

INFLUENCIA DEL ESTADO DE LA SUPERFICIE EN EL MECANISMO DE HIDROGENACIÓN DE PELÍCULAS ULTRAFINAS DE MAGNESIO

Miguel Blanco García¹

¹Universidad Autónoma de Madrid, miguel.blancog@estudiante.uam.es

Resumen: El hidruro de magnesio es una de las formas más prometedoras de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, sufre una serie de problemas asociados con su cinética de hidrogenación y con el estado de la superficie. Se han caracterizado sistemas en lámina delgada usando técnicas como STEM-EDS o XRD y se han seguido las hidrogenaciones mediante métodos ópticos. Los resultados indican que la capa de óxido presente en las láminas de magnesio empeora el proceso de hidrogenación sustancialmente. Tras ello se hallaron los mecanismos responsables en los procesos de hidrogenación. Encontrando que el paso limitante es la difusión del hidrógeno a través de la capa de óxido.

Palabras clave: Energías renovables, hidrógeno, almacenamiento, estado sólido, magnesio, difusión, óxido.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos a la hora de la implementación de las energías renovables es el almacenamiento de la energía producida por estas. Entre alguna de las soluciones se ha propuesto el hidrógeno como vector energético tanto para almacenamiento de energía como para su uso en transporte. Pese a ser un compuesto más que interesante energéticamente hablando, el hidrógeno presenta un problema en cuanto a su propio almacenamiento se refiere.

Hasta el día de hoy se han propuesto dos soluciones fundamentalmente, el almacenamiento en estado gas y sólido. Cuando se almacena en fase gaseosa se necesitan presiones de 300-700 bar para que la cantidad de hidrógeno por unidad de volumen no sea muy elevada. Pero trabajar a altas presiones suponen un problema de seguridad [1].

En cambio, el estado sólido nos ofrece la posibilidad de utilizar condiciones más suaves y volúmenes más pequeños. ¿El problema? Hasta la fecha no se ha encontrado un material capaz de cumplir tanto los requerimientos técnicos como económicos con la suficiente eficiencia [2].

El magnesio sería un material ideal para ser usado como contenedor de hidrógeno. Es muy abundante, barato, y no es tóxico. Además, al tratarse de un elemento ligero la masa de hidrógeno en el hidruro es bastante elevada para su uso comercial (7,6% de hidrógeno en el hidruro).

Pero el magnesio presenta una serie de desventajas derivadas de la estabilidad del hidruro y de su cinética. La reacción de hidrogenación tiene una energía de activación elevada lo cual significa que necesitaremos temperaturas altas para que el proceso se lleve a cabo suficientemente rápido. Esto se debe a que el coeficiente

de difusión del hidrógeno en el hidruro es bajo. Otro inconveniente del magnesio es que puede reaccionar fácilmente con compuestos presentes en la atmósfera, tales como O₂ o CO₂ pasivándose su superficie [3].

Una manera de reducir la energía de activación y mejorar la cinética es reducir la dimensionalidad del sistema. En los sistemas nanométricos el camino que tiene que seguir el hidrógeno a través del hidruro es mucho más pequeño que en el bulk. A cambio, al reducir la dimensionalidad el rol que tiene la superficie es mucho más importante, y en consecuencia la capa de pasivación sobre esta. A día de hoy solo se ha encontrado un estudio acerca del rol del óxido de magnesio en la superficie y las respuestas que daba no eran muy concluyentes [4].

Para investigar los efectos de la superficie durante la hidrogenación se usarán láminas delgadas de magnesio. Se han escogido este tipo de sistemas ya que se pueden preparar y caracterizar fácilmente y permiten seguir el proceso de hidrogenación mediante técnicas ópticas.

El uso de técnicas ópticas nos ofrece algunas de las siguientes ventajas: este tipo de técnicas son más rápidas que otras, son llevadas a cabo fácilmente (uso de un microscopio óptico) y no son intrusivas. El proceso de hidrogenación se sigue gracias a un cambio de fase que se produce entre el magnesio metálico y el magnesio hidruro. El magnesio metálico no permite la transmisión de luz a través de él, mientras que el hidruro de magnesio sí que transmite. Por lo tanto, a través de cambios en la transmitancia se podrá seguir la coordenada de reacción [5].

El principal objetivo será averiguar el rol que tiene el óxido de magnesio en superficie, así como encontrar los mecanismos determinantes en el proceso de hidrogenación de las láminas delgadas de magnesio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1 Preparación de muestras

Las láminas fueron preparadas usando la evaporación por cañón de electrones. Se realizó una evaporación de Mg de 90 nm nominales y posteriormente una evaporación de 10 nm de Pd. El paladio se ha depositado para catalizar la ruptura del H₂ haciendo posible la hidrogenación a temperaturas cercanas a 100°C [6]. Para formar una capa de óxido primero se evaporó magnesio y se dejó 7 días en una atmósfera controlada y tras ello se evaporó paladio encima.

2.2 Caracterización de láminas

Se usaron distintas técnicas para caracterizar el espesor de las láminas (Figura 1). En todas ellas se aprecia como las láminas oxidadas son del orden de 10 nm más gruesas que las láminas sin oxidar. Esto se debe a que el óxido de magnesio es menos compacto que el magnesio metálico [7].

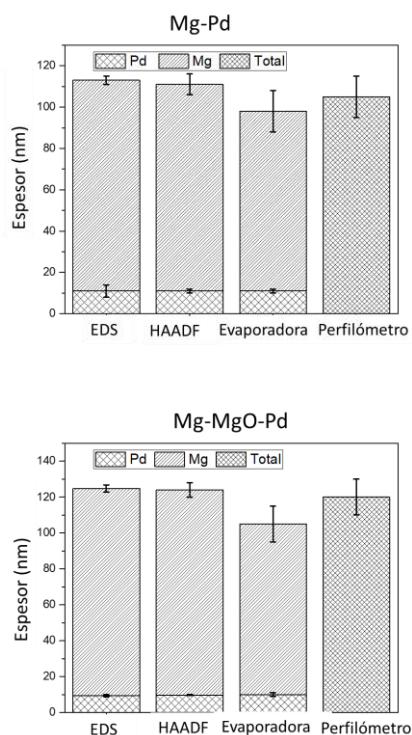


Figura 1. Medidas del perfil de las láminas de Mg-Pd y Mg-expuesto-Pd utilizando distintas técnicas.

Se realizó una caracterización estructural utilizando difracción de rayos X. En el difractograma podemos observar que solo hay presentes dos fases cristalinas correspondientes al magnesio y al paladio. Además, teniendo en cuenta la anchura de los picos sabemos que no hay diferencia entre el tamaño del cristal entre las láminas de magnesio y las láminas oxidadas. (Figura 2).

Por último, se ha realizado un análisis de la composición usando STEM-EDS (Figura 3). Como se puede observar

en la imagen superior, correspondiente a las láminas de Mg-Pd no hay óxido presente entre la interfase entre paladio y magnesio. En la imagen inferior, correspondiente con la lámina oxidada, aparece una capa rica en óxido de 10 nanómetros entre el paladio y magnesio.

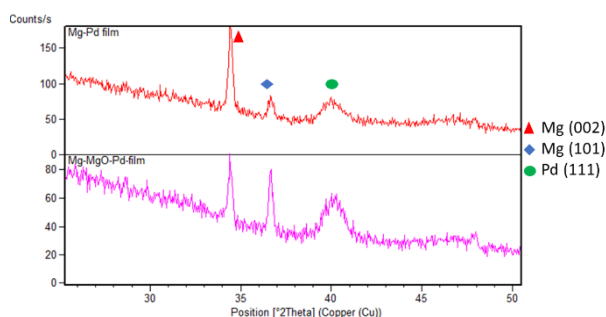


Figura 2. Difractogramas obtenidos para las láminas de Mg-Pd y Mg-MgO-Pd.

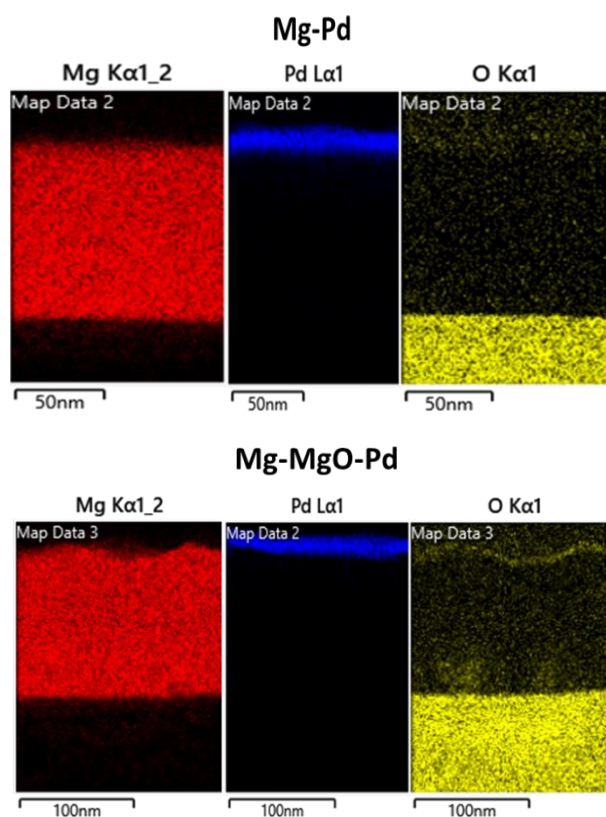


Figura 3. Resultados de STEM-EDS para el corte transversal de una lámina de Mg-Pd y otra de Mg-MgO-Pd.

2.3 Resultados de la hidrogenación en películas

El siguiente experimento consistió en ver el efecto de la temperatura en el proceso de hidrogenación. Para ello se usaron láminas únicamente de magnesio y paladio. Se llevó a cabo la hidrogenación a distintas temperaturas, pero siempre a un bar de hidrógeno. En la Figura 4 podemos observar cómo a temperaturas más altas el

proceso se realiza más rápido, llegando a completarse en menos de 15 minutos para una temperatura de 120°C.

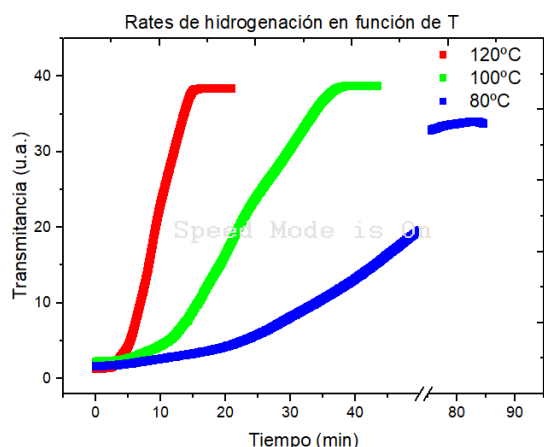


Figura 4. Ritmos de hidrogenación a distintas temperaturas en una lámina de Mg-Pd.

Tras ello se realizó un experimento para comprobar cómo la capa de óxido afectaba al proceso de hidrogenación. En la Figura 5 vemos las distintas rectas para varias temperaturas en ambos tipos de láminas. Como se puede apreciar a 120°C la lámina oxidada no sufre ningún cambio apreciable con el tiempo. Esto nos quiere decir que de alguna forma la capa de óxido está impidiendo la entrada de hidrógeno al magnesio. Son necesarios al menos 180°C para que se produzca un cambio apreciable en las láminas con óxido. A esta temperatura las láminas de Mg-Pd se hidrogenan prácticamente instantáneamente, reforzando la idea de que el óxido dificulta la entrada de hidrógeno.

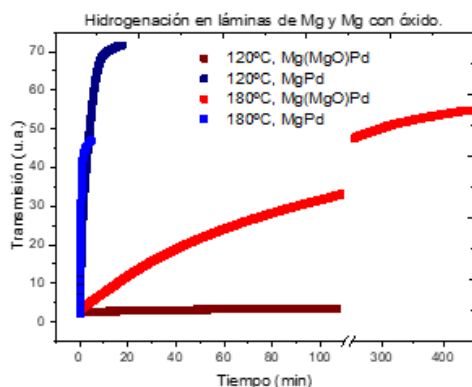


Figura 5. Ritmos de hidrogenación a distintas temperaturas en una lámina de Mg-Pd y otra de Mg-MgO-Pd.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

3.1 Mecanismos de reacción

Habiendo visto la importancia del óxido tratamos de encontrar los mecanismos limitantes que gobiernan la reacción de hidrogenación. Para obtener una relación entre la variación en la transmisión de la luz y el

porcentaje de hidruro formado usaremos la ley de Lambert-Beer [8].

$$T = T_0 \cdot 10^{-k(x) \cdot d} \tag{1}$$

$$k(x) \propto -x_H \tag{2}$$

Donde k sería el coeficiente de absorción y d el espesor. k depende de menos la concentración de hidrógeno (x_H).

$$T \propto T_0 \cdot 10^{x_H \cdot d} \tag{3}$$

$$\text{Log}\left(\frac{T}{T_0}\right) \propto x_H \cdot d = \alpha \tag{4}$$

Una vez normalizado el $\text{Log}(T/T_0)$ es a lo que más tarde llamaremos como alfa, que es la fracción reaccionada. Por lo tanto, α solo puede tomar valores entre [0,1].

J. D. Hancock y J. H. Sharp [9] propusieron un método mediante el cual se puede relacionar α con una función del tiempo. A través de un ajuste lineal en la expresión 6 se puede obtener el tipo de mecanismo en función del valor de pendiente obtenido (Figura 6).

$$\alpha = 1 - \exp(-Bt^m) \tag{5}$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln B + m \cdot \ln(t) \tag{6}$$

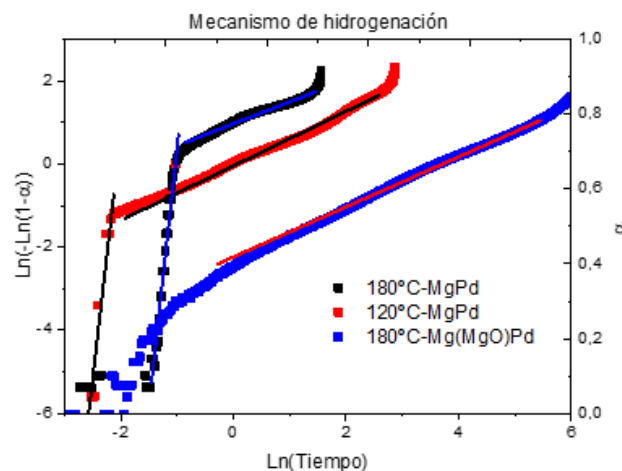


Figura 6. Recta de mecanismos para las láminas de Mg-Pd y Mg-MgO-Pd.

En las láminas de Mg-Pd hay una primera etapa controlada por nucleación y crecimiento. El hidrógeno penetra en la lámina, llega al Mg, nuclea y empieza a crecer rápidamente. Tras esta primera fase el siguiente mecanismo de control es la difusión. Una vez se forma el hidruro de magnesio el hidrógeno tendrá que atravesarlo para poder reaccionar con más magnesio, haciendo que este sea el paso limitante. Dado que se ha elegido el tamaño de las láminas específicamente sabiendo que inicialmente el hidrógeno penetraba cerca de 100 nm dentro de la lámina [10]. La conclusión a la que se llega es que el hidrógeno penetra en la lámina, se forma el

hidruro en los bordes de grano rápidamente (nucleación y crecimiento) y a partir de este punto el control es por difusión dentro del grano.

En el caso de las láminas oxidadas el paso limitante es la difusión. Sabemos por la bibliografía que el hidrógeno tiene un coeficiente de difusión más bajo en el óxido de magnesio que en el hidruro. El paso limitante en este caso es la difusión del hidrógeno a través de la capa de óxido.

3.2 Cálculo de coeficientes de difusión

El siguiente paso consistió en calcular el coeficiente de difusión para el MgH₂

Para calcularlo se usó una aproximación que permite calcular el coeficiente de difusión (D) en función de la distancia de penetración y del tiempo.

$$d = \sqrt{D * t} \tag{7}$$

Por lo tanto si tomamos d como la longitud de la lámina y t como el tiempo que tarda en hidrogenarse podemos obtener un valor aproximado del coeficiente de difusión.

Además, el coeficiente de difusión sigue la ley de Arrhenius, con lo que si tenemos distintos valores de D para distintos tiempos podemos calcular el coeficiente para otras temperaturas y la energía de activación del proceso como (8).

$$D_T = D_0 * e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \tag{8}$$

En la figura 7 se representan los valores de D obtenidos a distintas temperaturas para las láminas de Mg-Pd. Se puede observar cómo los resultados obtenidos en la investigación coinciden con el rango de datos obtenidos por otros grupos.

De forma análoga a lo realizado en el apartado anterior se calculó el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en MgO. En este caso solo tenemos un dato disponible para realizar el cálculo ya que era necesario al menos 180°C para hidrogenar la lámina. Usando la ecuación 8 obtenemos un valor de $D_{180}^{0C} = 5 \cdot 10^{-17}$ (cm²/s).

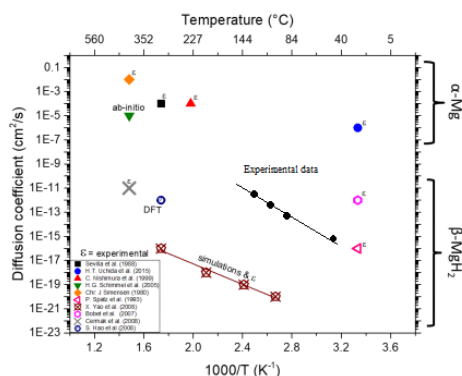


Figura 7. Coeficientes de difusión del MgH₂. Los datos propios son la recta negra [10].

Hay muy poca bibliografía acerca del coeficiente de difusión de hidrógeno en óxido de magnesio. los únicos estudios realizados se trataban de un estudio a altas temperaturas [11] y un estudio teórico usando DFT [12]. Con los valores de energía de activación obtenidos por estos estudios hemos extrapolado a la temperatura de 180° obteniendo unos valores muy similares al calculado en nuestro estudio, como recoge la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de D de este estudio y de Wu et al. [12].

ESTUDIO	D (cm ² /s)
González et al., 1982	10 ⁻¹⁹
Wu et al., 2009	10 ⁻¹⁷

4. BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Schlapbach, L. y Zuttel, A. *Nature*. (2001)
- [2] Barthelemy, H., Weber, M. y Barbier, F. *International Journal of Hydrogen* (2017).
- [3] Aguey-Zinsou, K. y Ares-Fernandez, J *Energy & Environmental Science*. (2010).
- [4] Hjort, P., Krozer, A. y Kasemo, B. *Journal of Alloys and Compounds* (1996).
- [5] Onoro, M., Fernandez, J.F., Ares, J.R., Ferrer, I.J. y Sanchez, C. *Journal of Alloys and Compounds*. (2015).
- [6] Ares, J.R., Leardini, F., Diaz-Chao, P., Ferrer, I.J., Fernandez, J.F. y Sanchez, C. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2014)
- [7] Wang, Y., Li, M., Yang, Y., Zhao, X., Ma, E. y Shan, Z. *Journal of Materials Science & Technology*. (2020).
- [8] Borgschulte, A., Westerwaal, R.J., Rector, J.H., Dam, B. y Griessen, R. *Applied Physics Letters* (2004).
- [9] Hancock, J. y Sharp, J. *Journal of the American Ceramic Society* (1972).
- [10] Hadjixenophontos, E. *Hydrogen transport in thin films: Mg-MgH2 and Ti-TiH2 systems*. (2018).
- [11] Gonzalez, R., Chen, Y. y Tsang, K. *Physical Review* (1982).
- [12] Wu, G., Zhang, J., Wu, Y., Li, Q., Chou, K. y Bao, X. *Journal of Alloys and Compounds*. (2009).