecànica, com per exemple els òxids [44]. S'ha trobat que de la mólta amb hidrur de magnesi i petites quantitats d'òxid de magnesi s'obté una pols d'una cinètica millor que la mólta amb òxid de niobi. Això està d'acord amb el que comentarem al capítol 3 sobre la importància de la grandària de partícula en la cinètica d'absorció/desorció d'hidrogen.

<sup>8</sup> El PCT és l'aparell que ens permet fer l'estudi d'absorció-desorció de l'hidrogen, així com les isoterms pressió-composició.

En el capítol 3 es presenten els resultats de la preparació de mostres basades en la composició  $Mg_2Ni$  mitjançant un molí de tipus planetari així com un breu estudi de les seves propietats de desorció.

En el capítol 4 es fa un pas més i s'estudia la preparació de compostos basats en la fase eutèctica del sistema Mg-Ni utilitzant la mòlta mecànica reactiva<sup>9</sup> (reactive ball milling). En aquest, s'observa l'augment de l'hidrogen absorbit per les mostres, respecte les basades en la composició  $Mg_2Ni$ . Així mateix també es discutix la importància de la grandària de partícula en la cinètica d'absorció i desorció d'hidrogen.

Aquesta memòria s'ha fet per compendi dels següents articles:

- **Nanocrystallization in  $Mg_{83}Ni_{17-x}Y_x$  ( $x=0, 7.5$ ) amorphous alloys**, T. Spassov, P. Solsona, S. Suriñach and M. D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 345 (2002)123.
- **Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline  $Mg_2Ni$ -based alloys**, T. Spassov, P. Solsona, S. Suriñach and M. D. Baró, *J. Alloys Comp.* 349 (2003) 242.
- **Synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline  $Mg_{1.9}M_{0.1}Ni$  ( $M=Ti, Zr, V$ ) obtained by mechanical alloying**, T. Spassov, P. Solsona, S. Bliznakov, S. Suriñach and M. D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 356-357(2003) 639.
- **Evolution of amorphous and nanocrystalline phases in mechanically alloyed  $Mg_{1.9}M_{0.1}Ni$  ( $M=Ti,Zr,V$ )**, P. Solsona, S. Doppiu, T. Spassov, S. Suriñach and M.D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 381 (2004) 66 .
- **Direct hydriding of  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction**, P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, N. Drenchev, T. Spassov and M.D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 388 (2005) 98.

Dins l'annex 2 es presenta l'article:

- **Thermodynamic properties and absorption–desorption kinetics of  $Mg_{87}Ni_{10}Al_3$  alloy synthesised by reactive ball milling under  $H_2$  atmosphere**, S. Doppiu, P. Solsona, T. Spassov, G. Barkhordarian, M. Dornheim, T. Klassen, S. Suriñach and M.D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 404 (2005) 27.

---

<sup>9</sup> La mòlta mecànica reactiva es fa utilitzant un contenidor del molí planetari modificat a fi de poder introduir un gas, en el nostre cas hidrogen. El fet de moldre en atmosfera d'hidrogen fa que aquests reaccioni amb la pols i es formin hidrurs.

## 1.5 Referències

- [1] M. Altmann, P. Schimdt, R. Wurster, M. Zerta, W. Zittel; “Potential for Hydrogen as a fuel for Transport in the long Term (2020-2030)” EUR 21090 EN.
- [2] Argonne National Laboratory, “Basic Research Needs for the Hydrogen Economy”, report of the basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and use, May 13-15, 2003.
- [3] J. Rifkin, “The Hydrogen Economy”, E Magazine, January/february 2003.
- [4] T. Bak, J. Nowotny, C.C. Sorrell, 2004 International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 991.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238 (1972) 37.
- [6] A. Züttel, Materials Today 6 (2003) 24.
- [7] F. London, Z. Physik (1930) 63, 245; Z. Physik 11 (1930) 222.
- [8] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 60 (1938) 309.
- [9] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption Surface Area Porosity, Academic Press, London and New York (1967).
- [10] G. Stan and M. W. Cole, J. Low Temp. Phys. 110 (1998) 539.
- [11] Nathaniel L. Rosi, Juergen Eckert, Mohamed Eddaoudi, David T. Vodak, Jaheon Kim, Michael O’Keeffe, and Omar M. Yaghi. Science 300 (2003), 1127.
- [12] H. Remy, Treatise on Organic Chemistry (Amsterdam, Elsevier) (1956).
- [13] G. Libowitz, Inorg. Chem. Ser. (London: Butterworths) (1972) 10.
- [14] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28 (1932) 333.
- [15] Y. Fukai, Z. Phys. Chem. 164 (1989) 165.
- [16] A. C. Z. Switendick, Phys. Chem N.F. 177 (1979) 89.
- [17] D. J. Westlake, J. Less-Common Met. 91 (1983) 275.
- [18] P. Rittmeyer, U. Wietelmann, Hydrides in:Ullmann’s Encyclopedia of industrial Chemistry, 5<sup>a</sup> ed., Bohnet M.. Wiley.VCH (1996), A13, 199.
- [19] A. R. Miedema, J. Less.Common Met. 32 (1973) 117.
- [20] C. Winkler, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 24 (1981) 1966.
- [21] J.F. Stampfer, C.E. Holley and J.F. Suttle, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 3504.
- [22] B. Vigeholm, J. Kjoller, B. Larsen and A.S. Pedersen, J. Less-Common Met. 89 (1983) 135.
- [23] A.S. Pedersen, K. Jensen, B. Larsen and B. Vigeholm, J. Less-Common Met., 131 (1987) 31.
- [24] Krozer and B. Kasemo, J. Vac. Sci. Technl. A5 (1987) 1003.
- [25] Krozer and B. Kasemo, J. Phys.:Condens Matter, 1 (1989) 1533.
- [26] R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello, R. S. Brusa, A. Mengucci and A. Zecca JAP, 95 (2004) 1989.

- [27] R. Fromageau, C. Mairy and P. Tzanétakis, *Scripta Met.*, 14 (1980) 395.
- [28] L. Belkbir, E. Joly and N. Gerard, *Int. J. Hydrogen Energy*, 6 (1981) 285.
- [29] A.S. Pedersen, J. Kjoller, B. Larsen and B. Vigeholm, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1983) 205.
- [30] F.H. Ellinger, C.E. Holley, Jr., B.B. McInteer, D.Pavone, R.M. Potter, E. Staritzky and W.H. Zachariassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2647.
- [31] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.* 288 (1999) 217.
- [32] I. G. Konstanchuk, E. Y. Ivanov, V. V. Boldryrev, *Russian Chemical Reviews* 67 (1998) 69.
- [33] L.Schlapbach, A. Zuttel, *Nature*, 414 (2001) 353.
- [34] P. Selvam, B.Viswanathan, C.S. Swamy, V.Srinivasam, *Int. J. Hydrogen Energy* 11(1986)169.
- [35] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *J. Inorg. Chem* 7 (1968) 2254.
- [36] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.* 289 (1999) 197.
- [37] G. Liang, J- Huot, S.Boily, A. Van Neste, R.Schulz, *J. Alloys Comp.* 292 (1999) 247.
- [38] P. Mandal, O.N. Srivastava, *J. Alloys Comp.* 205 (1994) 111.
- [39] J.Huot, G. Liang, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* 253 (2003) L12.
- [40] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Comp.* 315 (2001) 237.
- [41] T. Mütschele, and R. Kirchheim, *Scr. Metall.* 21 (1987) 135.
- [42] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.* 217 (1995) 245.
- [43] ASM International, *Binary Phase Diagrams* (Programa informàtic, base de dades)
- [44] J.R. Ares, F. Aguey, T. Klassen, R. Borman, *J. Alloys Comp.*, article en premsa.

## 2 Mostres basades en l'eutèctic del sistema Mg-Ni obtingudes per solidificació ràpida.

En aquest capítol, es presenten els resultats de les mostres, de composició  $Mg_{83}Ni_{17-x}Y_x$  ( $x=0, 7.5$ ), obtingudes per solidificació ràpida a la Universitat de Sofia i caracteritzades estructuralment i tèrmicament a la UAB. [1]-[5].

El procés de preparació de la mostra va estar el següent: partint dels elements purs i en proporcions adequades, es va formar un aliatge, “*Master alloy*”, dins un forn d'inducció amb atmosfera controlada d'argó. A partir d'aquest, i utilitzant el procés de la roda freda<sup>10</sup> (velocitat de la roda de 25-30 m/s) es varen preparar les cintes.

A fi de determinar, l'estat de les mostres, aquestes es varen caracteritzar tèrmicament i estructuralment.

### 2.1 Caracterització de les mostres

La figura 2.1 mostra l'espectre de difracció de raigs X d'ambdues composicions després d'èsser preparades (*as-quenched*); s'hi observa el típic halo de difracció característic de les estructures amorfes i/o nanocristal·lines. A través de l'equació de Scherrer [6], i a partir de la meitat de l'alçada del màxim del pic s'ha determinat que ambdós aliatges tenen un domini coherent de difracció de 3-4 nm. Es pot apreciar que, segons quina sigui la composició de la mostra, la posició del màxim de l'halo de difracció varia. Així doncs, per la mostra  $Mg_{83}Ni_{17}$  el màxim correspon a la posició dels principals pics de difracció de la fase metaestable, f.c.c.,  $Mg_6Ni$  [2]. Mentre que per la composició  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$  la posició del màxim de l'halo, correspon a fases intermetàl·liques dels sistemes Mg-Y i Ni-Y, en aquesta, però, s'observen millor els pics de difracció superposats a l'halo amorf/nanocristal·lí.

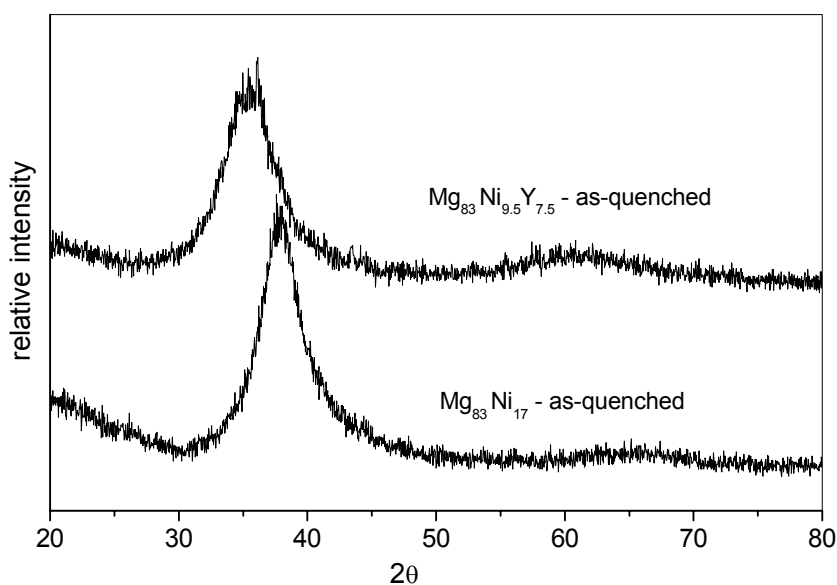


Figura 2.1: Espectres de difracció de raigs X de les mostres preparades per solidificació ràpida,  $Mg_{83}Ni_{17-x}Y_x$  ( $x=0, 7.5$ ).

<sup>10</sup> Aquesta tècnica permet obtenir aliatges d'estructura nanocristal·lina i/o amorfa. Consisteix en una roda de coure que gira a gran velocitat sobre la qual el *master alloy*, prèviament fos, és injectat solidificant-se molt ràpidament.

La caracterització tèrmica denota que, després de fer un escalfament fins a 375°C a 10K/min amb el DSC, figura 2.2, la mostra  $Mg_{83}Ni_{17}$  presenta un pic exotèrmic, amb un màxim a 179°C, que engloba l'interval de temperatures des de 176°C fins a 190°C. D'altra banda la mostra amb itri presenta 4 pics també exotèrmics però de menor entalpia, dos pics en el rang de temperatures de 175 a 225°C i dos pics més des de 230 a 290°C, dels quals només s'estudiaran els dos primers.

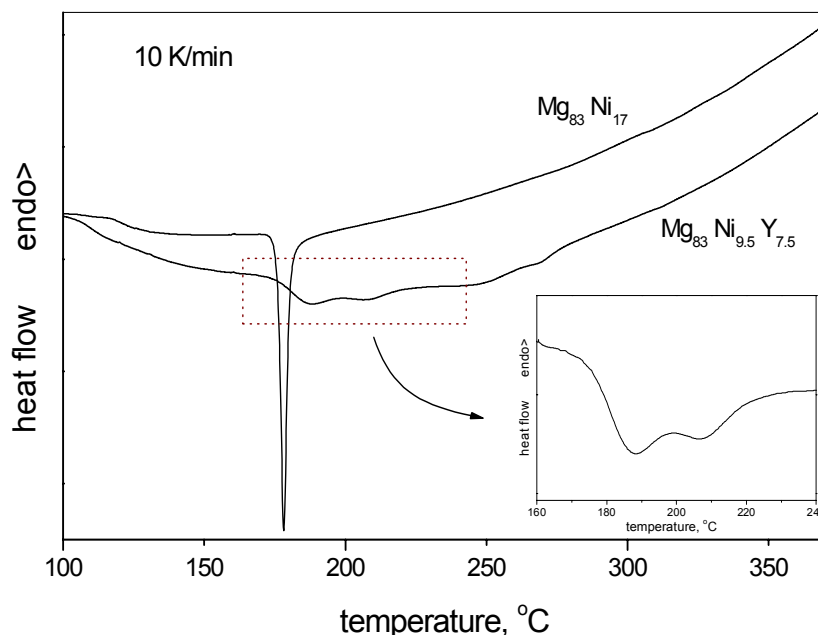


Figura 2.2. Corbes de DSC a 10K/min de les mostres  $Mg_{83}Ni_{17-x}Y_x$  ( $x=0, 7.5$ ).

La taula 2.1 presenta les temperatures i les entalpies de les diferents transformacions. S'observa com, per altes temperatures (de 240 a 290°C pel cas de  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$  i més altes de 300°C pel  $Mg_{83}Ni_{17}$ ), hi ha petites reaccions exotèrmiques caracteritzades per tenir un pic molt ample.

Aliatge	I DSC pic			II DSC pic		
	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H_{cr}$ (J/g)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H_{cr}$ (J/g)
$Mg_{83}Ni_{17}$	176.5	179	68	-	-	-
$Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$	175.5	187.5	27	187	208.5	15

Taula 2.1:  $T_x$ , temperatura d'inici de cristal·lització;  $T_p$ , temperatura corresponen al màxim del pic;  $\Delta H_{cr}$ , entalpia de la reacció.

Per tal de determinar quines són les fases resultants després de cada reacció s'han fet estudis de difracció de raigs X (figura 2.3), ja sigui després d'un tractament isotèrmic o d'un escalfament controlat fins a una temperatura determinada. Com es pot apreciar a la figura 2.3a, per la mostra  $Mg_{83}Ni_{17}$ , després de la cristal·lització isotèrmica a 165°C, aquesta presenta una estructura cristal·lina amb la fase metaestable  $Mg_6Ni$  com a fase predominant, observant-se també traces de magnesi ( $\alpha$ -Mg). A fi de fer un estudi més detallat dels espectres de difracció s'ha utilitzat el programa MAUD [7]-[8] que utilitza el mètode de refinament de Rietveld. S'ha trobat que la fase  $Mg_6Ni$  té una grandària del



domini coherent de difracció d'uns 30 nm. A l'escalfar la mostra a 10K/min fins a 400°C s'obté que la fase metaestable  $Mg_6Ni$  s'ha transformat parcialment a la fase  $\alpha$ -Mg i a la fase intermetàlica  $Mg_2Ni$ .

Un estudi més detallat dels espectres de difracció (figura 2.3a), evidencia que la fase metastable  $Mg_6Ni$  i la fase  $\alpha$ -Mg presenta una textura en el pic (822) situat a un angle  $2\theta$  de 38° quan s'ha realitzat un tractament isotèrmic a 165°C durant 30min i en el pic (002) corresponent a un angle  $2\theta$  de 34.4° quan s'ha realitzat un escalfament continuat a 10K/min fins a 400°C.

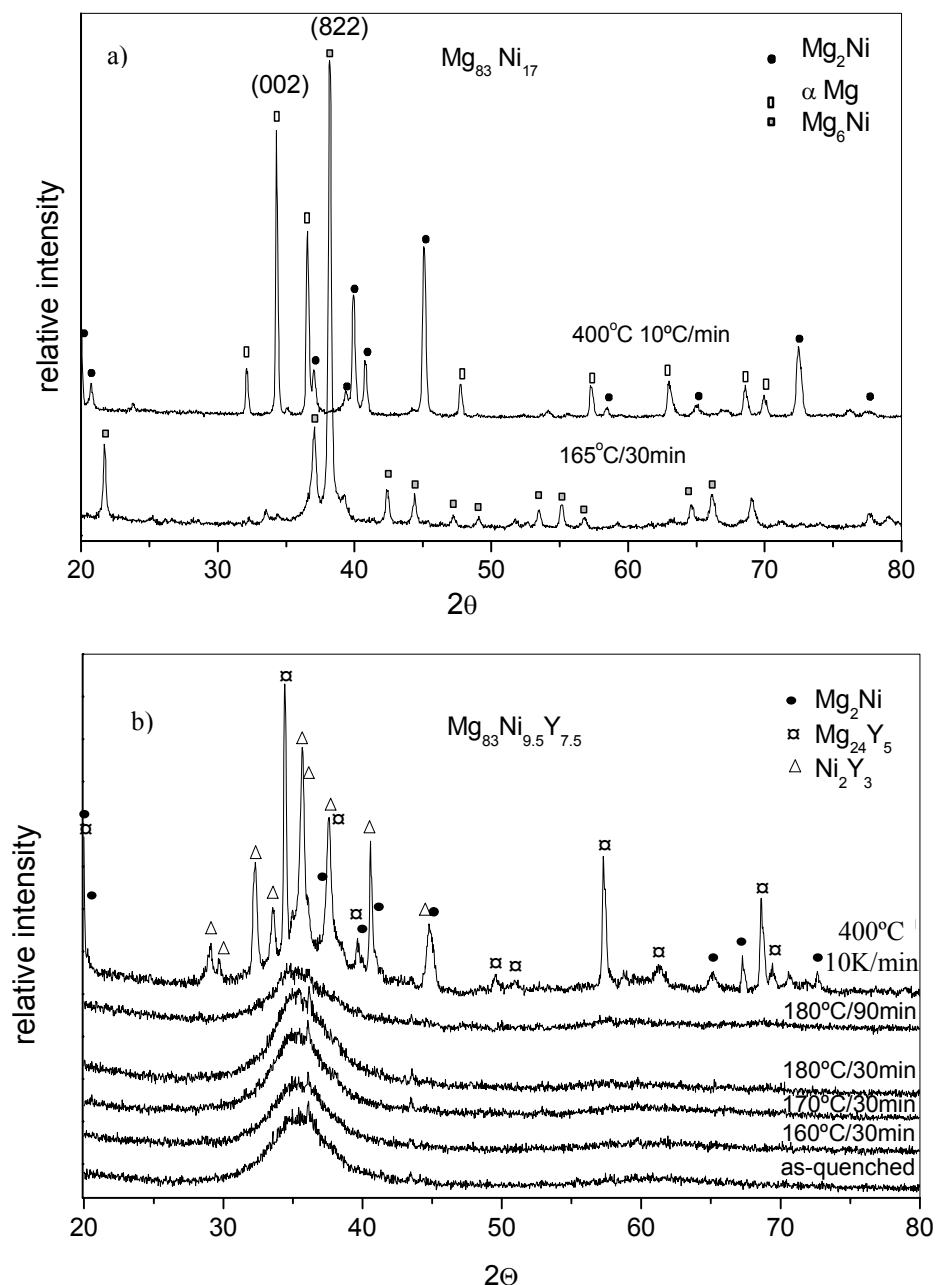


Figura 2.3: Espectres de difracció de raigs X de les mostres amb composició: a)  $Mg_{83}Ni_{17}$ , b)  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$  després d'estar sotmeses a diferents tractaments tèrmics.

Observant els espectres de difracció de la composició  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$  (figura 3.2b) s'aprecia com aquesta, a diferència de l'anterior, cristal·litza en diferents etapes, amb entalpies relativament petites. Els estudis dels difractogrames mostren, com la microestructura de la

mostra es manté amorfa i/o nanocristal·lina inclòs després de fer un tractament isotèrmic durant 90 minuts a 180°C.

Estudis previs [3] mostren que la microestructura nanocristal·lina/amorfa d'aquesta composició és manté fins a 250°C, temperatura per sobre la qual les fases Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub>, Ni<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> i Mg<sub>2</sub>Ni es formen. En els espectres de difracció d'una mostra tractada tèrmicament fins a 400°C a 10K/min, s'hi observen les fases anteriorment esmentades i encara s'aprecia una porció residual d'un halo atribuïble a una fase nanocristal·lina/amorfa, figura 2.3b.

A diferència de la mostra de composició Mg<sub>83</sub>Ni<sub>17</sub>, la microestructura d'aquesta última és nanocristal·lina/amorfa després de la primera etapa de cristal·lització. Igualment s'observa que la presència d'itri en aquesta mostra evita la formació de la fase metastable Mg<sub>6</sub>Ni, i produeix que la mostra sigui més estable cristal·litzant a més alta temperatura.

Per tal de determinar els mecanismes de cristal·lització de les mostres s'han fet tractaments isotèrmics i no isotèrmics, i s'ha estudiat la influència de l'itri en el procés de cristal·lització.

A la figura 2.4 s'hi presenten les corbes de DSC corresponents a diferents tractaments isotèrmics fets a la mostra Mg<sub>83</sub>Ni<sub>17</sub> així com la fracció transformada, calculada a partir de l'evolució de l'àrea del primer pic exotèrmic de cristal·lització en funció del temps (figura inserida). En aquesta figura s'hi pot observar un pic exotèrmic, la forma del qual és indicatiu del procés de cristal·lització.

Es pot descriure el procés de cristal·lització utilitzant el model JMAK<sup>11</sup>. A partir de les dades es pot obtenir: el temps incubació,  $\tau_0$ , l'exponent Avrami<sup>12</sup>,  $n$ , i la constant de velocitat,  $K$ . En el gràfic inserit de la figura 2.4 es pot veure la fracció transformada en funció del temps i la simulació feta amb els esmentats paràmetres.

A partir de l'anàlisi de la dependència de l'exponent d'Avrami, respecte el percentatge de fase transformada es pot determinar quin és el mecanisme de transformació del nostre procés en estudi per difusió. El valor que s'ha obtingut és  $n=4$  durant tot el procés, i fixant-nos a la taula 2.2 [11], s'observa que correspon a un procés de nucleació tridimensional amb velocitat de nucleació creixent.

<sup>11</sup> Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [9]-[10], model que descriu la nucleació i creixement cristal·lí.

<sup>12</sup> La relació temporal de la fracció transformada d'un material pot ser escrita en forma general per:

$$\alpha = 1 - e^{-(Kt)^n} \text{ on } K \text{ és la constant de velocitat i } t \text{ el temps d'incubació}$$

Condicions	n
Creixement en totes direccions a partir de dimensions petites, velocitat de nucleació creixent	>2.5
Creixement en totes direccions a partir de dimensions petites, velocitat de nucleació constant	2.5
Creixement en totes direccions a partir de dimensions petites, velocitat de nucleació decreixent	1.5-2.5
Creixement en totes direccions a partir de dimensions petites, velocitat de nucleació nul·la	1.5
Creixement de partícules amb un volum inicial considerable	1-1.5
Agulles i plaques de gran longitud, petita en comparació amb la seva separació	1
Creixement de cilindres llargs (agulles)	1
Creixement de plaques de grans dimensions	0.5
Precipitació de dislocacions (durant les primeres etapes)	≅2/3

Taula 2.2: dependència de l'exponent d'Avrami amb el mecanisme que controla la transformació i del dimensionament del creixement [11]

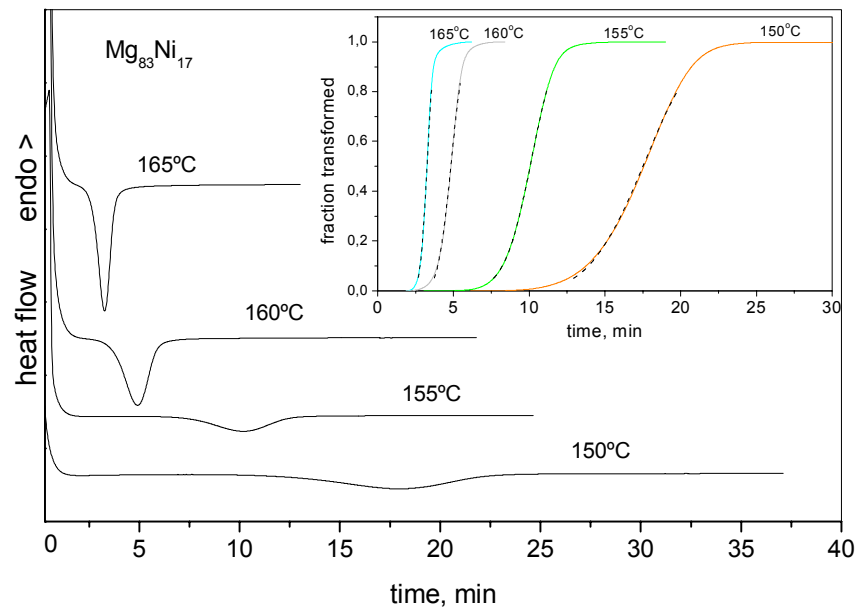


Figura 2.4 Corbes de DSC isotermes i fracció transformada, a diferents temperatures, pel primer pic exotèrmic de la mostra de composició  $Mg_{83}Ni_{17}$ . La traça discontinua mostra les simulacions fetes utilitzant el model JMAK.

Partint de les simulacions fetes, es pot representar l'evolució dels paràmetres cinètics trobats en funció de l'invers de la temperatura, figura 2.5. A partir d'aquesta figura i utilitzant l'equació d'Avrami es pot calcular l'energia d'activació<sup>13</sup>. El valor de l'energia d'activació,  $E_a$ , calculada a partir del període d'incubació és de  $150 \pm 16 \text{ kJ/mol}$ , valor que es pot associar al transport d'àtoms durant la cristal·lització (l'energia d'activació de la difusió del magnesi és de  $134 \text{ kJ/mol}$ ). L'energia d'activació obtinguda a partir de la dependència de la temperatura amb el temps per assolir la meitat de la reacció, és de  $180 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ . La forta dependència del valor de la constant de velocitat,  $K$ , amb la temperatura és associada amb la nucleació i subseqüent creixement durant la cristal·lització.

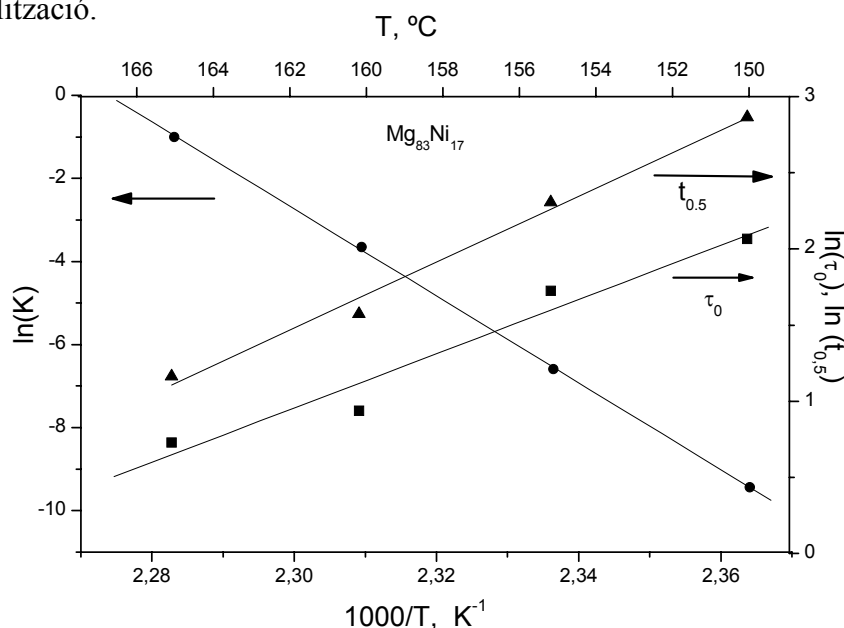


Figura 2.5 Dependència amb la temperatura: del temps incubació ( $\tau_0$ ), del temps necessari per una conversió del 50% de la reacció ( $t_{0,5}$ ) i de la constant de velocitat ( $K$ ).

<sup>13</sup> A partir de la dependència del tipus Arrhenius  $K(T) = K_0 \cdot \exp(-E_a/(RT))$  es pot trobar l'energia d'activació.

L'energia d'activació d'aquesta reacció s'ha obtingut també utilitzant el mètode de Kissinger<sup>14</sup> [12] a partir de diferents velocitats d'escalfament diferents. El valor trobat de l'energia d'activació és de  $160 \pm 10 \text{ kJ/mol}$  que coincideix amb el trobat isotèrmicament, confirmant així la validesa d'ambdós mètodes (figura 2.6).

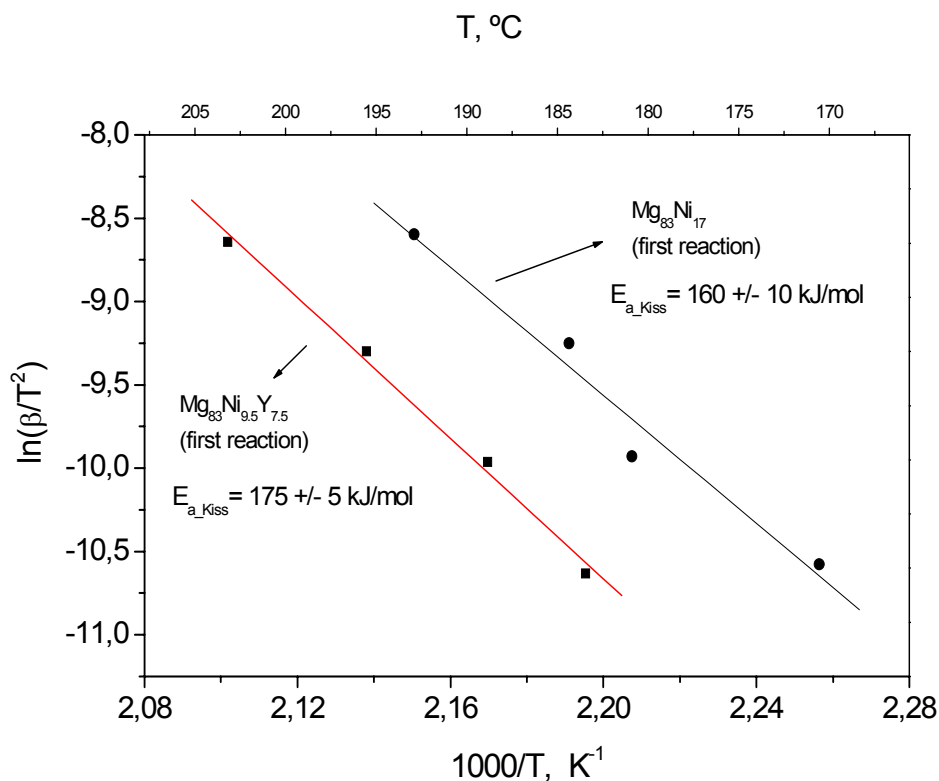


Figura 2.6 Gràfic de Kissinger del primer pic de cristallització de les mostres estudiades.

Per calcular l'energia d'activació de la segona mostra, la qual conté itri, també s'ha utilitzat el mètode de Kissinger, figura 2.6. L'energia d'activació trobada per la primera reacció és de  $175 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ .

A fi de calcular l'energia d'activació a partir del model JMAK, s'han fet isoterms a diferents temperatures, figura 2.7. Com es pot apreciar en els resultats obtinguts, no es pot detectar en quin moment comença la reacció.

En les isoterms fetes s'hi observa un pic inicial exotèrmic seguit per un decreixement continu del senyal calorimètric fins arribar a una saturació per llargs temps de tractaments. Aquest és un indicador clar que després d'una nucleació ràpida (homogènia o heterogènia amb una gran densitat de llocs de nucleació), té lloc un creixement controlat per difusió. També s'observa que com més alta és la temperatura més gran és el canvi en l'entalpia observat pel mateix temps d'escalfament. Després d'un temps suficientment llarg de tractament isotèrmic, la primera reacció finalitza i en subseqüents tractaments no s'observa un canvi del senyal calorimètric, indicant així, que el creixement s'ha aturat a un cert grau de transformació.

<sup>14</sup> El mètode de Kissinger és utilitzat per determinar l'energia d'activació d'un procés i suposa que, en el màxim del pic (temperatura,  $T_p$ ), la velocitat de transformació és màxima ( $d^2\alpha/dt^2=0$ ) i que la fracció transformada en aquest punt, és la mateixa a qualsevol velocitat d'escalfament.

El mètode de Kissinger consisteix en representar  $\ln(\beta/T^2)$  en funció de  $1/T_p$  per les corbes de DSC obtingudes utilitzant diferents velocitats d'escalfament,  $\beta$ , per tal d'obtenir l'energia d'activació, donada pel pendent de la representació realitzada.

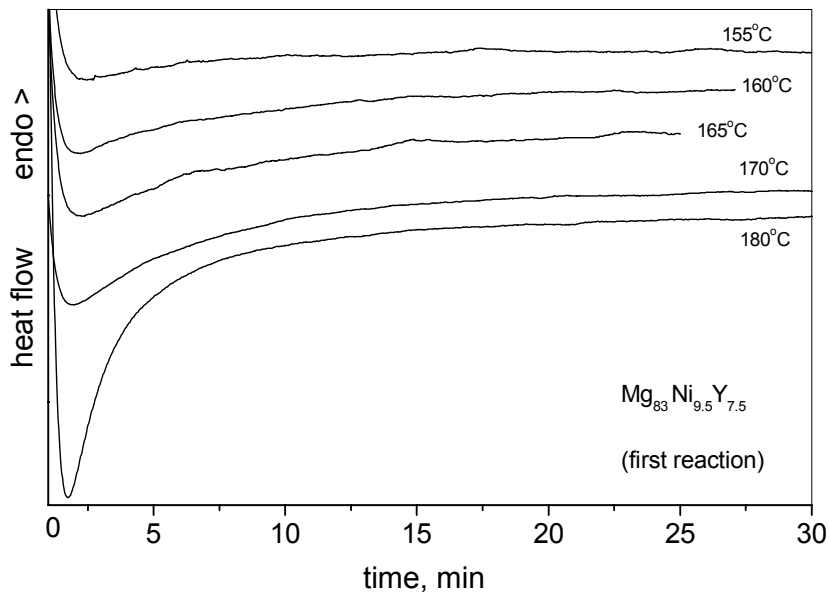


Figura 2.7 Corbes isotèrmiques de DSC del primer pic de cristal·lització de la mostra  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$ .

Amb la finalitat de calcular la fracció transformada en funció del temps, s'han fet escalfaments a una velocitat de 10K/min fins a 250°C en les mostres que prèviament havien estat sotmeses a tractaments isotèrmics, figura 2.8. Per les anàlisis s'assumeix que la suma de la calor alliberada primer durant les isoterms, i després amb els escalfaments, és constant. A partir de la calor alliberada, es pot calcular la fracció transformada en funció del temps per una isoterma a 160°C, gràfic inserit dins la figura 2.8.

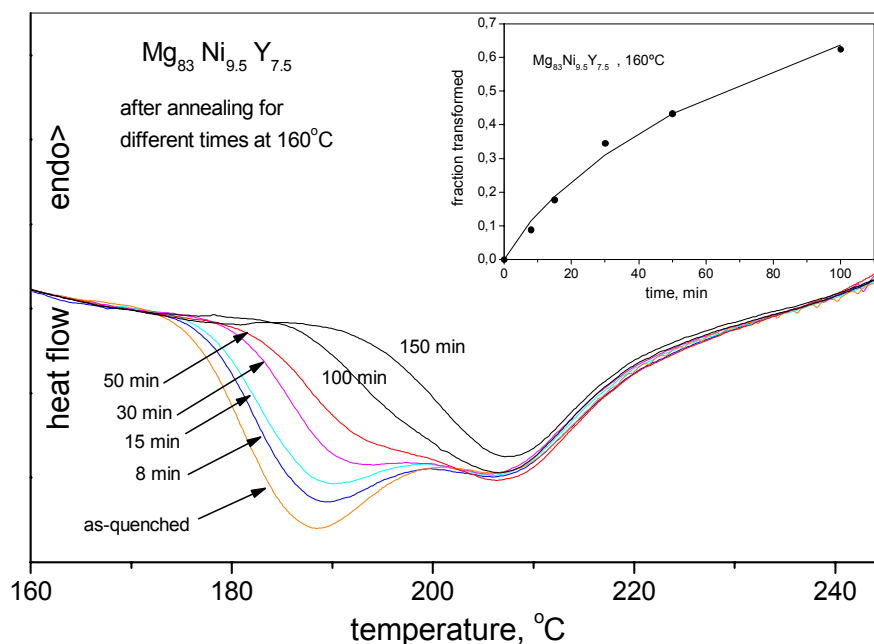


Figura 2.8 Corbes d'escalfament continuat (10K/min) de DSC de la mostra  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$ , prèviament sotmesa a diferents tractaments tèrmics.

La gràfica 2.9 mostra com després de fer un tractament isotèrmic a 170°C durant 60 minuts la segona reacció no ha començat; altres experiències fetes en el rang de temperatures de 155 a 180°C mostren el mateix, i únicament un cop finalitzada completament la primera reacció comença la següent. Aquest fet indica que és més probable que la reacció sigui

deguda a la cristal·lització de la fase amorfa que a una transformació de la fase nanocristalina formada durant la primera reacció.

A partir de l'entalpia del segon procés exotèrmic, es pot establir que la quantitat de fase amorfa romanent després de la primera reacció és molt petita. Es pot esperar que el producte resultant sigui igualment nanocristal·lí degut a les petites distàncies entre els ja existents nanocristalls.

Quan ens fixem en els difractograms de raigs X de la figura 2.3, on no s'apreciava quasi bé el creixement cristal·lí després de diferents tractaments tèrmics, podem pensar que possiblement el mecanisme responsable sigui degut: a la formació d'una alta densitat de nanocristalls, i/o a la presència d'una gran densitat de centres de nucleació formats durant la solidificació ràpida, i/o a una nucleació heterogènia amb una gran densitat de centres de nucleació. El fet que el creixement cristal·lí estigui controlat per la difusió, fa que per estats de fracció transformada avançats, la nucleació i el creixement segueixin un procés conegut com a *soft impingement*<sup>15</sup> [13]-[15].

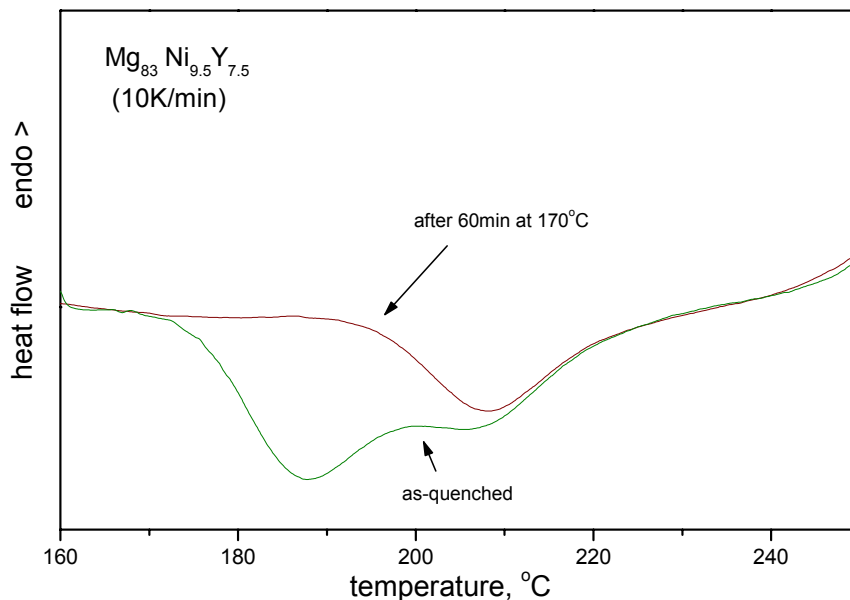


Figura 2.9 Corba de DSC d'escalfament continuat d'una mostra prèviament sotmesa a una isoterma durant 60 min a 170°C comparada amb la corba de la mostra  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$  recent preparada.

A partir del nostre estudi [5] i d'anteriors estudis [1]-[4], s'ha determinat la influència de l'itri en la cristal·lització d'aliatges de Mg-Ni formats per solidificació ràpida. En estudis anteriors, després de la cristal·lització de la mostra, s'hi observa com, per quantitats petites d'itri, de 3 o 4% atòmic, s'obté com a fases resultants  $\alpha Mg$  i  $Mg_2Ni$ , i per concentracions inferiors, es troba la fase metastable  $Mg_6Ni$ . Per quantitats més elevades d'itri dins l'aliatge, es troba que després d'un tractament tèrmic hi ha fases pertanyents als sistemes Mg-Y i Ni-Y. A més a més s'observa que el fet d'afegir itri fa que les microestructures nanocristal·lines o amorfes mostrin una estabilitat tèrmica més elevada, essent estables fins a 300-350°C. La presència d'itri dins l'aliatge retarda la cinètica de cristal·lització, probablement causat per la seva grandària atòmica i la poca difusió dels àtoms d'itri en el magnesi. Aquest retard en la cinètica també pot ser atribuïble al gran nombre de centres de nucleació formats. A la vegada les fases intermetàl·liques dels sistemes Mg-Y i Ni-Y prevenen el creixement cristal·lí a les fases majoritàries  $\alpha Mg$  i  $Mg_2Ni$ . D'aquesta forma

<sup>15</sup> Aquest procés es dona quan al començament de la reacció hi ha una velocitat de nucleació creixent i al final de la reacció, quan s'esgota el solut, aquesta velocitat decreix.

s'aprecia com l'aliatge amb itri té unes fases finals d'una grandària de cristall més petita que l'aliatge Mg-Ni.

## 2.2 Referències

- [1] T. Spassov, U. Köster, J. Alloys Comp. 279 (1998) 279.
- [2] T. Spassov, U. Köster, J. Alloys Comp. 287 (1999) 243.
- [3] T. Spassov, U. Köster, Mater. Sci. Forum 307 (1999) 197.
- [4] T. Spassov, v. Rangelova, N. Neykov, J. Alloys Comp. 234 (2002) 219.
- [5] T. Spassov, P. Solsona S. Suriñach, M.D. Baró, J. Alloys Comp. 345 (2002)123.
- [6] P. Scherrer, Gött. Nachr. 2 (1918) 98
- [7] L. Lutterotti, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 23(1990) 246.
- [8] L. Lutterotti, s. Gialanella, Acata Mater. 46 (1997) 101.
- [9] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.
- [10] A. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. USSR 3 (1937) 355.
- [11] J. Sesták, Thermal Analysis Proceedings third ICTA Davos, 2 (1971) 3.
- [12] H. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
- [13] A. Yavari, O. Drbohlav, Mater. Sci. Forum 225-227 (1996) 295.
- [14] J.C. Foley, D.R. Allen, J.H. Perepezko, Scripta Mater. 35 (1996) 655.
- [15] D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko, Acta Mater. 46 (1998) 431.



### 3 Mostres basades en la fase $Mg_2Ni$ del sistema Mg-Ni obtingudes per mòlta mecànica

Aquest capítol presenta els resultats de les mostres basades en el compost  $Mg_2Ni$  mitjançant la tècnica de la mòlta mecànica [1]-[3]. S'han preparat diferents composicions basades en  $Mg_{63,3}Ni_{33,3}M_{3,33}$  on M és un element com Ti, V i Zr, a partir de pols elemental de magnesi (325 mesh), níquel (2500 mesh), titani (325 mesh), zirconi (325 mesh) i vanadi (325 mesh), utilitzant la tècnica de la mòlta mecànica. S'ha triat la composició  $Mg_{63,3}Ni_{33,3}M_{3,33}$  (M=Ti,Zr,V) perquè està basada en la composició  $Mg_2Ni$ , que com s'ha dit en la introducció és un bon candidat per absorbir hidrogen en grans quantitats i té una temperatura de desorció relativament baixa [4]. Les petites quantitats de Ti, Zr i V han estat introduïdes per tal de millorar les propietats a l'hora d'absorbir i desorbir l'hidrogen.

La pols s'ha posat dins de contenidors d'acer inoxidable i s'ha mòlt amb boles d'acer inoxidable durant intervals de temps que oscil·len entre 7 i 60 hores, en una atmosfera inerta d'argó, en molins tipus planetari (Fritzch P7 i P5). Aproximadament cada dues hores s'han extret petites quantitats de mostra per fer un seguiment del procés mitjançant anàlisi estructural, tèrmica i morfològica.

#### 3.1 Caracterització estructural i tèrmica de les mostres

La tècnica de raigs X ens ha permès estudiar l'evolució temporal de les mostres mòltes a diferents intensitats (diferents velocitats i diferents BPR<sup>16</sup>). La figura 3.1 mostra els espectres de difracció de raigs X en funció del temps de mòlta d'una mostra de composició  $Mg_{63,3}Ni_{33,3}Ti_{1,65}Zr_{1,65}$  mòlta a 400 rpm amb un BPR 14/1 durant diferents temps.

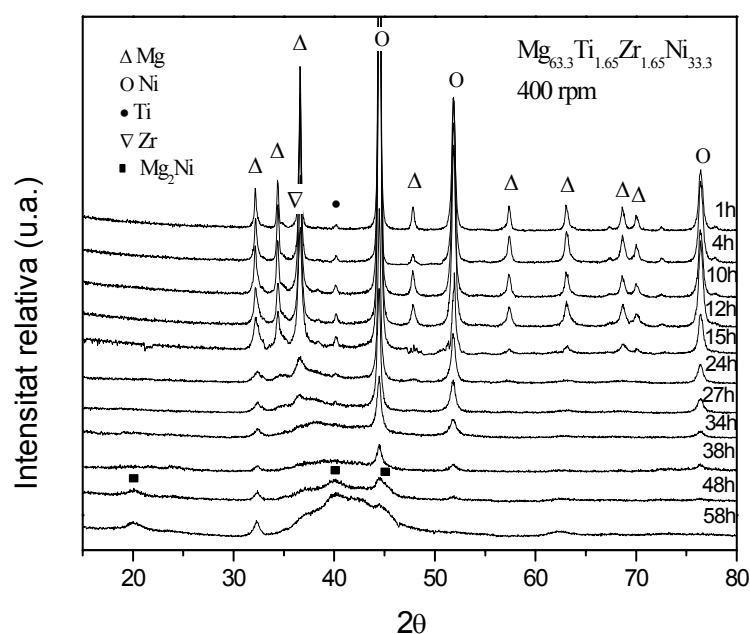


Figura 3.1: Evolució de l'espectre de difracció de raigs X en funció del temps de mòlta

<sup>16</sup> BPR prové de les sigles de Ball to Powder Ratio, i és la relació que hi ha entre la massa de la pols i la massa de les boles dins del contenidor.

Durant les primeres hores de mòlta s'observen les fases inicials: Mg (hexagonal amb paràmetres de cel·la  $a=3.209\text{Å}$  i  $c=5.221\text{Å}$ ), Ni (cúbica centrada a les cares, amb  $a=3.524\text{Å}$ ), Ti (hexagonal amb  $a=2.9505\text{Å}$  i  $c=4.682\text{Å}$ ) i Zr (hexagonal amb  $a=3.232\text{Å}$  i  $c=5.147\text{Å}$ ), aquestes dues últimes degut al seu baix percentatge tenen uns pics de difracció molt poc intensos. A mesura que s'incrementa el temps de mòlta de la mostra, s'observa que es redueix la intensitat dels pics de difracció i augmenta la seva amplada atribuïble al procés de nanocrystal·lització propi de la mòlta mecànica [5]-[11]. En cada impacte, bola-bola o bola-paret, es van fragmentant els cristalls, provocant una disminució de la grandària de cristall i donant com a efecte l'augment de l'amplada dels pics. La difracció de raigs X no permet observar la presència de fases no desitjades, com òxids que provenen de reaccions dels elements inicials amb l'atmosfera, ni impureses de ferro o crom degudes al contenidor o a les boles. A partir de 48 hores de mòlta es fa evident l'aparició i posterior creixement de la fase nanocrystal·lina  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . No s'observa la fase  $\text{MgNi}_2$  com ha comentat Schulz *et al.* [6], probablement degut a tenir una major homogeneïtat en la mostra i a una intensitat de mòlta més baixa.

Per tal d'analitzar la influència de la intensitat de mòlta, s'ha incrementat la velocitat de rotació fins a 480 rpm. La figura 3.2 mostra els espectres de difracció de raigs X d'aquesta mostra per diferents temps de mòlta.

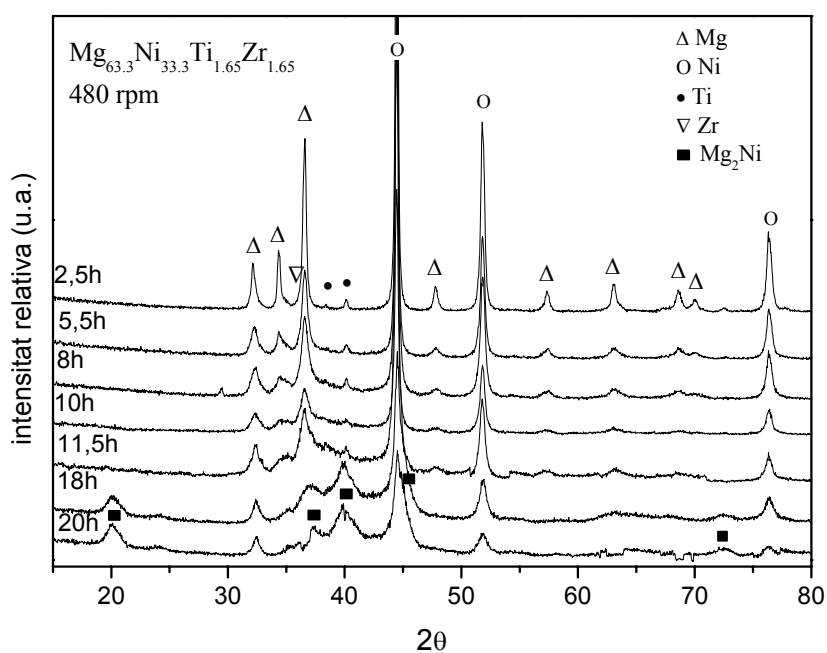


Figura 3.2: Evolució de l'espectre de raigs X en funció del temps de mòlta a 480 rpm.

En aquest cas, a 480 rpm, es veu una evolució molt més ràpida que en el cas anterior (400 rpm), observant-se que no es redueix tant la dimensió del cristall, i el creixement de la nova fase,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , té lloc a partir de les 11,5 hores de mòlta en comptes de les 48h precisades anteriorment.

La tècnica experimental utilitzada per processar el compost pot implicar, que el producte final es trobi en un estat metastable. La deformació mecànica a que és sotmesa la mostra introdueix una gran quantitat de defectes, responsables de l'increment de l'energia lliure que ens porta el sistema a un estat que no correspon al de l'equilibri. Les restriccions cinètiques imposades al sistema durant la mòlta mecànica no es podran mantenir en un

estat metastable quan és activat tèrmicament, augmentant la temperatura (dos dels possibles processos que poden tenir lloc difusió/ordenació i recristal·lització, s'activen tèrmicament). El sistema, doncs, experimenta canvis físics i/o químics quan és escalfat.

S'han estudiat les mostres moltes durant diferents temps utilitzant l'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC). El DSC s'ha fet en l'interval de temperatures de 50 a 400°C utilitzant una velocitat d'escalfament de 10°C/min.

En el primer escalfament de la mostra es poden observar dues transformacions exotèrmiques de caràcter irreversible, ja que després de refredar la mostra fins temperatura ambient i tornar a escalfar-la no s'observen aquestes transformacions. En general, s'observa l'existència de dos pics exotèrmics: el primer pic, presenta una forma més aguda, i té el màxim del pic situat entre 145°C i 150°C. El segon, més ample (de 175 fins a 300°C), apareix a continuació del primer i a vegades se superposa a aquest.

En les figures 3.3 A i 3.3 B es presenta el comportament tèrmic de la mostra en funció del temps de mòlta, la gràfica (a) d'ambdues figures presenta l'evolució de les mostres fins arribar al màxim d'àrea del primer pic i la gràfica (b) ens mostra el comportament d'aquestes un cop l'àrea comença a disminuir.

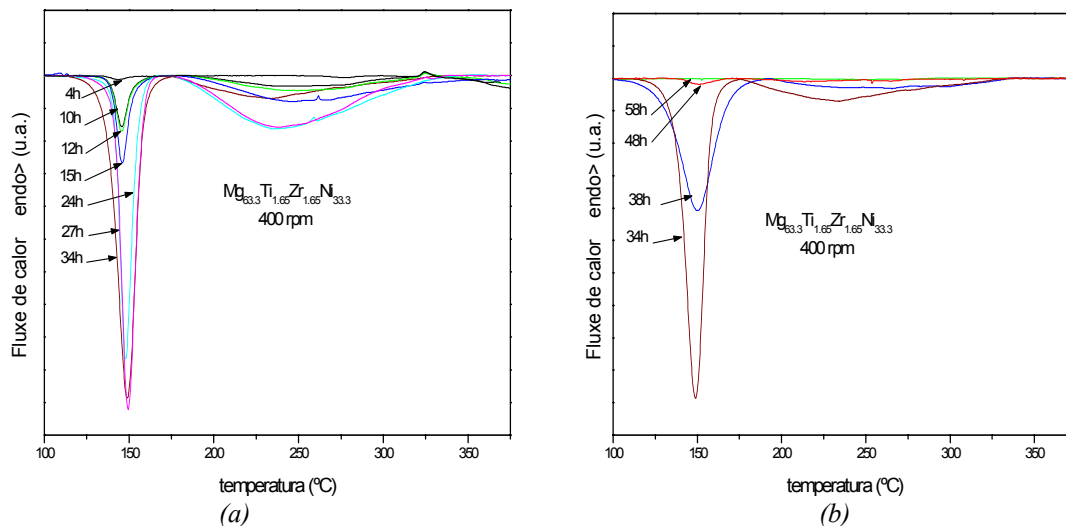


Figura 3.3 A: Corbes de DSC de la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta a 400rpm: (a) de 4h a 34h, (b) de 34h a 58h.

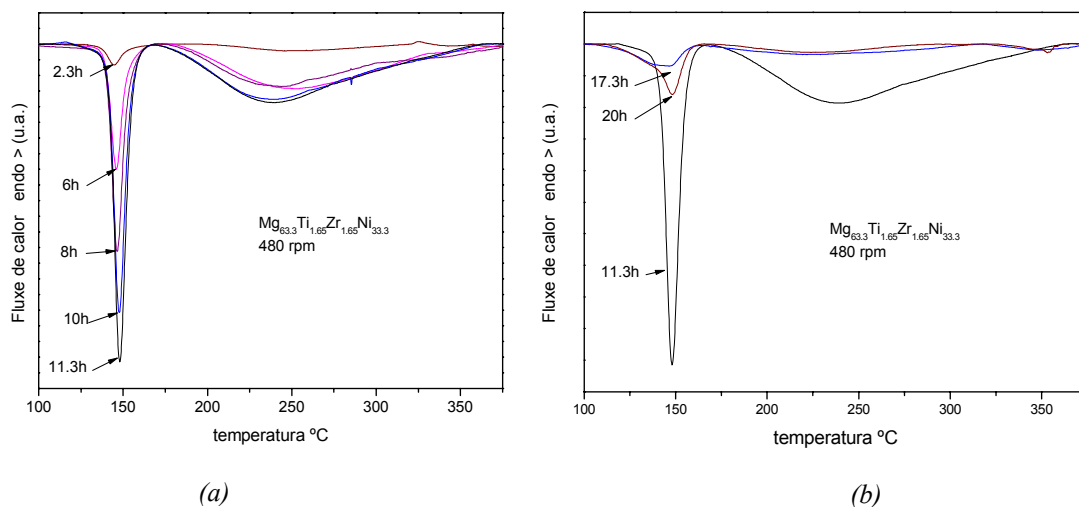


Figura 3.3 B: Corbes de DSC de la mostra  $Mg_{6.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta a 480rpm: (a) de 2.3h a 11.3h, (b) de 11.3h a 17.3h.

En ambdues figures 3.3, s'observa com amb l'increment del temps de mòlta, augmenta l'entalpia del primer i segon pic fins un valor màxim, i després torna a reduir-se. El valor màxim de l'entalpia pel primer pic de la figura 3.3 A és de 90 J/g, mentre que per la figura 3.3 B és de 60 J/g.

La figura 3.4 mostra l'evolució temporal de l'entalpia del primer i del segon pic en funció del temps de mòlta per mostres mòltes a 400 rpm (a) i 480 rpm (b). S'observa que per les dues mostres mòltes a diferents velocitats les dues reaccions mostren comportaments similars passant totes dues per un màxim d'entalpia.

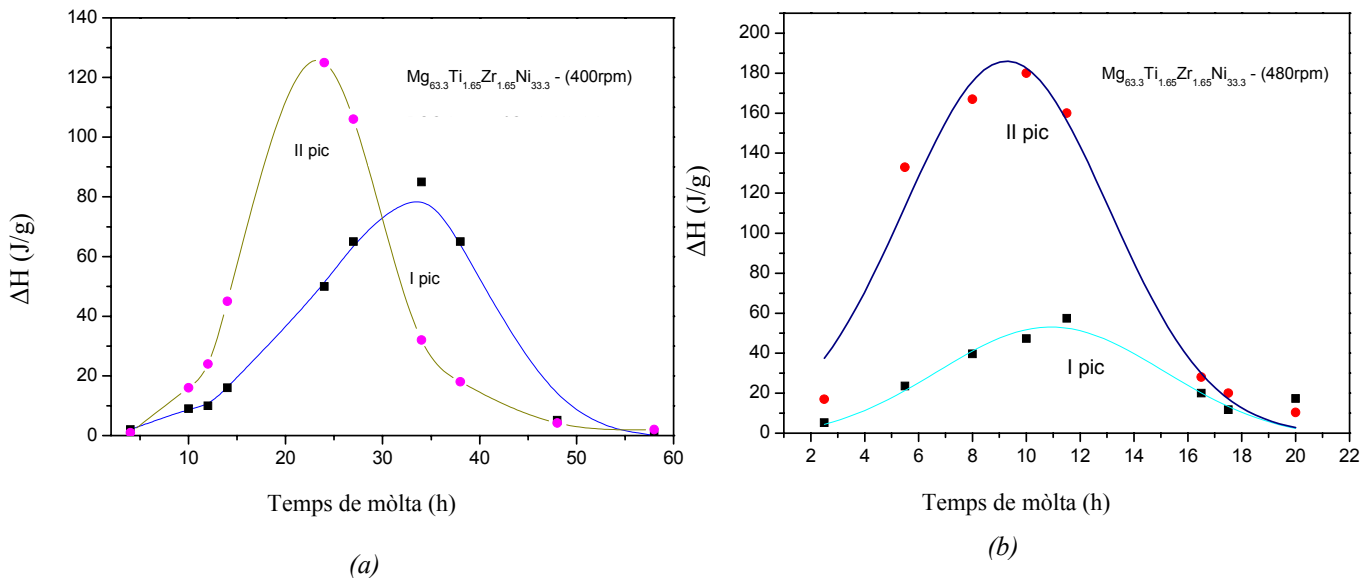


Figura 3.4: Entalpia de les reaccions en funció del temps de mòlta per diferents velocitats de mòlta: a) 400rpm, b) 480rpm.

Per tal de determinar quins són els processos corresponents a cadascuna de les dues transformacions observades amb el DSC, s'ha fet un escalfament fins al final de la primera i de la segona reacció, analitzant la pols resultant per difracció de raigs X.

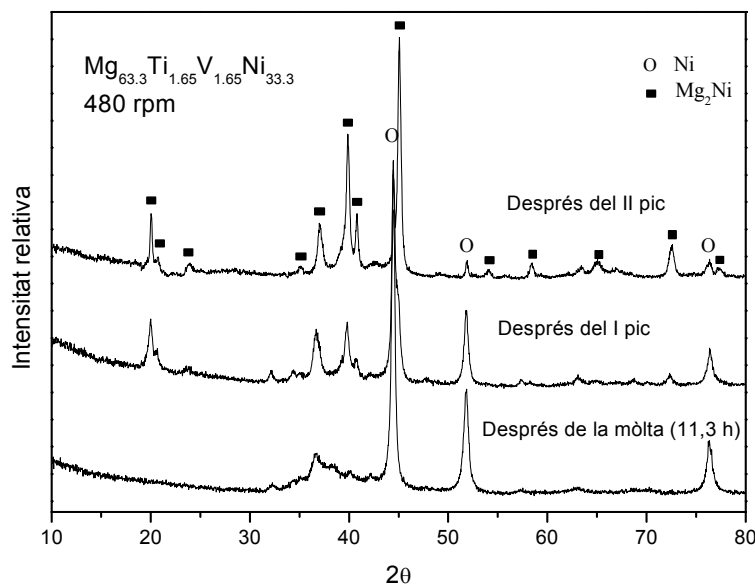


Figura 3.5: Difractogrames de raigs X de la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}V_{1.65}Ni_{33.3}$  abans i després dels pics observats en el DSC.

A partir de la difracció de raigs X efectuada un cop han finalitzat cadascuna de les reaccions, (figura 3.5), i utilitzant la base de dades PDF<sup>17</sup>, s'han determinat les fases existents al final de cada tractament realitzat.

S'observa, que després del primer pic, apareix en la fase Mg<sub>2</sub>Ni, un halo corresponent a una fase nanocrystal·lina i restes de Ni i Mg. Es pot dir llavors, que durant la primera reacció hi ha la formació de la fase Mg<sub>2</sub>Ni, possiblement degut a una ordenació (difusió dels àtoms) de la fase nanocrystal·lina obtinguda durant la mòlta mecànica, juntament amb una nucleació cristal·lina.

Després del segon pic de DSC, s'observen, els pics d'aquestes fases més estrets, fet atribuïble a un creixement cristal·lí de la fase Mg<sub>2</sub>Ni i de les fases inicials. També s'aprecia com la intensitat dels pics del magnesi i del níquel disminueixen, mentre que els pics corresponents a la fase Mg<sub>2</sub>Ni han augmentat d'intensitat fet que fa pensar la cristal·lització de les fases Mg i Ni formant-se la fase Mg<sub>2</sub>Ni

Cercant a la literatura, s'ha trobat que per la composició, Mg<sub>2</sub>(Ni,Y), s'obtenien uns resultats semblants: el procés es donava a 180°C i l'entalpia de cristal·lització del primer pic era de  $\Delta H=100\pm 5$  J/g. Aquesta mostra, produïda per solidificació ràpida estava formada majoritàriament per una fase amorfa contenint alguns nanocristalls [12]. La diferència recau en la forma de produir les mostres, en el nostre cas les mostres han estat produïdes per mòlta mecànica i no s'ha observat una fase clarament amorfa ni per raigs X ni per microscòpia electrònica, en canvi s'ha observat una disminució en la temperatura màxima del primer pic del DSC fins a 144°C. Aquesta disminució pot associar-se a un major nombre de nanocristalls presents en la mostra mòlta, respecte la mostra produïda per solidificació ràpida, aquest fet fa que es necessiti aportar menys energia per cristal·litzar la mostra. Això està d'acord amb el que diu l'article [12], que per mostres on s'ha observat un major nombre de nanocristalls s'observa un desplaçament del pic cap a temperatures inferiors, corroborant la nostra hipòtesi.

La figura 3.6 mostra la temperatura del màxim del primer pic del DSC en funció del temps de mòlta, per dues velocitats de mòlta: 400 rpm (a) i 480 rpm (b).

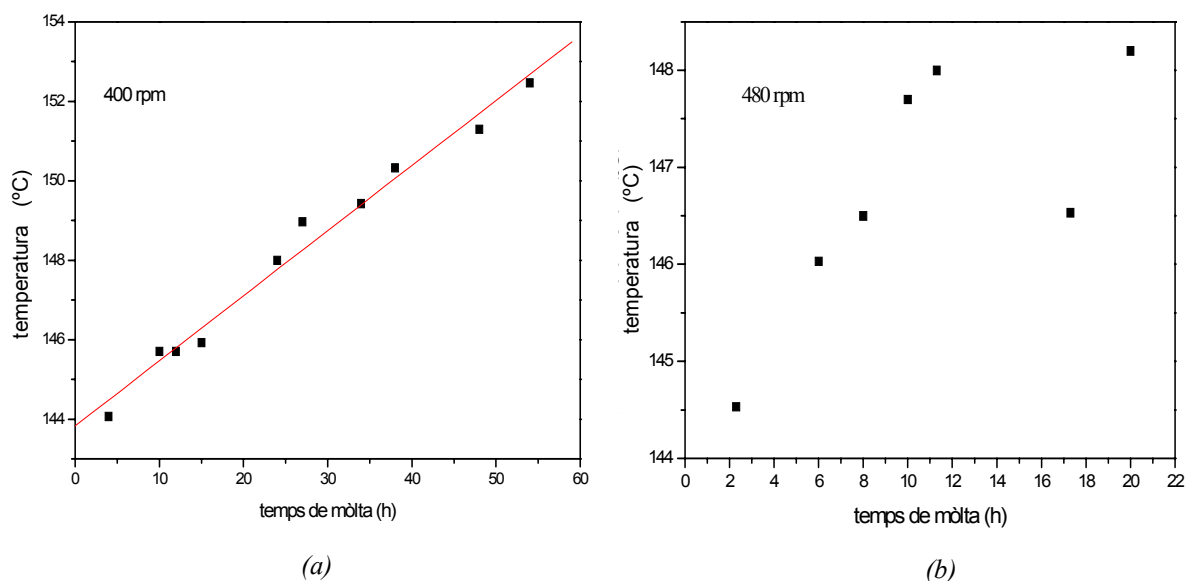


Figura 3.6: Temperatura del màxim del primer pic de la corba de DSC en funció del temps de mòlta per la composició Mg<sub>63.3</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zr<sub>1.65</sub>Ni<sub>133.3</sub>: (a) 400rpm, (b) 480 rpm.

<sup>17</sup> Powder Diffraction Files [13].

L'increment de la temperatura del màxim del primer pic exotèrmic pot associar-se a una disminució de la grandària i un augment del nombre dels nanocristalls formats durant la mòlta mecànica. Com més gran sigui el temps de mòlta, més petites seran les dimensions dels cristalls i més energia serà necessària per crear la nova fase  $Mg_2Ni$  amb el conseqüent augment de la temperatura del pic.

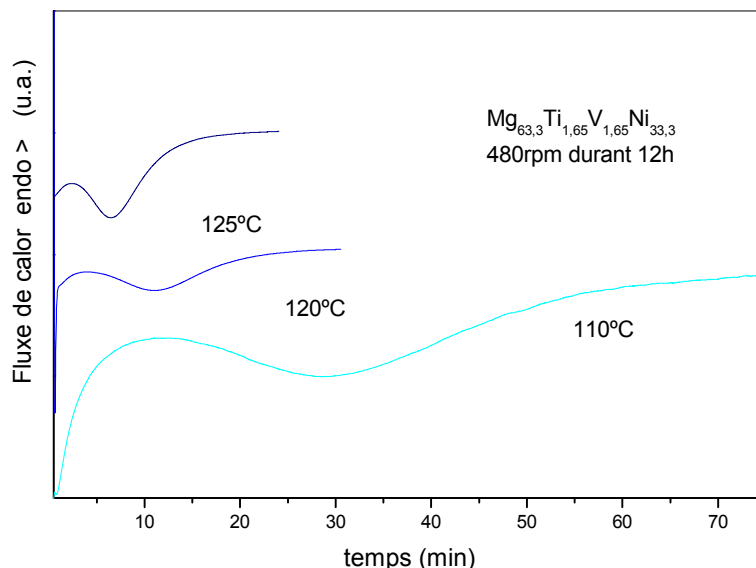


Figura 3.7: Corbes de DSC isotèrmiques a 110°C, 120°C i 125°C d'una mostra mòlta a 480 rpm durant 12h.

S'ha fet un estudi de la cinètica de cristal·lització per tal d'extreure més informació del procés. S'han fet isoterms a tres temperatures diferents de la mostra mòlta durant 12 hores a 480 rpm, els resultats d'aquestes isoterms són mostrats a la figura 3.7 i a la figura 3.8 s'ha representat la fracció de la fase transformada durant el primer pic en funció del temps.

La fracció transformada s'ha calculat a partir de l'evolució de l'àrea del primer pic en funció del temps. Les corbes han estat aproximades utilitzant l'equació d'Avrami.

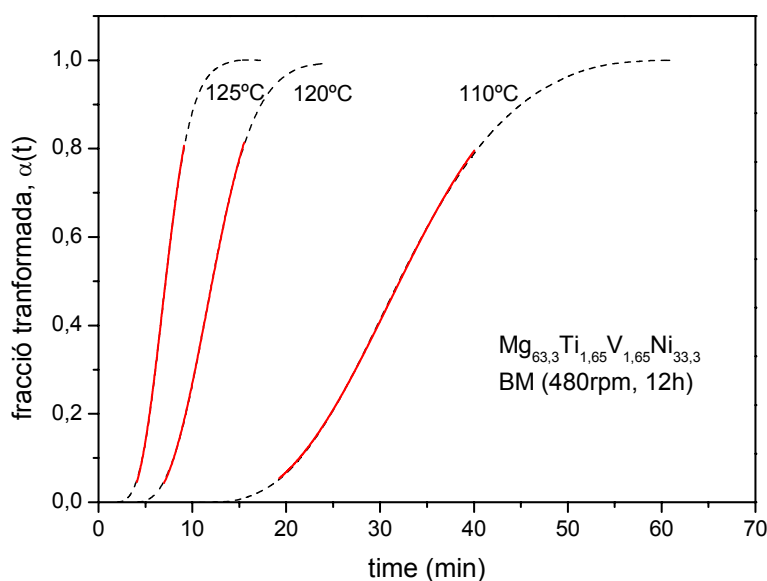


Figura 3.8: Evolució de la fracció transformada a 110°C, 120°C i 125°C per una mostra mòlta a 480 rpm durant 12h. La línia discontinua correspon als valors experimentals i la continua a la simulació feta d'acord a l'equació de JMAK

L'ajustament de la fracció transformada,  $\alpha(t)$ , a l'interval  $0.05 \leq \alpha \leq 0.8$ , segons el model JMAK [9] ens dóna que el valor de l'exponent d'Avrami és,  $n=2.5 \pm 0.1$ . Aquest valor indica que el fenomen més probable durant el procés isotèrmic es realitza a partir de mecanismes de nucleació i difusió. L'exponent d'Avrami,  $n$ , no mostra una gran dependència en el grau de cristal·lització,  $\alpha$ . Es veu, però, que per valors petits de  $\alpha$ , un valor de  $n$  més gran de 2.5 fa que les corbes ajustin millor i, per  $\alpha$  més grans,  $\alpha=0.8$  (avançats estats de cristal·lització), el valor de  $n$  decreix fins a un valor proper a 2. La dependència,  $n(\alpha)$ , observada indica que el creixement de nanocristalls està limitat per la difusió. El valor de l'exponent d'Avrami ens indica el procés responsable de la transformació correspon a un creixement en totes les direccions a partir de dimensions petites, amb una velocitat de nucleació creixent. En la mesura que la mostra va nanocrystal·litzant, l'exponent d'Avrami decreix fins a un valor de dos, és a dir que es redueix la velocitat de nucleació. El que passa és que els grans que creixen, competeixen entre ells per eliminar o absorbir la solució que els envolta, és així com es produeix una interferència "suau" entre els grans abans que els seus límits es trobin. Es pot donar el cas que s'aturi el creixement per falta de solut abans que les superfícies dels grans es trobin. Al principi de la reacció, hi ha una velocitat de nucleació creixent i al final de la reacció, quan s'esgota el solut, aquesta velocitat decreix. Aquest procés es coneix amb el terme anglès "soft impingement". Les petites dimensions dels nanocristalls, com es veurà mes endavant, confirmen el mecanisme proposat anteriorment. La gran densitat de nuclis es pot explicar amb l'alta concentració de centres de nucleació heterogenis formats durant la mòlta mecànica.

A partir dels valors obtinguts del logaritme del temps d'incubació ( $\tau_0$ ) i del temps requerit per tenir una conversió del 50% ( $t_{0.5}$ ), s'ha traçat la figura 3.9. Considerant que la dependència amb la temperatura és de tipus Arrhenius es pot calcular l'energia d'activació del procés. Integrant en condicions isotèrmiques l'equació cinètica fonamental; la qual ens dóna la velocitat de reacció:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (\text{eq. 3.1})$$

$$g(\alpha) = K(T)t \quad (\text{eq. 3.2})$$

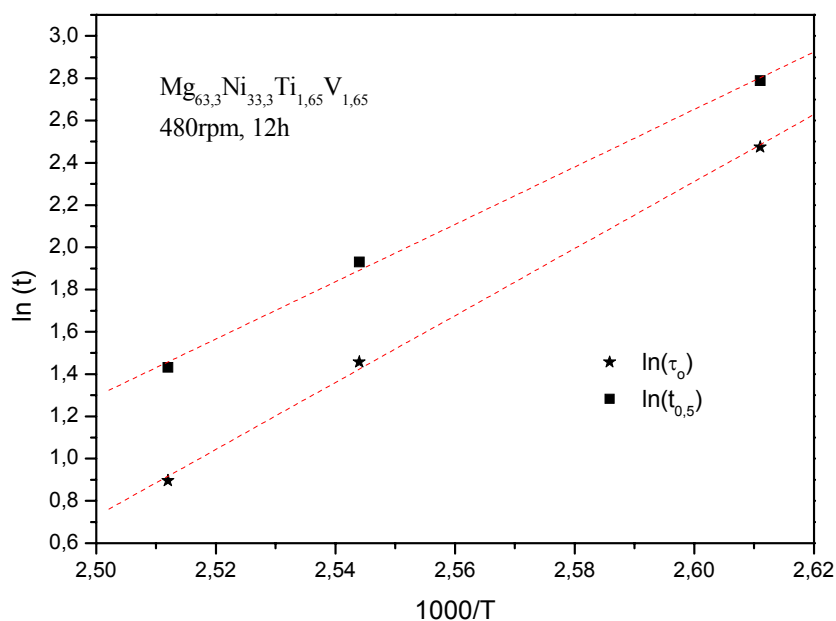


Figura 3.9: Determinació de l'energia d'activació en condicions isotermes.

Obtenim que per un valor d' $\alpha$  constant, la representació de  $\ln(t)$  vs  $1/T$  és lineal i ens permet obtenir l'energia d'activació.

El valor de l'energia d'activació de la cristal·lització, determinat a partir de la dependència en la temperatura del temps d'incubació per tota la cristal·lització,  $E_a(t_0) = 130 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ , coincideix força bé tant amb els resultats obtinguts per T. Spassov amb  $\text{Mg}_2(\text{Ni}, \text{Y})$  [8] com amb el valor de l'energia d'activació de la pròpia difusió del Mg en el Ni,  $138 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ , fet que ens porta a concloure que és el magnesi el que difon en el níquel.

Utilitzant el programa MAUD[16]-[17], basat en el mètode de Rietveld, s'han fitat els difractograms corresponents a l'evolució temporal de la mostra  $\text{Mg}_{63.3}\text{Ti}_{1.65}\text{Zr}_{1.65}\text{Ni}_{33.3}$  mòlta a 400 rpm (figura 3.1). S'han posat com a fases inicials, Mg, Ni, Ti, i Zr; la fase que s'espera obtenir,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , i per tal de fitar la fase nanocristal·lina que es forma durant la mòlta mecànica s'ha posat una fase de grandària de cristall molt petita de composició  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . Els resultats d'aquest procés d'ajust es mostren a les figures 3.10, 3.11 i 3.12.

La figura 3.10 mostra l'evolució del percentatge en volum de les diferents fases durant la mòlta mecànica. Les fases del Zr i del Ti, no s'han mostrat dins el gràfic degut al seu baix contingut.

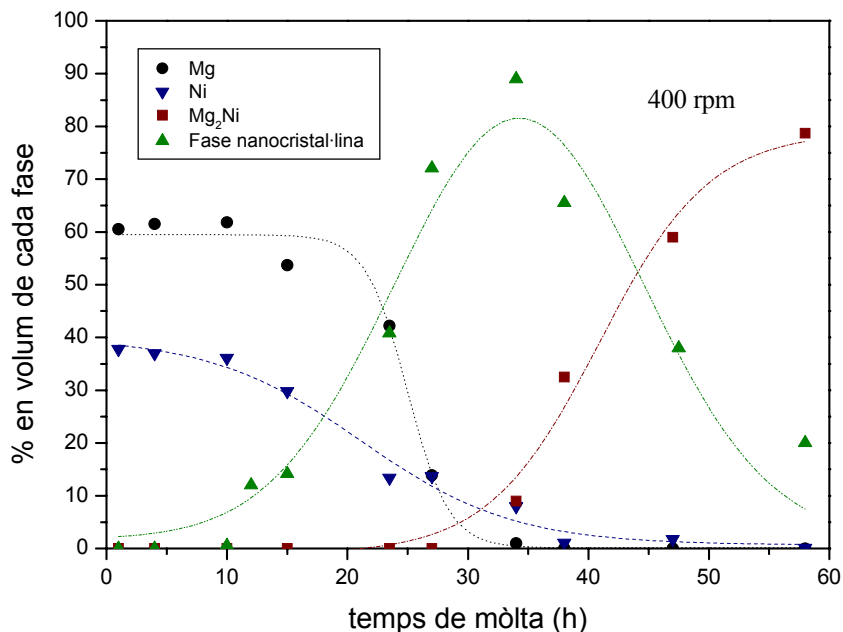


Figura 3.10: Evolució del percentatge en volum de les fases presents en funció del temps de mòlta per la mostra  $\text{Mg}_{63.3}\text{Ti}_{1.65}\text{Zr}_{1.65}\text{Ni}_{33.3}$

S'observa com els percentatges de Mg i Ni decreixen en funció del temps de mòlta, de forma similar a com decreixia la grandària dels cristalls i la intensitat dels pics, (figura 3.1). El fet que la fase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  comenci a aparèixer a partir de 34h ve determinat per l'energia subministrada durant la mòlta mecànica així com per la temperatura mitja dins del contenidor durant el procés. Ambdós processos i el fet de tenir estretament en contacte ambdós materials juntament amb la petita grandària de cristall fan possible la difusió d'aquests i la formació de la fase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  durant el procés de mòlta mecànica.

A la figura 3.11, es pot apreciar com la dimensió dels cristalls de magnesi i de níquel decreix exponencialment a la vegada que la grandària de cristall de la fase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  creix exponencialment.



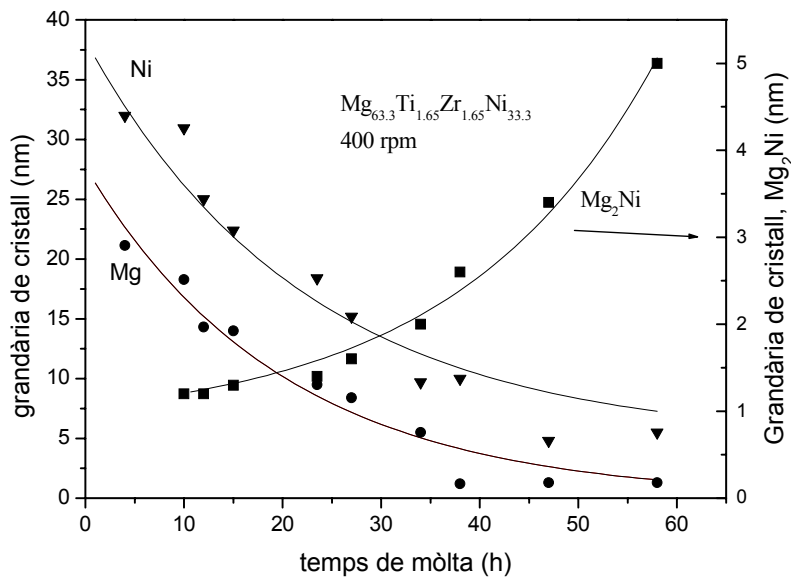


Figura 3.11: Evolució de la grandària de cristall en funció del temps de mòlta per la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta a 400rpm.

Després de 34h de mòlta, temps pel qual s’observa el màxim d’àrea del primer pic del DSC, hi ha nanocristalls de 10 i de 5 nm aproximadament pel níquel i el magnesi, respectivament. Es comprova, que utilitzant la mòlta mecànica, es pot decreixer les dimensions dels cristalls dels components inicials fins obtenir una fase nanocristal·lina la qual, quan s’incrementa el temps de mòlta, anirà creixent i es transformarà en la fase  $Mg_2Ni$ .

A la figura 3.12, s’hi observa que la fracció de la fase nanocristal·lina augmenta fins a les 34h de mòlta, però a partir d’aquest moment comença a disminuir.

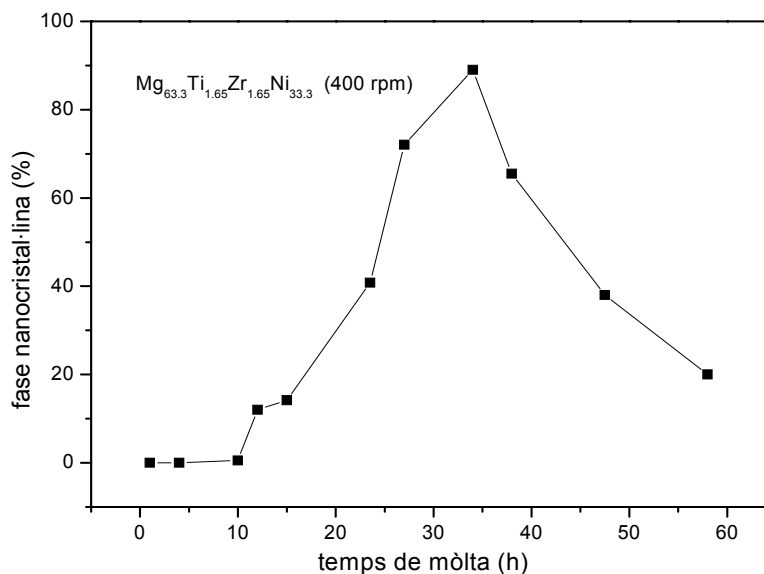


Figura 3.12: Evolució de la fase nanocristal·lina en funció del temps de mòlta

Normalitzant el valor d’entalpia del primer pic de DSC (figura 3.4) al valor corresponent al valor de l’entalpia d’una mostra amorfa [8], podem comparar els resultats obtinguts per DSC amb els resultats obtinguts per difracció de raigs X.

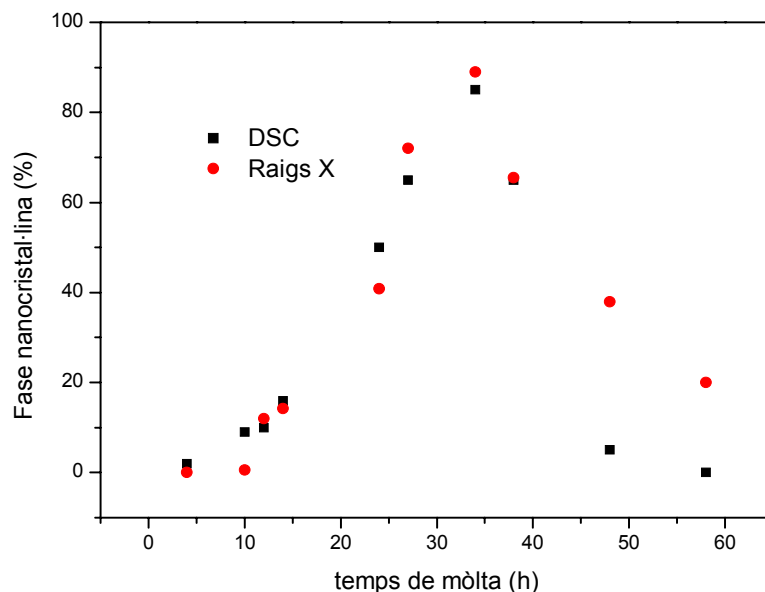


Figura 3.13: Comparació de les dades obtingudes per DSC i per raigs X de la composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta a 400rpm

La figura 3.13 s'ha fet a partir de l'evolució de la formació de la fase  $Mg_2Ni$  (XRD) en funció del temps de mòlta i s'ha comparat amb l'evolució de la fracció transformada  $\alpha$  en les experiències isotèrmiques de DSC. Es pot apreciar un comportament similar de l'evolució del percentatge de fase nanocristal·lina amb el temps de mòlta utilitzant dues tècniques experimentals molt diferents.

Durant el procés de mòlta, a 480 rpm hi ha una evolució més ràpida a l'hora de formar-se la fase nanocristal·lina (figura 3.14), això és degut a la major energia subministrada a la mostra. L'increment d'energia és degut a l'augment de la velocitat del contenidor. En aquest cas, en cada impacte, bola-bola o bola-contenidor, la velocitat d'impacte es superior, subministrant així, més energia a la pols i accelerant el procés de mòlta.

El temps necessari es redueix considerablement fins a quasi 3 vegades a l'utilitzat per la mostra de 400 rpm. Quan per la mostra mòlta a 400 rpm es necessitaven de l'ordre de 28h per arribar al 60% de fase nanocristal·lina, ara se'n necessiten unes de 10h. Per contra ara només s'obté, com a molt, un 70% de mostra en fase nanocristal·lina.

L'augment de la velocitat de mòlta provoca un increment de la freqüència de xoc i un increment de la intensitat. Si en cada xoc s'allibera més energia i hi ha una freqüència més elevada d'aquests, això fa que la temperatura mitja dins del contenidor sigui més elevada, que és un dels paràmetres que accelera el procés de cristal·lització de la nova fase. Aquest augment de la intensitat de xoc permet nuclear i créixer la nova fase abans, fent que el percentatge de fase nanocristal·lina sigui inferior.

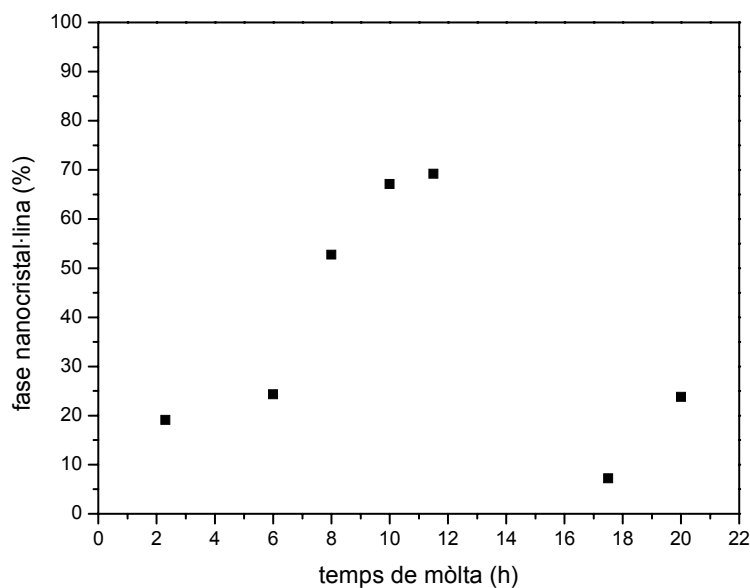


Figura 3.14: Evolució de la fase nanocrystal·lina en funció del temps de mòlta per la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta a 480 rpm.

A la figura 3.15, com ja s'ha fet en el cas anterior, es comparen les dades obtingudes per difracció de raigs X i pel DSC. Exceptuant alguns punts experimentals es pot comprovar que aquesta concordança és força bona. El posterior augment de l'àrea del primer pic a 480 rpm al cap de 20 hores de mòlta, pot associar-se a una nanocrystal·lització de la fase  $Mg_2Ni$ .

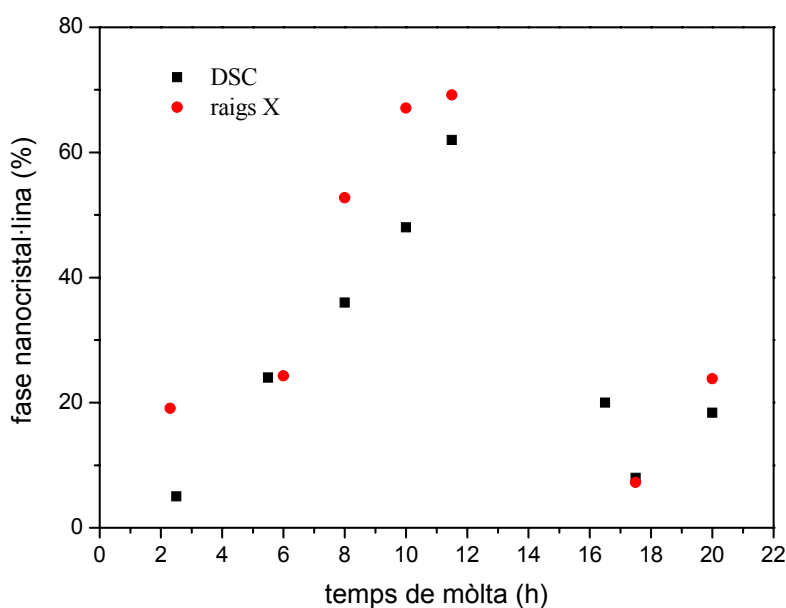


Figura 3.15: Comparació del percentatge de les dades obtingudes per DSC i per raigs X per la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta a 480 rpm.

Retornant a la figura 3.6, on s'observa la temperatura del màxim del primer pic, es pot afirmar que l'augment de la temperatura és degut al procés de nanocrystal·lització. A mesura que les mostres són més nanocrystal·lines hi ha menys centres de nucleació que mantenen l'estructura original de la mostra, per tant cada vegada es necessita subministrar més energia per tal de cristal·litzar la mostra amb la fase  $Mg_2Ni$ , i és per això que s'observa un increment de la temperatura del màxim del primer pic. Un cop s'ha arribat a

un temps de mòlta on les condicions per créixer la fase són suficientment energètiques, comença a reduir-se el percentatge de fase nanocristal·lina i a créixer la fase  $Mg_2Ni$ .

La caracterització tèrmica de la mostra mòlta a 480rpm en funció del temps de mòlta permet veure que abans d'arribar al màxim de fase nanocristal·lina, la temperatura del màxim del primer pic comença a disminuir. Degut a un major número de nanocristalls, els hi costa menys difondre per tal de formar aquesta nova fase, és per això que s'observa la disminució de la temperatura de pic. El fet d'ésser la intensitat de mòlta menor, ens fa tenir una temperatura mitja inferior durant la mòlta, això fa que s'hagi de subministrar més energia i s'hagi d'aportar alhora de fer el DSC amb el conseqüent augment de la temperatura. D'altra banda a la gràfica 3.6 (b) s'observa un augment de la temperatura, una disminució de la mateixa abans del màxim de fase nanocristal·lina i finalment un altre augment en la darrera etapa de mòlta. Aquest últim augment és degut a una major quantitat de la fase nanocristal·lina, que és pot confirmar mirant l'àrea del primer pic (figura 3.15) al cap de 20h de mòlta, on s'observa un increment de l'àrea, així com en els difractogrames de raigs X.

La dimensió de cristall de la fase  $Mg_2Ni$  obtingut al cap de 20h de mòlta és d'uns 5nm i el percentatge en volum d'aquesta fase és de 90%.

### 3.2 Modificació de la relació massa de les boles/massa de la pols (BPR)

Fins ara s'ha vist que mantenint la relació del pes de les boles amb el pes de la mostra i únicament incrementant la velocitat de gir un 20% s'aconsegueix reduir el temps de mòlta quasi 3 vegades, degut a un augment en la intensitat de mòlta. En el present apartat es discutirà l'efecte de modificar la intensitat de mòlta canviant el número de boles dins el contenidor, és a dir, es manté la velocitat de gir constant i es canvia la relació entre la massa de les boles i la massa de la pols, BPR. Concretament s'ha mantingut la quantitat de pols constant i s'ha canviat el nombre de boles.

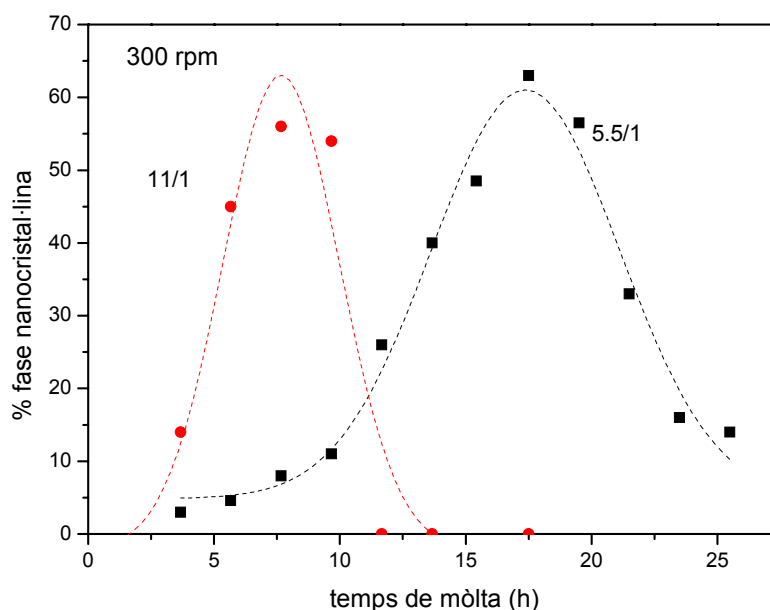


Figura 3.16: Evolució de la fase nanocristal·lina en funció del temps de mòlta per mostres de composició  $Mg_{83.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  amb BPR de 5.5/1 i 11/1.

Per realitzar l'experiència s'han agafat mostres moltes diferents temps en un molí planetari, Fritsch P5, utilitzant diferents BPR. La caracterització tèrmica per DSC, a 10K/min, ens permet avaluar el percentatge de fase nanocristal·lina.

La figura 3.16 mostra la influència del BPR alhora de formar-se la fase nanocristal·lina, en ella, es veu l'evolució de la fase nanocristal·lina creada durant la mòlta; el percentatge d'aquesta fase s'ha calculat a partir de l'àrea del primer pic de DSC.

El fet de tenir un BPR més alt per una mateixa velocitat del disc, implica un menor temps alhora de moldre les mostres per obtenir un resultat final igual. Això és degut al fet de posar un número major de boles i a un major número d'impactes, incrementant l'energia total de la mòlta, que com ja s'ha vist ens accelerava el procés.

El fet de tenir un factor dos entre els BPR fa pensar que tindrem un factor dos en la intensitat del procés, ja que aquesta és directament proporcional al número de boles. Realment no és així, ja que si es té un número més elevat de boles, hi ha més interaccions entre elles, reduint-se la intensitat de mòlta. Com s'ha dit anteriorment per una mateixa energia subministrada a la mostra s'han d'obtenir uns resultats similars. Si subministrem el doble d'intensitat es necessita la meitat de temps de mòlta per obtenir uns resultats similars. Quan ens fixem en la gràfica es veu que no és del tot cert, ja que la mostra mòlta amb menys intensitat tarda una mica més del doble per arribar al mateix estat.

S'observa també una reducció en el temps de mòlta respecte les mostres moltes a 400 i 480 rpm amb el molí P7, això és degut a la diferència de radi d'ambdós molins, amb el consegüent augment de la velocitat i la intensitat de xoc de les boles, que, com ja s'ha dit ens redueix el temps de mòlta.

### 3.3 Energia subministrada a la mostra durant la mòlta mecànica

En aquest apartat es descriu l'estudi de l'energia subministrada a la mostra durant el procés de mòlta. S'ha estudiat els diferents casos possibles: canvi en la velocitat de mòlta i canvi de la relació entre la massa de les boles i la pols (BPR) i canvi de molí.

La diferència en els molins recau en el diferent radi de gir dels contenidors i el diàmetre dels contenidors, aquesta presència farà que la freqüència i la velocitat d'impacte siguin diferents. Aquestes diferències les podríem simular variant la velocitat de rotació del contenidor, per tant els paràmetres a variar són la velocitat de rotació i la relació entre la massa de la pols i la massa de les boles.

Pels molins de tipus planetari s'han desenvolupat alguns models teòrics [18]-[21] que permeten calcular l'energia transferida pel molí al sistema.

A la taula 3.1 es presenta: la distància entre el centre del disc i el centre del contenidor,  $R$ , el radi del contenidor,  $r$ , la velocitat angular del disc,  $\Omega$ , el radi de les boles,  $r_b$ , i la velocitat angular del contenidor,  $\omega$ , pels dos molins que disposem al laboratori de la casa *Fritsch*: el Pulverisette 5 i el Pulverisette 7. Amb aquestes dades i l'equació 3.3 es pot calcular la velocitat,  $V_c$  que tindrà la bola quan es desenganxa de la paret del contenidor<sup>18</sup>.

$$\|V_c\|^2 = (R \cdot \Omega)^2 + (r - r_b)^2 \cdot \omega^2 \left(1 + 2 \cdot \frac{\omega}{\Omega}\right) \quad (\text{eq. 3.3})$$

<sup>18</sup> Els càlculs per trobar  $V_c$  estan desenvolupats a l'annex I.

A partir de les dades extretes de la literatura [18]-[21] es pot extrapolar la freqüència de xoc pels nostres casos. La figura 3.17 ens mostra les freqüències de xoc en funció de la velocitat del contenidor per diferents velocitats del disc. La freqüència de xoc creix linealment amb un pendent de 0,06 Hz/rpm per velocitats del vial superiors a 250 rpm. Per obtenir la freqüència de xoc per cada velocitat del contenidor, s'han extrapolat els valors de la literatura pels nostres valors, gràfic inclòs dins la figura 3.17.

Pel Pulverisette 5 la  $\omega_{\text{contenidor}}$  és igual a  $1,25 \cdot \Omega_{\text{disc}}$  i pel P7 amb dues són iguals

Molí Planetari	R	r	$\Omega$	$\omega$	$V_c$	Freqüència de xoc
P5	0,125m	0.0325 m	300 rpm	375 rpm	4,38 m/s	38.77 s <sup>-1</sup>
P7	0.0675m	0.0166 m	400 rpm	400 rpm	2,93 m/s	45.74 s <sup>-1</sup>
P7	0.0675m	0.0166 m	480 rpm	480 rpm	3,52 m/s	55.15 s <sup>-1</sup>

Taula 3.1 Resum de les dades de les velocitats del contenidor, velocitat de les boles i freqüència de xoc

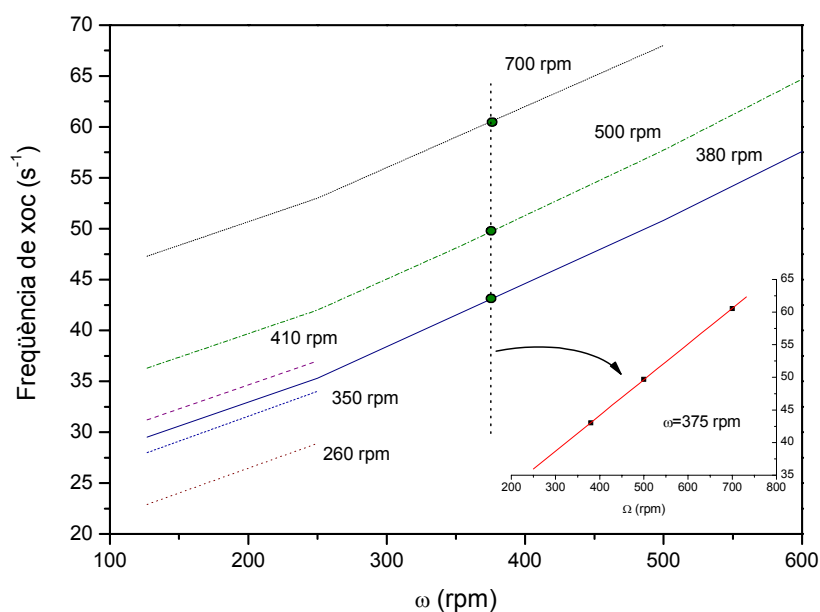


Figura 3.17: Freqüència de xoc en funció de la velocitat del contenidor, i freqüència de xoc en funció de la velocitat del disc.

Es pot calcular l'energia subministrada en cada xoc suposant que és l'energia cinètica de les boles quan impacten amb la paret del contenidor; si aquesta es multiplica per la freqüència de xoc s'obté la intensitat de mòlta i si a més es multiplica pel número de boles s'obté la intensitat total, taula 3.2. A partir de la intensitat total i el temps total de mòlta, s'obté l'energia total subministrada a la mostra durant la mòlta

Pulverisette	$\Omega$ (rpm)	Freq. xoc (s <sup>-1</sup> )	$E_k$ (J/impacte)	Energia (W)
P5	300	40.30	0,066	2,66
P7	400	45,74	0,030	1,37
P7	480	55,15	0,043	2,37

Taula 3.2 Energia subministrada a cada impacte i intensitat de mòlta per les diferents velocitats.

Un cop calculada l'energia en cada impacte s'ha procedit a fer un estudi de quatre mostres amb diferents paràmetres de mòlta (atmosfera de mòlta, relació entre la massa de la mostra i la massa de les boles, velocitat de mòlta i molí diferent). Això, ha permès estudiar l'evolució de la fracció transformada en funció de l'energia subministrada.

Com s'aprecia a la taula 3.3 s'han fet moltes a dues velocitats diferents, a 200 i a 300 rpm. Les mostres mòltes a 300 rpm difereixen en el BPR i les mostres mòltes a 200 rpm difereixen en l'atmosfera de mòlta. Utilitzant les equacions del model s'ha pogut calcular l'energia subministrada a cada impacte a la pols i l'energia total subministrada a la mostra.

Amb els resultats obtinguts s'ha representat la fracció de fase nanocrystal·lina, calculada mitjançant la tècnica de DSC, en funció del temps de mòlta, (figura 3.18). A la figura s'observa que quan s'augmenta la relació entre la massa de les boles respecte la massa de la pols, el temps necessari per obtenir la mateixa quantitat de fase transformada es redueix. Per contra el percentatge de fase nanocrystal·lina obtinguda és inferior, mostres *m-1* i *m-2*.

Mostra	Atmosfera de mòlta	$\Omega$ (rpm)	Número de boles	BPR	$E_k$ (J/impacte)	Energia total <sup>19</sup> (W)
<i>m-1</i>	Argó	300	4 (7g)	5/1	0.066	10.64
<i>m-2</i>	Argó	300	8 (7g)	11/1	0.066	21.28
<i>m-3</i>	Heli	200	8 (7g)	11/1	0.038	7.76
<i>m-4</i>	Argó	200	8 (7g)	11/1	0.038	7.76

Taula 3.3 Paràmetres de mòlta i energia d'impacte per la mostra de composició  $Mg_{63,3}(Ti, Zr)_{3,33}Ni_{33,3}$

Si es modifica l'atmosfera de mòlta, i es mantenen constants els paràmetres del molí, ambdues mostres evolucionen de la mateixa manera. D'altra banda, si es canvia el molí, també canvia la velocitat de mòlta i en el cas que aquesta augmenta, s'observa com

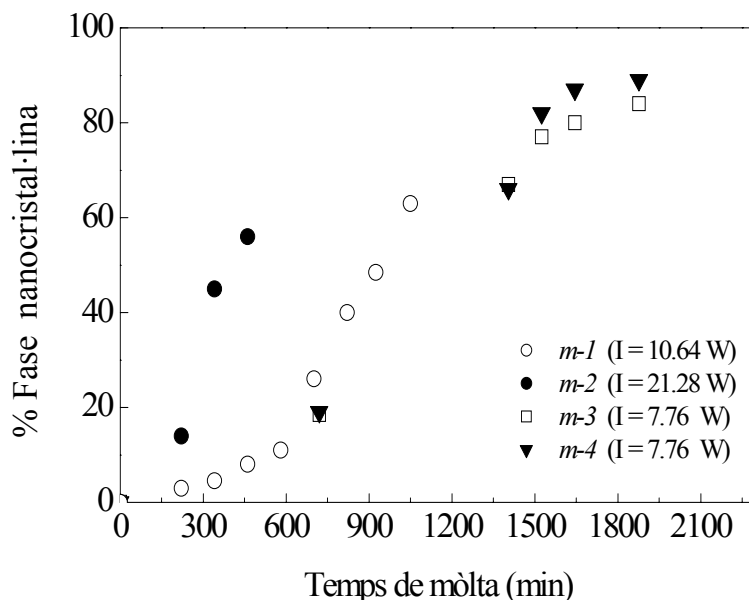


Figura 3.18: Percentatge de fase nanocrystal·lina formada en funció del temps de mòlta.

<sup>19</sup> Quan tenim un elevat número de boles i un contenidor petit, aquest valor s'ha de multiplicar per un factor més petit d'1 que depèn del volum del contenidor, del volum de les boles i el nombre d'aquestes. Aquest paràmetre el que fa, es tenir en compte les interaccions entre les boles, en el nostre cas, com que al tenir un contenidor gran aquest paràmetre és molt proper a 1 i no l'hem tingut en compte.

l'evolució temporal és més ràpida.

Analitzant la taula 3.3 i la figura 3.18 s'observa que hi ha una relació lineal entre el temps de mòlta i l'energia d'impacte. Per energies d'impacte més grans s'observa una disminució del temps de mòlta, així com una disminució del percentatge de fase nanocristal·lina.

A partir de la intensitat total de mòlta (intensitat multiplicada pel número de boles) i el temps de mòlta, es pot calcular l'energia total subministrada a la mostra durant el procés de mòlta mecànica figura 3.19. En ella, s'observa clarament com les quatre experiències segueixen un comportament semblant quan es representa la fracció nanocristal·lina respecte l'energia subministrada. Aquesta figura corrobora que per una mateixa energia subministrada durant la mòlta, s'obté una mateixa fracció transformada.

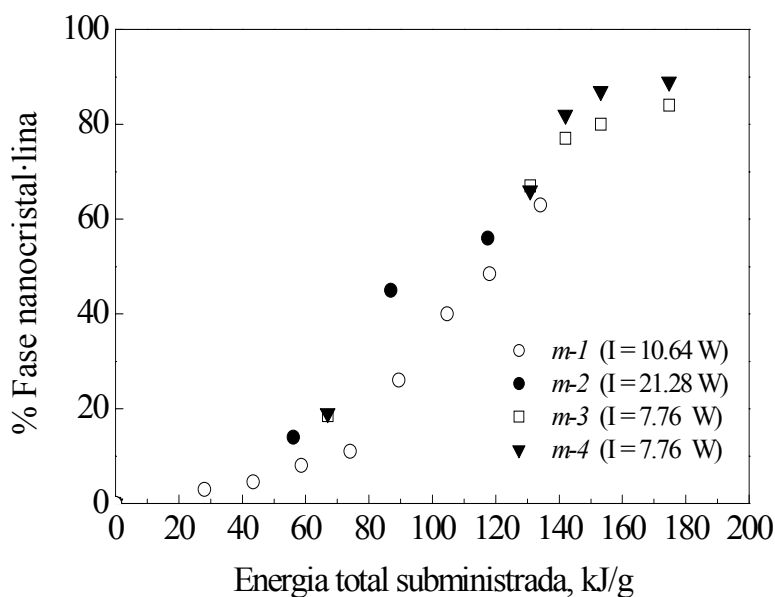


Figura 3.19: Percentatge de fase nanocristal·lina formada en funció de l'energia subministrada.

Per tant, segons els paràmetres de mòlta (BPR, velocitat de mòlta, freqüència d'impacte) s'estarà subministrant una determinada energia a la mostra i depenent d'aquesta es precisarà més o menys temps de mòlta per arribar a un mateix estat. En funció de l'energia subministrada s'obtindrà una quantitat determinada de fase nanocristal·lina.

### 3.4 Influència de l'atmosfera de mòlta en l'evolució de la fase nanocristal·lina durant la mòlta mecànica

A fi d'observar la influència de l'atmosfera durant la mòlta mecànica, s'han mòlt mostres amb atmosfera d'argó i d'argó més aire. D'aquesta forma es podrà aclarir la possible influència de l'aire (contaminacions) alhora de preparar i durant la mòlta de la mostra.

A la vegada s'ha estudiat la influència de la contaminació com a possible raó per la cristal·lització de l'amorf durant la mòlta mecànica.

Els estudis fets per difracció de raigs X (XRD) no mostren contaminació amb ferro, provinent del contenidor, o nitrogen, provinent de l'aire, però sí que s'observen petites traces d'òxid de magnesi per llargs temps de mòlta.

La figura 3.20 mostra la fracció de fase nanocristal·lina en funció del temps de mòlta. En les primeres etapes de mòlta, el comportament d'ambdues mostres, mòlta amb argó i mòlta



amb argó més aire, és semblant, fet que confirma que per una mateixa mostra i aportant una mateixa quantitat d'energia l'evolució temporal és similar. S'observa, però, que la mostra mòlta en atmosfera d'argó i aire comença a cristal·litzar abans que la mostra mòlta en argó. D'aquesta forma el percentatge de fase nanocristal·lina/amorfa observada per la mostra mòlta amb aire arriba al 65% al cap de 15h mentre que per la mostra mòlta amb argó és de 90% al cap de 20h.

La figura 3.21 mostra l'evolució en funció del temps de mòlta de la temperatura del màxim del pic observat mitjançant la tècnica de DSC. S'observa com augmenta la temperatura de pic mentre incrementa el percentatge de fase nanocristal·lina, degut a un increment de l'estabilitat tèrmica del procés. A mesura que augmenta el temps de mòlta la fase  $Mg_2Ni$  comença a cristal·litzar, d'aquesta forma la seva estabilitat tèrmica disminueix observant-se la reducció en la temperatura.

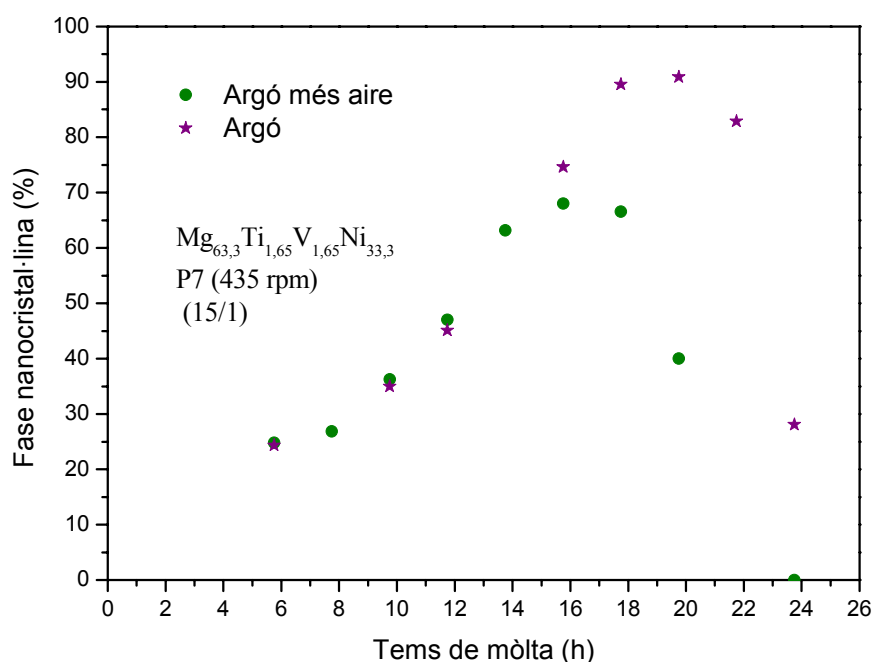


Figura 3.20 Fracció de fase nanocristal·lina, calculada a partir del DSC, en funció del temps de mòlta.

Fixant-nos en la variació de la temperatura amb el temps de mòlta s'observa com la mostra amb aire igual que en la figura 3.21 cristal·litza abans. Juntament amb el fet que la temperatura de cristal·lització en argó és major que en la mostra mòlta amb aire, fa pensar que la presència d'oxigen i nitrogen disminueixen l'estabilitat tèrmica de la fase nanocristal·lina.

S'han fet *al.tres* estudis canviant l'atmosfera d'argó per una d'heli, comprovant-ne que, fins aproximadament un 70% de fase nanocristal·lina, la cinètica és semblant a la de la mostra mòlta en argó. Posteriorment la mostra mòlta en heli comença a cristal·litzar una mica abans obtenint una mica més quantitat de fase nanocristal·lina en la mostra mòlta en argó. Resultats semblants s'han obtingut anteriorment utilitzant una pressió d'heli superior per Kwon [22].

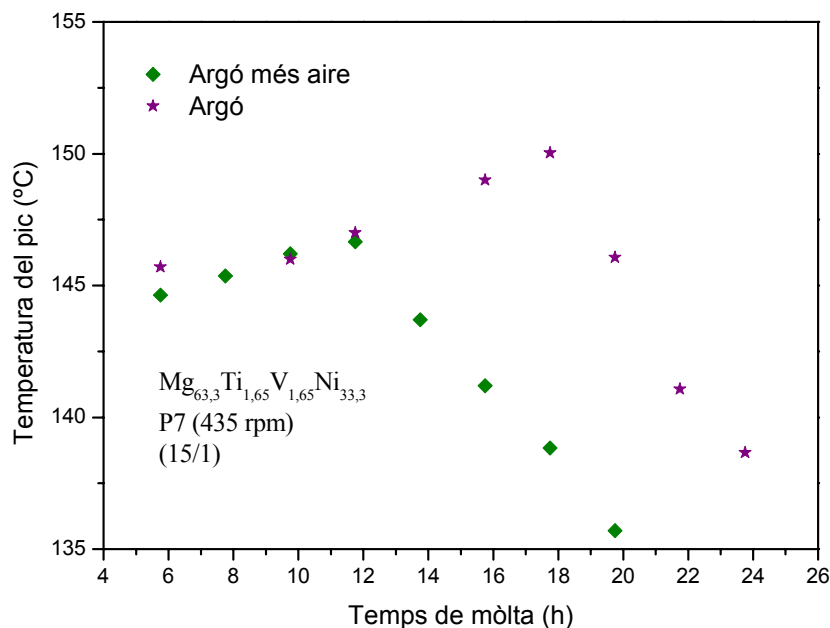


Figura 3.21 Temperatura del màxim del pic observat mitjançant la tècnica del DSC en funció del temps de mòlta.

En resum, es pot dir que no hi ha una gran dependència de l'atmosfera utilitzada, en la cinètica de cristal·lització de la fase  $Mg_2Ni$ . Únicament, en presència d'aire s'observa que la mostra comença a cristal·litzar abans, obtenint-se una menor quantitat de fase nanocristal·lina; d'altra banda, aquest fet, afavoreix la presència d'òxids no desitjats.

### 3.5 Combinació de mòlta mecànica i tractaments tèrmics

Amb la finalitat de millorar l'eficiència del procés d'obtenció de la fase  $Mg_2Ni$ , s'ha combinat la mòlta mecànica amb tractaments tèrmics. S'han realitzat diferents tractaments tèrmics (diferents temperatures i diferents temps de duració) en mostres mòltes durant diferents temps i diferents intensitats de mòlta. Els tractaments tèrmics han estat fets a tres temperatures: 300, 400 i 500°C. Aquestes temperatures s'han triat per tal de veure quins

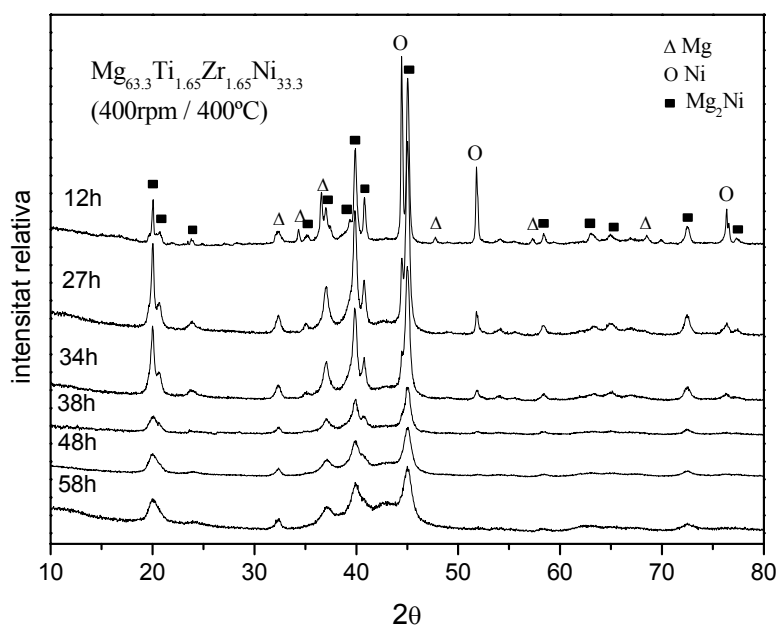


Figura 3.22: Resultats de la difracció de raigs X després d'un escalfament fins 400°C per la mostra mòlta diversos temps a la velocitat de 400 rpm.

canvis es produeixen en la mostra quan s'incrementa la temperatura per tal d'absorbir hidrogen. A la vegada s'ha pensat en utilitzar els tractaments tèrmics com una manera més eficient de produir Mg<sub>2</sub>Ni.

Les figures 3.22 i 3.23 mostren, respectivament, els espectres de difracció de raigs X de les mostres mòltes durant diferents temps a les velocitats, de 400 i 480 rpm, després d'un tractament fins a 400°C a 10K/min.

En els difractograms de raigs X corresponents a la velocitat de 400 rpm no s'observen els pics de níquel per temps de mòlta superiors a les 34h, mentre que per la velocitat de 480rpm si s'observen els pics de magnesi i de níquel, figura 3.23.

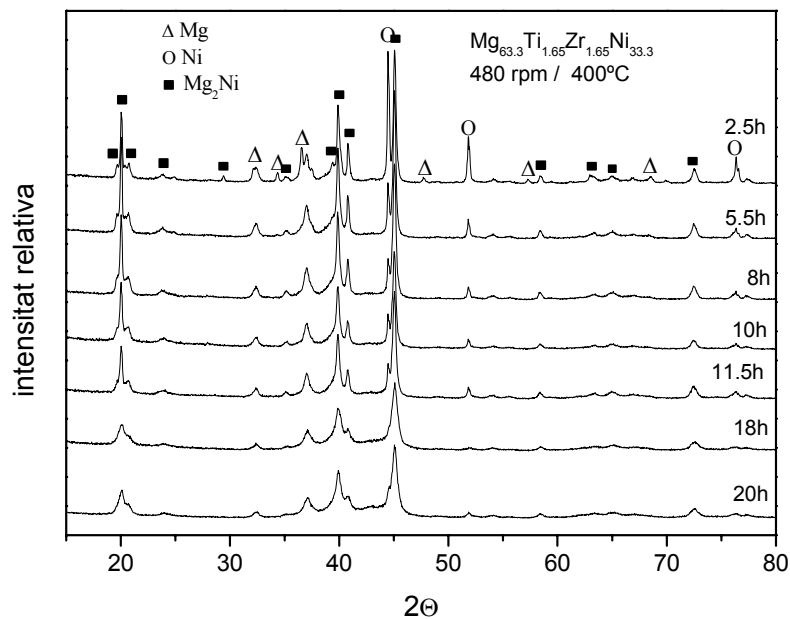


Figura 3.23: Resultats de la difracció de raigs X després d'un escalfament fins 400°C per la mostra mòlta diversos temps a la velocitat de 480 rpm.

El programa MAUD ens ha permès d'avaluar el percentatge present de fase Mg<sub>2</sub>Ni, figura 3.24 (a) i la grandària de cristall en funció el temps de mòlta, figura 3.24 (b).

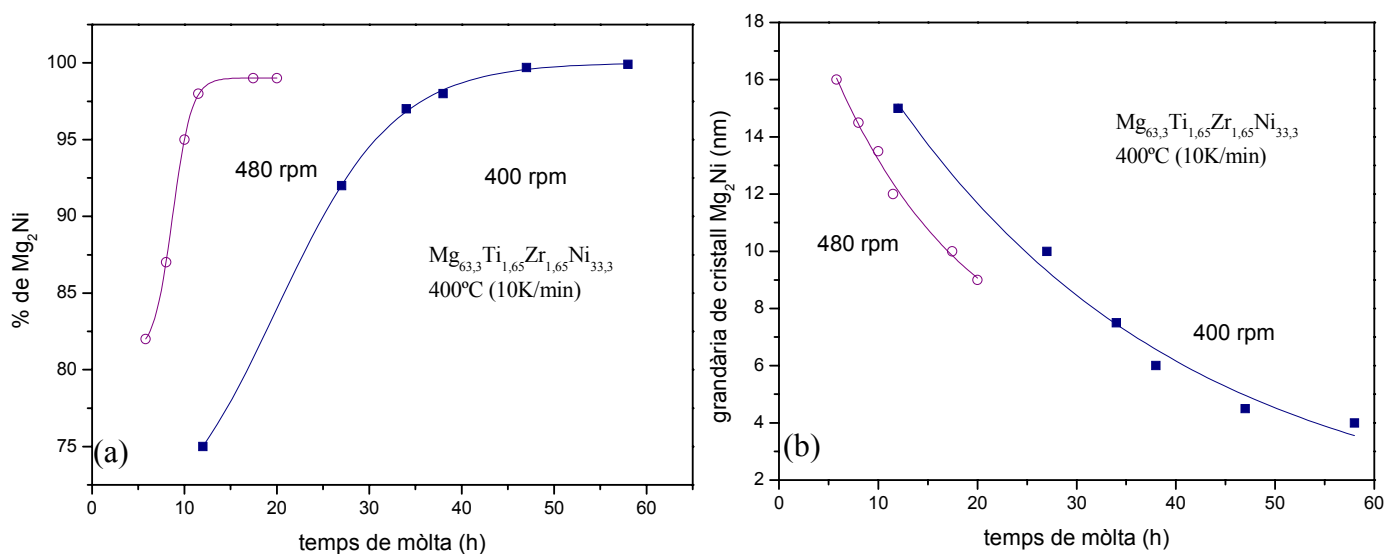


Figura 3.24 : Percentatge (a) i grandària de cristall (b) de la fase Mg<sub>2</sub>Ni formada després d'un escalfament fins a 400°C per mostres mòltes a 400 i 480 rpm.

Al fer un tractament tèrmic a 400°C després de moldre 11h i 20h a les velocitats de 480 i 400 rpm, respectivament, es pot obtenir un percentatge d'un 80% de fase transformada. El percentatge de fase transformada (Mg<sub>2</sub>Ni) augmenta amb el temps de mòlta fins arribar gairebé a una completa transformació per la mostra mòlta a 400 rpm.

Després d'un escalfament fins a 400°C, la grandària de cristall final varia en funció del temps que la mostra ha estat prèviament mòlta, és a dir, varia en funció de la grandària de cristall abans de fer el tractament tèrmic, figura 3.24 (b). S'observa que, després del tractament tèrmic, s'obté un domini final de difracció que compren des de 16 nm, per aquelles mostres que havien estat menys temps mòltes, fins a 5nm, per aquelles amb més temps de mòlta.

A la figura 3.25 es presenta l'efecte dels diversos tractaments isotèrmics realitzats a 300°C i 500°C. La temperatura de 300°C és superior a la temperatura corresponent al màxim del primer pic de la corba de DSC, i la temperatura de 500°C s'ha utilitzat per tal d'observar la completa formació de la fase Mg<sub>2</sub>Ni.

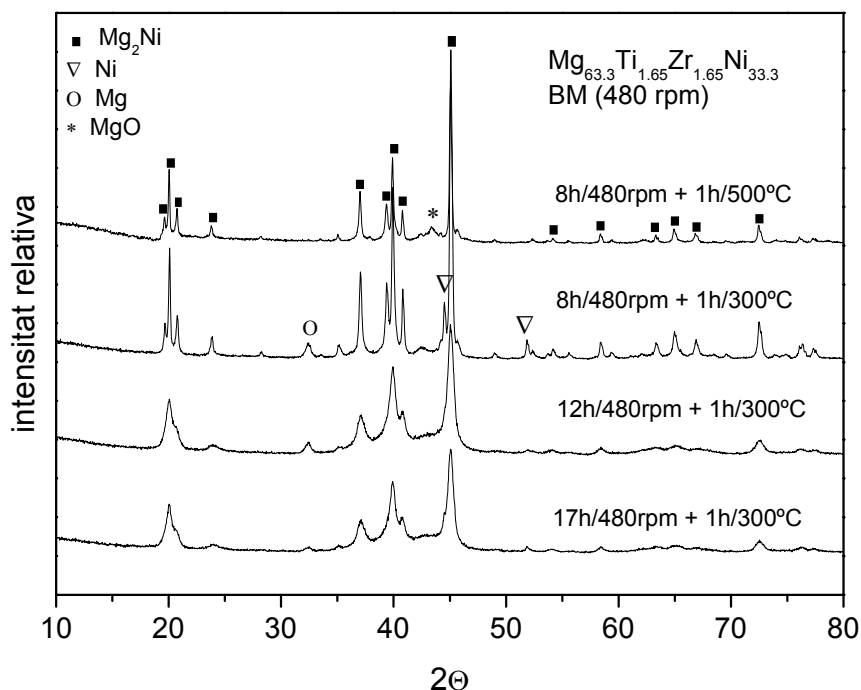


Figura 3.25: Influència dels tractaments tèrmics a 300 i 500 °C en els espectres de raigs X en les mostres mòltes diversos temps

Pels tractaments isotèrmics fets a baixa temperatura (300°C), s'obté un comportament similar al que s'observa en l'escalfament continuat. Tant la grandària de cristall com el percentatge de fase transformada venen determinats pel temps de mòlta. Per temps de mòlta més grans s'obté una grandària de cristall més petita i un major percentatge de fase transformada. Les mostres mòltes entre 3 i 5h a 480 rpm o entre 5 i 10h a 400 rpm, formen cristalls de Mg, Ni i Mg<sub>2</sub>Ni, que no es transformen completament en Mg<sub>2</sub>Ni durant tractaments a 300°C.

Després de fer un tractament a 500°C d'una hora s'observa Mg<sub>2</sub>Ni cristal·lí i òxid de magnesi, format aquest darrer, degut a l'alta reactivitat del magnesi amb l'oxigen.

Els estudis realitzats ens han permès comprovar que utilitzant tractaments tèrmics després de la mòlta mecànica es pot obtenir gairebé un 100% de fase transformada i, depenen del temps de mòlta de la pols utilitzada, es pot obtenir una grandària de cristall final concreta. Per temps elevats de mòlta s'obtenen cristalls més petits que per mostres mòltes en menys

temps. D'aquesta forma, si s'està interessat en obtenir la fase  $Mg_2Ni$  no caldrà moldre la mostra tant de temps, estalviant-se energia.

### 3.6 Deshidrogenació de les mostres

La mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta durant 24h a 480 rpm, ha estat sotmesa a estudis d'hidrogenació al *Central laboratory of electrochemical power sources*, a Bulgària. En aquest laboratori es van fer cicles d'absorció i desorció d'hidrogen a la temperatura de  $220^\circ C$ . Aquesta temperatura es va triar per tal que fos suficientment alta per poder desorbir l'hidrogen, però a la vegada suficientment baixa per evitar canvis importants en la microestructura de la mostra. A continuació es presentaran els resultats corresponents a la desorció d'hidrogen.

La figura 3.26 mostra la gràfica de desorció a  $220^\circ C$  sota una pressió d'hidrogen de 0,1MPa. Dins la mateixa figura, s'ha introduït una gràfica d'una mostra de composició  $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$  nanocrystal·lina feta a  $250^\circ C$  amb 0.015MPa de pressió d'hidrogen [23], per tal de fer una comparació d'ambdues.

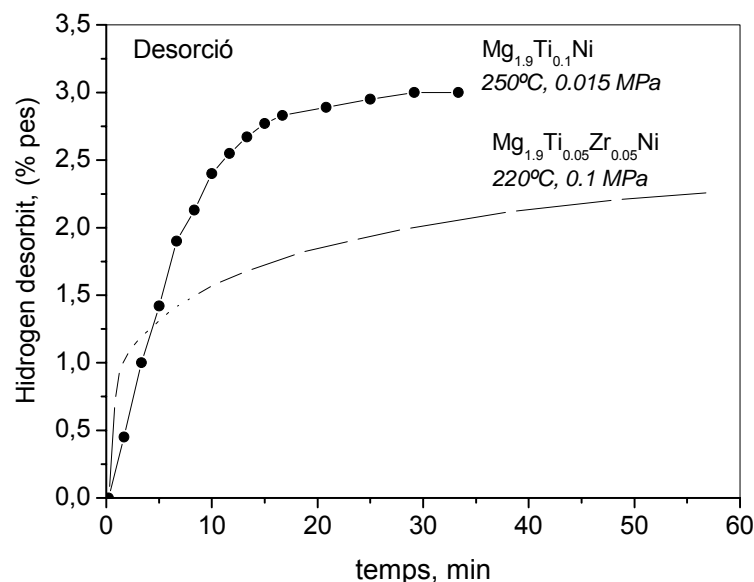


Figura 3.26: Isotermes de desorció d'hidrogen.

S'observa una desorció d'hidrogen inicial molt ràpida en comparació amb la de  $Mg_{1.9}NiTi_{0.1}$ . Més del 65% de l'hidrogen és desorbit en els primers 10 min, degut en part a l'estructura nanocrystal·lina i la petita grandària de partícula de les mostres. Tenint en compte que la fase hidrogenada  $Mg_2Ni$  crystal·lina, comença a desorbir l'hidrogen a  $300^\circ C$ , es pot comprovar que la temperatura de desorció s'ha reduït uns  $80^\circ C$ , fet atribuïble a la petita grandària de cristall aconseguida i als elements catalitzadors introduïts. D'altra banda, la quantitat d'hidrogen absorbit és 2,3%, un 1,3% inferior a la capacitat teòrica del  $Mg_2Ni$ , confirmant els valors obtinguts per Orimo and Fujii [11].

Comparant ambdues corbes es pot veure que la mostra preparada per nosaltres és molt més ràpida a l'hora de desorbir hidrogen inclòs a una temperatura  $30^\circ C$  inferior a la mostra preparada per G. Liang [23]. Per altra banda, i possiblement degut a una major temperatura de la isoterma i una pressió d'hidrogen inferior, la nostra mostra dissocia menys quantitat d'hidrogen.

### 3.7 Estudi de la influència de la composició

Per tal d'entendre millor el procés de mòlta i l'efecte dels elements catalitzadors en aquest, s'han preparat altres composicions similars substituint el zirconi pel vanadi o pel calci. En la figura 3.27 es mostra l'evolució temporal del raigs X en la mostra amb vanadi, podent-se veure que segueix la mateixa pauta de les mostres anteriors, figura 3.2.

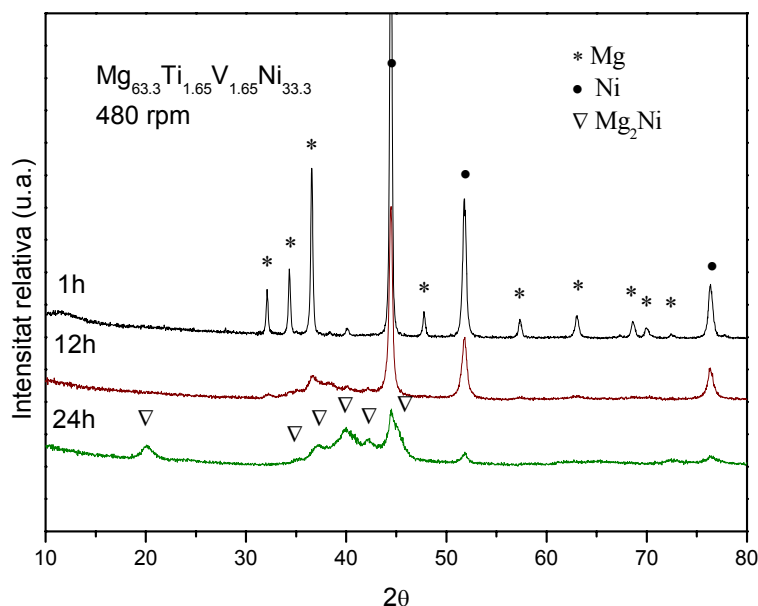


Figura 3.27 :Evolució de l'espectre de difracció de raigs X en funció del temps de mòlta

Comparant el DSC de la mostra amb zirconi amb la mostra amb vanadi s'observa que s'obtenen resultats semblants, (figura 3.28).

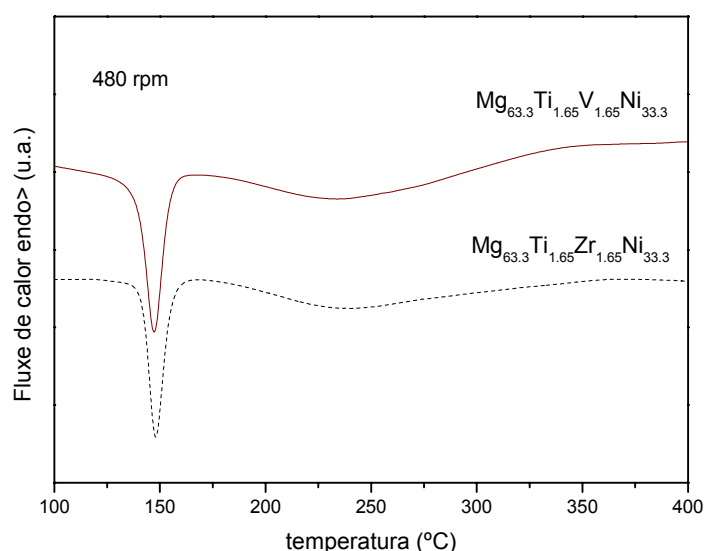


Figura 3.28: Corbes de DSC a 10K/min de la mostra Mg<sub>63.3</sub>Ti<sub>1.65</sub>V<sub>1.65</sub>Ni<sub>33.3</sub> mòlta a 480rpm durant 12h, comparada amb la mostra Mg<sub>63.3</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zr<sub>1.65</sub>Ni<sub>33.3</sub> mòlta a 480rpm durant 11.3h.

S'observa, doncs que l'efecte d'introduir elements catalitzadors no afecta en el comportament general de les mostres. En canvi si que afecta, en diferent mesura al comportament d'aquestes, el fet de moldre amb materials més fràgils es pot esperar unes

dimensions de partícules finals més petites. Com es veurà més endavant una grandària de partícula més petita implica que l'hidrogen ha de difondre menys distància per ser desorbit, disminuint així el temps de desorció.

S'ha observat que l'oxidació de les mostres és un factor crític a l'hora d'absorbir i desorbir hidrogen, s'ha vist que com més alt és el contingut de magnesi d'aquestes, més ràpida és la seva degradació. D'igual forma segons quins siguin els elements catalitzadors i la seva reactivitat s'afavorirà el creixement d'òxids. Per tant, les mostres que contenen calci són més propenses a oxidar-se e hidroxidar-se que les mostres moltes en titani o en manganès. D'altra banda, a les mostres moltes amb materials més fràgils, per exemple el titani, hi ha un major refinament de la grandària de partícula durant la mòlta mecànica que aquelles que contenen materials més dúctils. Com es veurà en el proper capítol, la influència de la grandària de partícula és molt important en el procés cinètic d'absorció i desorció d'hidrogen.

### **3.8 Caracterització morfològica de les mostres**

Durant la mòlta mecànica les mostres pateixen canvis, tant estructurals com morfològics. Els primers canvis observats, són el canvi de caràcter dúctil a fràgil de la mostra. En les primeres hores de mòlta, quan s'extreuen petites quantitats de mostra, s'observa com aquesta està adherida a les parets del contenidor i a la superfície de les boles. A mesura que s'augmenta el temps de mòlta, la pols es localitza al fons del contenidor. Aquest fet és degut que passem d'una textura dúctil a una textura fràgil pròpia de la fase intermetàlica que es forma,  $Mg_2Ni$ . L'altre canvi que s'observa a simple vista és la variació del color de la mostra, inicialment té un color gris clar, propi del magnesi pur, mentre que en les darreres etapes de la mòlta s'observa un gris més fosc tirant a blau fosc, o tirant a negre en el cas que la mostra s'hagi oxidat. Aquest canvi de tonalitats més fosques també és atribuïble a les petites dimensions de les partícules, que fan que la llum es difongui més [1]-[3].

Per tal d'estudiar l'evolució morfològica de les mostres s'ha utilitzat un microscopi electrònic de rastreig, SEM, Jeol JSM-6300.

Durant el procés de mòlta les diferents partícules es fragmenten i s'uneixen entre elles en els diferents impactes de les boles. Al començament de la mòlta les partícules incrementen la seva grandària fins a un valor màxim i després, aquesta disminueix exponencialment [10]. Depenen del BPR que es tingui s'obtindrà una grandària més petita (BPR més gran) o més gran (BPR més petits) per un mateix temps de mòlta.

Observant la distribució de partícules, s'aprecia com durant la mòlta mecànica la dimensió mitja de les partícules decreix de 100  $\mu m$  (mostra mòlta 1h) a 50  $\mu m$  (mostra mòlta 20h) a la velocitat de mòlta de 480 rpm. La figura 3.29 mostra les imatges SEM obtingudes per dues mostres diferents moltes 1h i 20h. En aquestes, s'aprecia el caràcter dúctil de la mostra inicialment i el caràcter més fràgil per etapes més avançades de la mòlta.

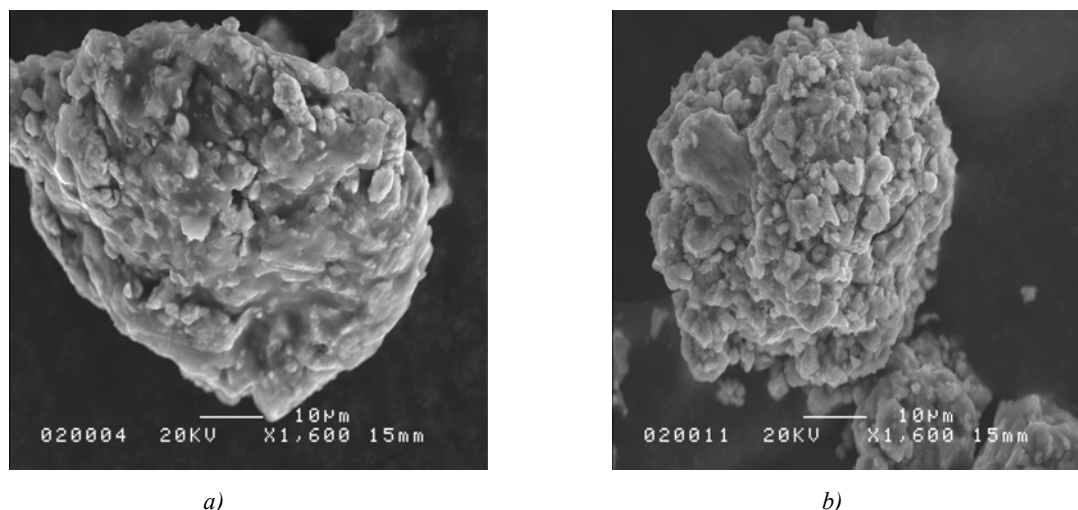


Figura 3.29: Imatges SEM mostrant el canvi del caràcter dúctil per una mostra de  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta durant 1h (a) a un caràcter més fràgil després de 20h de mòlta (b).

A les primeres etapes de mòlta, on predomina la ductilitat en els materials, s'hi observa un procés de soldadura freda, figura 3.29 a. A mesura que augmenta el temps de mòlta comença a formar-se la fase intermetàl·lica  $Mg_2Ni$ , més fràgil, figura 3.29 b. Com que té un caràcter fràgil, durant els impactes de les boles predomina el procés de fractura provocant-se així una disminució de la grandària de partícula. Aquests fragments més petits s'ajunten formant aglomerats de 10 a  $50\mu m$  de partícules més petites, fins a  $5\mu m$ . Quan s'incrementa el temps de mòlta, aquests aglomerats es fracturen degut a la seva textura fràgil formant noves superfícies de partícules més fines i aglomerats més petits.

El procés de mòlta mecànica provoca una reducció de les dimensions de les partícules, a la vegada, aquests fragments s'ajunten formant aglomerats de partícules de dimensions més petites.

La figura 3.30 a mostra la distribució de partícules després de 15h de mòlta mecànica a una velocitat de 300rpm per la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Ca_{1.65}Ni_{33.3}$ . S'hi pot apreciar com hi ha una distribució de partícules que arriben fins a una grandària d'unes 15 -20 $\mu m$ .

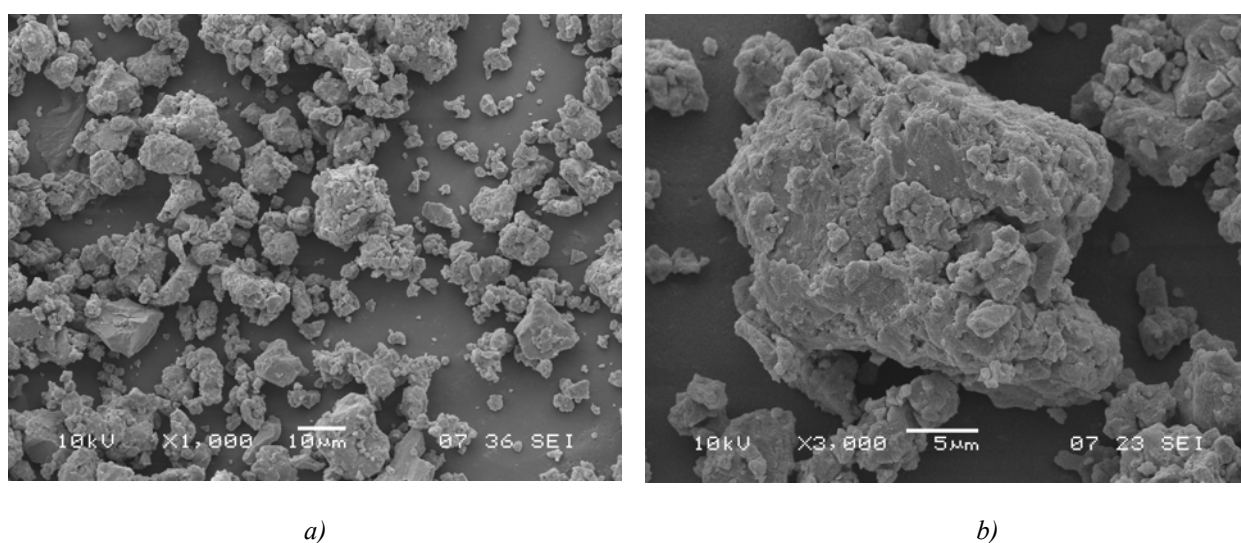


Figura 3.30: Imatges SEM de la distribució de partícules després de 15h de mòlta per la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Ca_{1.65}Ni_{33.3}$  (a) i detall d'una partícula (b)



La figura 3.30 b mostra una partícula, la qual està formada per partícules més petites. Observant en detall la superfície d'aquesta, figura 3.31 a, s'aprecia com el que aparentment era una superfície plana és una superfície rugosa. Aquesta rugositat s'atribueix a l'oxidació que pateix la mostra durant la seva preparació i emmagatzematge i quan s'exposa a l'aire per fer l'anàlisi morfològica. Comparant aquesta imatge amb una imatge d'hidròxid de magnesi figura 3.31 b, fa pensar que sobre la superfície hi ha un creixement de l'hidròxid de magnesi (absorció d'aigua per part de la mostra). Aquest fet es força probable degut al caràcter higroscòpic del magnesi.

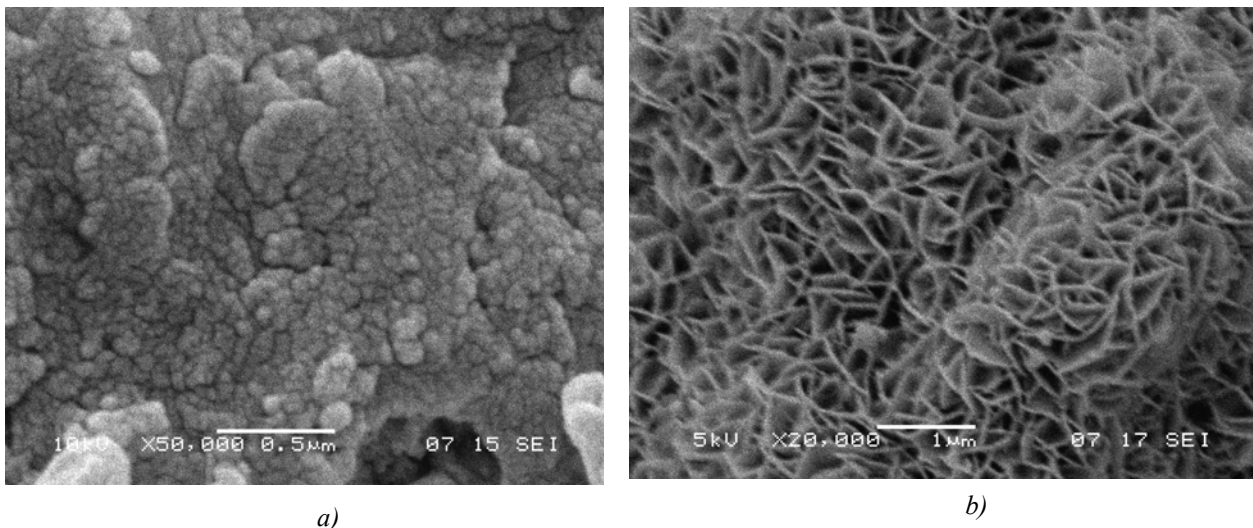


Figura 3.31: Imatges SEM mostrant el detall de la superfície d'una partícula de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Ca_{1.65}Ni_{33.3}$  recent mòlta (a) comparada amb la imatge d'una partícula de la mateixa mostra immersa 24h en aigua, on es pot apreciar l'hidròxid de magnesi(b).

Després de fer diferents cicles d'absorció i desorció s'han fet anàlisis morfològiques de les mostres, d'aquesta forma podem apreciar els canvis produïts durant el PCT. El primer que s'observa és una reducció de la grandària de partícula deguda a la fragmentació produïda per l'hidrogen durant el procés d'absorció, figura 3.32. El material és fragmenta, perquè a l'absorbir hidrogen hi ha un augment de volum que supera el límit elàstic del material, provocant esquerdes que aniran esmicolant les partícules.

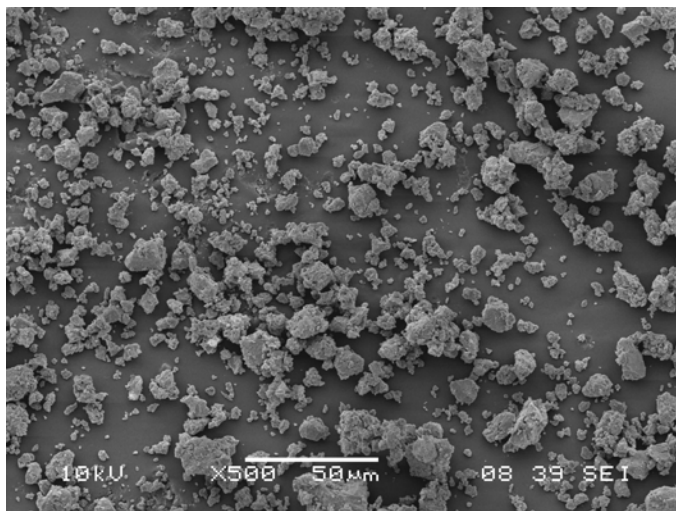
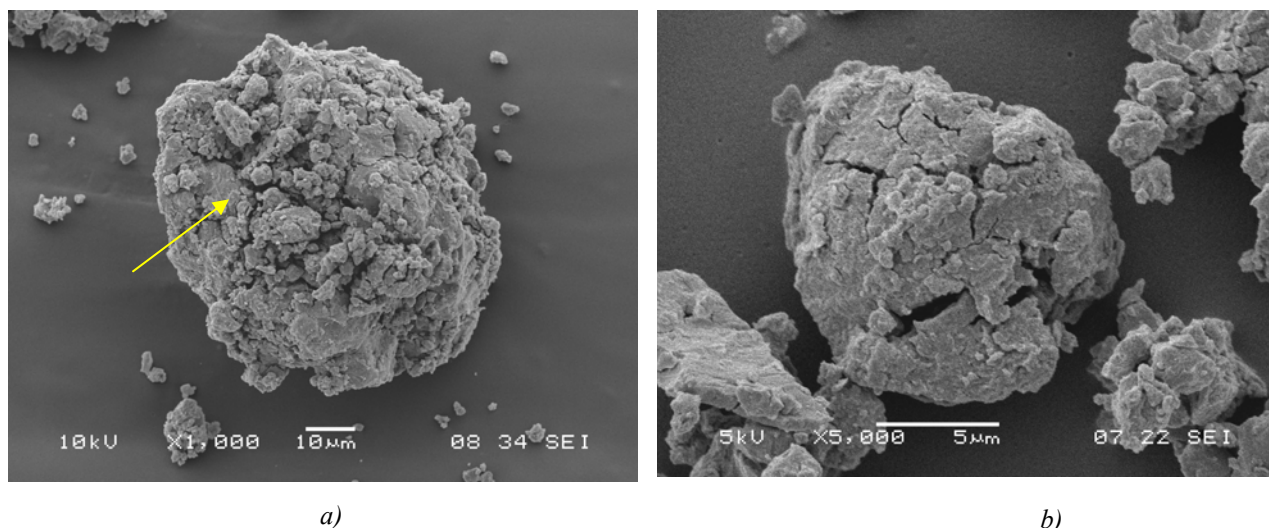


Figura 3.32: Imatge SEM d'una mostra de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta 15h després d'haver fet cicles d'absorció desorció

La figura 3.33 mostra amb més detall l'efecte de l'absorció i desorció d'hidrogen en les mostres. Al fixar-se en la figura 3.33 a es comprova com les partícules que formen l'aglomerat de partícules són més petites que en la figura 3.29 b, abans de l'absorció d'hidrogen i s'observa que tenen un caràcter més fràgil. La figura 3.33 b mostra com hi ha partícules que presenten esquerdes degudes a l'absorció d'hidrogen. Aquestes esquerdes poden derivar a una fragmentació de la partícula, disminuint així la grandària de partícula.



*Figura 3.33: Imatges SEM mostrant el canvi en la morfologia de la mostra de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Ca_{1.65}Ni_{33.3}$ , abans (a) i després de l'absorció i desorció d'hidrogen (b).*

El fet que les partícules es vagin fragmentant, podria explicar l'augment observat en la cinètica al fer varis cicles en el PCT. És ben conegut que un dels factors alentidors de l'absorció i desorció d'hidrogen és la baixa difusió de l'hidrogen en el magnesi. Quan es redueix la grandària de les partícules durant el procés de mòlta mecànica, s'està augmentant la superfície d'aquestes i a la vegada reduint el seu radi. Reduint el radi, l'hidrogen haurà de recórrer un distancia més petita, disminuint així, el temps d'absorció, és a dir accelerant la cinètica del procés.

Es podria dir, doncs, que durant la mòlta mecànica un dels factors que fan accelerar la cinètica és la disminució de la grandària de partícula. Per tant, els diferents elements que posem, a part de les propietats catalítiques que tenen, influeixen, segons la seva fragilitat a l'hora de reduir la grandària de partícula durant la mòlta i per tant en millorar la cinètica. A la vegada ens permetran d'obtenir millors resultats en menor temps, augmentant així l'eficiència de la mòlta i reduint els costos de producció.

La figura 3.34 a, mostra l'evolució de la grandària de partícula en funció del temps de mòlta. Si es té en compte que la pols inicial era de 325 mesh ( $44\mu m$ ) de grandària, es pot observar com en les primeres etapes (0-2h de mòlta), hi ha un augment d'aquesta, arribant fins a un diàmetre mitjà de  $78\mu m$ . A partir d'aquí, la grandària mitja de partícula disminueix fins arribar a  $17,7\mu m$ .

En la figura 3.34 b, es pot apreciar la distribució de partícules per la mostra de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  després d'haver estat mòlta durant 15h. Es pot veure que hi ha un 40% de partícules inferiors a  $10\mu m$ , aquest fet és important ja que es podrien separar de les altres utilitzant simplement un tamís, obtenint partícules amb una cinètica millor.

La figura 3.34 c, mostra la distribució de partícules de la mateixa mostra, però un cop s'han fet diferents cicles d'absorció i desorció d'hidrogen. En aquesta, es pot comprovar l'efecte de la fragilització i com a conseqüència, la fragmentació de les partícules durant l'absorció d'hidrogen

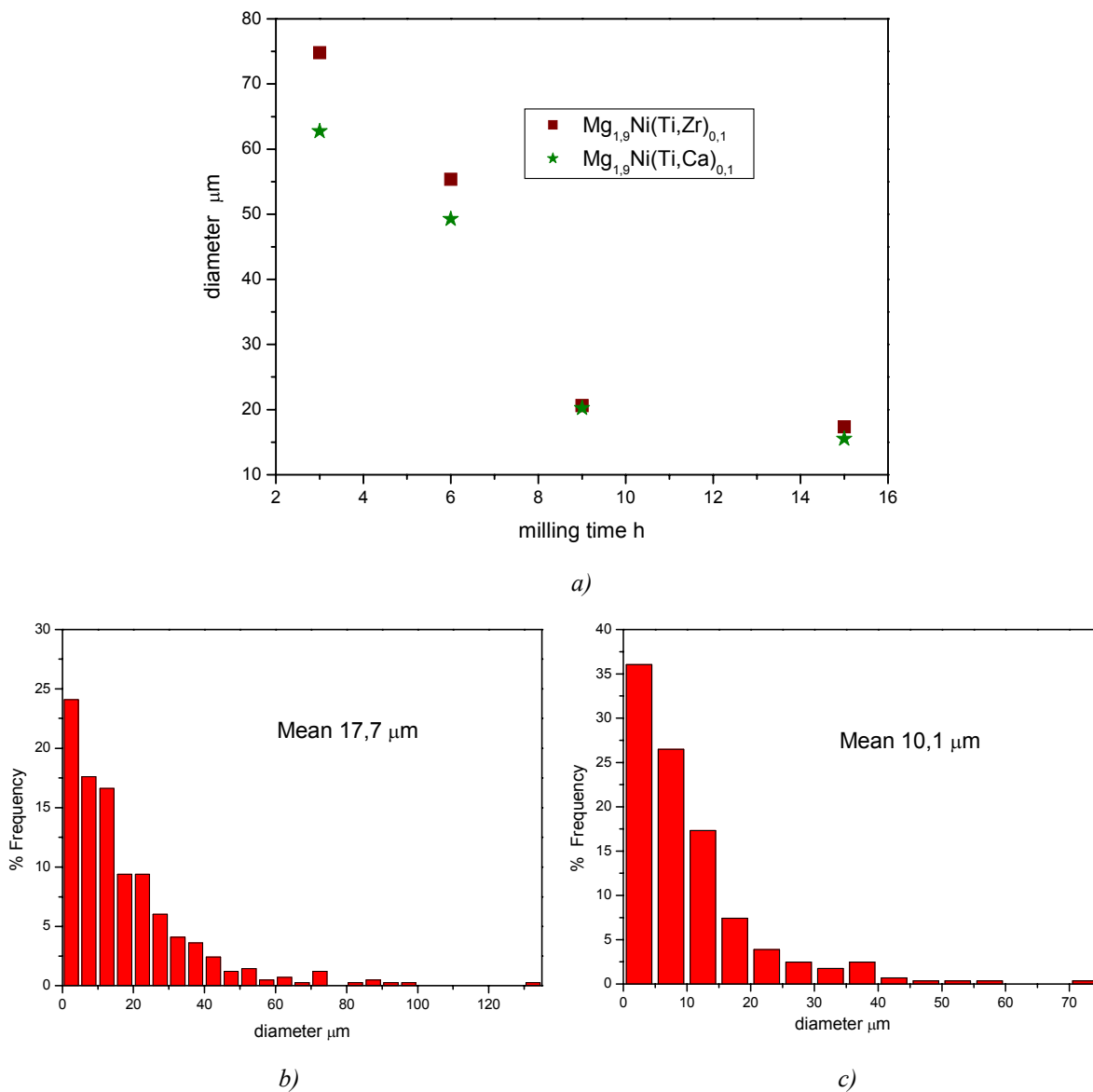


Figura 3.34: Evolució de la grandària de partícula mitjana en funció del temps de mòlta (a), distribució de la grandària de partícula per una mostra de composició  $\text{Mg}_{63,3}\text{Ti}_{1,65}\text{Zr}_{1,65}\text{Ni}_{33,3}$  després d'èsser mòlta durant 15h (b) i després d'absorbir i desorbir hidrogen (c)

Es pot apreciar, com després d'absorbir i desorbir hidrogen, disminueix un 40% la grandària de partícula. Aquest fet, explicaria la millora de la cinètica d'absorció després de fer varis cicles de càrrega i descàrrega d'hidrogen. Al reduir la distància que l'hidrogen ha de difondre, es redueix el temps total d'absorció o desorció.

Una anàlisi per EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), fet al servei de microscopia de la Universitat Autònoma de Barcelona, de les partícules, ens indica que el Mg i el Ni estan uniformement distribuïts per tota la mostra, figura 3.35.

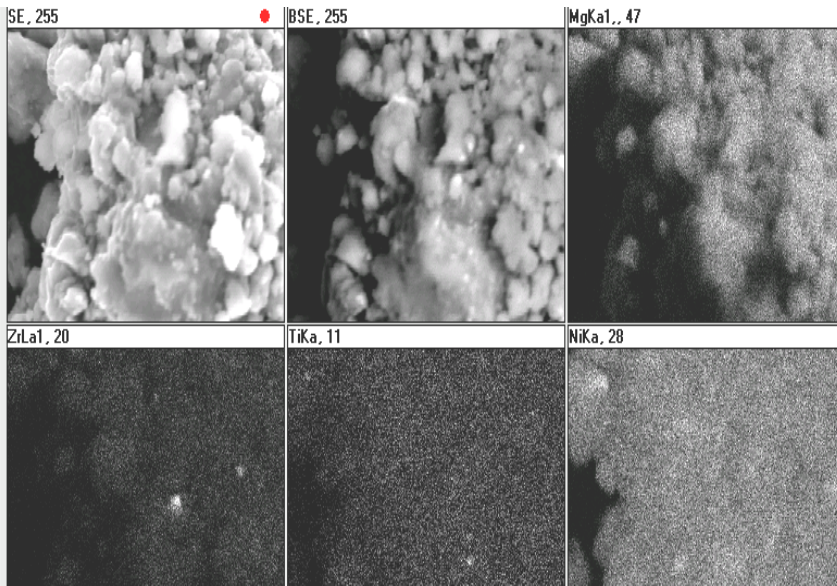


Figura 3.35: Anàlisi EDX de la mostra  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta durant 15h. El resultat d'aquest anàlisi dona:  
 Mg: 61,40%,  
 Ti: 1,57%,  
 Ni: 35,78%  
 Zr: 1,25%

Per tal d'estudiar el caràcter cristal·lí o amorf de les mostres mòltes, s'ha utilitzat la microscòpia electrònica de transmissió. La figura 3.36 presenta dues fotografies fetes amb TEM, d'una mostra on l'àrea del primer pic en el DSC mostra que té un màxim de fracció nanocristal·lina/amorfa. Com es pot apreciar a la figura 3.36 a, les dimensions dels cristalls són d'uns pocs nanòmetres.

La figura 3.36 b correspon a una imatge SAED (Selected Area Electron Diffraction). La part dreta s'ha obtingut amb més temps d'exposició que l'esquerra. La combinació de curts i llargs temps d'exposició ens permeten resoldre els anells de difracció. La combinació de totes dues imatges ens permet afirmar que la mostra és nanocristal·lina, ja que no s'observa un halo amorf.

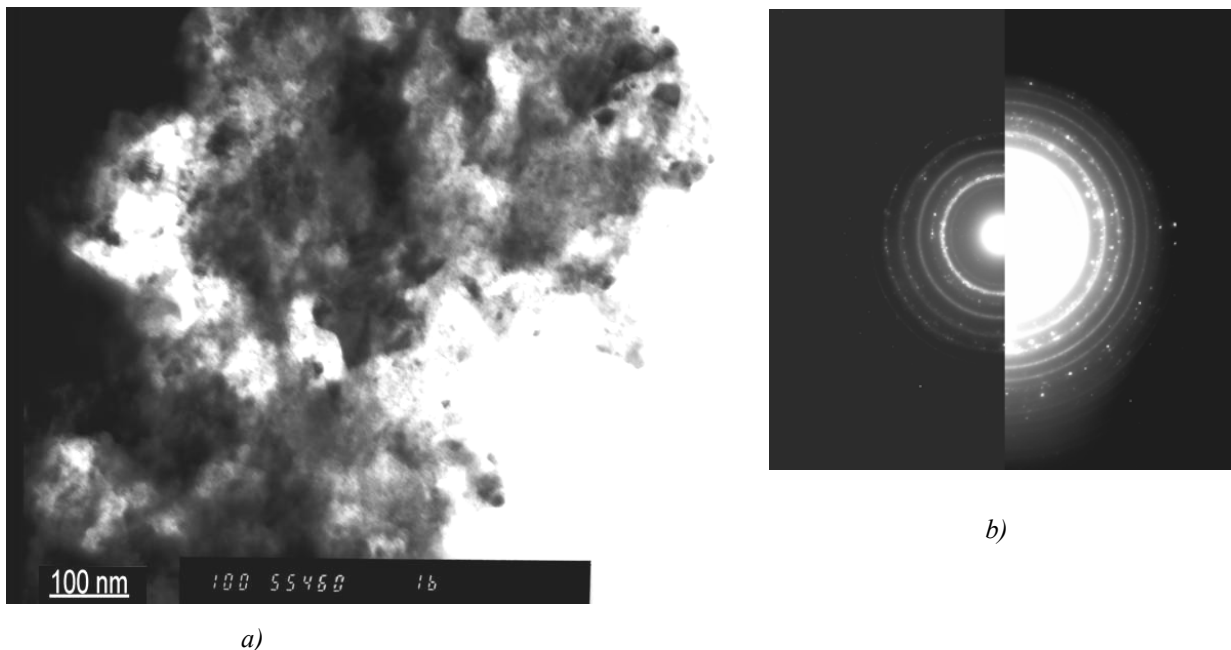
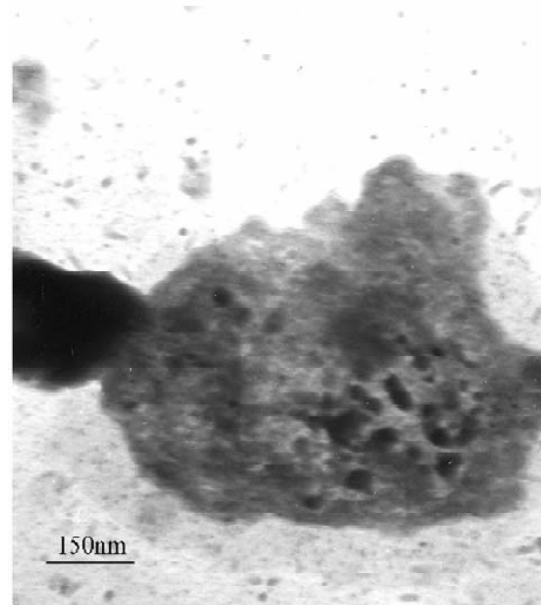
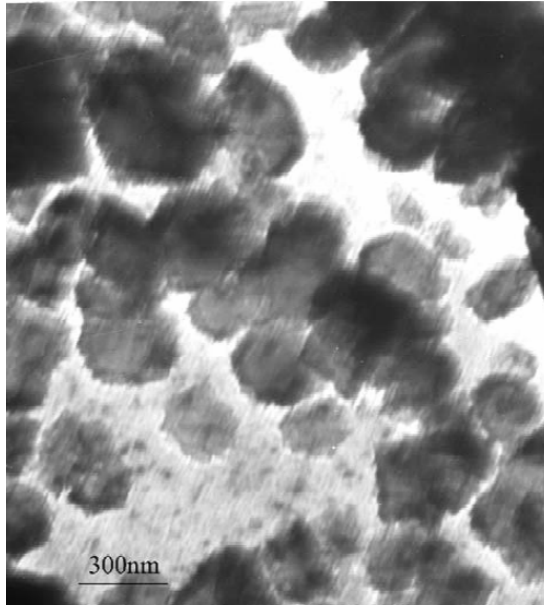


Figura 3.36: a) Imatge TEM d'una mostra de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta durant 16h a 480rpm, b) imatge SAED.

A les imatges del TEM de la figura 3.37, es presenta la distribució de partícules d'una mostra de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$ , mòlta durant 24h de mòlta amb el molí planetari P5. En la mostra, que prèviament ha estat dissolta en acetona per tal de seleccionar aquelles partícules més petites, s'hi aprecia com hi ha una distribució de partícules de fins a 100nm de diàmetre. Al seleccionar una partícula, figura 3.37 b, s'observa que els cristalls de la mostra tenen una dimensió mitja de 10 a 20 nm.



a)

b)

Figura 3.37: Imatges TEM d'una mostra de composició  $Mg_{63.3}Ti_{1.65}Zr_{1.65}Ni_{33.3}$  mòlta durant 24h a 300rpm (a) i detall d'una de les partícules (b).

### 3.9 Referències

- [1] T. Spassov, P. Solsona, S. Suriñach and M. D. Baró, *J. Alloys Comp.* 349 ( 2003) 242.
- [2] T. Spassov, P. Solsona, S. Bliznakov, S. Suriñach and M. D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 356 (2003) 639.
- [3] P. Solsona, S. Doppiu, T. Spassov, S. Suriñach and M. D. Baró, *J. Alloys Comp.*, 381 (2004) 66 .
- [4] Adreas Züttel, *Materials Today* 6 (2003) 24.
- [5] S. Ruggeri, C. Lenain, L Roue, H. Alamdari, G. Liang, J. Huot, R. Schulz, *Mater. Sci. Forum* 37 (2001) 63.
- [6] R. Schulz, G. Liang, J.Huot, in: A.R. Dinesen, M. Eldrup, D.Pedersen, J.A. Wert (Eds.), *Proc. Of the 22nd Piseo International Symposium on Material Science*, Roskilde, Denmark, 2001, pp. 141-153.564648.
- [7] L. Aymard, M. Ichitsubo, K. Uchida, E. Sekreta, F. Ikazahi, *J. Alloys Comp.* 259 (1997) L5.
- [8] T.W. Hong, Y.J. Kim, *J. Alloys Comp.* 330 (2002) 584.
- [9] H.Y. Lee, N.H. Goo, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Alloys Comp.* 313 (2000) 258.
- [10] C. Suryanarayana, *Progress in Material Science* 46 (2001) 1.
- [11] S.Orimo, H. Fuji, *Appl. Phys. A* 72 (2001)195.
- [12] T.Spassov, Uwe Köster, *J. Alloys Comp.* 270 (1998) 279.
- [13] Programa Pc: PCPDFWIN, Version 2.0 (1998)
- [14] M. Avrami. *J. Chem. Solids*, 6 (1958) 335.
- [15] A. Yavari, O.Drbohlay, *Mater. Sci. Forum* 225-227 (1996) 295.
- [16] L. Lutterotti, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* 23 (1990) 246.
- [17] L. Lutterotti, S. Giolanella, *Acta Mater.* 46 (1997) 101.
- [18] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *J. Alloys Comp.*, 209 (1994)351.
- [19] F. Delogu, L. Schiffini, G. Cocco, *Phil. Mag. A* 81 (2001) 1917.
- [20] N. Burgio, A. Iosanna, M. Magini, S. Martelli and F. Padella, *Nuovo Cimento D13* (1991) 459.
- [21] M. Abdellaoui, E. Gafette, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1087.
- [22] Y.S. Kwon, K. Gerasimov, S.K. Yoon, *J. Alloys Comp.* 346 (2002) 276.
- [23] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* 282 (1999) 286.



## 4 Mostres basades en l'eutèctic del sistema Mg-Ni obtingudes per mòlta mecànica

Un cop comprovat que és possible la síntesi d'aliatges basats en magnesi [1]-[2] per mòlta mecànica, s'ha procedit a millorar el procés de síntesi canviant l'atmosfera de mòlta i la quantitat de magnesi dins la mostra. L'atmosfera utilitzada ha estat hidrogen, d'aquesta forma és possible hidrogenar la mostra mentre s'està movent. L'augment de la quantitat de magnesi suposa un increment en la quantitat d'hidrogen emmagatzemat fins a un màxim teòric d'un 6,3% en pes. Per contra, aquest augment fa que sigui més susceptible a l'oxidació, sobretot quan l'entorn no sigui una atmosfera inerta.

Partint de la composició  $Mg_{87}Ni_{17}$  s'han sintetitzat dos tipus diferents d'aliatges: els primers amb una quantitat de níquel més gran (7% atòmic) i els segons amb una quantitat menor (3%) [3]-[4]. Els elements catalitzadors afegits són: Al (entrarà en forma de solució sòlida dins el magnesi, disminuint el paràmetre de xarxa, afavorint així la inserció de l'hidrogen), el manganès (s'ha vist que protegeix de la corrosió), el titani (actua com a element catalitzador i a la vegada, degut a la seva duresa, influirà en la reducció de la grandària de partícula durant la mòlta). El zirconi incrementa el volum de la cel·la fent que l'hidrur sigui més inestable [5].

### 4.1 Caracterització estructural i tèrmica de les mostres

Les mostres  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  i  $Mg_{87}Al_3Ni_3Mn_7$  han estat preparades a partir dels elements purs dins de la caixa de guants i després, s'han mòlt en un molí de tipus planetari (P5) dins un contenidor modificat a fi de poder treballar en una atmosfera controlada d'hidrogen a una pressió de 6 bars. A diferents temps de mòlta s'han extret mostres a fi de caracteritzar tèrmica, estructural i morfològicament el procés. La velocitat de mòlta s'ha mantingut constant per tots els aliatges i ha estat de 300 rpm, així com la relació de la massa de les boles respecte la massa de la pols, 15/1.

Un dels avantatges de moldre en atmosfera d'hidrogen, mòlta mecànica reactiva (RM), és la formació d'hidrurs durant la mòlta [6]-[8]. Durant el procés de mòlta, la temperatura puntual en el moment de l'impacte és força elevada, això permet l'absorció d'hidrogen per part dels diferents materials. A més la reducció de la grandària de partícula provoca que la quantitat d'hidrogen absorbit sigui major. Com que el níquel no forma cap hidrur estable a temperatura ambient, el seu efecte durant la mòlta serà purament mecànic. D'altre banda les partícules de magnesi amb superfícies fresques, producte dels diferents impactes en la mòlta mecànica, absorbeixen hidrogen fàcilment [9] formant-se d'aquesta forma hidrur de magnesi. Llavors, per més temps de mòlta la quantitat d'hidrur format serà major.

La figura 4.1 mostra com en les primeres etapes de mòlta, temps inferior a 4 hores, ja s'aprecia la formació de l'hidrur de magnesi. Per temps de mòlta més elevats, 12 hores, es comença a formar la fase metaestable gamma de l'hidrur de magnesi.

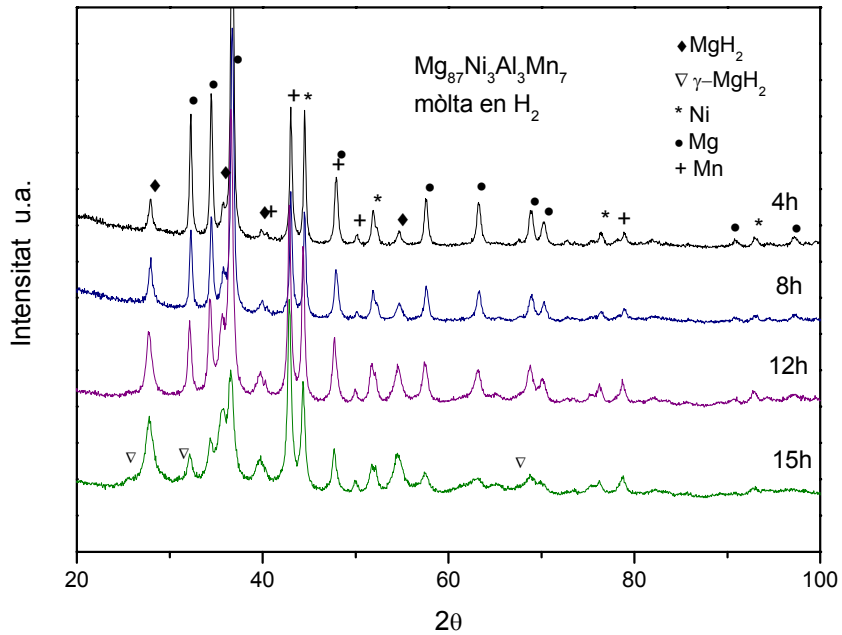


Figura 4.1 Evolució temporal dels espectres de difracció de raigs X de la mostra  $Mg_{87}Al_3Ni_3Mn_7$  mòlta en atmosfera d' hidrogen

Per altres mostres, moltes més de 15h, s'ha observat la formació de la fase  $Mg_2NiH_4$ , es per això, que s'ha decidit aturar la mòlta al cap de 15 hores. Igualment s'observa un augment en la quantitat d'òxid de magnesi a mida que augmenta el temps de mòlta. Quan apareix l'òxid de magnesi, aquest forma una pel·lícula impermeable a l'hidrogen al voltant de les partícules. L'oxidació no és bona perquè, per una banda al tenir més oxigen ens augmentarà el pes de la mostra reduint-se el percentatge en pes d'hidrogen i, a la vegada, el magnesi oxidat ja no podrà formar l'hidrur sinó que formarà un hidròxid. L'inconvenient apareix quan s'escalfa l'hidròxid, ja que el producte resultant és aigua en comptes d'hidrogen.

La figura 4.2 mostra la difracció de raigs x al cap de 8 i 15 hores de mòlta per la mostra de composició

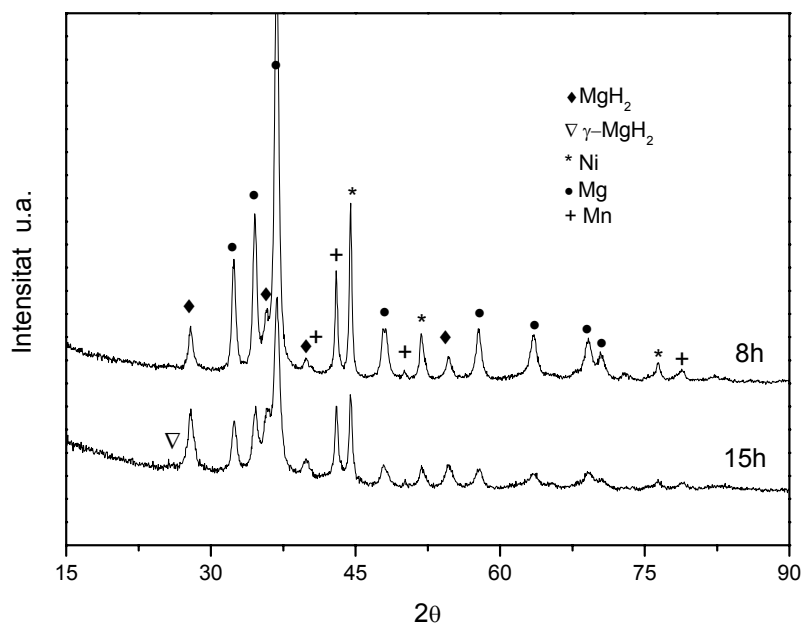


Figura 4.2 Difracció de raigs X de  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  després de 8 i 15 hores de mòlta en atmosfera d'hidrogen.



Les fases presents al cap de 15 hores de mòlta són: hidrur de magnesi, magnesi, níquel, manganès i una petita quantitat de la fase gamma de l'hidrur de magnesi. L'òxid de magnesi únicament s'ha observat quan es fiten els difractograms, degut a la seva qualitat nanocristal·lina. L'alumini forma una solució sòlida amb el magnesi i per això no s'observa. Aquest fet es verifica al fer l'anàlisi per Rietveld amb el programa MAUD [10]-[11], on s'observa una disminució dels paràmetres de xarxa del magnesi, des de  $a=3.209 \text{ \AA}$ ,  $c=5.211 \text{ \AA}$ , fins a  $a=3.187 \text{ \AA}$ ,  $c=5.181 \text{ \AA}$  per 15 hores de mòlta

Al moldre la mostra, es produeixen superfícies fresques que juntament amb l'atmosfera d'hidrogen i l'energia alliberada en cada impacte donen lloc a la formació de l'hidrur de magnesi. Aquesta reacció comença en les primeres hores de mòlta en aquells cristalls de magnesi que tenen la grandària més petita. La grandària de cristallet de l'hidrur de magnesi oscil·la entre 24 nm al començament de la mòlta, i de 7 a 8 nm al final de la mòlta. El percentatge en pes de hidrur de magnesi de la mostra al cap de 15h és de 34%.

Com ja passava en les aleacions de  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  s'observa una reducció de la grandària del domini de difracció per totes les fases quan augmenta el temps de mòlta, eixamplament dels pics de difracció en els difractograms.

L'hidrogen emmagatzemat en funció del temps de mòlta es pot saber utilitzant la termogravimetria, que ens mesura el pes de la mostra a mesura que és escalfada. La figura 4.3, mostra la pèrdua de pes, corresponent a la desorció de l'hidrogen, de la mostra en funció el temps de mòlta per una velocitat d'escalfament de 10K/min. En aquest gràfic s'aprecia com el contingut d'hidrogen de la mostra augmenta amb el temps de mòlta així com que la temperatura de desorció disminueix fins aproximadament  $230^\circ\text{C}$ <sup>20</sup>. L'altra dada important és l'acceleració de la cinètica de la reacció en funció el temps de mòlta.

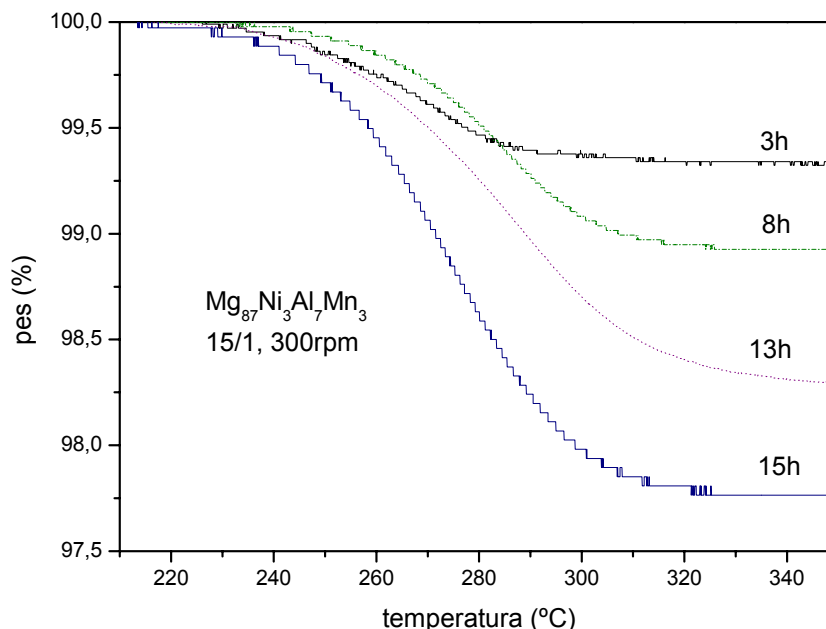


Figura 4.3 Anàlisi termogravimètric de la mostra  $\text{Mg}_{87}\text{Al}_7\text{Ni}_3\text{Mn}_3$  on s'hi observa el percentatge de la pèrdua de pes de l'hidrogen alliberat.

<sup>20</sup> L'hidrur de magnesi policristal·lí descompon a  $400^\circ\text{C}$

A priori l'acceleració de la cinètica de la reacció deguda a la mòlta podria ser atribuïda a factors catalítics [1],[8],[12]-[16], però també hi ha un factor molt important que és la grandària de partícula. En funció de la grandària de la partícula l'hidrogen haurà de difondre menys distància i per tant tardarà menys temps a l'hora d'ésser absorbit i a l'hora de ser desorbit durant el cicles de càrrega i descàrrega.

D'igual forma, durant la mòlta mecànica aquelles partícules que tinguin unes dimensions més petites contindran un contingut d'hidrogen en pes més gran que aquelles partícules més gran amb una menor superfície exposada a l'hidrogen i un espai més gran perquè l'hidrogen difongui.

Es pot observar el percentatge d'hidrogen en pes en funció el temps de mòlta en la figura 4.4.

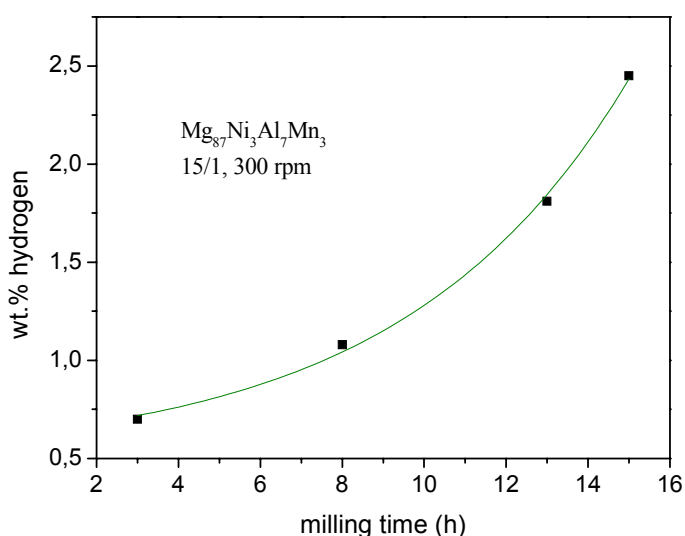


Figura 4.4 Evolució del contingut d'hidrogen de la mostra  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  en funció del temps de mòlta.

Al comparar els resultats del percentatge d'hidrogen en la mostra obtinguts per TG amb els obtinguts per difracció de raigs X, s'observa que coincideixen. Per una banda, al cap de 15h de mòlta s'obté, per TG un percentatge en pes de 2.45% mentre per difracció de raigs X s'obté un 34% de  $MgH_2$  que justament correspon a un 2.58% en pes d'hidrogen, d'aquesta forma es pot comprovar la complementaritat d'ambdues tècniques experimentals. La petita diferència que hi ha entre les tècniques es pot justificar, al pensar quins són els altres processos que tenen lloc durant el TG. Durant un l'anàlisi termogravimètric pot passar que, encara que es treballi en atmosfera d'argó<sup>21</sup>, mentre la mostra allibera l'hidrogen, al mateix temps s'oxidi (absorció d'oxigen, cal recordar que el magnesi és molt reactiu amb l'oxigen) això farà incrementar el pes de la mostra, reduint així, el seu percentatge en pes d'hidrogen.

Per tal d'aclarir la influència de la grandària de partícula en l'absorció i desorció d'hidrogen, es va procedir a tamisar la mostra. El rang de la grandària de partícula d, obtinguda fou:  $d < 5\mu m$ ,  $5 < d < 15\mu m$ ,  $15 < d < 25\mu m$ ,  $25 < d < 63\mu m$ ,  $63 < d < 100\mu m$ .

<sup>21</sup> Abans d'iniciar l'experiència es fan diverses purgues amb argó de puresa 99,9995%, així i tot una petita quantitat d'oxigen resta dins la càmera. Encara que s'augmenti el número de purgues, més de cinc, els resultats són semblants.

## 4.2 Caracterització morfològica

S'han fet estudis morfològics després de moldre la mostra de composició  $Mg_{87}Ni_3Al_7Mn_3$  durant 15h i després de tamisar-la amb els diferents tamisos, separant d'aquesta forma les diferents partícules per la seva grandària. La figura 4.5 mostra la distribució de partícules després de 15h de mòlta.

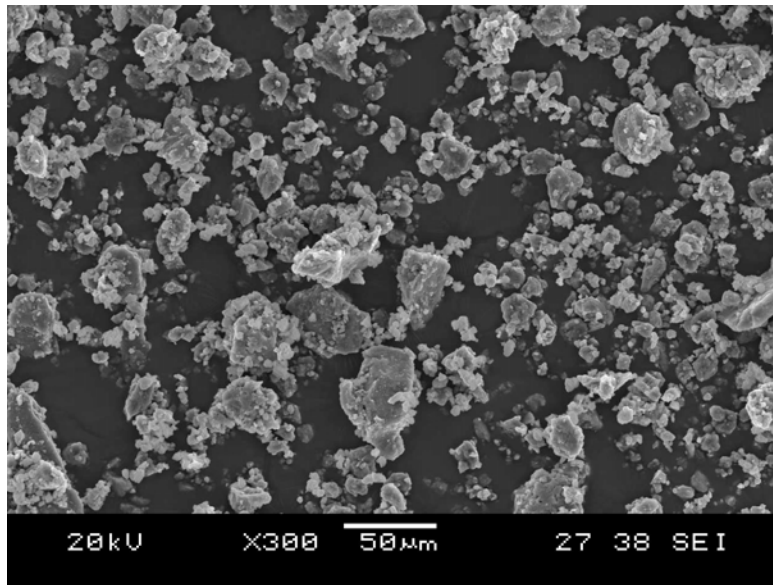


Figura 4.5 Imatge SEM després de 15h de mòlta de la mostra de composició  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$

Després de tamisar la mostra amb un tamís de  $10\ \mu m$ , s'observa una distribució de partícules  $0,5$  a  $10\ \mu m$ , figura 4.6. Es pot apreciar com les partícules més grans a la vegada són aglomerats de partícules més petites, normalment formades per una partícula gran i compacte envoltada d'altres més petites.

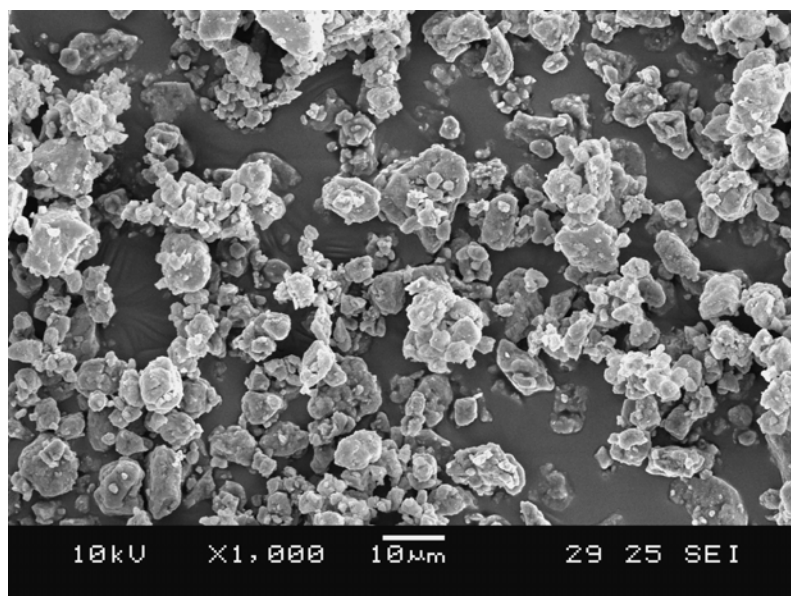


Figura 4.6 Imatge SEM després de 15h de mòlta de la mostra de composició  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  tamisada  $d < 10\ \mu m$ .

La figura 4.7 mostra dues imatges SEM on es pot apreciar la diferència entre una partícula massissa, figura 4.7 a), i un aglomerat de partícules, figura 4.7 b). Les partícules massisses

es troben envoltades de partícules més petites, però es diferencien dels aglomerats perquè es pot distingir clarament una partícula més gran envoltada parcialment d'altres més petites. Els aglomerats, poden provenir de partícules adherides entre elles formant una única partícula de partícules. D'altra banda, les partícules massisses poden ser partícules més grans que han fragmentat o ser la conseqüència del procés de soldadura freda durant els impactes de les boles. Fixem-nos que indirectament aquestes partícules, actuen com a boles, fragmentant i disminuint les altres partícules. Per tant s'observa una importància dels materials utilitzats ja que aquests col·laboraran a l'hora de disminuir el diàmetre de les partícules.

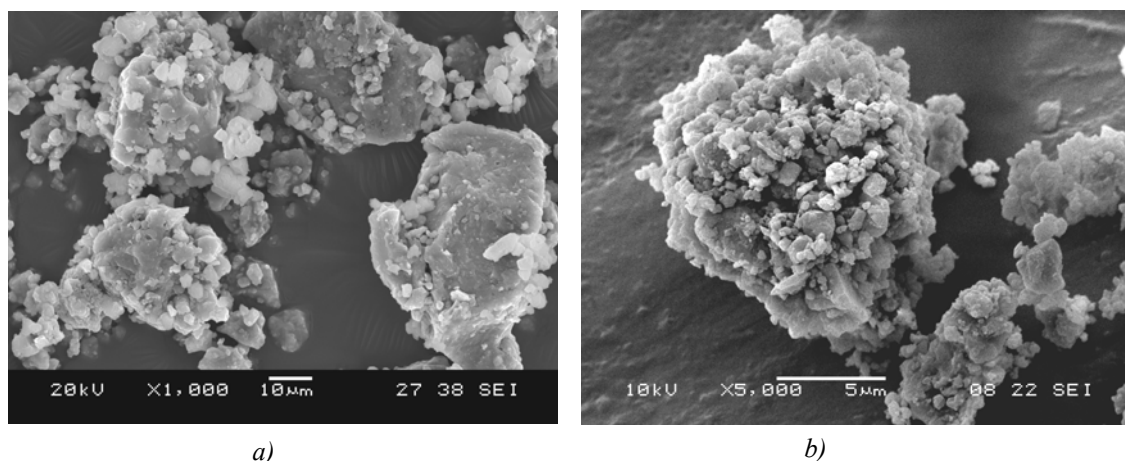


Figura 4.7 Imatges SEM després de 15h de mòlta de la mostra de composició  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  (a) i de la mostra de composició  $Mg_{87}Ni_{10}Al_3$  (b).

Fent un estudi de les figures 4.7 s'observa que al variar lleugerament la composició, de  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  a  $Mg_{87}Al_3Ni_{10}$  la morfologia final de les partícules és molt diferent. Mentre que les partícules amb alumini tendeixen a formar partícules més petites i aglomerar-se entre elles, en les partícules amb manganès si observen aglomerats partícules, fet que fa pensar que el procés de fragmentació ha predominat durant la mòlta.

A les figures 4.8 i 4.9 es presenta la distribució de partícules obtinguda després de tamissar la mostra a  $5\mu m$ .

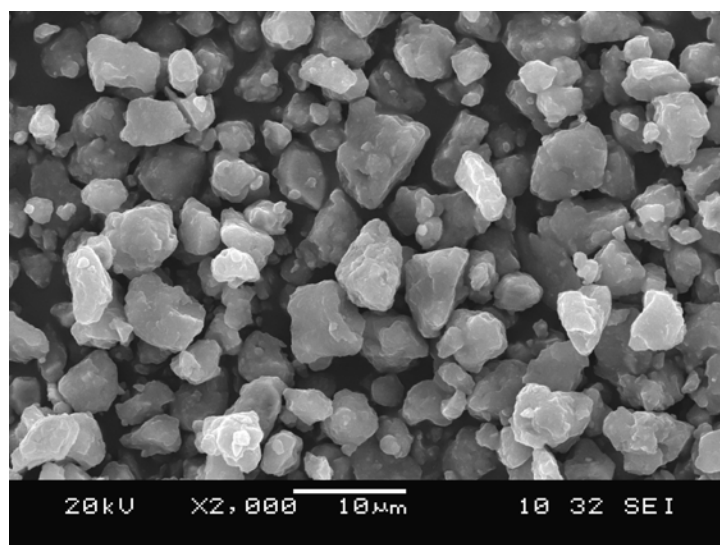


Figura 4.8 Imatge SEM després de 15h de mòlta de  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ , tamisada  $d < 5\mu m$ .

Com s'aprecia a les imatges, un cop s'ha tamisat la mostra ja no es veuen agregats de partícules, l'acció de tamisar produeix una dispersió de les partícules obtenint una distribució de la grandària de partícula inferior o igual  $5\mu\text{m}$ . L'altre característica d'aquestes partícules és que semblen com si estiguessin formades per partícules d'inferior diàmetre aixafades. Aquesta és una de les estructures típiques producte de la mòlta mecànica, estructura en forma de sandvitx [10]. Aquest tipus d'estructures són el producte de la mòlta mecànica quan hi ha algun element dúctil, durant els impactes les partícules s'aplanaran i s'adheriran entre elles, fins a formar aquest tipus d'estructura, figura 4.9.

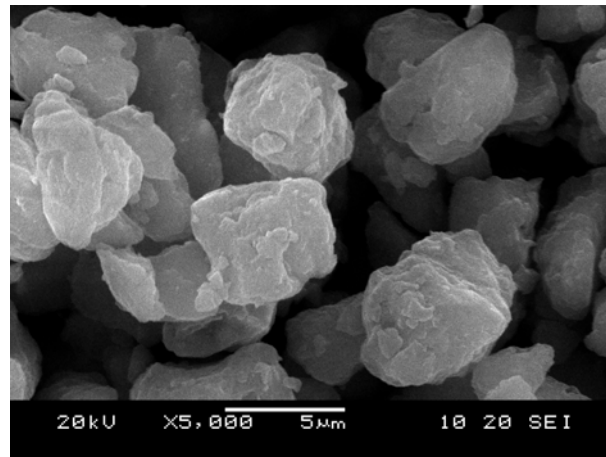


Figura 4.9 Imatge SEM de l'estructura de les partícules després de 15h de mòlta de  $\text{Mg}_{87}\text{Al}_7\text{Ni}_3\text{Mn}_3$ , tamisada  $d < 5\mu\text{m}$ .

Cal destacar que després de tamisar les mostres, es poden trobar partícules de dimensions més petites en els rangs de major grandària. Aquest fet és degut a la forma de tamisar, que degut a "tensions superficials i efectes estàtics" més importants per partícules petites, impedeix el pas a través dels microforats del tamís i s'adhereixen a partícules més grans tornant a formar agregats. Aquest efecte es podria evitar fent un tamisat humit, però no s'ha pogut fer degut a la poca quantitat de material i la facilitat d'aquest a ser corroït. L'alternativa, que està en procés de preparació, és dissoldre l'espècimen en hexà sec (no corroïx la mostra) i utilitzant una centrifugadora, separar les partícules de diferents grandàries.

Com a curiositat, a la figura 4.10 s'observa una estructura típica, copa-con, d'una fractura dúctil, confirmant-se la ductilitat de part de la mostra [19]. En aquest cas s'observa una microcavitat i prop seu una partícula esfèrica produïdes en els xocs en la mòlta mecànica degut a que part del material ha quedat adherit a la superfície de la bola.

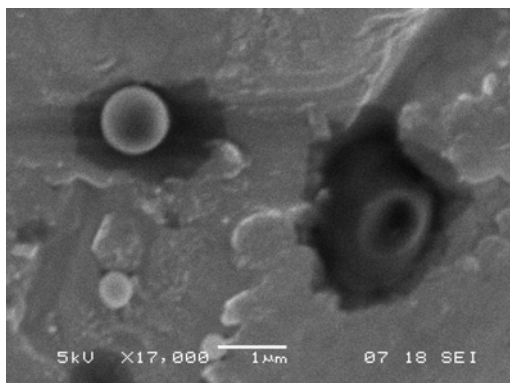


Figura 4.10 Imatge on s'observa la típica estructura copa-con d'una fractura dúctil. A la part de la dreta, s'observa una microcavitat i a l'esquerra una esfera (que podria ser una impuresa de ferro deguda a la contaminació del contenidor).

### 4.3 Influència de la grandària de partícula en el procés de deshidrogenació

En aquest apartat es presenta l'estudi fet sobre el contingut d'hidrogen emmagatzemat durant el procés de mòlta mecànica reactiva, així com l'evolució de la cinètica en funció de la grandària de partícula després de tamisar les mostres. Aquests estudi ha estat realitzat mitjançant la tècnica de TG.

La figura 4.11a mostra el contingut d'hidrogen en funció de la grandària de partícula, com es pot apreciar, les partícules més petites són les que presenten un contingut més alt d'hidrogen i a mesura que s'augmenta la grandària d'aquestes el percentatge d'hidrogen disminueix. La línia puntejada indica la capacitat obtinguda pel conjunt de totes les partícules.

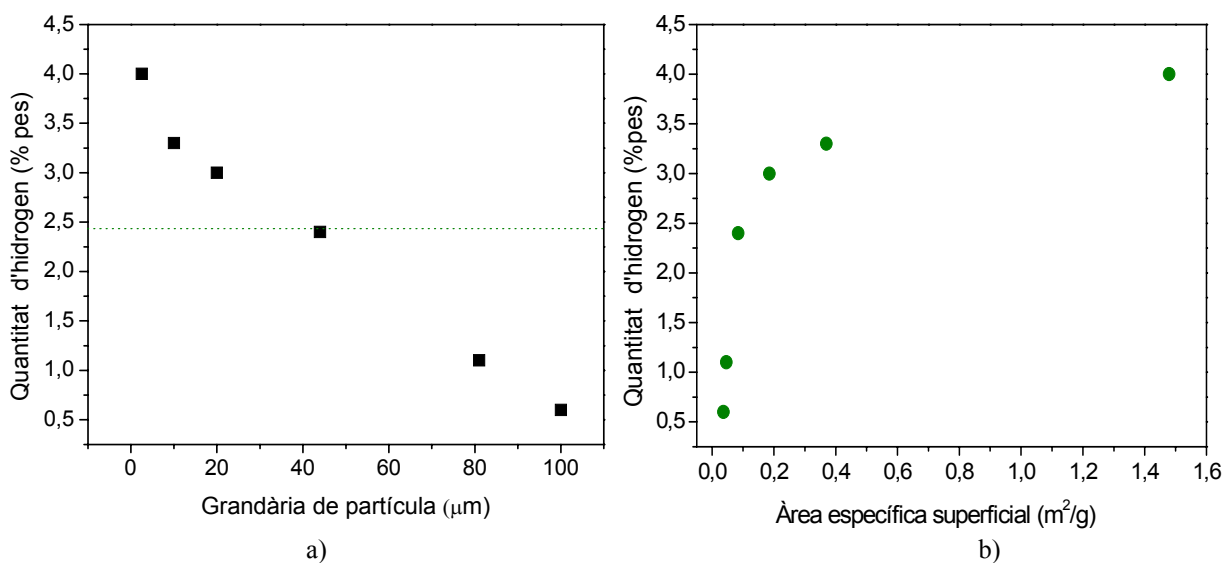


Figura 4.11: Percentatge d'hidrogen en pes de  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ , en funció la grandària de partícula (a) i en funció l'àrea específica superficial (b).

La figura 4.11 mostra com varia la quantitat d'hidrogen en funció l'àrea específica superficial. Després de fer la mòlta, s'observa una forta dependència de la quantitat d'hidrogen emmagatzemat amb l'àrea superficial, de tal manera, que per un mateix pes, el percentatge d'hidrogen és major per aquelles partícules més petites.

Es pot fer un senzill càlcul tenint en compte les densitats del magnesi ( $d_{Mg}$ :  $1738\text{kg/m}^3$ ) i del seu hidrur ( $d_{MgH_2}$ :  $1450\text{kg/m}^3$ ) i aproximant que el radi mitjà de les partícules és la mitjana del rang en que han estat tamisades; per exemple el radi mig ( $r_{\text{mig\_del\_rang}}$ ) de les partícules entre 5 i  $15\mu\text{m}$  es suposa que és  $10\mu\text{m}$ . Si a més s'aproxima les partícules a esferes i es suposa que la capa exterior és la formada per l'hidrur, a partir del percentatge d'hidrogen desorbit es podrà calcular la quantitat d'hidrur de magnesi, podent-se trobar el radi per sobre del qual hi ha hidrur de magnesi i per sota magnesi.

$$r^3 = \frac{r_{\text{mig\_del\_rang}}^3}{\frac{H_2(\%Wt)}{7,6 - H_2(\%Wt)} \cdot \left( \frac{d_{Mg}}{d_{MgH_2}} \right) + 1} \quad (\text{eq.4.1})$$

A partir d'aquí, s'avalua que la penetració de l'hidrogen dins les partícules és d'un 50% a un 60% del diàmetre de la partícula depenen si són grans o petites respectivament. Es podria pensar que per partícules més petites hi hagués més quantitat d'hidrogen, ja que la distància que hauria de recórrer en els diferents grandàries de partícules hauria de ser semblant. Com es pot veure no és així, atribuïm aquest fet a l'alta reactivitat de les partícules amb l'oxigen, aquest, formarà una capa d'òxid que impedirà una major penetració de l'hidrogen.

Per difracció de raigs X no s'ha pogut verificar les dades obtingudes a partir del TG, degut a la poca quantitat de pols obtinguda pel rang de partícules de dimensions petites. A més a més podria ser que la figura 4.11 no fos del tot certa tenint en compte l'anàlisi morfològica on juntament amb les partícules grans encara s'observen d'altres més petites adherides superficialment. Per tant es podria pensar que la quantitat d'hidrogen de les partícules més grans seria lleugerament menor.

#### 4.4 Cinètica en funció de la grandària de partícula

A fi d'estudiar la cinètica de la desorció d'hidrogen en funció de la grandària de partícula, s'han agafat mostres de dos rangs diferents i s'han fet estudis isotèrmics a diferents temperatures entre 200 i 300°C (figura 4.12). Els estudis isotèrmics s'han fet en atmosfera d'argó amb hidrogen la pressió parcial d'ambdós gasos és d'una atmosfera i per dos rangs de grandària de partícula de 5 a 15 µm i de 25 a 63 µm.

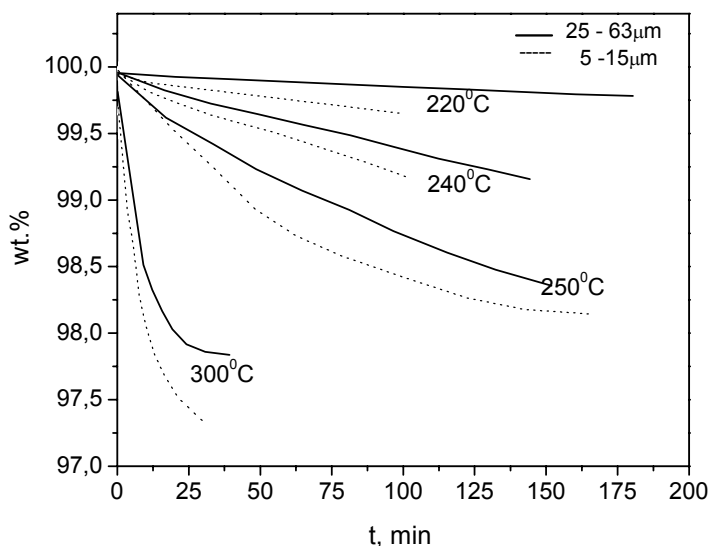


Figura 4.12, Estudis isotèrmics de la desorció d'hidrogen per la mostra  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ , en funció de la grandària de partícula.

Com s'aprecia en la figura, el temps que triga l'hidrogen a ésser desorbit varia en funció de la temperatura de la isoterma. Per temperatures més altes els temps es redueix fins a 35 min, mentre que per temperatures baixes el temps augmenta i la reacció encara no ha finalitzat al cap de dues hores.

En la mateixa figura, també s'observa que la quantitat d'hidrogen desorbit és major per les partícules més petites per un mateix temps.

A partir de les corbes experimentals de TG, s'obté la fracció transformada,  $\alpha(t)$  en funció del temps, i s'observa com ambdós experiments tenen una taxa de desorció semblant (figura 4.13). Aquest fet s'atribueix a la major àrea superficial de les partícules més petites, fent possible que una major quantitat d'hidrogen s'alliberi en un mateix temps. Llavors, el fet de tamisar les mostres permet augmentar l'àrea superficial de la mostra, fent que la quantitat d'hidrogen sigui major. A la vegada es redueix la distància que l'àtom d'hidrogen ha de difondre, reduint-se així el temps de desorció. Aquests fets fan, que per un mateix temps, la quantitat d'hidrogen desorbit sigui més gran en les partícules de menor diàmetre.

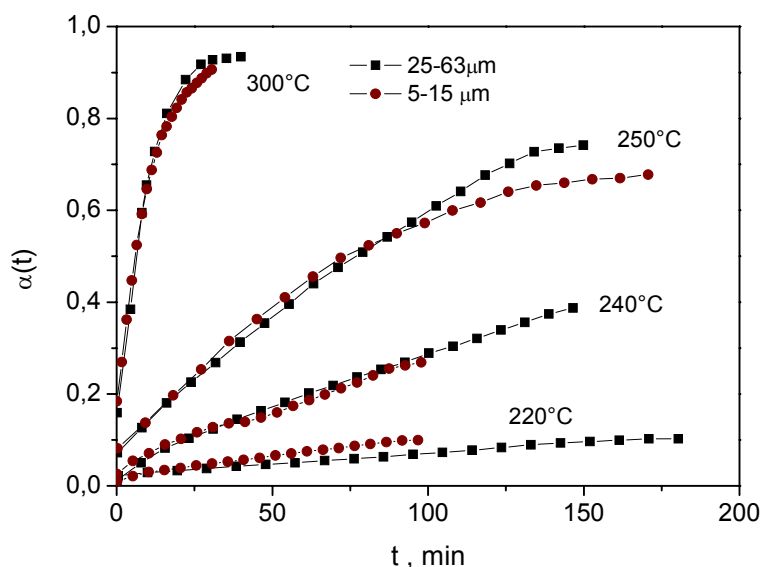


Figura 4.13: Grau de transformació (fracció de  $MgH_2$  transformat a  $Mg$ ) en funció del temps.

S'han formulat diversos models [20]-[25] per descriure la cinètica de desorció de l'hidrogen després de molta mecànica reactiva en atmosfera d'hidrogen. En el nostre cas, s'observa que podria ser d'escrit per un model on la desorció és controlada per la superfície:  $\alpha=K(T,p)\cdot t$ , on  $\alpha$  és la fracció transformada a un temps,  $t$ , i  $K(T, p)$  és la constant depenen de la temperatura i pressió, de velocitat. Aquest model lineal, no es compleix quan el valor de la fracció transformada és major de 0,6. Si en lloc d'utilitzar aquest model utilitzem un que ens descriu un mecanisme controlat per difusió:  $1-2\cdot\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=K\cdot t$ , s'observa que s'ajusta molt millor (figura 4.14). Es pot apreciar que el mecanisme controlat per difusió s'ajusta força bé, inclòs per fraccions transformades més grans de 0,6. L'altre model provat, el de nucleació i creixement no permeten ajustar satisfactòriament les corbes.

A partir de les mesures de desorció d'hidrogen a diferents temperatures, es pot calcular la dependència de la constant de velocitat amb la temperatura. A partir d'aquesta dependència s'ha pogut calcular l'energia d'activació d'ambdós casos. Durant l'etapa, en la qual la desorció està controlada per la superfície de les partícules (fracció transformada inferior a 0,6) s'ha trobat una energia d'activació de 100-105 kJ/mol mentre que durant l'etapa controlada per la difusió és de 105-115kJ/mol. S'observa que el valor de l'energia d'activació és major que per l'hidrur de magnesi nanocristal·lí, 62-72kJ/mol [26] però lleugerament inferior a la del magnesi policristal·lí, 120-142kJ/mol [27]. Cal dir que la grandària de partícula de les experiències de la referència [26] era inferior a 1μm, pot ser per aquest fet que el mecanisme controlat per difusió no fou observat.



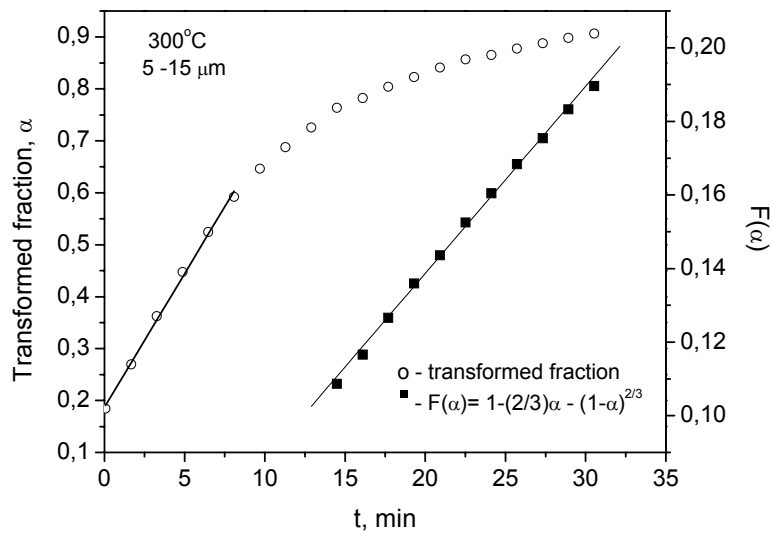


Figura 4.14: Fracció transformada  $\alpha$  i  $F(\alpha)$  en funció del temps.

Per tant es pot afirmar que la cinètica de desorció comença amb un mecanisme controlat per la superfície de les partícules i després, per avançats estat de transformació és controlat per la difusió de l'hidrogen dins l'hidrur.

## 4.5 Referències

- [1] T. Spassov, P. Solsona, S.Suriñach, M.D.Baró, J. Alloys Comp. 349 (2003) 242.
- [2] T. Spassov, P. Solsona, S. Bliznakov, S.Suriñach, M.D.Baró, J. Alloys Comp. 356-357(2003) 639.
- [3] P. Solsona, S. Doppiu, T. Spassov, S. Suriñach and M. D. Baró, J. Alloys Comp. 381 (2004) 66.
- [4] P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, N. Drenchev, T. Spassov and M.D. Baró, J. Alloys Comp. 388 (2005) 98.
- [5] D. Chen, Y.M. Wang, L. Chen, S. Liu, C.X. Ma and L.B. Wang, Acta Materialia 52 (2004) 521.
- [6] P. Tessier, E. Akiba, J. Alloys Comp. 293-295 (1999) 400.
- [7] F. C. Gennari, F. J. Castro, G. Urretavizcaya, J. Alloys Comp. 321 (2001) 46.
- [8] J. L. Bobet, E. Akiba, B. Darriet, Int. J. Of Hydrogen Energy 26 (2001) 493.
- [9] B. Vigeholm, J.Kjoller, B. Larsen and A.S. Pedersen, J.Less-Common Met., 89 (1983) 135.
- [10] L. Lutterotti, P. Scardi, J. Appl. Crystallogr. 23 (1990) 246.
- [11] L. Lutterotti, S. Giolanella, Acta Mater. 46 (1997) 101.
- [12] S. Orimo, H. Fujii, Appl. Phys. A 72 (2001) 167-186.
- [13] M. Bououdina, Z.X. Guo, J. Alloys Comp. 336 (2002) 222.
- [14] T. Aizawa, T. Kuji, H Nakano, J. Alloys Comp. 291 (1999) 248.
- [15] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, J. Alloys Comp. 322 (2001) L5.
- [16] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys Comp. 292 (1999) 247.
- [17] L. Zaluski, A. Zaluska, J. O. Ström-Olsen, J. Alloys Comp. 253-254 (1997) 70.
- [18] C. Suryanarayana, Progress in Material Science 46 (2001) 1.
- [19] M. J. Anglada, ed. J. Alcalá, LM. Llanes, AM. Mateo, MN Salán, Fractura de materiales, ediciones UPC, ISBN:84-8301-592-7
- [20] M. Zhu. Y. Gao, X.Z. Che, Y.Q. Yang, C.Y. Chung, J. Alloys Comp. 330/332 (2002) 708.
- [21] J. Fernandez, C.R. Sanchez, J. Alloys Comp. 340 (2002) 189.
- [22] G. Liang, J. Huot, S. Bolly, R. Shulz, J. Alloys Comp. 305 (2000) 239.
- [23] J. W. Cahn, Thermodynamics and Kinetics of Phase Transformations, MRS Symposium, Proceeding No. 398, Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1996, p.425.
- [24] B. Bokhonov, E. Ivanov, J. Boldirev, Mater. Lett. 5 (1987) 218.
- [25] C.M. Stander, J. Inorg. Nucle. Chem 39 (1977) 221.
- [26] G. Barkhordarian, T. Klassen, T. Bormann, J. Alloys Comp. 364 (2004) 2242.

- [27] J. Huot, J.F. Pelletier, L.B. Lurio, M. Sutton, R. Schulz, J. Alloys Comp. 348 (2003) 319.

## 5 Conclusions

Aquest treball ha donat fruit a diversos articles publicats a la revista *Journal of Alloys and Compounds*, on es publiquen la majoria d'articles d'emmagatzematge d'hidrogen en estat sòlid.

De l'anàlisi i discussió dels resultats obtinguts podem extreure una sèrie de conclusions, les més rellevants de les quals, són les següents:

- L'aliatge  $Mg_{83}Ni_{17}$  obtingut per solidificació ràpida cristal·litza inicialment en la fase metastable  $Mg_6Ni$  la qual, amb un subsegüent escalfament, es transforma en  $\alpha Mg$  i  $Mg_2Ni$ .
- L'aliatge  $Mg_{83}Ni_{9.5}Y_{7.5}$  obtingut per solidificació ràpida cristal·litza en una microestructura d'uns 5 a 6 nm, obtenint-se com a fases resultants  $Mg_{24}Y_5$ ,  $Mg_2Ni$  i  $Ni_2Y_3$ . Aquesta microestructura tant fina s'atribueix a l'alta densitat de nuclis ja existents a la mostra o formats al començament del procés d'escalfament.
- La mòlta mecànica de Mg i Ni permet obtenir la fase intermetàlica  $Mg_2Ni$ . S'ha observat que, abans de formar-se aquesta fase intermetàlica, es forma una fase nanocristal·lina que posteriorment cristal·litzarà originant la fase intermetàlica.
- S'ha trobat que el procés que controla la formació de la fase intermetàlica  $Mg_2Ni$ , és la difusió del magnesi dins el níquel.
- Controlant les condicions de mòlta, es pot modificar la grandària de cristall i el percentatge de la fase intermetàlica final. Si s'augmenta la relació entre el pes de les boles i el pes de la mostra s'obté que, en cada impacte de cada bola, se subministra més energia a la mostra i això fa que es necessiti menys temps. D'igual forma, incrementant la velocitat del contenidor se subministra més energia.
- S'ha observat que, en les mostres mòltes a més intensitat, el percentatge de la fase nanocristal·lina formada és inferior, i el creixement de la fase intermetàlica  $Mg_2Ni$  precisa de menys temps. A la vegada s'obté una grandària de cristall lleugerament superior a les mostres mòltes amb menys intensitat.
- La combinació de la mòlta mecànica amb un tractament tèrmic redueix el temps de formació de la fase intermetàlica. A més temperatura i més temps d'escalfament, s'obté un major percentatge de fase transformada i una major grandària de cristallet.
- El fet d'obtenir una grandària de cristall final nanocristal·lina, redueix la temperatura de desorció de l'hidrogen uns  $80^\circ C$  respecte d'una mostra cristal·lina.
- Durant el procés de mòlta mecànica reactiva, s'ha comprovat que es comença a formar hidrur de magnesi al cap de 2h de mòlta, encara que per obtenir un major quantitat, s'ha de moldre més de 12h.
- L'hidrur de magnesi obtingut té unes dimensions de cristall d'uns 7-8 nm i una grandària mitjana de partícula d'unes  $15\mu m$ .
- S'ha observat que la grandària mitjana de partícula final depèn dels materials que s'afegeixen i de l'atmosfera utilitzada. Alguns d'aquests materials formen una fase fràgil amb el magnesi, i durant la mòlta, la mostra es fragmenta més, obtenint una

grandària de partícula final més petita. D'altra banda, a l'afegir elements dúctils, s'obtiniran partícules de major diàmetre. La mòlta amb atmosfera d'hidrogen farà que es formi hidrur de magnesi (fase fràgil).

- S'ha observat la importància de la grandària de partícula en l'absorció d'hidrogen, per dos valors diferents. L'energia d'activació per ambdós diàmetres és semblant, denotant que no hi ha canvis en la termodinàmica del procés, en canvi, la cinètica és diferent ja que aquelles partícules amb dimensions més petites alliberen més hidrogen en el mateix temps.
- S'obté que la velocitat de desorció depèn de la grandària de partícula, ja que per les partícules que tenen dimensions més petites, l'hidrogen s'ha de difondre a menys distància, disminuint el temps de desorció.
- Encara que s'ha observat oxidació a les mostres, s'ha comprovat que poden emmagatzemar un 3,5% d'hidrogen en pes (si les mostres no estiguessin oxidades es podria arribar al 6,3%, que és la capacitat teòrica d'hidrogen que es pot emmagatzemar en aquest tipus de material). A més, s'ha observat que la velocitat d'absorció i desorció és suficientment ràpida i compleix amb els requisits demanats pel 2007 per les diverses associacions d'hidrogen.

## 5.1 Perspectives

De cara a futurs estudis, es podria continuar la recerca en les següents direccions:

- Per tal d'augmentar la capacitat d'hidrogen, es podria utilitzar aquest mateix material per fer hidròlisi. Aquest camp és molt prometedor ja que, a partir de l'hidrur de magnesi (7,6% d'hidrogen en pes), quan s'hi afegeix aigua es pot obtenir un 15,2% d'hidrogen desorbit en pes (sempre i quan no es tingui en compte el pes de l'aigua). El problema d'aquesta reacció resideix en que la seva cinètica és lenta i no reversible. Però possiblement, utilitzant partícules més petites, es podria incrementar molt la velocitat de desorció.
- Una altra possible direcció d'estudi és la de millorar el nombre de cicles de càrrega i descàrrega dels materials, ja que degut a l'alta reactivitat del magnesi amb l'oxigen, aquests s'oxiden ràpidament. Es podria provar de posar la pols en un polímer per tal de protegir-la de l'oxigen, l'aspecte negatiu és que disminuiria el percentatge en pes d'hidrogen de la mostra.
- Continuant amb els estudis de la influència de la grandària de partícula en l'absorció i desorció d'hidrogen, es podrien provar altres mètodes de separació; com ara la centrifugació, i intentar trobar quins són els millors additius per obtenir un refinament de partícula major. També es podria provar de posar boles d'inferior diàmetre per tal de reduir la grandària final de les partícules.
- Una altra opció seria obtenir nanopartícules de magnesi, mitjançant reaccions químiques.

## **Annexes**

## A1 Procés de mòlta

En aquest annex, es presenten d'on provenen les diferents equacions per tal de poder calcular l'energia subministrada a la mostra durant la mòlta mecànica.

### A1.1 Equacions de l'energia d'impacte durant la mòlta

En el cas d'una bola, l'energia subministrada a cada impacte vindrà donada per la massa de la bola,  $m$ , i la velocitat d'aquesta a l'impacte,  $V_c$ .

$$E_K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot V_c^2 \quad (\text{J/impacte}) \quad (\text{eq. A1.1})$$

Es pot calcular la velocitat a l'instant de l'impacte,  $V_c$ , a partir del radi del molí planetari (distància entre el centre del disc i l'eix de gir del contenidor),  $R$ , el radi del contenidor,  $r$ , la velocitat angular de rotació del disc,  $\Omega$ , la velocitat de rotació del contenidor,  $\omega$ , i el radi de la bola,  $r_b$ .

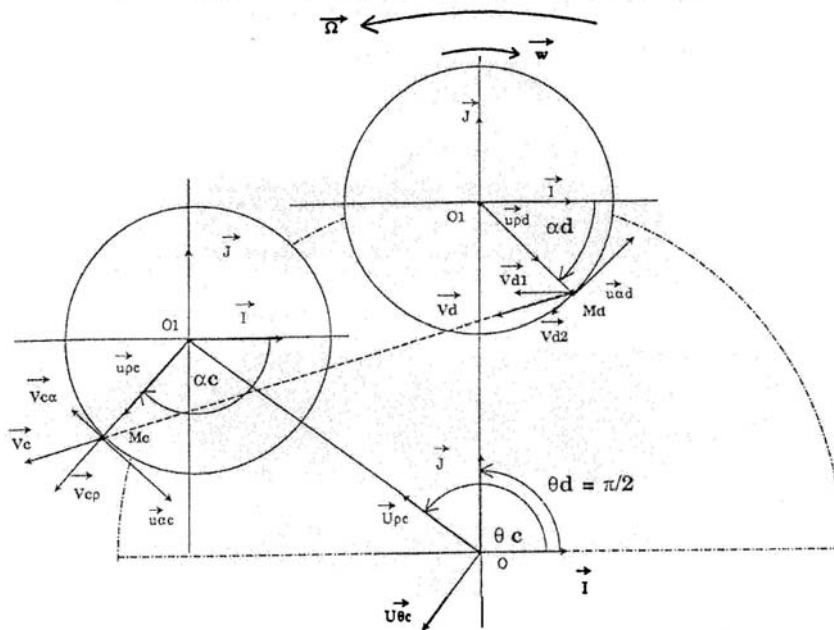


Figura A1.1: Esquema del moviment del contenidor, velocitat absoluta i posició de la bola al desenganxar-se de la paret del contenidor [1].

La posició d'una bola dins el contenidor ens vindrà donada per:

$$OM = [R \cdot \cos(\theta) + r \cos(\alpha)]i + [R \cdot \sin(\theta) + r \sin(\alpha)]j \quad (\text{eq. A1.2})$$

derivant respecte el temps obtenim la velocitat del punt M:

$$V_a = [-R \cdot \Omega \cdot \sin(\theta) + r \cdot \omega \cdot \sin(\alpha)]i + [R \cdot \Omega \cdot \cos(\theta) - r \cdot \omega \cdot \cos(\alpha)]j \quad (\text{eq. A1.3})$$

tornant a derivar obtenim l'acceleració:

$$\gamma_a = [-R \cdot \Omega^2 \cdot \cos(\theta) - r \cdot \omega^2 \cdot \cos(\alpha)]i + [-R \cdot \Omega^2 \cdot \sin(\theta) - r \cdot \omega^2 \cdot \sin(\alpha)]j \quad (\text{eq. A1.4})$$

Suposant que la massa de la bola és negligible en comparació la massa del contenidor, llavors podem afirmar que la força resultant de les forces externes correspon a la reacció del contenidor.

$$\begin{aligned} F_{\text{vial}} &= m \cdot \gamma_a \\ F_{1z} - m \cdot [R \cdot \Omega^2 \cdot \sin(\alpha - \theta)]u_z &= 0 \\ F_{1\rho} - m \cdot [-R \cdot \Omega^2 \cdot \cos(\alpha - \theta) - r \cdot \omega^2]u_\rho &= 0 \end{aligned} \quad (\text{eq. A1.5})$$

on  $F_{1\rho}$  i  $F_{1z}$  són les components normals i tangencials de la força que fa el contenidor sobre les boles.

Quan  $F_{1\rho}$  sigui zero, la bola es desenganxarà del contenidor, podent calcular així la velocitat d'aquesta,  $V_c$ , en el moment del xoc.

$$\text{Tindrem} \quad |V_c|^2 = (R \cdot \Omega)^2 + (r - r_b)^2 \cdot \omega^2 \left(1 + 2 \cdot \frac{\omega}{\Omega}\right) \quad (\text{eq. A1.6})$$

La intensitat de la mòlta serà el resultat de multiplicar l'energia de mòlta, per la freqüència (número de xocs per segon):

$$I = E_k \cdot f \quad (\text{eq. A1.7})$$

Es calcula la freqüència a partir dels dos períodes ( $T_1$ : temps que necessita la bola per anar des del punt on es desenganxa de la paret fins al punt d'impacte,  $T_2$ : temps transcorregut des de que la bola impacte fins que la bola es torna a desenganxar).

Per tal de calcular aquesta freqüència en el nostre cas s'han extrapolat les dades a partir de resultats de la literatura [2].

Si tenim més d'una bola, la intensitat subministrada serà el producte de la intensitat pel número de boles,  $n_b$ :

$$I = E_k \cdot f \cdot n_b \quad (\text{eq. A1.8})$$

aquest valor s'haurà de multiplicar per un factor  $<1$  degut a les interaccions entre les boles dins el contenidor.



## **A1.2 Referències**

- [1] M. Abdellaoui , E. Gaffet, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1087.
- [2] M. Abdellaoui , E. Gaffet, J. Alloys Comp. 209 (1994) 351.

## A2 Propietats termodinàmiques de l'absorció i desorció per la mostra $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Al}_3$

En aquesta part de la memòria es presenten els resultats d'absorció i desorció d'hidrogen d'un aliatge basat en la composició eutèctica del sistema Mg-Ni substituint parcialment el magnesi per l'alumini [1]. La mostra s'ha preparat a partir dels elements purs utilitzant un molí planetari amb un contenidor amb atmosfera d'hidrogen a una pressió de 6 bars. Les condicions de mòlta són 300 rpm i una BPR de 15/1 el diàmetre de les boles és de 12mm.

### A2.1 Evolució temporal

La figura A2.1 mostra els espectres de difracció de raig X de la mostra en funció el temps de mòlta. A fi d'estudiar aquesta figura, s'ha utilitzat el programa MAUD [2] basat en el mètode de Rietveld.

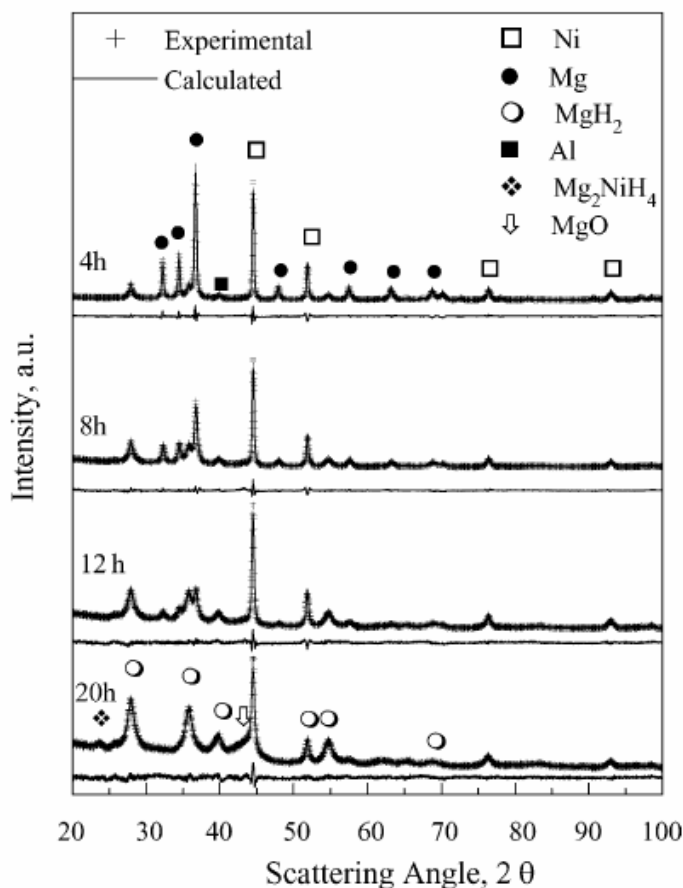


Figura A2.1, Espectres de difracció de raigs X en funció el temps de mòlta. I ajustament pel mètode de Rietveld d'aquests. També hi ha l'error comès durant aquest ajustament, que és la diferència entre ambdós.

Com s'aprecia a la figura A2.1, al cap de 4h ja s'ha començat a formar la fase tetragonal  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  i el percentatge en pes d'aquesta augmenta amb el temps de mòlta. S'observa que al cap de 8h de mòlta, apareix òxid de magnesi, el qual, anirà augmentant el seu percentatge fins arribar a un 32% wt. al cap de 20h de mòlta. Al ser les partícules molt petites, reaccionen ràpidament amb l'oxigen de l'aire formant l'òxid i cal destacar que durant la difracció estan exposades més de 13h a l'aire. Així mateix no s'ha de descartar que durant

l'emmagatzematge i preparació de les mostres dins la cambra guants hi hagi contaminació de les mostres.

Un altre fet que cal destacar, és que no hi ha reacció entre el níquel i el magnesi fins a les 12h de mòlta.

Durant el procés de mòlta hi ha diferents etapes, al principi es mesclen dels diferents elements i s'introdueixen defectes en les xarxes del magnesi i del níquel. Es pot apreciar en l'eixamplament dels pics, degut en part a la reducció de la grandària de cristallet i a l'estrès de la xarxa. Un altre efecte és la dissolució de l'alumini dins la xarxa del magnesi, la figura A2.2 mostra com disminueix el paràmetre de cel·la del magnesi en funció el temps de mòlta.

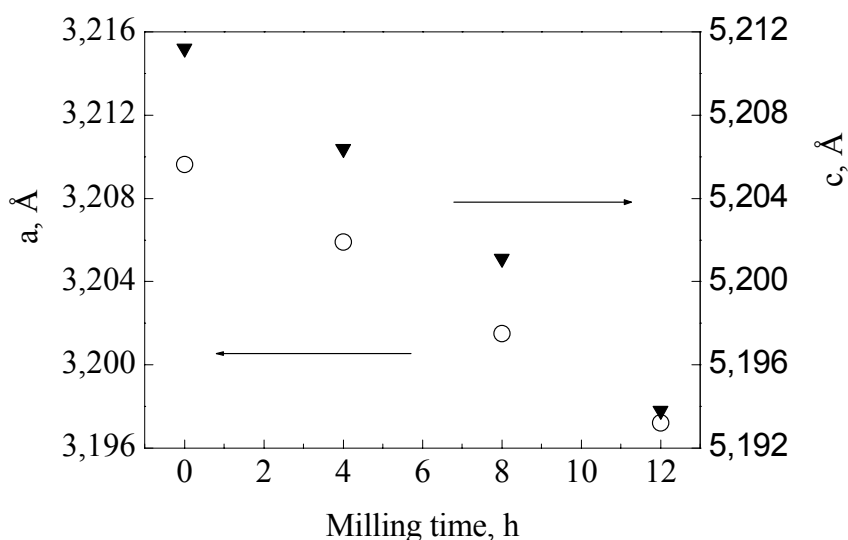


Figura A2.2, Paràmetres de xarxa del magnesi en funció del temps de mòlta.

De l'anàlisi pel mètode de Rietveld es pot extreure l'evolució de la grandària de cristallet de l'hidrur de magnesi en funció del temps de mòlta, figura A2.3.

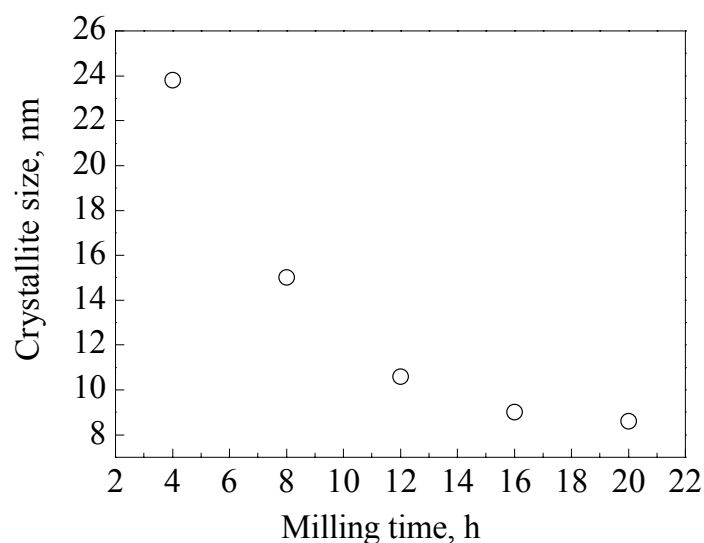


Figura A2.3, Evolució de la grandària de cristallet de l'hidrur de magnesi en funció el temps de mòlta.

S'hi observa com es comença a formar d'hidrur de magnesi (16 %wt.) al cap de 4h de mòlta amb una grandària de cristall de 24nm i, durant el procés de mòlta s'anirà augmentant el percentatge (60 %wt.) d'hidrur i reduint-se la seva grandària fins obtenir unes dimensions finals de 8nm. Aquest valor ja no canvia i està d'acord amb Hanada *et al.*[3], assumint que després d'unes hores de mòlta s'arriba a unes dimensions de cristall fixes que ja no disminueixen més.

## A2.2 Anàlisi tèrmica

S'ha estudiat l'estabilitat tèrmica de les mostres després i durant la mòlta mitjançant un DSC i un TG, figures A2.4 (a) i (b) respectivament.

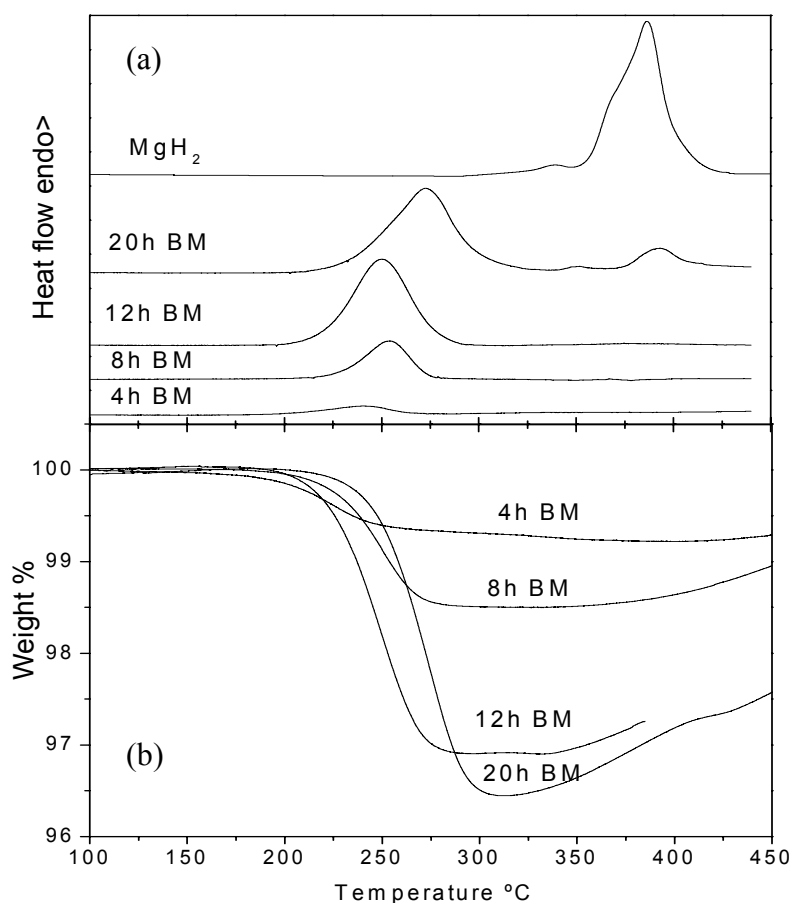


Figura A2.4, Anàlisi tèrmic de la mostra en funció el temps de mòlta mitjançant: (a) DSC (b) TG. Dins la figura (a) es presenta el DSC de l'hidrur de magnesi.

En ambdós figures es pot observar que a partir de les 12h de mòlta la temperatura de desorció comença a augmentar. Aquest fet s'atribueix a l'oxidació que pateix la mostra que fa que es retardi el procés de desorció. A la vegada el fet que es comenci a formar la fase Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> i assumim que la reducció de la temperatura era deguda en part a l'efecte catalític del níquel, es pot pensar que produeix un desplaçament del pic de desorció cap a altes temperatures.

Tant a la figura A2.4 a) com b) s'aprecia un pic que en el cas del DSC comença a 375°C i en el TG a 425°C degut a una segona desorció, probablement a l'hidrur de magnesi. Degut a la reactivitat d'aquestes mostres amb l'oxigen no s'ha pogut determinar quin pic correspon a quina desorció, si a la fase β o a la γ.

El contingut d'hidrogen de l'aliatge fou determinat utilitzant el TG. Com s'observa a la figura A2.4 (b) s'aprecia com augmenta la quantitat d'hidrogen emmagatzemat en funció el temps de mólta fins a un màxim de 3,5%wt. Es pot veure que degut a l'oxidació, el percentatge en pes d'hidrogen és inferior a la capacitat teòrica d'aquesta mostra (5,7%wt.).

### A2.3 Absorció/desorció d'hidrogen

A fi de mesurar les qualitats de la mostra per la sorció d'hidrogen s'ha utilitzat un PCT del GKSS de la marca HERA.

Tant l'absorció com la desorció de l'hidrogen s'han fet a tres temperatures diferents: 300, 250 i 230°C, figures A2.5.

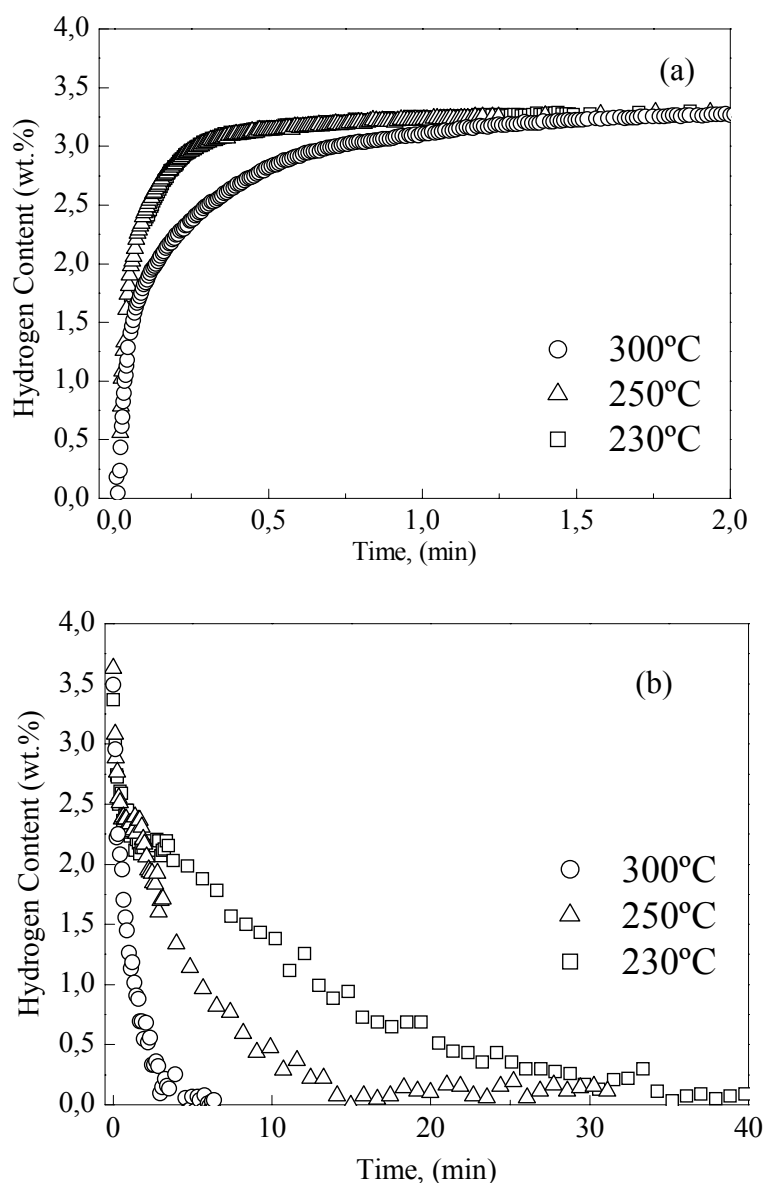


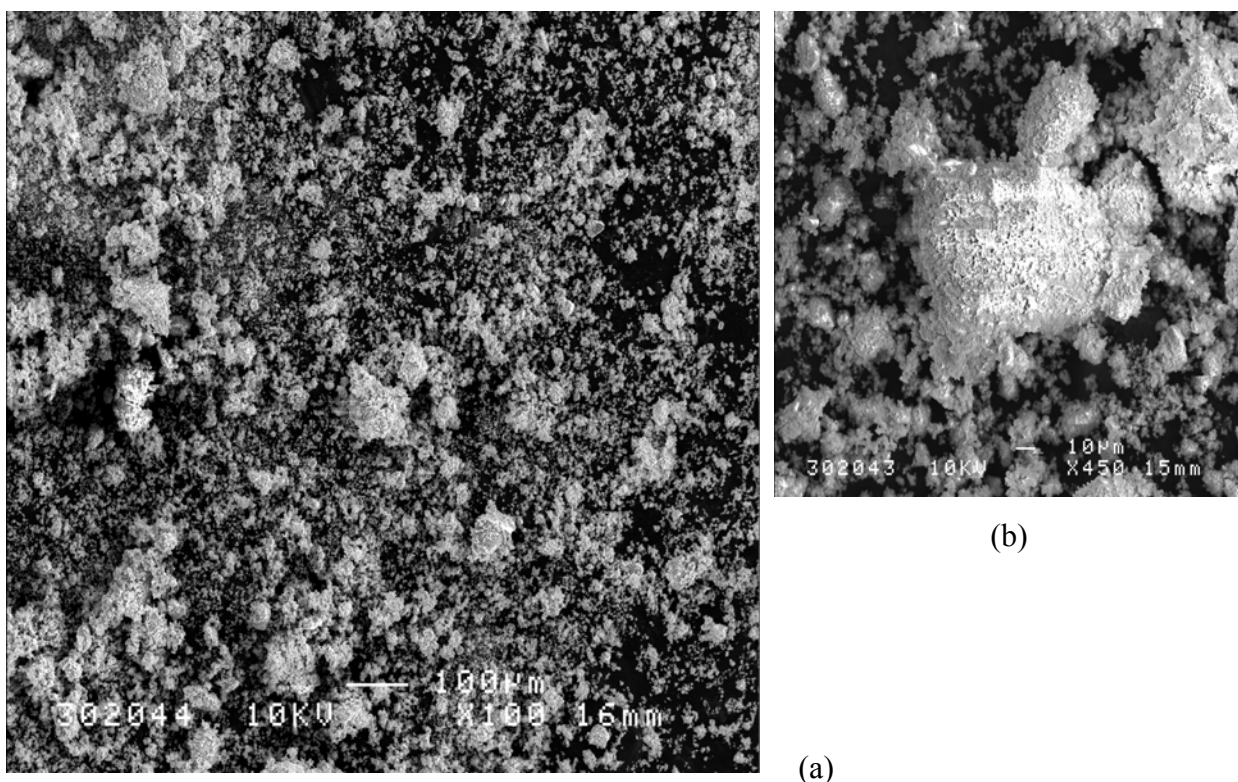
Figura A2.5, Isothermes d'absorció (a) i desorció (b) d'hidrogen per la mostra Mg<sub>87</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>3</sub> a diferents temperatures.

En la figura A2.5 s'observa com la capacitat de la mostra és la mateixa que l'obtinguda amb el Tg. En aquesta es pot apreciar que l'absorció es completa en menys de dos minuts i a

300°C la desorció es completa en 5 minuts, aquests temps són molt bons ja que són comparables als obtinguts per Oelerich *et al.* [4] utilitzant òxids com a catalitzadors. Aquesta cinètica tan ràpida s'atribueix a les petites dimensions de les partícules després de la mòlta, ja que com hem comprovat en el capítol 4 com més petita és la distància que l'hidrogen ha de difondre menys tarda en fer-ho.

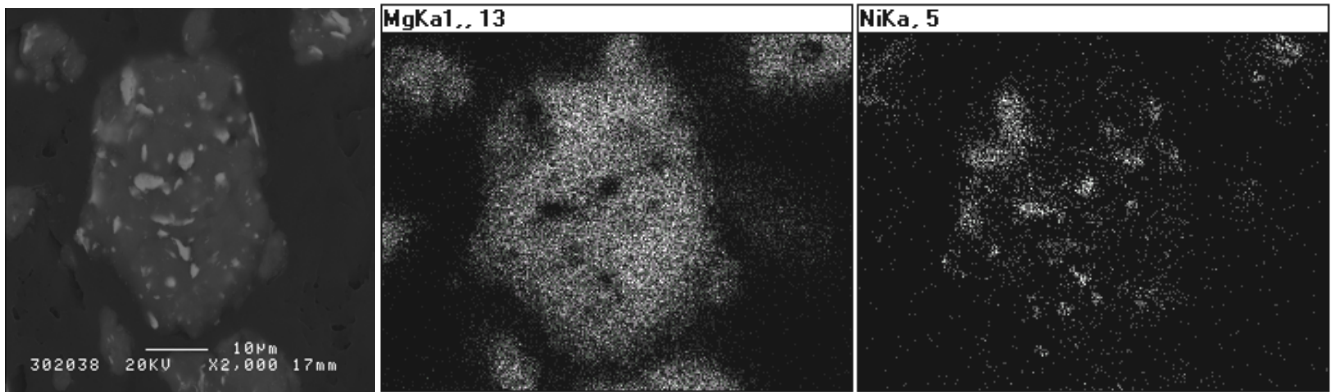
#### **A2.4 Morfologia de la mostra**

S'han fet diferents estudis morfològics, de la mostra, ja sigui utilitzant un TEM o un SEM. La figura A2.6 mostra una imatge SEM de la mostra on es pot veure la distribució de partícules



*Figura A2.6, Imatges SEM (a) de la distribució de partícules (b) detall d'una partícula, després de 20h de mòlta.*

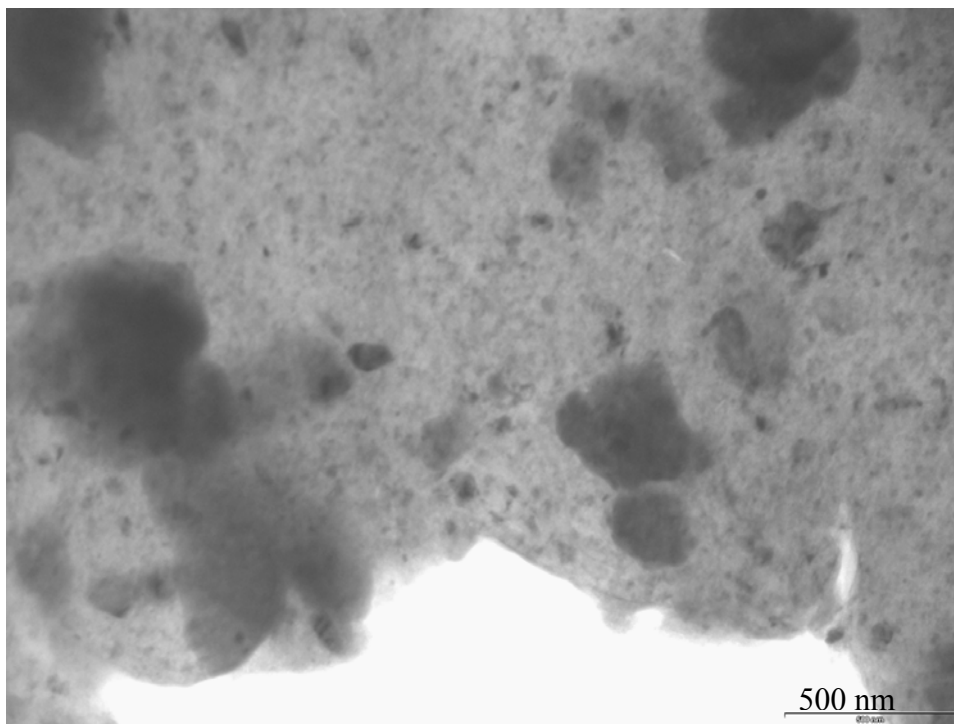
Es pot observar que hi ha una distribució de partícules que van des de menys d'una micra fins a 100µm. Aquestes partícules més grans, estan formades per aglomerats de partícules més petites. La figura A2.7 mostra la imatge dels electrons electrodispersats i les imatges SAED del Mg i Ni. D'aquesta forma es pot apreciar la distribució del magnesi i del níquel dins les partícules.



*Figura A2.7, Imatges SAED d'una partícula per la mostra mòlta 20h.*

A la figura A2.7 s'hi pot observar com dins el magnesi hi ha partícules més petites de níquel d'una grandària de fins a 5μm, que no han reaccionat amb el magnesi.

La figura A2.8 correspon a una imatge del TEM de la mateixa mostra, s'hi pot apreciar les petites dimensions dels cristalls formats.



*Figura A2.8, Imatge TEM d'una partícula de  $Mg_{87}Ni_{10}Al_3$  mòlta 20h.*

## **A2.5 Referències**

- [1] S. Doppiu, P. Solsona, T. Spassov, G. Barkhordarian, M. Dorneheim, T. Klassen, S. Suriñach and M.D. Baró, *J. Alloys Comp.*, En premsa
- [2] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, *Mater. Sci. Forum* 278-281 (1998) 87.
- [3] H. Hanada, T. Ichikawa, S. I. Orimo, H. Fujii, *J. Alloys Comp.* 366 (2004) 269.
- [4] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Comp.* 315 (2001) 237.



## Articles Publicats

- **Nanocrystallization in  $\text{Mg}_{83}\text{Ni}_{17-x}\text{Y}_x$  ( $x=0, 7.5$ ) amorphous alloys**, T. Spassov, P. Solsona, S. Suriñach and M. D. Baró, J. Alloys Comp., 345 (2002) 123.
- **Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -based alloys**, T. Spassov, P. Solsona, S. Suriñach and M. D. Baró, J. Alloys Comp. 349 (2003) 242.
- **Synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline  $\text{Mg}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Ni}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}$ ) obtained by mechanical alloying**, T. Spassov, P. Solsona, S. Bliznakov, S. Suriñach and M. D. Baró, J. Alloys Comp., 356-357(2003) 639.
- **Evolution of amorphous and nanocrystalline phases in mechanically alloyed  $\text{Mg}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Ni}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}$ )**, P. Solsona, S. Doppiu, T. Spassov, S. Suriñach and M.D. Baró, J. Alloys Comp., 381 (2004) 66 .
- **Direct hydriding of  $\text{Mg}_{87}\text{Al}_7\text{Ni}_3\text{Mn}_3$  by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction**, P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, N. Drenchev, T. Spassov and M.D. Baró, J. Alloys Comp., 388 (2005) 98.
- **Thermodynamic properties and absorption–desorption kinetics of  $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Al}_3$  alloy synthesised by reactive ball milling under  $\text{H}_2$  atmosphere**, S. Doppiu, P. Solsona, T. Spassov, G. Barkhordarian, M. Dornheim, T. Klassen, S. Suriñach and M.D. Baró, J. Alloys Comp., 404 (2005).