



## SUSTITUCIÓN DE ANIONES H- Y F-: ESTUDIO DE SOLUCIONES SÓLIDAS Mg-H-F

Santiago A. Pighin<sup>(1)\*</sup>, Susana B. Ramos<sup>(2,3)</sup>, Guillermina Urretavizcaya<sup>(1)</sup> y Facundo J. Castro<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina.

<sup>(2)</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén, Argentina.

<sup>(3)</sup>Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, CONICET-UNCo, Argentina.

\*Correo Electrónico: [spighin@cab.cnea.gov.ar](mailto:spighin@cab.cnea.gov.ar)

### RESUMEN

Las soluciones sólidas  $MgH_xF_{2-x}$  ( $0 < x < 2$ ) son generadas por sustitución aniónica  $H^- - F^-$ , debido a los tamaños comparables de ambos aniones y a la similitud estructural de  $MgH_2$  y  $MgF_2$ . Como la proporción H:F modifica la entalpía de formación, que a su vez define la presión de  $H_2$  en equilibrio, el estudio de estos materiales es interesante para el almacenamiento de hidrógeno. Por tal motivo, presentamos una caracterización experimental de estas soluciones, y un estudio teórico mediante cálculos basados en el formalismo de la Funcional Densidad (DFT). Verificamos experimentalmente que en el sistema  $MgH_2$ - $MgF_2$  hay solubilidad total por encima de 475 °C, con desviaciones positivas del volumen de celda con respecto al volumen ideal que sugieren un aumento de la energía por deformación del entorno. El estudio del sistema a distintas presiones de hidrógeno muestra que el mecanismo de descomposición consiste en un enriquecimiento en flúor, liberando hidrógeno y Mg. La presión de  $H_2$  en equilibrio con las soluciones depende de la composición, siendo siempre menor a la  $P_{eq}$  del  $MgH_2$ . Los resultados pueden ajustarse mediante una solución subregular con una entalpía en exceso positiva; por lo tanto, la estabilidad de la solución se debe a la contribución entrópica. Los valores de entalpía en exceso son compatibles con los medidos por calorimetría. El modelo predice además la existencia de una campana de inmiscibilidad. Los cálculos de DFT corroboran que la entalpía en exceso es positiva, y que a temperaturas más altas la contribución entrópica estabiliza una solución rica en flúor y una rica en hidrógeno, en acuerdo con el modelo de solución subregular. Observamos también que en el límite de baja solubilidad la energía del sistema no depende fuertemente de la ubicación de los aniones, sino de sus interacciones con la red, lo que sustenta la hipótesis elástica.

### ABSTRACT

$MgH_xF_{2-x}$  ( $0 < x < 2$ ) solid solutions are generated by  $H^- - F^-$  substitution thanks to the comparable size of these anions and the structural similarity of  $MgH_2$  and  $MgF_2$ . As the H:F proportion influences the formation enthalpy, and consequently the pressure at which the material equilibrates with  $H_2$ , the study of these compounds is interesting from the hydrogen storage perspective. We present an experimental characterization and a Density Functional Theory (DFT) study of these solutions. Experimentally we have observed that the  $MgH_2$ - $MgF_2$  system exhibits complete solubility at temperatures above 475 °C. Positive deviations of the cell volume from ideal behavior suggest an energy increase due to lattice distortion. The system characteristics at different hydrogen pressure shows that decomposition consists of hydrogen release, a fluorine enrichment, and metallic Mg nucleation. The  $H_2$  equilibrium pressure depends on composition, staying always below the equilibrium pressure of pure  $MgH_2$ . The results have been fitted by a subregular solution with a positive excess enthalpy, suggesting that the system is stabilized by an entropic contribution.

*The excess enthalpy values are consistent with calorimetric measurements by DSC. The model also predicts the existence of a miscibility gap at lower temperatures. DFT calculations confirm a positive excess enthalpy at  $T=0$ , and show that an entropy contribution could stabilize the solid solution at higher temperatures, in the composition region close to the pure phases. These results are in agreement with the subregular solution prediction. We also observe that the system energy do not significantly change with anion configuration, but is sensitive to the anion lattice interaction, giving support to the elastic hypothesis.*

**TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO:** T05

**PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER):** O (oral)