

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
DIVISIÓN DE POSGRADO**



**DISPERSIÓN DE LIH Y Ni SOBRE LA CINÉTICA DE HIDRURACIÓN-
DESHIDRURACIÓN EN ALEACIONES BASE Mg PARA ALMACENAMIENTO
DE HIDRÓGENO**

Por

ISMAEL DIAZ PEÑA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

MAYO 2012



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio SDEPI-075-2012

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **Ing. Ismael Díaz Peña**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 22 de marzo del 2012.

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.
Rtp.



Cd. Universitaria S/N, Apdo. Postal No. 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels y Fax: (81) 8376 3970, 8332 1902
www.ingenieriacivil.uanl.mx

"Educación de calidad, un compromiso social"



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Presente.-

Estimado Dr. Valdez:

Por este medio se le comunica que el **ING. ISMAEL DÍAZ PEÑA** pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental** ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado: **"DISPERCION DE LiH Y Ni SOBRE LA CINETICA DE HIDRURACION-DESHIDRURACION EN ALEACIONES BASE Mg PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO"**. Por lo anterior, no tengo inconveniente en solicitarle que de las instrucciones necesarias para iniciar los trámites de solicitud de examen de grado del **ING. ISMAEL DÍAZ PEÑA** de acuerdo al Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano su atención a la presente solicitud, quedo a sus apreciables ordenes para cualquier aclaración.

A T E N T A M E N T E

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Cd. Universitaria, a 24 de Febrero del 2012.

Dr. ANTONIO ALBERTO ZALDIVAR CADENA
DIRECTOR DE TESIS



Cd. Universitaria S/N, Apdo. Postal No. 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels y Fax: (81) 8376 3970, 8332 1902
www.ingenieriacivil.uanl.mx

"Educación de calidad, un compromiso social"



Instituto Politécnico Nacional
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y MICRO Y NANOTECNOLOGIAS

75
Años
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
1936-2011

90 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura;
60 Aniversario de la Escuela Superior de Economía;
50 Aniversario de la Escuela Superior de Enfermería y Obstetricia, y
40 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas

México, D. F., a 20 de marzo de 2011
Oficio No. CNMN/128/11

DR. PEDRO LEOBARDO VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León
Presente

Por medio de la presente y en atención a la designación que se ha hecho como evaluador de la tesis "DISPERSION DE LiH Y Ni SOBRE LA CINETICA DE HIDRURACION-DESHIDRURACION EN ALEACIONES BASE Mg PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO", presentado por el Ing. Ismael Díaz Peña, como requisito preliminar para efectuar el examen de grado de **Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, hago de su conocimiento que he leído y evaluado la calidad de la citada tesis, habiendo indicado oportunamente mis comentarios, sugerencias y correcciones a dicho documento.

En virtud de que el alumno ha realizado las modificaciones necesarias, informo a Usted que, por mi parte, el documento de tesis es **APROBADO** para que el alumno **Ismael Díaz Peña** pueda realizar la presentación del examen de grado de Maestría en Ciencias.

Sin más por el momento, envié un cordial saludo.

Atentamente
"LA TÉCNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA"


Dr. José Gerardo Cabañas Moreno
Director del Centro

JGCM*hrq

Calle Luis Enrique Erro s/n, Unidad Profesional Adolfo López Mateos,
Col. Zacatenco, C. P. 07738, México D. F., Tel. 57 29 60 00, Ext. 57501, 46081



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. PEDRO LEOBARDO VALDEZ TAMEZ

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Estimado Dr. Valdez

En atención a su oficio, en el que me informa que he sido designado como Evaluador de la tesis "DISPERSION DE LiH Y Ni SOBRE LA CINETICA DE HIDRURACION-DESHIDRURACION EN ALEACIONES BASE Mg PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO", que presenta el **Ing. Ismael Díaz Peña**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, comunico a Usted que he leído y evaluado la calidad de dicha tesis, considerándola **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Ciudad Universitaria, a 14 de Marzo del 2012

DR. ODILON VAZQUEZ CUCHILLO

Profesor-Investigador



"Educación de calidad, un compromiso social"

Cd. Universitaria S/N, Apdo. Postal No. 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels. 8352 4969 Fax: 8376 0477
<http://www.fic.uanl.mx/esp/iic>

RESUMEN

Ismael Díaz Peña.
Universidad Autónoma de Nuevo León.
Facultad de Ingeniería Civil.

Fecha de graduación: Mayo 2012

Título del Estudio: DISPERSIÓN DE LiH Y Ni SOBRE LA CINÉTICA DE HIDRURACIÓN-DESHIDRURACIÓN EN ALEACIONES BASE Mg PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

Número de páginas: 111

Candidato: Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de estudio: Ingeniería Ambiental.

Propósito y método de estudio: Mezclas de Mg-5%Ni, Mg-20%Ni, Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH fueron preparadas por aleado mecánico para ver su comportamiento en almacenamiento de hidrógeno. La dispersión de partículas de LiH y Ni en magnesio fue estudiado a 15 y 30 horas de molienda en un molino de bolas planetario de alta energía. La caracterización de la microestructura y composición química de los materiales fue llevada a cabo por medio de DRX, SEM-EDS, TGA/DTA, XPS y el software ImageJ. La hidruración de las muestras fue llevada a cabo en un reactor tipo batch a 200, 250 y 300°C con una presión de H₂ de 2 Mpa durante 30 minutos, con 3 activaciones previas de 5 minutos. Fue demostrado que a mayores tiempos de molienda los catalizadores se distribuyen mejor y las partículas son más homogéneas. Además, se encontró que el hidruro de magnesio MgH₂ es promovido por la fase Mg₂Ni y que la cantidad de hidrógeno absorbido es mayor con porcentajes de Ni de 5% a tiempos de molienda de 30 horas e hidruraciones en el rango de 200 - 250°C obteniendo una eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de 5.4% e.p. En las muestras con LiH se pudo observar que la fase MgH₂ se forma durante el aleado mecánico debido a la descomposición del LiH. Lo anterior dio como resultado un incremento en la absorción de hidrógeno y una mayor oxidación de la aleación debido a la naturaleza del LiH de absorber humedad del medio ambiente.

INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.....	2
1.1 Fuentes de energía en la actualidad	2
1.1.1 Petróleo	3
1.1.2 Gas natural.....	3
1.1.3 Carbón.....	3
1.1.4 Energía nuclear.....	3
1.2 Fuentes de energía renovables (FER)	4
1.3 Hidrógeno	5
1.3.1 Hidrógeno como alternativa energética	6
1.3.2 ¿Por que hidrógeno como combustible de transporte?	9
1.3.3 Almacenamiento de hidrógeno en la actualidad	11
1.3.3.1 Gas comprimido	12
1.3.3.2 Hidrógeno líquido.....	12
1.3.4 Hidruros metálicos	13
1.3.5 Interacción metal-hidrógeno	15
1.3.5.1 Magnesio	23
1.3.5.2 Níquel	25
1.3.5.3 Diagrama de fases Mg-Ni.....	26
1.3.5.4 Litio.....	27
1.3.5.5 Hidruro de magnesio.....	29
1.3.5.6 Hidruro de litio	30
1.4 Aleado mecánico	31
1.4.1 Proceso de aleado mecánico	32
1.4.2 Requisitos de la materia prima para molienda mecánica	33
1.4.3 Tipo de molino	34
1.4.4 Molino planetario.....	34
1.4.5 Desventajas del aleado mecánico.....	35
1.4.6 Aleado mecánico en el almacenamiento de hidrógeno	35
1.5 Justificación y relevancia	37

1.6 Hipótesis	38
1.7 Objetivo	38
1.8 Objetivos específicos.....	38
2. MATERIALES Y METODOS.....	40
2.1 Preparación de materiales.....	40
2.2 Aleado mecánico.....	40
2.2.1 Diseño de tazones para aleado mecánico.....	42
2.2.2 Preparación de muestras.....	43
2.3 Caracterización microestructural de las muestras.....	44
2.3.1 Análisis de área superficial (BET).....	44
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	45
2.3.2.1 Parámetros del DRX	47
2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	48
2.4 Metalografía	48
2.4.1 Montaje en frío	50
2.5 Cuantificación de la distribución de níquel en la microestructura ...	52
2.6 Reactor de hidruración	57
2.6.1 Proceso de hidruración.....	57
2.7 Análisis de la eficiencia – DTA/TGA	58
2.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	59
2.8.1 Parámetros de espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS).....	60
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	61
3.1 Caracterización de la materia prima	61
3.2 Caracterización de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni	66
3.2.1 Dispersión y tamaños de partícula de níquel.....	68
3.3 Hidruración de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni.....	70
3.4 Análisis de la dispersión del Ni.....	74
3.5 Eficiencia de hidruración.....	79

3.6 Caracterización de las muestras deshidruradas por TGA de la aleación Mg-5%Ni a 15 y 30 horas de molienda.....	83
3.7 Análisis de área superficial BET	85
3.8 Adición de LiH en el sistema Mg-5%Ni	87
3.8.1 Hidruración de aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH.....	89
3.8.2 - Análisis de la dispersión del Ni en el sistema Mg-5%Ni-X%LiH (X= 2.4, 4.8% e.p.)	91
3.8.3 - Eficiencia de hidruración-deshidruración en el sistema Mg-5%Ni-X%LiH (X=2.4, 4.8%)	92
3.8.4 Caracterización por análisis de Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS).....	95
3.8.5 - Caracterización de las muestras dehidruradas de Mg-5%Ni-4.8%LiH	97
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	100
4.1 Recomendaciones.....	102
Referencias	104
Anexo 1 - Equipo de laboratorio	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Principales métodos de producción de hidrógeno .	8
Figura 1.2 Cadena de suministro de energía en el sector transporte.....	10
Figura 1.3 Tanques de hidrógeno presurizado y criogénico.....	12
Figura 1.4 Materiales para almacenamiento de hidrógeno y clasificación de hidruros	14
Figura 1.5 Diagrama isotérmico de la curva presión-composición del proceso de hidruración - deshidruración.....	17
Figura 1.6 Esquema de las etapas formación y descomposición del hidruro.....	20
Figura 1.7 Estructura del tipo hexagonal del magnesio	24
Figura 1.8 Estructura del tipo cubica centrada en las caras (FCC).....	25
Figura 1.9 Diagrama de fases Mg-Ni.....	26
Figura 1.10 Estructura electronica del Li y baterias de Li	28
Figura 1.11 (a) Estructura cristalina del magnesio y (b) hidruro de magnesio.....	30
Figura 1.12 Diagrama de fuerzas que actúan sobre el sistema de un molino planetario	34
Figura 1.13 Relación Economía-Cultura-Ambiente-Sociedad para el desarrollo sustentable.	37
Figura 2.1 Diagrama del procesos de fabricación de aleaciones para almacenamiento de hidrógeno.....	42
Figura 2.2 Diseño de tazón de acero inoxidable para la fabricación de aleaciones bajo atmosfera controlada.	43
Figura 2.3 Fenómeno de difracción	47
Figura 2.4 Pantalla de software ImageJ.....	53
Figura 2.5 (a) Muestra montada en frio y pulida de la aleación Mg-5%Ni y (b) área cuantificada (área verde) por medio del software ImageJ.....	54
Figura 3.1 Análisis de difracción de polvos de Mg, LiH y Ni de	

Alfa Aesar.....	63
Figura 3.2 (a) Micrografía de polvos de Mg y su (b) Espectro de composición vía EDX.....	63
Figura 3.3 Micrografías de (a) Mg puro no molido y (b) Mg molido.	63
Figura 3.4 (a) Formación de escamas de MgO / Mg(OH) ₂ y (b) Análisis EDX en un punto de la zona escamosa.....	64
Figura 3.5 Micrografía de (a) partículas de Ni y su (b) Espectro de composición	65
Figura 3.6 Difractogramas de las muestras (a) Mg-5%Ni (15 hrs), (b) Mg-5%Ni (30hrs), (c) Mg-20%Ni (15hrs) y (d) Mg-20%Ni (30hrs).	66
Figura 3.7 (a) Mg-5Ni% (15hrs) y (b) Mg-5%Ni(30hrs).....	67
Figura 3.8 (a) Mg-20%Ni (15hrs) y (b) Mg-20%Ni (30hrs).....	67
Figura 3.9 Análisis por DRX de las aleaciones Mg-5%Ni con 15 y 30 horas de molienda hidruradas a tres niveles H1, H2 y H3.	70
Figura 3.10 Aleaciones de Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda hidruradas a tres niveles H1, H2, y H3.....	72
Figura 3.11 Cuantificación del porcentaje de área ocupada de Ni.....	77
Figura 3.12 Tamaño de partícula de Ni en función de la concentración de Ni, tiempo de molienda y temperatura de hidruración.....	78
Figura 3.13 Análisis PCT de la cinética de hidruración y deshidruración de la muestra Mg-10%Ni.	82
Figura 3.14 Difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni con 15 horas de molienda hidruradas bajo las condiciones (a) H1, (b) H2, (c) H3 y deshidruradas por análisis térmico (TGA).....	83
Figura 3.15 Difractogramas de muestras de Mg-5%Ni (30hrs) deshidruradas bajo las condiciones H1, H2 y H3 vía análisis térmico (TGA).	84
Figura 3.16 Difractogramas de las aleaciones (a) Mg-5%Ni-2.4%LiH y (b) Mg-5%Ni-4.8%LiH sin hidrurar.....	88
Figura 3.17 Difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH hidruradas bajo las condiciones (a) H1, (b) H2 y (c) H3.....	89

Figura 3.18 Difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni-2.8%LiH hidruradas bajo las condiciones (a) H1, (b) H2 y (c) H3.....	90
Figura 3.19 Caracterización por XPS de la aleación Mg-5%Ni-4.8%LiH bajo las condiciones H1, H2 y H3 de temperatura durante el proceso de hidruración.	96
Figura 3.20 Difractograma de la muestra Mg-5%Ni-4.8%LiH deshidrurada por medio de análisis termogravimetrico (TGA).....	98
Figura 4.1 - Equipo para análisis BET NOVA 2000e, de Quantachrome Instruments.....	109
Figura 4.2 - Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) D8 advance de Bruker.....	109
Figura 4.3 - Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) JSM-6490LV de JEOL.....	110
Figura 4.4 – Prensa 3351-0 de Carver.....	110
Figura 4.5 – Reactor y Modulo de Control de PARR.	111
Figura 4.6 - Equipo de TDA/TGA de TA Instruments.....	111

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Resumen de las propiedades del magnesio.....	24
Tabla 1.2 Propiedades del Ni.....	25
Tabla 1.3 Características principales del litio.....	28
Tabla 2.1 Cuantificación de % de área ocupada en la aleación Mg-5Ni% (15hrs, H2) para 10 muestras (M1, M2, M3... M10).....	55
Tabla 2.2 Medición de tamaños de partícula de níquel para 10 muestras (M1, M2, M3... M10).....	56
Tabla 3.1 Cuantificación de níquel en muestras sin hidruración.	69
Tabla 3.2 Cuantificación del porcentaje de área y tamaño de partícula de Ni.....	75
Tabla 3.3 Eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de las aleaciones Mg-5%Ni con 15 y 30 horas hidruradas a H1, H2 y H3.	80
Tabla 3.4 Eficiencia de almacenamiento / pérdida en peso de las aleaciones Mg-20%Ni con 15 y 30 horas hidruradas a las condiciones H1, H2 y H3.....	81
Tabla 3.5 Análisis de área superficial de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni.	85
Tabla 3.6 Cuantificación de níquel en las muestras Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH.	91
Tabla 3.7 Eficiencia de almacenamiento de las aleaciones Mg-5%Ni- 2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH hidruradas a H1, H2 y H3.	92
Tabla 3.8 Análisis semi-cuantitativo del MgH₂ a partir de los picos de DRX en de muestras del sistema Mg-5%Ni-4.8%LiH.....	94

1. INTRODUCCION.

En este proyecto de tesis se realizó el estudio de las aleaciones Mg-5%Ni, Mg-20%Ni, Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH sintetizadas por medio de aleado mecánico y evaluadas para su aplicación como materiales para almacenamiento de hidrógeno. Se estudio el efecto de la adición de catalizadores de níquel (Ni) e hidruro de litio (LiH) sobre las características de hidruración y deshidruración. Además, se estudio el efecto de diferentes tiempos de molienda y temperatura sobre la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno en los sistemas Mg-Ni y Mg-Ni-LiH. En este proyecto de tesis se encontraron las condiciones óptimas de operación requeridos para mejorar la cinética de hidruración y deshidruración de los materiales estudiados.

1.1 Fuentes de energía en la actualidad.

Hoy en día el 80% de la energía primaria proviene de los combustibles fósiles [1-3]. Los análisis históricos y estadísticos de los desarrollos tecnológicos de las principales fuentes de energía como el carbón, el petróleo y el gas natural, nos plantean preguntas acerca de la perspectiva y la seguridad del futuro suministro energético derivados de los combustibles fósiles. Algunos datos de gran importancia de estas fuentes de energía son:

1.1.1 Petróleo.

De acuerdo con la International Energy Agency (IEA), se espera que la producción mundial de petróleo aumente en un 60% en los próximos 25 años y después de este incremento se estima que la producción de petróleo disminuya en un 2-3% por año y en algunas regiones por encima del 10%.

1.1.2 Gas natural.

En contraste con el petróleo, el gas natural esta predominando los mercados, al menos en estos días y en un futuro cercano. Se espera que su máximo pico de producción mundial suceda entre los años 2015 y 2020. El principal productor de gas natural es Rusia.

1.1.3 Carbón.

Un análisis global de recursos de carbón muestra una sustancial disminución en las últimas décadas. En los últimos 25 años, las estimaciones de recursos de carbón se han reducido en 50% de 10,000 a 5000 billones de toneladas [4-5].

1.1.4 Energía nuclear.

La mayoría de las plantas nucleares fueron construidas entre los años 70`s y 80`s y desde entonces la instalación de nuevos reactores ha disminuido considerablemente. En el 2007 había 436 reactores nucleares en operación en todo el mundo con un tiempo de vida estimado de 40 años de los cuales casi el

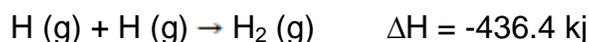
75% tendrá que ser reemplazados en el año 2030 para poder estabilizar el suministro de energía de este sector [6]. Además, el análisis de las reservas limitadas de uranio y los recursos necesarios muestran que la energía nuclear no será capaz de sustituir los picos de suministro del petróleo, gas natural y carbón [7].

1.2 Fuentes de energía renovables (FER).

Para poder entender que tanto pueden contribuir las energías renovables a las necesidades energéticas, es necesario explorar el potencial de sus fuentes. El potencial de las FER está en función del desarrollo tecnológico y de las restricciones del mundo real, tales como la conservación de las áreas y los lugares donde se pueda generar dicha energía. Existen proyectos donde un sistema basado en celdas fotovoltaicas y generadores eólicos almacenan la energía excesiva en hidrógeno por medio de la electrolisis del agua [8]. La desventaja de las FER's es que no se puede contar con ellas en tiempo y forma cuando el ser humano lo demanda, además de que el costo puede representar otro inconveniente.

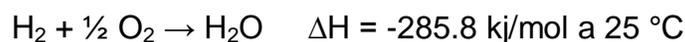
1.3 Hidrógeno.

El hidrógeno en su forma atómica más común solo contiene un protón y un electrón. Sin embargo, el hidrógeno solo existe en estado monoatómico a temperaturas muy elevadas. Por lo general, el hidrógeno elemental es una molécula diatómica, producto de una reacción exotérmica entre átomos de H:



El hidrógeno molecular es un gas incoloro, inodoro, no tóxico y tiene un punto de ebullición de $-256.9 \text{ }^\circ\text{C}$ (20.3 K) a 1 atm . Además, es el elemento más abundante en el universo y constituye el 70% de la masa total del mismo. El hidrógeno es el décimo elemento en abundancia en la corteza terrestre y se encuentra combinado con otros elementos. El hidrógeno en estado gaseoso juega un papel importante en los procesos industriales debido a que aproximadamente el 95% del hidrógeno que se produce tiene alguna aplicación, es decir, se produce en la planta o cerca de ella en donde se utiliza para procesos industriales [9]. El hidrógeno tiene potencial para llegar a ser una contribución clave para el desarrollo sustentable, porque puede ser producido ilimitadamente a partir de energías renovables. El mercado futuro del hidrógeno depende de cuatro factores: a) costo, b) el avance de las tecnologías, c) la contribución al medio ambiente y d) la competencia energética [10]. La palabra hidrógeno proviene de las palabras griegas "hydro" y "genes". El hecho de que el hidrógeno reaccione con el oxígeno

para producir agua y energía es la base de la economía del hidrógeno. A continuación se representa la reacción química de lo anterior.



1.3.1 Hidrógeno como alternativa energética.

En un futuro sistema de energía sustentable basado en energías renovables serán de vital importancia los energéticos que sean ambientalmente amigables. El interés actual en el desarrollo de tecnologías del hidrógeno se debe principalmente a las emisiones contaminantes que provocan los combustibles fósiles y el costo actual del hidrógeno y las celdas de combustible necesita ser reducido por medio de la creación de nuevas tecnologías [11-12]. En unos cuantos años se pretende que el hidrógeno llegue a ser la fuente energética de los vehículos y dispositivos portátiles y que sea significativo de almacenamiento y transporte de energía. Algunos de los motivos son el agotamiento del petróleo y la relativa facilidad para producir hidrógeno de diversas fuentes renovables de energía tales como hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica, entre otras.

En la última década, el hidrógeno ha sido de gran interés en todo el mundo como un transportador de energía. Se ha generado una investigación global dirigida hacia la tecnología que resuelva los problemas de producción, almacenamiento y transportación del hidrógeno. El interés por el hidrógeno es debido a que es una energía limpia, es el elemento más abundante en el universo

y es el combustible más ligero y rico en energía por unidad de masa, lo anterior puede reducir el costo de la energía eléctrica, cocinar comida, conducir vehículos, alimentar fábricas, volar aviones, hacer funcionar nuestros electrodomésticos y más.

La necesidad de hoy en día es de una energía que pueda sustentar el desarrollo en el planeta tierra. Las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) producidas por el consumo de combustibles fósiles han sido claramente identificadas como la principal razón del calentamiento global. En 1990 las emisiones aumentaron de 20.7 a 32.5 billones de toneladas en el 2006 creciendo un 35% más rápido de lo esperado debido al ineficiente uso de los combustibles fósiles [13]. Los sistemas de energía del futuro tienen que ser fiables, disponibles, limpios, flexibles y de costo razonable [14].

La producción mundial actual de hidrógeno es de 500 billones de metros cúbicos, lo que representa casi el 2% de la demanda de energía y es producido industrialmente a base de combustibles fósiles principalmente de gas natural. Se cree que para el año 2040, el hidrógeno pueda reemplazar el consumo de 18.3 millones de barriles de petróleo por día. Es importante mencionar que el hidrógeno no es una fuente de energía primaria que se encuentra libre en la naturaleza. Es decir, el hidrógeno es una energía secundaria que tiene que ser transformada en electricidad, por lo que se dice es un transportador de energía. La **Figura 1.1**

muestra los principales métodos para producir hidrógeno por medio de diferentes fuentes renovables y algunas aplicaciones en la actualidad.

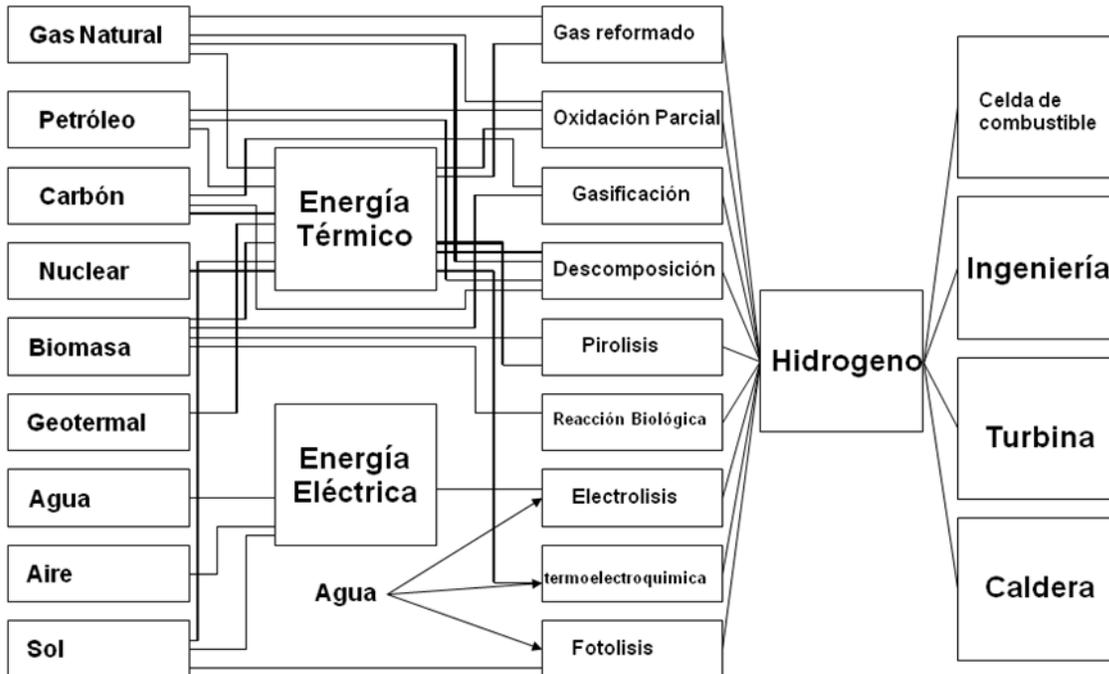


Figura 1.1 Principales métodos de producción de hidrógeno [15].

1.3.2 ¿Por qué hidrógeno como combustible de transporte?

Considerando la enorme importancia ecológica y económica del sector de transporte, esta pregunta cae en la esencia del desarrollo sustentable [16]. La introducción de combustibles alternos será la clave para la movilidad tanto nacional como global. En la economía occidental, muchas actividades se han realizado para mitigar el impacto ecológico mientras se reduce el riesgo de una dependencia geopolítica del petróleo.

El documento *An European Transport Policy for 2010* de la European Commission predice el aumento de las emisiones de CO₂ en un 50% entre 1990 y 2010 ocasionada por los medios de transporte [16]. En resumen, una manera viable de reducir las emisiones de los gases de invernadero es por medio de la introducción de combustibles alternos. A pesar de que el hidrógeno tiene muchas ventajas, aun persisten problemas con su forma de almacenamiento y transporte. El hidrógeno en forma de gas presurizado requiere de un gran volumen. Por ejemplo, un contenido energético igual al de una cantidad de gasolina requiere 30 veces más volumen a una presión de 100 bar. El hidrógeno condensado es 10 veces más denso, pero es mucho más caro de producir y mantener. En la **Figura 1.2** se puede observar la cadena de suministro energético tradicional en el sector de transporte.

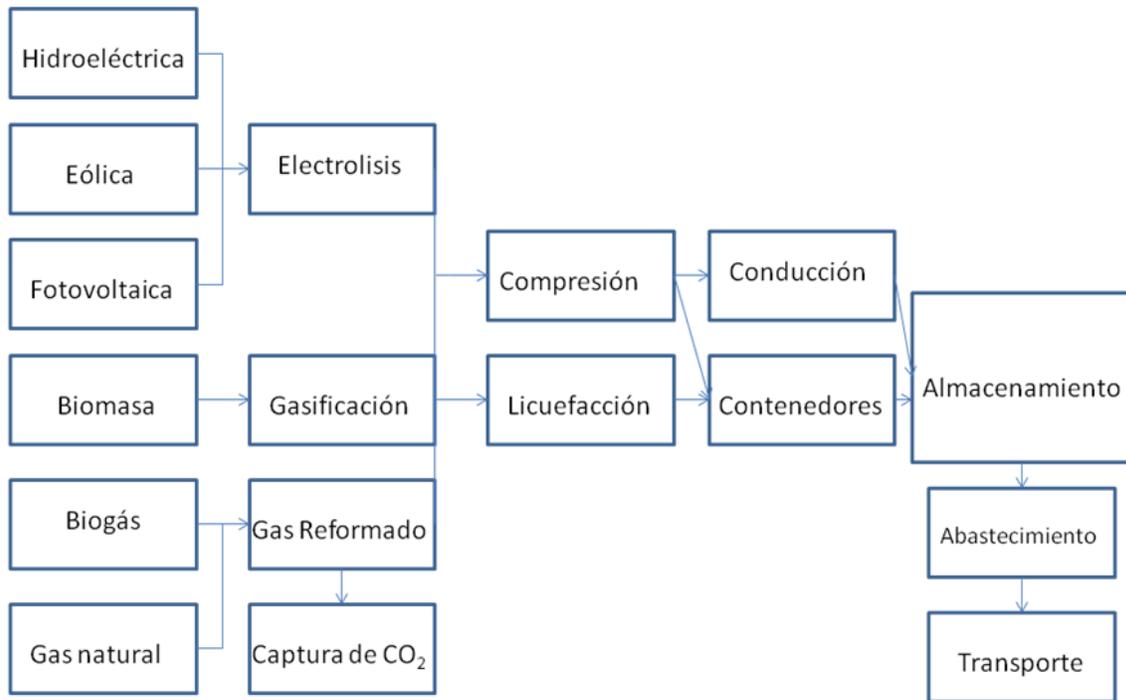


Figura 1.2 Cadena de suministro de energía en el sector transporte [17].

1.3.3 Almacenamiento de hidrógeno en la actualidad.

El problema del almacenamiento de hidrógeno está ligado a la necesidad de desarrollar métodos más confiables y efectivos para la compresión del hidrógeno. Uno de los mayores problemas con el almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones móviles son los enormes tanques a bordo de los vehículos, los cuales son necesarios debido a su baja densidad. El hidrógeno puede ser almacenado en tanques como gas comprimido o líquido criogénico como se muestra en la **Figura 1.3.**

El hidrógeno con un peso atómico de 1.0 es el más ligero de los elementos de la tabla periódica ya que tiene una densidad de 0.07 gramos por centímetro cubico, es decir, diez veces menos que la gasolina y el cual proporciona 2.6 veces más energía por gramo que la gasolina, pero por otro lado se necesita 4 veces más volumen para almacenar esa energía. Demirbas y col. [18] reportaron que por cada 15 galones de gasolina con un peso de 90 libras en total se obtiene la misma energía del hidrógeno con solo 34 libras ocupando un volumen de 60 galones.



Figura 1.3 Tanques de hidrógeno presurizado y criogénico.

1.3.3.1 Gas comprimido.

El hidrógeno almacenado en contenedores a alta presión puede ser el más indicado para aplicaciones móviles, tanto por su relación costo-eficiencia, así como por sus beneficios ambientales. Las principales ventajas son la confiabilidad, tiempo indefinido de almacenamiento, fácil manejo y costo accesible. Su mayor desventaja es la poca capacidad de almacenamiento la cual depende de la presión, además de su costo de operación.

1.3.3.2 Hidrógeno líquido.

Su principal ventaja es su alta densidad y su baja presión, lo que le permite un almacenamiento fácil, ligero y compacto, además de su fácil manejo y teniendo como desventaja su alto costo. Hoy en día las tecnologías relativamente avanzadas tales como el gas presurizado o líquido criogénico no pueden cubrir los requisitos que se plantean [19].

1.3.4 Hidruros metálicos.

Es importante desarrollar métodos más eficientes de almacenamiento de hidrógeno para poder utilizar el hidrógeno como un transportador de energía [20]. El desarrollo de materiales con una alta eficiencia de almacenamiento que funcionen en condiciones moderadas es la clave para llegar a realizar una economía basada en el hidrógeno. Se han realizado estudios en materiales base carbón, materiales porosos e hidruros químicos, pero la comunidad científica aun necesita desarrollar mejores métodos [21]. Los hidruros metálicos han sido investigados también con diferentes elementos y es importante señalar que en este trabajo se hace un estudio de aleaciones basados en magnesio. En la **Figura 1.4** se muestra una clasificación de diferentes materiales para almacenamiento de hidrógeno y de diferentes tipos de hidruros.

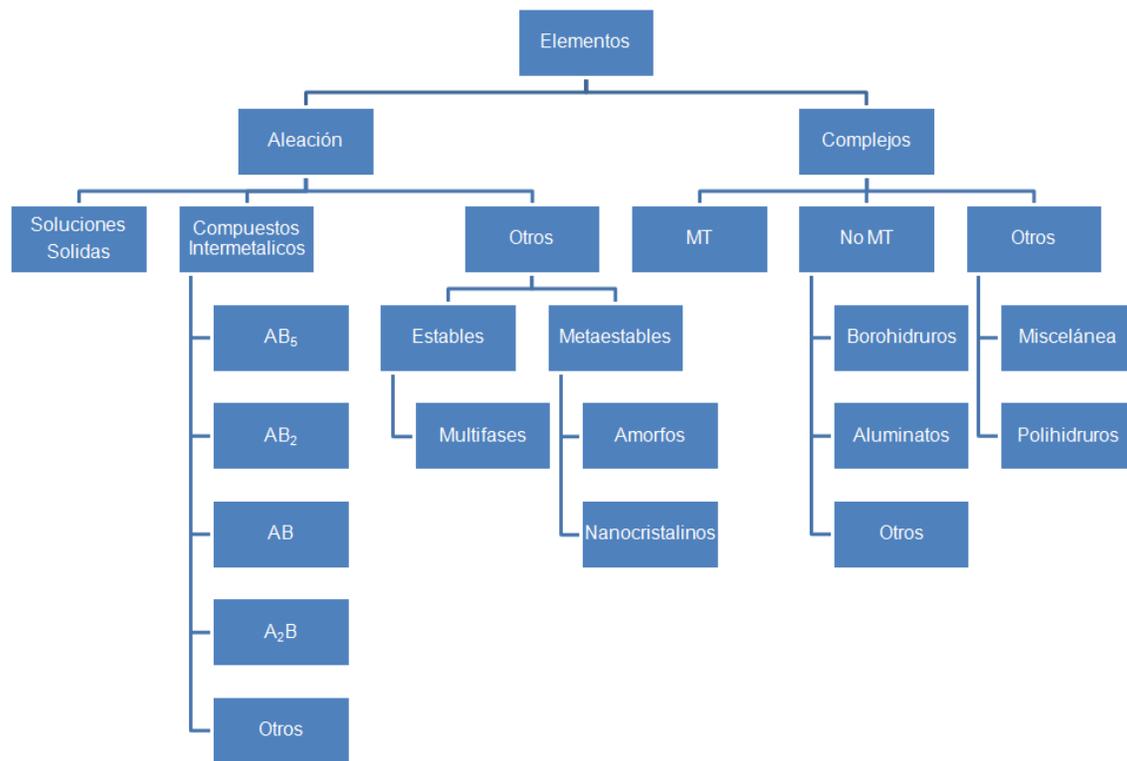


Figura 1.4 Materiales para almacenamiento de hidrógeno y clasificación de hidruros [22].

Los hidruros metálicos se forman por la combinación de un metal con el hidrógeno, es decir, cuando el hidrógeno reacciona con metales. La densidad del hidruro suele ser menor que la del metal puro a causa de sus cambios estructurales en la red cristalina por lo que suelen volverse quebradizos.

El hidrógeno es un elemento altamente reactivo que forma hidruros y soluciones solidas con miles de compuestos ya que la mayoría de los elementos naturales absorben hidrógeno bajo condiciones adecuadas. Los hidruros metálicos

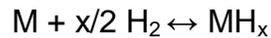
están compuestos por una red cristalina que sirve de anfitrión a los átomos de hidrógeno, los cuales son atrapados en los defectos de red [23]. Estos defectos o imperfecciones en la estructura del metal pueden ser tanto una vacancia o un defecto intersticial.

1.3.5 Interacción Metal-Hidrógeno.

Existen muchos metales y aleaciones capaces de almacenar hidrógeno de manera reversible, así como también existen muchos criterios que estos metales tienen que cumplir para poder ser usados como nuevas tecnologías. La principal necesidad es encontrar un material con una alta capacidad de almacenamiento, es decir, la relación entre el hidrógeno absorbido y la cantidad de masa del material debe ser máxima. Además de la capacidad de almacenamiento, existen otros criterios como la cinética de absorción y desorción, temperatura, decrepitación del material, impurezas, ciclos estables, seguridad, disponibilidad, costo y facilidad de manufactura.

Para caracterizar la capacidad del material para absorber hidrógeno se utilizan curvas de presión-temperatura. En la **Figura 1.5** se muestra la grafica de la relación hidrógeno/metal (H/M) contra la presión mientras ocurre el proceso de absorción y en donde se puede observar que en una primera etapa la relación H/M aumenta con la presión, lo que indica una absorción continua. Una vez que el sistema llega a cierto valor de presión, la pendiente de la curva decrece (casi

llegando a cero) y es donde se da la formación del hidruro se forma con la siguiente reacción:



Al final del proceso, el hidruro está completamente formado, aunque aún es posible tener algo de absorción en lugares intersticiales mientras la presión siga aumentando. La reversibilidad $(H/M)_r$ está definida como el ancho de la meseta y usualmente es menor que la capacidad máxima $(H/M)_{Max}$. A partir de las mesetas (P_a y P_d), se dice que la presión de hidruración y deshidruración es el valor medio de dichas mesetas y estas incrementarían junto con la temperatura, con un comportamiento similar a la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Donde ΔH y ΔS son los cambios de entalpia y entropía de la reacción de hidruración, T es la temperatura absoluta y R es la constante universal de los gases. Para la mayoría de los hidruros, ΔH y ΔS son negativas por lo que la hidruración resulta en una reacción exotérmica y la deshidruración es del tipo endotérmico. En la **Figura 1.5** se muestra la curva de histéresis que indica la diferencia de presión requerida entre la hidruración y la deshidruración.

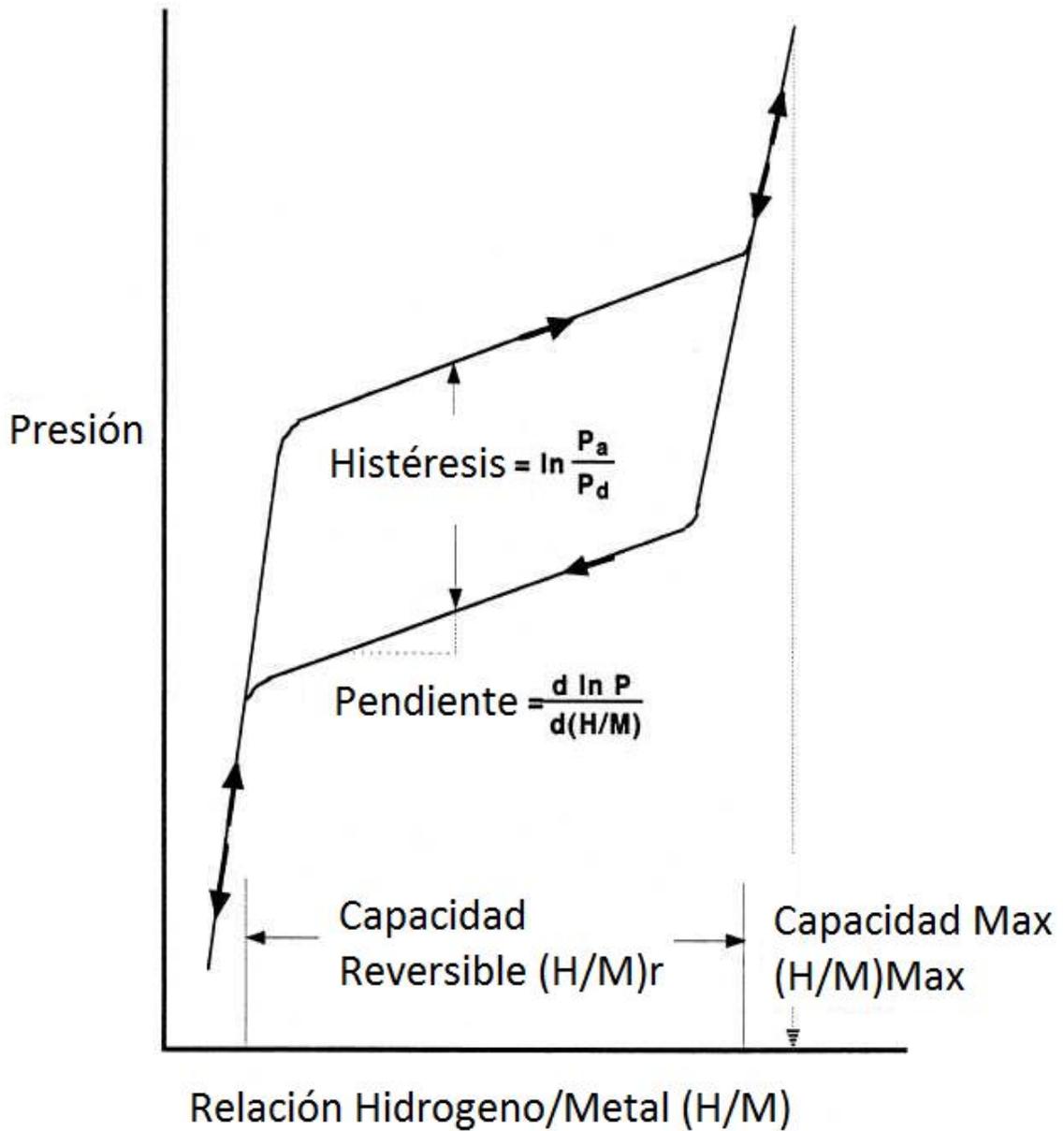


Figura 1.5 Diagrama isotérmico de la curva presión-composición del proceso de hidruración - deshidruración [22].

Además, existen otras propiedades básicas que se deben considerar como la activación, el tiempo o la cinética de los ciclos de hidruración, la decrepitación del material, la seguridad y los costos de manufactura.

La activación del material es un procedimiento muy necesario para que se tenga una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno y una cinética máxima. La facilidad para que el hidrógeno sea absorbido depende mucho de la superficie del material y de las barreras que presente, tales como el efecto catalítico de su superficie y las capas de pasivación u óxidos. La activación ayuda a agrietar las partículas del material y obtener una mayor superficie de reacción.

El tiempo que tarda un ciclo de hidruración - deshidruración tiene que ser lo más rápido posible y suministrar de manera adecuada la energía requerida. A pesar de que existen materiales con una buena capacidad de almacenamiento, su cinética es pobre, especialmente a bajas temperaturas, aunque esta puede variar mucho de una aleación a otra. La decrepitación es el fenómeno en el cual un material se agrieta y pulveriza, resultado de los cambios de volumen ocasionado por la hidruración y la naturaleza quebradiza de los materiales. La estabilidad cíclica es la capacidad de los materiales para tener ciclos de hidruración-deshidruración sin tener pérdidas significativas de capacidad ni decaimientos de la cinética de reacción. La seguridad de que el material no sea propenso a la ignición cuando sea expuesto a la atmosfera durante la manufactura de este o

accidentalmente y finalmente una consideración no física es el costo de suministrar, procesar y aplicar los materiales [22].

La capacidad de un metal para absorber hidrógeno está en función de la temperatura y la presión a la que el metal es expuesto al hidrógeno. En la **Figura 1.6** se muestran las etapas de transición para la formación y descomposición de hidruros y en donde además se puede observar el proceso de hidruración y sus etapas la cual consiste en la formación de dos fases que son la fase- α y fase- β . La fase- α está definida como la ausencia total de hidrógeno en la red del metal y en la fase- β ya se encuentra el hidruro totalmente formado.

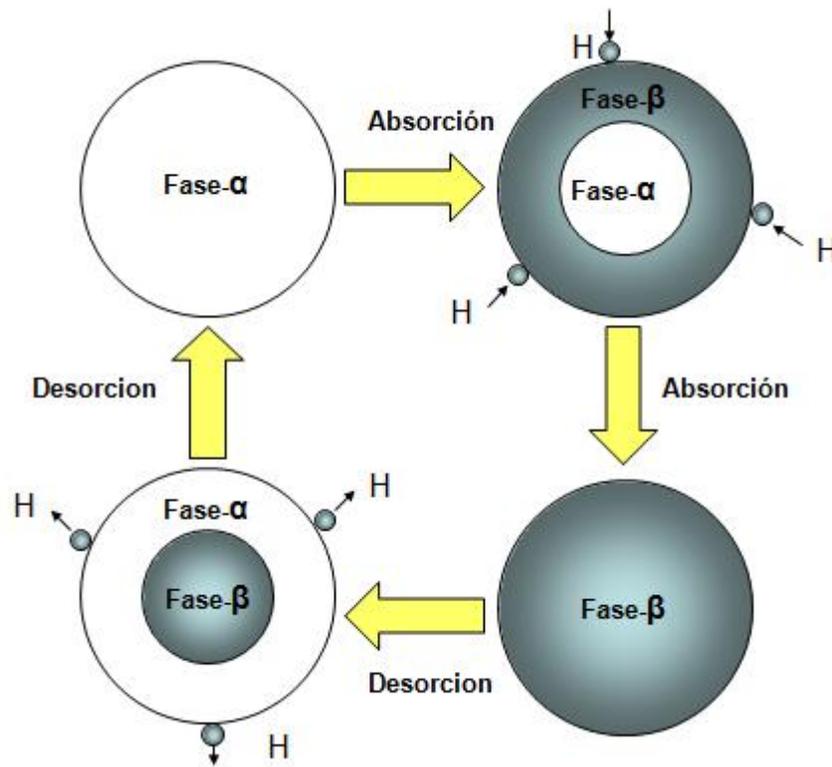


Figura 1.6 Esquema de las etapas formación y descomposición del hidruro [24].

Una superficie metálica tiene que ser capaz de disociar la molécula de hidrógeno y permitir que los átomos se muevan fácilmente para poder ser almacenados. Los metales difieren en la habilidad de disociar hidrógeno y esta habilidad depende de la estructura de la superficie, morfología y pureza.

Los hidruros se pueden clasificar en los de alta temperatura y en los de baja temperatura, dependiendo de la temperatura que requiera el proceso de absorción/desorción. En los hidruros de baja temperatura los enlaces son

covalentes y en los de alta temperatura los enlaces son iónicos. La capacidad de almacenamiento es mayor en los de alta temperatura.

La transición de las fases α a β , la cual consta de 4 etapas son las siguientes:

- 1.- *Absorción*. Las moléculas de H_2 son absorbidas de la atmosfera hacia la superficie del metal y son unidas por medio de enlaces de Van der Waals.
- 2.- *Disociación*. La molécula de H_2 se disocia para dar lugar a hidrógenos atómicos.
- 3.- *Difusión*. El hidrógeno atómico se difunde a través de la red cristalina.
- 4.- *Formación del hidruro*. Se forma la nueva fase.

La transición de la fase β a α , consta de las mismas 4 etapas pero en orden inverso y son las siguientes:

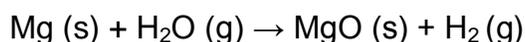
- 1.- *Descomposición del hidruro*. La separación de los componentes de hidruro en sus componentes.
- 2.- *Difusión*. Es la migración de los hidrógenos atómicos a través de la red hacia la superficie.
- 3.- *Recombinación*. Es la formación de la molécula de hidrógeno a partir de los hidrógenos atómicos en la superficie.

4.- *Desorción.* El hidrógeno en forma molecular formado en la superficie es liberado hacia la atmosfera.

Cuando el hidrógeno se enlaza químicamente a una estructura solida, tal como un hidruro, este tiene que superar algunas barreras de activación durante el proceso. Si el hidrógeno se encuentra cerca de la superficie en la etapa de fisisorción, el hidrógeno puede absorber electrones en la superficie a través de débiles interacciones Van der Waals polarizando sus cargas eléctricas. Si la cinética es suficientemente rápida para estirar los enlaces H-H y romperlos, entonces la molécula puede ser disociada y los átomos absorbidos (quimisorción), pero solo si hay sitios libres en la matriz del metal.

1.3.5.1 Magnesio.

El magnesio (Mg) es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre (aproximadamente 2.6 % en masa). Entre las principales minerales de magnesio se encuentran la brucita ($Mg(OH)_2$), dolomita ($MgCO_3$) y epsomita ($MgSO_4$). El agua de mar es una buena fuente de magnesio ya que por cada kilogramo de agua de mar existen 1.3 kg de magnesio. El magnesio metálico se obtiene por electrolisis del cloruro fundido $MgCl_2$ obtenido del agua de mar [9]. El magnesio no reacciona con el agua fría pero reacciona lentamente con vapor de agua mediante la siguiente reacción:



El óxido de magnesio reacciona en forma muy lenta con el agua para formar hidróxido de magnesio una suspensión sólida blanca denominada *leche de magnesia* que se utiliza para tratamiento de la indigestión. Los principales usos del magnesio se dan en las aleaciones como metal estructural ligero, en la protección catódica y en síntesis orgánica entre otros. En la **Figura 1.7** se muestra la estructura del magnesio la cual es de tipo hexagonal y en la **Tabla 1.1** se resumen algunas de las propiedades más importantes del magnesio.

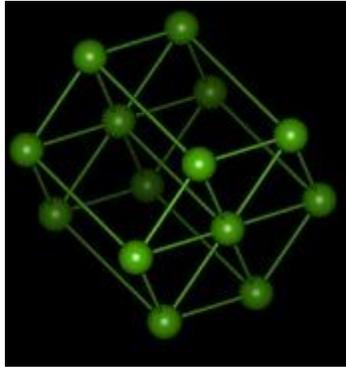


Figura 1.7 Estructura del tipo hexagonal del magnesio [25].

Tabla 1.1 Resumen de las propiedades del magnesio [9].

Propiedad	Magnesio
Configuración de los electrones de valencia	$3s^2$
Densidad (g/cm ³)	1.74
Punto de fusión (°C)	650
Punto de ebullición (°C)	1107
Radio atómico (Å°)	1.6
Longitud de enlace (Å°)	a=3.2095, c= 5.1204

1.3.5.2 Níquel.

En la literatura científica se ha reportado al níquel como un excelente catalizador y dependiendo del método de síntesis es adicionado con cierto tamaño de partícula que va del orden de los micrómetros hasta nanómetros [26-27]. Además, ha sido reportado que el níquel tiene un gran efecto catalizador sobre la característica de absorción-desorción de hidrógeno. La **Figura 1.8** muestra la estructura del tipo cubica centrada en las caras del níquel y en la **Tabla 1.2** se resumen las propiedades más importantes del níquel.

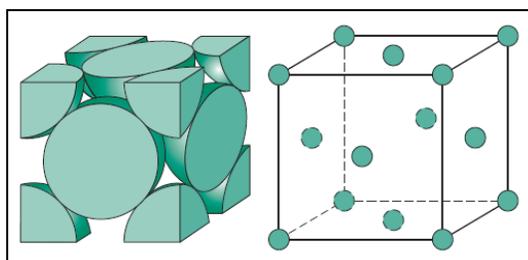


Figura 1.8 Estructura del tipo cubica centrada en las caras (FCC) [25].

Tabla 1.2 Propiedades del Ni [26].

Símbolo	Ni
Numero atómico	28
Serie atómica	Metal de transición
Densidad (kg/m ³)	8908
Longitud de enlace (Å)	3.5175
Punto de fusión (°C)	1179.9

1.3.5.3 Diagrama de fases Mg-Ni.

La **Figura 1.9** muestra el diagrama del tipo binario Mg-Ni en donde se puede observar que el punto eutéctico se encuentra a 460°C. Es necesario que se alcance esta temperatura para poder llevar a cabo la aleación de Mg y Ni. La fase Mg₂Ni es la principal promotora del MgH₂ y existe en un límite de temperatura de hasta 700°C en donde se da la formación de esta fase.

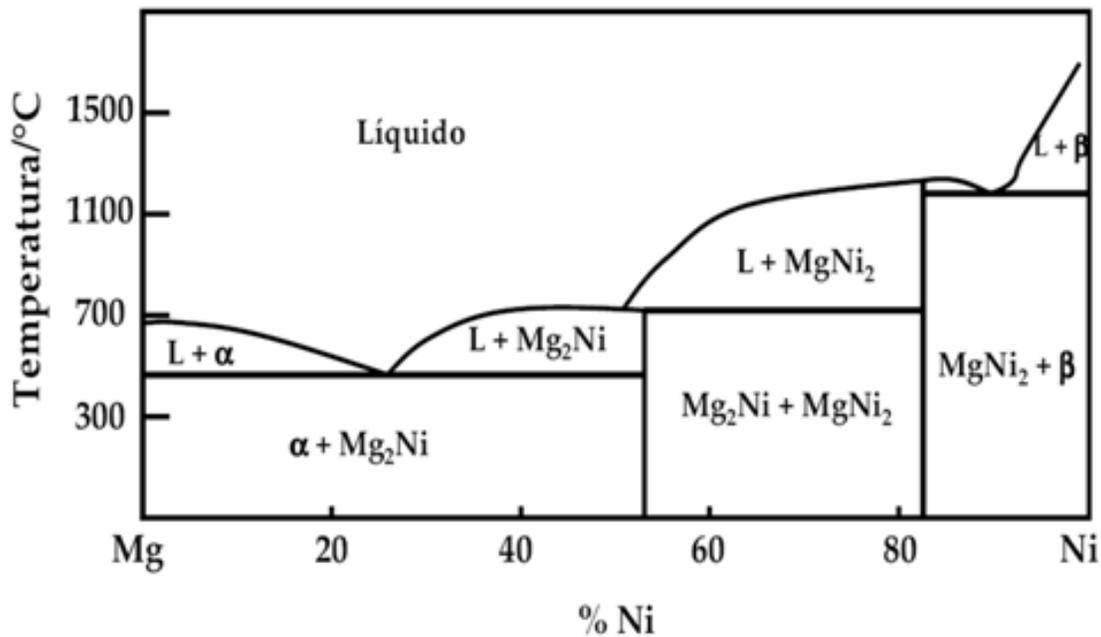


Figura 1.9 Diagrama de fases Mg-Ni [28].

1.3.5.4 Litio.

El litio es un elemento químico de símbolo (Li) y número atómico 3. En la tabla periódica se encuentra en el grupo I entre los elementos alcalinos. En su forma pura, es un metal blando de color blanco plata que se oxida rápidamente con el aire o agua. Es el elemento sólido más ligero ya que su densidad es la mitad de la del agua y se emplea especialmente en aleaciones conductoras de calor y en baterías eléctricas. Al igual que los demás metales alcalinos es univalente y muy reactivo, aunque menos que el sodio, por lo que no se encuentra libre en la naturaleza. Entre las aplicaciones más importantes se tienen las siguientes:

- El cloruro de litio y el bromuro de litio tienen una elevada higroscopicidad por lo que son excelentes secantes.
- Por su elevado potencial electroquímico constituye un ánodo adecuado para las baterías eléctricas.

El litio es un elemento moderadamente abundante y está presente en la corteza terrestre en aproximadamente 65 ppm lo que lo posiciona por debajo del níquel, cobre y wolframio y por encima del cerio y estaño en lo referente a abundancia. Se encuentra disperso en ciertas rocas, pero nunca libre, dada su gran reactividad. El litio junto al hidrógeno y el helio son uno de los únicos elementos obtenidos en la gran explosión que dio origen al universo (teoría del Big Bang). La mayoría de los demás elementos fueron sintetizados a través de fusiones nucleares en estrellas en la secuencia principal o durante estallidos de

supernovas. A nivel industrial el litio se obtiene a partir de la electrólisis del cloruro de litio fundido (LiCl).

Los principales minerales de los que se extrae litio son lepidolita ($\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) y ambligonita ($((\text{Li},\text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH}))$). En la **Figura 1.10** se muestra la configuración electrónica del litio y en la **Tabla 1.3** se resumen las principales características del litio.

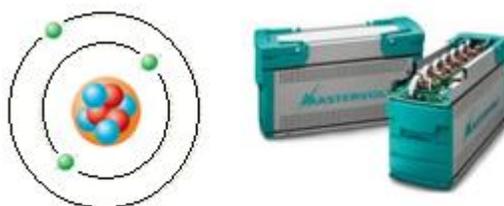


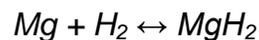
Figura 1.10 Estructura electrónica y baterías de Li [9].

Tabla 1.3. Características principales del litio [9].

Densidad (g/cm^3)	0.534
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	179
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	1,317
Radio Atómico (pm)	155
Radio Iónico (pm)	60

1.3.5.5 Hidruro de magnesio.

Un material muy prometedor en cuanto a almacenamiento de hidrógeno se refiere es el magnesio (Mg), debido a que el hidruro de magnesio (MgH₂) puede almacenar hasta 7.6% e.p. [29-36]. Jain y col. [37] reportaron que la hidruración del magnesio es la opción más práctica y económica considerando su costo, peso, capacidad de almacenamiento y disponibilidad de material. La reacción química de la hidruración del magnesio es la siguiente:



La industria automotriz se ha puesto como meta que se tenga entre un 5 - 5.6% e.p. de eficiencia de almacenamiento en los materiales para poder hacer rentable el uso de esta tecnología. En la actualidad existen 3 problemas con la formación del hidruro de magnesio: a) La velocidad muy lenta a la cual el hidrógeno es absorbido y desorbido debido a que los átomos de hidrógeno se difunden muy lentamente en la red cristalina, b) El hidrógeno molecular no se disocia tan fácilmente en la superficie del magnesio para generar átomos de hidrógeno. Los metales de transición pueden catalizar este rompimiento de enlaces y c) El tercer problema es que los átomos de hidrógeno se enlazan tan fuertemente con el metal que se necesita una temperatura hasta de 350 °C para poder liberar el hidrógeno a una presión de 1 atm [24]. En la **Figura 1.11** se muestra la estructura cristalina del magnesio la cual es del tipo hexagonal con una relación axial $a = b \neq c$ y ángulos interaxiales $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. La

transformación que se lleva a cabo cuando se forma el hidruro de magnesio es a una forma tetragonal con una relación axial $a = b \neq c$ y ángulos interaxiales $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Un metal para que realmente sea útil y práctico deberá liberar hidrógeno a temperaturas de entre 50°C y 100°C [24].

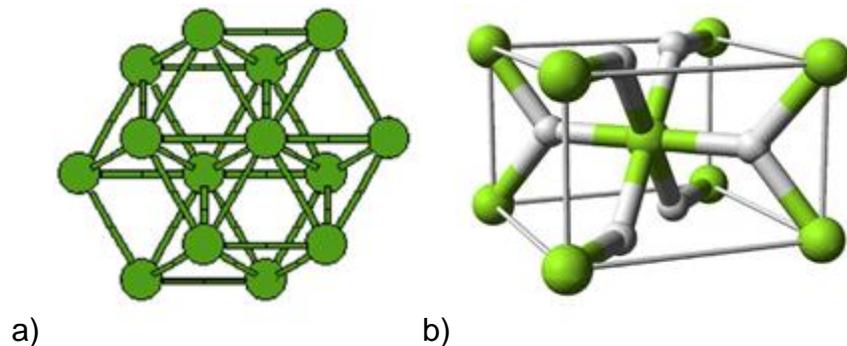


Figura 1.11 (a) Estructura cristalina del magnesio e (b) hidruro de magnesio.

1.3.5.6 Hidruro de litio.

El hidruro de litio es un elemento que ha sido estudiado en la actualidad en sistemas para almacenamiento de hidrógeno ya que es el metal más ligero para formar hidruros metálicos [38-39]. Jingchuan y col. [40] reportaron sistemas de aleaciones que utilizan hidruro de litio (LiH) y en donde el litio es sustituido parcialmente por el magnesio como en el compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{LiH}$ y en otros casos se da la formación de un compuesto auto-catalizado como el $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ demostrando una eficiencia de almacenamiento reversible del 6.5% e.p de H_2 [41-42]. Además, se han reportado diversos estudios en sistemas Mg-Li-N-H obteniéndose resultados satisfactorios en cuanto a la cinética de la reacción

mediante un incremento de la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno y una reducción de las temperaturas de absorción y desorción [43-44].

1.4 Aleado mecánico.

Existen varios métodos de fabricación de aleaciones entre ellos la molienda mecánica por medio de molino de bolas. Los materiales descritos anteriormente fueron sintetizados bajo este método y a continuación se describe de manera breve el principio de la técnica.

El aleado mecánico es una técnica para procesar polvos de materiales en estado sólido. Esta técnica involucra la fractura y aleación de las partículas de polvo en un molino de alta energía. La técnica de síntesis por aleado mecánico involucra llevar al material a un estado de metaestabilidad o de no-equilibrio, ocasionado por el almacenamiento de energía mecánica por deformación plástica. El material en este proceso se hace pasar por un "quenching" o enfriamiento rápido para congelar un estado de configuración el cual es usado como un precursor para obtener una constitución química o micro estructura deseada [45]. La habilidad de los diferentes procesos para sintetizar estructuras metaestables, puede ser evaluada o estimada mediante la capacidad de pérdida de su equilibrio. Se ha notado que las mezclas pueden ser mecánicamente activadas para inducir reacciones químicas a temperaturas ambiente o incluso menores [45]. Entre los atributos del aleado mecánico se tienen:

- Extensión de los límites de solubilidad sólida.
- Refinamiento de los tamaños de grano a escalas nanométricas.
- Síntesis de fases cristalinas.
- Desarrollo de fases amorfas.
- Desordenamientos intermetálicos.
- Posibilidad de alea elementos difíciles.
- Inducción de reacciones a temperaturas más bajas que las normales.

1.4.1 Proceso de aleado mecánico.

El proceso de aleado mecánico empieza generalmente con la mezcla de los componentes en la concentración deseada junto con el medio aleante. La mezcla es molida durante un periodo de tiempo hasta que la composición sea homogénea. Posteriormente los polvos aleados pueden ser montados (pastillas) y sometidos a tratamientos térmicos para obtener una estructura y propiedades deseadas. Los factores importantes en el aleado mecánico son la materia prima, el molino y las variables del proceso (temperatura, tiempo, atmósfera, etc.).

1.4.2 Requisitos de la materia prima para molienda mecánica.

Existe una gran cantidad de materiales disponibles comercialmente para su uso en el proceso de aleado mecánico en el rango de tamaño de partícula de 1 a 200 micras. El tamaño de partícula no es muy crítico, la única condición es que no sea superior al de los balines, esto es porque el tamaño se reduce exponencialmente alcanzando valores muy bajos en tan solos unos minutos de molienda. En algunas ocasiones los polvos metálicos se muelen en un medio liquido (aleado húmedo) de lo contrario se le conoce como molienda en seco. Se ha reportado que la molienda húmeda es más adecuada que la molienda en seco debido a que se obtienen tamaños de partícula más fino como una consecuencia de que las moléculas del solvente son absorbidas por las nuevas partículas disminuyendo la energía en las superficies. La capacidad del solvente para evitar aglomeraciones es otro factor de gran importancia. Uno de los aditivos utilizados es el metanol (CH_4O), el cual es un liquido de baja densidad, incoloro, inflamable y toxico [45].

1.4.3 Tipo de molino.

Existen diferentes tipos de molinos de alta energía para producir polvos aleados mecánicamente y estos se diferencian en su capacidad, eficiencia de molienda y otras características como enfriamiento y calentamiento.

1.4.4 Molino planetario.

Este molino debe su nombre al movimiento de sus viales el cual es similar al movimiento de los planetas. Los viales rotan en un disco de soporte y al mismo tiempo otro mecanismo los hace girar en su propio eje (**Figura 1.12**). Debido a que el vial y el disco de soporte giran en sentidos opuestos, las fuerzas centrífugas actúan en sentidos opuestos causando que los balines fragmenten los granos debió a las fuerzas de fricción y el impacto en las paredes del contenedor. Los viales y los balines son fabricados con diferentes materiales como ágata, zirconio, acero cromado, aleación Ni-Cr, etc.

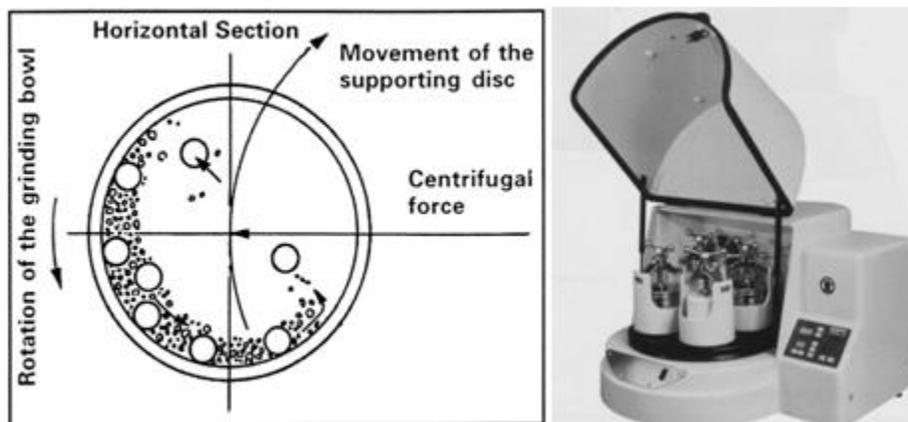


Figura 1.12 Diagrama de fuerzas que actúan sobre el sistema de un molino planetario [45].

Uno de los parámetros que se toman en cuenta cuando se hace aleado mecánico es la relación del peso de las bola y los polvos (ball-to-powder weight ratio, BPR por sus siglas en ingles) debido a que se ha demostrado que el tiempo requerido para una reacción de reducción se ve disminuido con un incremento de su BPR. Se ha reportado con oxido de cobre que utilizando relaciones de 30:1, 60:1 y 80:1 se obtiene metal puro de cobre más rápido y en mayor proporción. Estos resultados han sido explicados en base a que con un BPR alto la energía de colisión es más alta [45].

1.4.5 Desventajas del aleado mecánico.

Una de las grandes preocupaciones que se tiene cuando se trabaja con aleado mecánico es la naturaleza y la cantidad de impurezas que se impregnan en los polvos como una consecuencia del choque de las bolas con las paredes del tazón. En experiencia personal se ha tenido contaminación por fierro. Es por esto que la contaminación de los polvos constituye una gran desventaja en el aleado mecánico a menos que se tomen precauciones especiales para evitar o disminuir este fenómeno.

1.4.6 Aleado mecánico en el almacenamiento de hidrógeno.

Existen estudios donde investigadores han estudiado el efecto del aleado mecánico en materiales metálicos para almacenamiento de hidrógeno y se ha observado que este tipo de hidruros presenta una gran densidad de defectos

estructurales los cuales mejoran la difusión del hidrógeno en la matriz del metal, aunque por otro lado, presentan la desventaja de tener una alta sensibilidad a la oxidación debido a su alta área superficial lo que podría ser una limitante para la hidruración [46-53].

1.5 Justificación y relevancia.

La problemática ambiental (la contaminación y degradación del medio, la crisis de los recursos naturales energéticos y de alimentos) ha aparecido en las últimas décadas del siglo XX como una crisis de civilización. Esta crisis es ocasionada por:

- a) Explicar las causas históricas de la degradación ambiental.
- b) Diagnosticar la especificidad de los sistemas sociedad-ambiente-cultura-economía.
- c) Construir una racionalidad productiva fundada en el manejo integral e interdisciplinario de los recursos.



Figura 1.13 Relación Economía-Cultura-Ambiente-Sociedad para el desarrollo sustentable.

Con el fin de mitigar los daños ocasionados al medio ambiente y prevenir una crisis aun mayor, este trabajo se centra en la posibilidad de aprovechar el

potencial del hidrógeno como transportador energético limpio, es decir, que no deteriore al medio ambiente. Por sus características, el hidrógeno puede ser un candidato prometedor para encabezar una siguiente revolución industrial, donde por fin se tome en cuenta al medio ambiente.

1.6 Hipótesis.

Demostrar que se puede obtener una buena eficiencia de almacenamiento de hidrógeno en aleaciones base magnesio, así como una mejora de la cinética de hidruración-deshidruración por medio de la adición de catalizadores de níquel e hidruro de litio.

1.7 Objetivo.

Determinar el efecto del níquel e hidruro de litio sobre las características de hidruración-deshidruración en aleaciones base magnesio.

1.8 Objetivos específicos.

- Determinar las mejores condiciones de aleado mecánico para la fabricación de las aleaciones base magnesio a estudiar con el objetivo de obtener una máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

- Caracterización de las aleaciones de base magnesio a través del uso de diversas técnicas analíticas como es la Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplado con Dispersión de Energía de Rayos

X (EDS) y Análisis Termogravimétrico (TGA). Este último para evaluar el % e.p. de hidrógeno almacenado en las aleaciones producidas base magnesio.

- Relación de las fases presentes con la eficiencia máxima de almacenamiento de hidrógeno % e.p.

- Determinar el efecto del níquel y del hidruro de litio como un catalizador sobre la cinética de hidruración-deshidruración y la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de los sistemas Mg-Ni y Mg-Ni-LiH.

2. MATERIALES Y METODOS.

En este capítulo se hace una descripción de los materiales y los métodos utilizados en la realización de este proyecto. Se hace una descripción de las actividades realizadas como revisión bibliográfica, reactivas y equipo, arreglo experimental, pruebas preliminares de temperatura, composición, molienda, aleado mecánico, caracterización de los materiales, preparación de las muestras, análisis de la eficiencia, entre otras.

2.1 Preparación de materiales.

Para la fabricación de los sistemas de aleaciones del tipo Mg-Ni y Mg-Ni-LiH se utilizaron elementos puros con las siguientes características: polvo de magnesio de malla 100 con un tamaño de partícula aproximado de 150 μm y pureza de 99.8%. El polvo de níquel de malla +325 con tamaño de partícula aproximado de 44 μm y con una pureza de 99.8%. Hidruro de litio en polvo con una pureza del 99.4% y malla +325 con tamaño de partícula de 44 μm . Los materiales antes descritos fueron comprados en Alfa Aesar [54].

2.2 Aleado mecánico.

Las aleaciones fueron sintetizadas por medio de aleado mecánico. En la fabricación de los sistemas de Mg-Ni y Mg-Ni-LiH se especificaron algunas variables como la composición y el tiempo de molienda partiendo de una concentración inicial de magnesio, níquel e hidruro de litio. En la **Figura 2.1** se muestra el diagrama del proceso de fabricación de las aleaciones Mg-5%Ni, Mg-

20%Ni, Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8LiH por medio de aleado mecánico, así como las etapas de hidruración y deshidruración. La fabricación de aleaciones se llevo a cabo en un molino planetario Pulverisette 7 de Fritsch. Para determinar las concentraciones de los elementos aleantes fue necesario realizar pruebas preliminares concluyendo estudiar el sistema Mg-Ni a dos concentraciones como 5% y 20% e.p. de níquel.

Los polvos de Mg, Ni e LiH fueron pesados en una balanza analítica y es importante señalar que el manejo del material fue llevado a cabo dentro de una cámara de guantes con atmosfera inerte de argón (Ar).

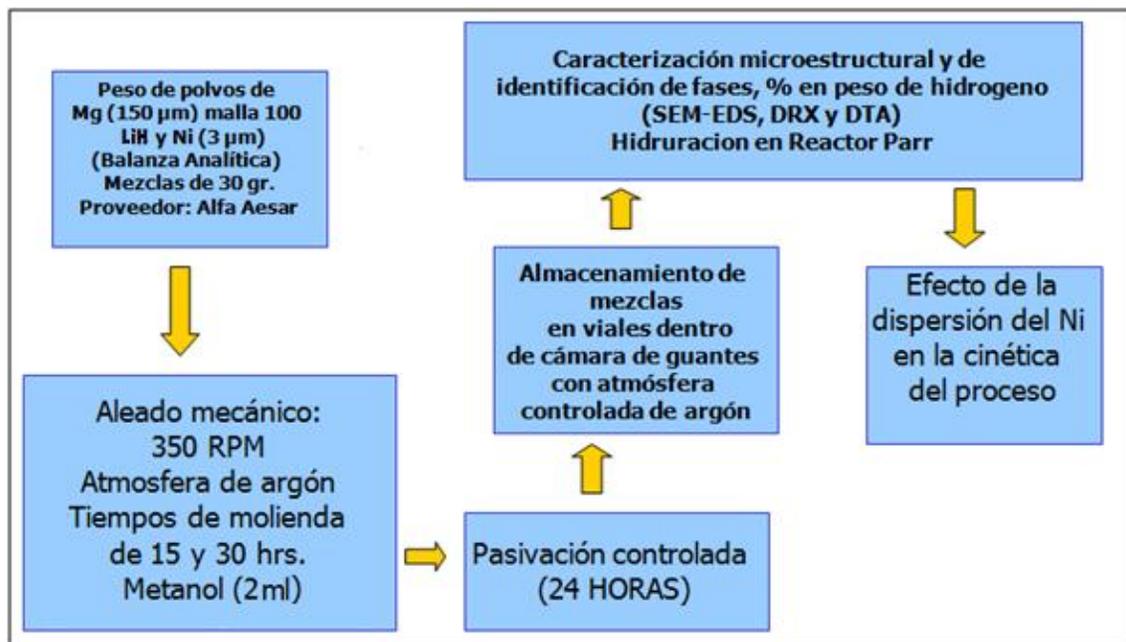


Figura 2.1 Diagrama del proceso de fabricación de aleaciones para almacenamiento de hidrógeno.

2.2.1 Diseño de tazones para aleado mecánico.

Debido a las condiciones requeridas de trabajar con atmosfera controlada en el molino de bolas fue necesario diseñar los tazones del molino en acero inoxidable con una estructura de seguridad que garantizara hermeticidad. Los tazones tienen un peso de 1.570 kilogramos y una altura de 7 centímetros como se muestra en la **Figura 2.2**. El diámetro de la pared externa es de 6 centímetros y el diámetro de la pared interna es de 4 centímetros. El sistema cuenta con un empaque de plástico para asegurar un buen sellado.



Figura 2.2 Diseño de tazón de acero inoxidable para la fabricación de aleaciones bajo atmosfera controlada.

2.2.2 Preparación de muestras.

Se prepararon mezclas tipo batch de 30 gramos de polvos de magnesio, níquel e hidruro de litio en el interior de una cámara de guantes con atmosfera controlada. La materia prima fue puesta dentro de los tazones junto con los balines y 2 mililitros de metanol como antiaglutinante utilizando una relación de bolas-peso 11:1. Los tiempos de molienda utilizados fueron de 15 y 30 hrs con repeticiones de 90 minutos de molienda y 30 minutos de descanso a una velocidad de rotación de 350 revoluciones por minuto (RPM).

Una vez finalizada la molienda y debido a la alta reactividad del magnesio con el oxígeno fue necesario pasivar la aleaciones manteniendo la muestra dentro de los tazones con una pequeña abertura por un periodo de tiempo de 24 horas con la finalidad de evitar la ignición del metal debido a la exposición repentina al oxígeno. Una vez pasivados los polvos, el siguiente paso fue almacenar las muestra dentro de viales para su posterior caracterización por medio de técnicas avanzadas como DRX, SEM-EDS y XPS.

2.3 Caracterización microestructural de las muestras.

La caracterización de las muestras se realizo por análisis (BET) para el cálculo de su área superficial, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para la determinación de las fases presentes y microscopia electrónica de barrido (MEB) para el estudio de la morfología y análisis químico. Una parte de las pruebas se realizaron en la Universidad Autónoma de Nuevo León y otras en el Instituto Politécnico Nacional.

2.3.1 Análisis de área superficial (BET).

Una vez que se sintetizaron las mezclas se procedió a analizar su área superficial por medio de un equipo BET NOVA 2000e de Quantachrome Instruments. Existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y el área superficial debido a la presencia de distorsiones y fisuras en los granos, el área expuesta es mucho mayor que asumiendo una forma geométrica [55]. El principio básico del análisis BET considera un gas que se absorbe a bajas temperaturas

sobre superficies solidas limpias en donde se forman capas sobre la superficie de las partículas que posteriormente son medidas y analizadas. Se hizo una desgasificación a 100°C durante una hora para asegurar que toda la humedad haya sido removida. Además, se procedió a hacer el análisis de dos muestras simultáneamente con una duración aproximada de 90 minutos. Por último se hizo un comparativo de los resultados obtenidos con magnesio puro y con muestras del sistema Mg-5%Ni y Mg-20%Ni con tiempos de molienda de 15 y 30 horas.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

El fenómeno de difracción ocurre cuando una radiación de cierta longitud de onda choca contra alguna superficie donde puede ocurrir que (1) existan objetos que sean capaces de difractar la onda y (2) el espacio entre los objetos sea de la misma magnitud de la longitud de la onda. Cuando dos ondas son difractadas puede ocurrir que estas se refuercen mutuamente (interferencia constructiva) y sus amplitudes se integren (**Figura 2.3**). Por otro lado, puede resultar que las dos ondas se cancelen o anulen una con otra (interferencia destructiva) donde se obtiene como resultado una amplitud cero.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene alta energía y una longitud de onda corta del orden de espacios atómicos en materiales sólidos. Cuando una emisión de rayos X incide en un material solido, una parte será difractada en muchas direcciones por los electrones asociados en cada átomo del material. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los

rayos X, el espacio interatómico y ángulo de difracción para interferencias constructivas en una ecuación que es la siguiente:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

donde n es el orden de la reflexión, el cual puede ser cualquier entero (1, 2, 3..) sin que el seno de θ (ángulo de incidencia) sea superior a la unidad. Los índices de Miller h, k y l son los parámetros de la simetría de la estructura. Si la ley de Bragg no se satisface entonces la interferencia será destructiva y la intensidad de la difracción será muy baja lo que no proporciona mucha información [25].

Una vez que se obtienen los patrones de difracción de rayos x, estos son interpretados y comparados con una base de datos en donde se busca la referencia que corresponda a cada uno de los picos para su identificación.

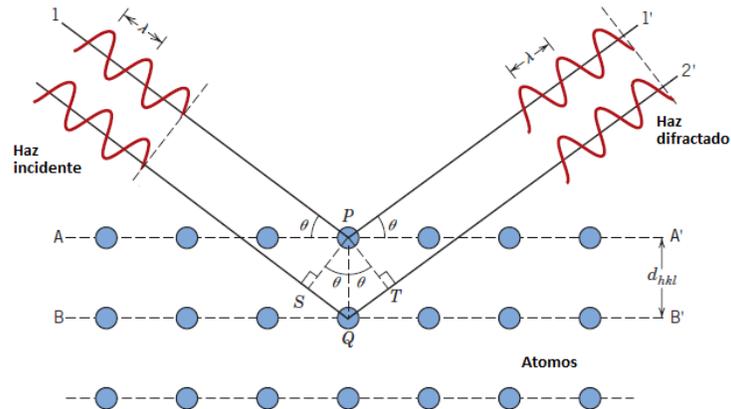


Figura 2.3 Fenómeno de difracción [25].

2.3.2.1 Parámetros del DRX.

Los análisis por DRX se realizaron en un difractómetro de rayos X *D8 advance de Bruker* con un detector Vantec a un voltaje de excitación de 40 KV y una intensidad de corriente de aceleración de 40 mA [56], un tiempo de paso de 0.5 segundos y una velocidad de barrido de 0.05° ($2\theta/\text{seg}$) en un ángulo inicial (2θ) de 10° y un ángulo final (2θ) de 70° . El equipo utilizado permite analizar muestras en estado sólido en polvo, no corrosivas y piezas solidas de dimensiones tales que puedan ser colocadas en los porta muestras del equipo. El límite de detección de fases presentes es de 5% e.p. Para la interpretación y análisis de los resultados se utilizo una base de datos ICSD, PDF-maint, que contiene una gran cantidad de patrones.

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite visualizar la superficie de la muestra mediante el escaneo o barrido de la misma por medio de electrones emitidos desde un cañón de alta energía. Los electrones interactúan con los átomos de la superficie de la muestra produciendo señales que contiene información de la misma y permite realizar el análisis. En este trabajo se utilizaron los dos tipos de señales que produce el equipo que son electrones secundarios (SE) para el análisis de morfología y tamaño de partícula y electrones retrodispersados (BSE) para la determinación de la composición química. Es importante mencionar que la señal de electrones retrodispersados fue utilizada en la cuantificación del %área superficial ocupada por el níquel. El equipo utilizado fue un microscopio JEOL JSM-6490LV acoplado a un detector WAFER de silicio dopado con Litio de 3.5-6 mm de diámetro y 3 mm de espesor el cual es controlado por un software de INCA-Sight instruments de OXFORD [57]. Las muestras fueron analizadas a un voltaje de aceleración de 20 KeV.

2.4 Metalografía.

Muestras de mezclas de polvos fueron tomadas para su caracterización física y microestructural. El montaje de las muestras fue realizado de diferentes formas tales como sobre cinta de cobre, en pastillas a presión por medio de una prensa hidráulica y en frío utilizando resina epóxica. En los tres casos las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro por medio de una recubridora Desk IV de Denton Vacuum LLC para una mejor conductividad y poder tener una mejor

resolución en el microscopio electrónico de barrido. Una vez que las muestras fueron montadas se procedió a pulirlas para poder observar la morfología de las partículas.

Se hicieron pastillas de un diámetro de 13 mm y altura de 1.5 mm con una prensa hidráulica 3351-o de Carver. Uno de los inconvenientes de utilizar esta metodología fue que debido a las fuerzas aplicadas por la prensa se tuvieron cambios en la microestructura de las muestras por lo que se tuvo que montar las muestras en frío.

Las muestras fueron montadas en frío utilizando resina de poliéster cristal con catalizador K-2000 de Poliformas Plásticas para acelerar el fraguado [58-59].

2.4.1 Montaje en frio.

El montaje en frio es un proceso que fue modificado durante la experimentación debido a que se tuvieron problemas para que el material en polvo se sujetara a la resina. En este proceso de montaje en frio se utilizaron moldes de plástico de Buehler con un diámetro interior de 3 cm y una altura de 0.6 a 0.8 cm.

La primera metodología en la que se realizo este montaje fue depositando primero la muestra dentro del molde y posteriormente la resina con 5 gotas de catalizador para después dar agitación mecánica a la muestra y la resina dentro del molde. El tiempo de fraguado en esta forma de montaje fue de aproximadamente 8 horas. Una vez retirada la muestra fue necesario pulirla para retirar las capas de resina sobre la superficie. Se utilizaron diversos tipos de lijas de carburo de silicio y en la primera etapa para el desbaste grueso se utilizo lija de tamaño 80 para retirar las capas de mayor espesor. Posteriormente se utilizaron lijas de tamaño 240, 600 y 2400 para desbaste más fino. Es importante mencionar que entre cada cambio de lija se realizaba limpieza de la muestra en baño de ultrasonido por 3 minutos con la finalidad de remover partículas contaminantes dispersas sobre la superficie. En el pulido de la última etapa se utilizo silica coloidal al 30% de suspensión en agua de Aldrich con el objeto de dar un pulido más fino [60].

Uno de los problemas que se tuvieron con el procedimiento de montaje en frio de las muestras a analizar fue que al momento de mezclar los polvos junto con

la resina estas se dispersaban por todo el volumen de la muestra y al momento del análisis se podía observar muy poca muestra en el microscopio electrónico de barrido. Se hicieron algunas modificaciones al procedimiento de montaje en frío con la finalidad de distribuir de manera más homogénea la mezcla de polvos sobre la superficie y facilitar su metalografía y análisis SEM por lo que se agregó el polvo en el fondo del molde para posteriormente adicionar la mezcla resina-catalizador. Es importante mencionar que con esta metodología no fue necesario utilizar lijas de carburo de silicio de tamaño grueso y solo se utilizaron tamaños finos (2000 y 2400). Una vez terminado el montaje en frío de las muestras y su metalografía, la siguiente etapa fue recubrir las muestras con oro durante 60 segundos empleando para ello una recubridora. Por último se procedió a analizar las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB).

2.5 Cuantificación de la distribución de níquel en la microestructura.

Para cuantificar la distribución del % área ocupada por níquel en la microestructura fue necesario tomar micrografías a magnificaciones de 1000X en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Posteriormente la cuantificación del % área ocupada se realizó utilizando el software ImageJ seleccionando las áreas brillantes de la fase níquel y haciendo la cuantificación bajo la premisa de que el porcentaje de ocupación es el porcentaje de área ocupada por el níquel dividido entre el área total. Es importante señalar que fue necesario trabajar en el modo de electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) y alto contraste en el MEB debido a que por diferencia de pesos atómicos fue posible identificar las fases de Ni embebidas en la matriz de Mg. La unidad de medida del software ImageJ son los píxeles y fue necesario hacer la conversión de píxeles a micras. En la **Figura 2.4** se muestra una pantalla del software ImageJ en donde se puede observar que la cuantificación de níquel sombreado con verde se hizo de manera estadística haciendo un muestreo de 10 micrografías por aleación para la determinación del porcentaje de área ocupada y 50 mediciones para determinar el tamaño de partícula de níquel.

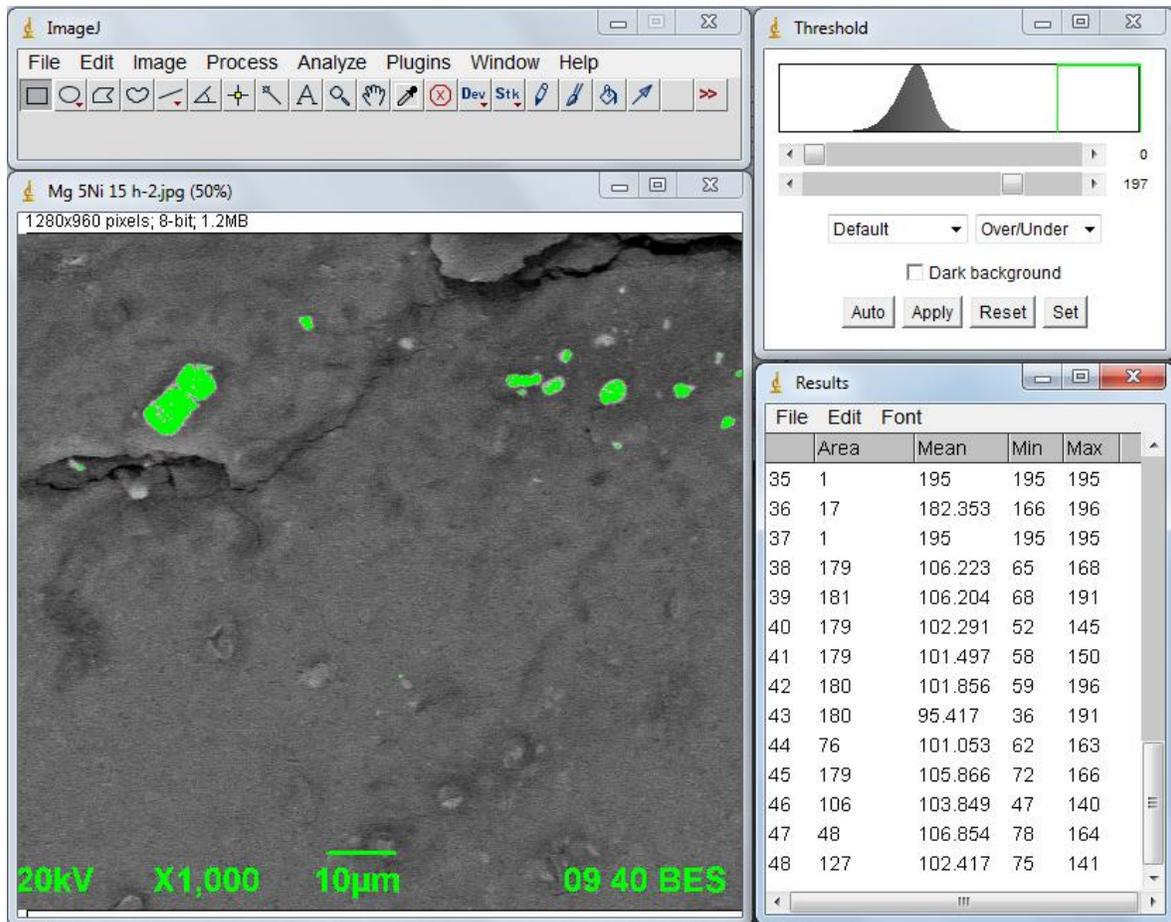


Figura 2.4 Pantalla del software ImageJ.

La **Figura 2.5** a) y b) muestra dos micrografías de la cuantificación del porcentaje de área ocupada y tamaño de partícula de níquel en la aleación Mg-5%Ni.

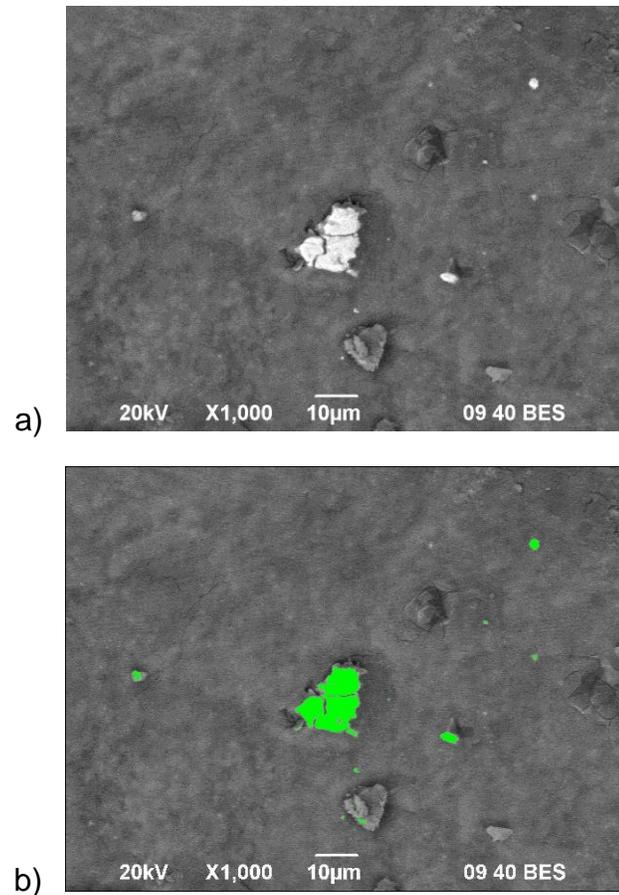


Figura 2.5 (a) Muestra montada en frio y pulida de la aleación Mg-5%Ni y (b) área cuantificada de Ni (área verde) por medio del software ImageJ.

Es importante señalar que la cuantificación del porcentaje de área ocupada de níquel pudo haberse realizado por mapeo EDS en el MEB. Sin embargo, esto hubiera requerido muchas horas-MEB lo que hubiera elevado el costo de la caracterización.

La **Tabla 2.1** muestra los resultados de la cuantificación del porcentaje de área ocupada de níquel en 10 micrografías (M1, M2, M3... M10). En la **Tabla 2.2** se pueden observar las mediciones del tamaño de partícula de níquel en la aleación Mg-5Ni% con 15 horas hidrurada en la condición H2.

Para cada una de las 10 micrografías de cada muestra se tomaron 5 mediciones de tamaño de partícula dando un total de 50 mediciones por muestra. Además, se hizo el cálculo de la media, desviación estándar y varianza.

Tabla 2.1 Cuantificación del porcentaje de área ocupada en la aleación Mg-5Ni% (15hrs, H2) para 10 muestras (M1, M2, M3... M10).

	M1	M2	M3	M4	M5
Porcentaje de Área Ocupada por Ni (%)	0.75	0.68	0.51	0.55	0.32
	M6	M7	M8	M9	M10
Porcentaje de Área Ocupada por Ni (%)	0.93	0.57	0.56	0.40	0.68

Tabla 2.2. Medición de tamaños de partícula de níquel para 10 muestras (M1, M2, M3... M10) de la aleación Mg-5%Ni con 15 horas bajo H2.

	M1	M2	M3	M4	M5
Medicion1 (µm)	5.71	5.6	3.17	3.13	1.29
Medicion2 (µm)	7.64	7.64	7.29	5.45	3.53
Medicion3 (µm)	3.34	2.71	3.63	4.4	4.14
Medicion4 (µm)	4.61	5.49	5.47	4.86	4.23
Medicion5 (µm)	2.79	7.8	5.93	7.5	3.55
Promedio (µm)	4.82	5.86	5.1	5.08	3.4
	M6	M7	M8	M9	M10
Medicion1 (µm)	7.27	3.79	4.04	7.21	5.43
Medicion2 (µm)	3.65	2.99	5.66	3.21	5.37
Medicion3 (µm)	5.81	2.74	3.37	5.61	6.46
Medicion4 (µm)	2.79	6.25	2.65	4.14	6.07
Medicion5 (µm)	7.33	3.02	3.16	2.74	3.99
Promedio (µm)	5.37	3.76	3.78	4.58	5.46

2.6 Reactor de hidruración.

El proceso de hidruración fue llevado a cabo en un reactor Parr [61] el cuál consta de un vaso de acero inoxidable para una presión máxima de trabajo de 20 Mpa y una temperatura máxima de 350 °C. El reactor cuenta con válvulas de entrada y salida con conexiones de 1/8". La temperatura es suministrada por medio de una mantilla de calefacción de 115 V / 350 Watts y monitoreada a través de un termopar conectado a un modulo de control de temperatura modelo 4838 de Parr.

El reactor Parr cuenta con dos válvulas de entrada una de las cuales está conectada a una bomba de vacío para hacer vacío dentro del tazón y la otra válvula es para inyección de hidrógeno durante el proceso de hidruración.

2.6.1 Proceso de hidruración.

Mezclas de polvos de magnesio y níquel fueron aleadas mecánicamente para formar las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni. Estas aleaciones fueron posteriormente hidruradas a tres niveles de temperatura los cuales para facilitar su identificación se le llamaran H1 a la temperatura de 200°C, H2 a la temperatura de 250°C y H3 a la temperatura de 300°C. El proceso de hidruración comienza con tres activaciones en las cuales se inyecta hidrógeno 5 minutos al material y se hace vacío durante 5 minutos para posteriormente hidrurar durante media hora a una presión de 2 Mpa. El objetivo de la activación es la decrepitación de las partículas para obtener una mayor superficie de reacción [22].

2.7 Análisis de la eficiencia – DTA/TGA.

El análisis térmico es el conjunto de técnicas en las cuales se miden las propiedades físicas de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura.

En análisis térmico diferencial la muestra es comparada con un patrón de referencia, en este caso alúmina (Al_2O_3) y por medio de dos termopares se obtiene la diferencia de temperatura de la alúmina y la muestra. Además, en el análisis se pueden apreciar diferentes picos que pueden ser exotérmicos o endotérmicos. En el análisis termogravimétrico se obtiene una medición de cualquier cambio en peso asociado con transiciones térmicamente inducidas, es decir, se registra directamente la ganancia o pérdida en peso como una función de la temperatura (o del tiempo, cuando se emplea una condición isotérmica). El objetivo de utilizar esta técnica fue la cuantificación de la pérdida en peso que se puede interpretar como la cantidad de hidrógeno absorbido en la aleación durante el proceso de hidruración. Se utilizaron crisoles de platino en muestras de 10 mg para ambos sistemas Mg-Ni y Mg-Ni-LiH. La rampa de calentamiento utilizada en cada una de las pruebas consistió en una primer etapa de equilibrio térmico a 50°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 350°C y un flujo de 100 ml/min de nitrógeno de alta pureza (99.999%). Después de cada corrida de análisis térmico las muestras fueron caracterizadas por MEB y DRX.

2.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica avanzada de caracterización de superficies y análisis químico que se basa en la interacción de la radiación de rayos X sobre la materia. El principio de esta técnica está fundamentado por el efecto fotoeléctrico y fotoemisión. El principio consiste en la interacción fotón-átomo y en donde pueden ocurrir diversos eventos tales como se mencionan a continuación:

- a) Que el fotón pueda atravesar el átomo sin interacción alguna.
- b) Que el fotón sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía.
- c) Que el fotón interactúe con el electrón de un orbital atómico con una transferencia total de energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo [62].

Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando se aumenta gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de los electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-6} s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE$$

En donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces tipo iónico o covalentes entre átomos [62].

2.8.1 Parámetros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las muestras fueron montadas individualmente sobre papel aluminio de 5mm por 5mm en un porta muestras y sujetadas con cinta adhesiva de cobre para mejorar la conductividad.

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se llevaron a cabo usando un espectrómetro fotoelectrónico K-Alpha de Thermo Scientific con una fuente de rayos X monocromática $AlK\alpha$ (1487 eV). La posición del pico de O 1s fue monitoreado a 531.0 eV en cada muestra para asegurar que no hubieran variaciones en la medición de las energías de enlace debido a carga del material. La presión inicial en la cámara de análisis estuvo en el orden de los 10^{-6} y 10^{-7} Pa. Los datos del escaneo fueron recolectados usando un spot size de 400 μm y una energía de paso de 160 eV. Los datos de los escaneos mas anchos fueron colectados a una energía de paso de 60 eV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales, así como de los análisis efectuados y las observaciones realizadas en ambos sistemas Mg-Ni y Mg-Ni-LiH hidrurados y no hidrurados. Además, se hace una discusión de la relación entre la microestructura, morfología, fases presentes, temperatura y tiempo de molienda con la formación de hidruros y eficiencia de almacenamiento de H₂.

3.1 Caracterización de la materia prima.

En la **Figura 3.1** se muestran los picos de difracción de rayos X de la materia prima y en donde se puede observar picos característicos de magnesio, níquel e hidruro de litio. Es importante observar que no se encontraron picos de elementos contaminantes en los difractogramas del magnesio y níquel por lo que se pudo comprobar la pureza de estos. En el caso de hidruro de litio si se encontró presencia de hidróxido debido a su facilidad para absorber humedad del medio ambiente.

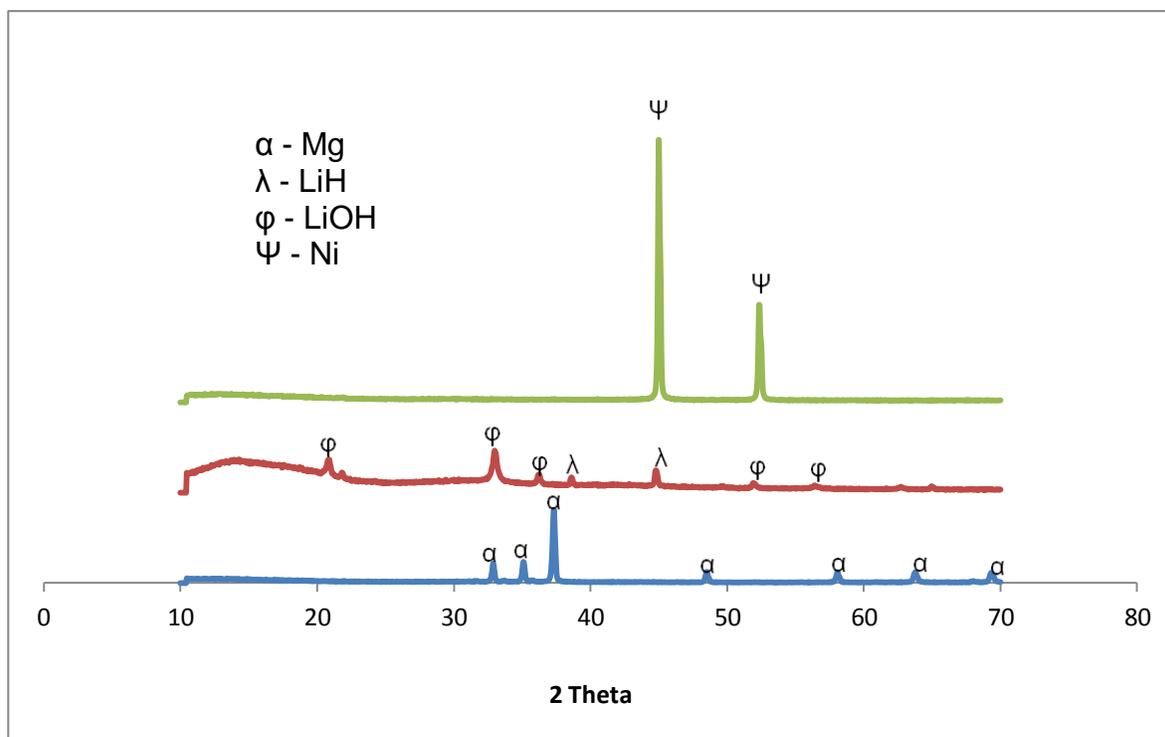


Figura 3.1 Análisis de difracción de polvos de Mg, LiH y Ni de Alfa Aesar.

Se tomaron micrografías de los polvos Mg y Ni en el microscopio electrónico de barrido (MEB) para determinar la morfología y composición química vía espectrometría de dispersión de energía de rayos x (EDX). Por medio del modo de electrones secundarios (ES) se pudo estudiar la morfología concluyendo que la forma de las partículas de magnesio es del tipo semi esférica con tamaño de partícula superior a las 500 μm . Las partículas de Mg pudieron ser observadas a una magnificación de 30X como se muestra en la **Figura 3.2 (a)** y en la **Figura 3.2 (b)** se muestra la composición química vía EDX.

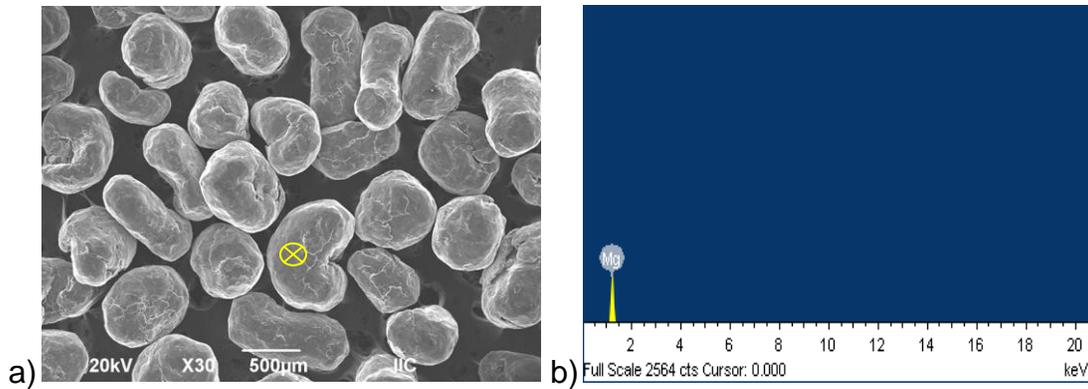


Figura 3.2 (a) Micrografía de polvos de Mg y su (b) espectro de composición vía EDX.

En la **Figura 3.3 (a) y (b)** se puede observar un comparativo de las micrografías del magnesio puro y magnesio molido y en donde se puede apreciar una reducción significativa del tamaño de partícula, sin embargo aun se puede observar que el tamaño de partícula no es homogéneo.

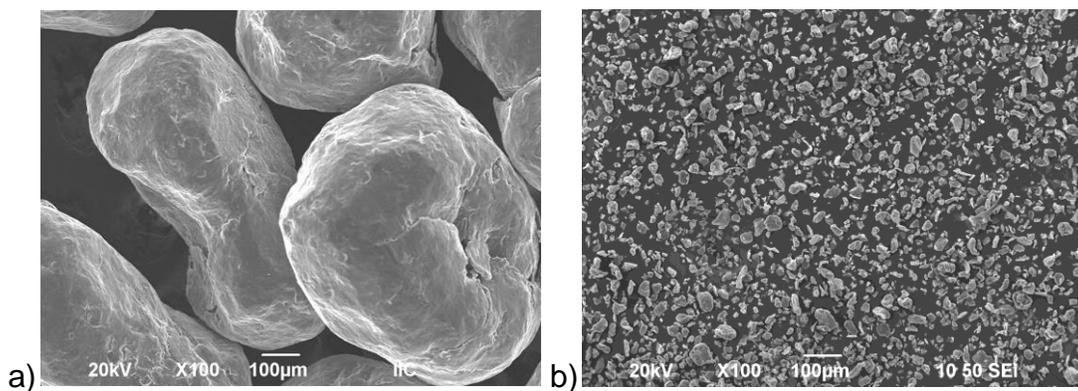


Figura 3.3 Micrografías de (a) Mg puro no molido y (b) Mg molido.

En la **Figura 3.4 (a)** se muestra una grieta en una partícula de magnesio en donde se puede apreciar la formación de *escamas* en la vecindad de la grieta. En la **Figura 3.4 (b)** se puede observar el espectro de composición vía espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) sobre una de las escamas y en donde se puede observar picos de magnesio (Mg) y oxígeno (O) que pudieran ser indicativos de MgO y/o Mg(OH)₂ formados muy probablemente durante el manejo del material y su interacción con el medio ambiente.

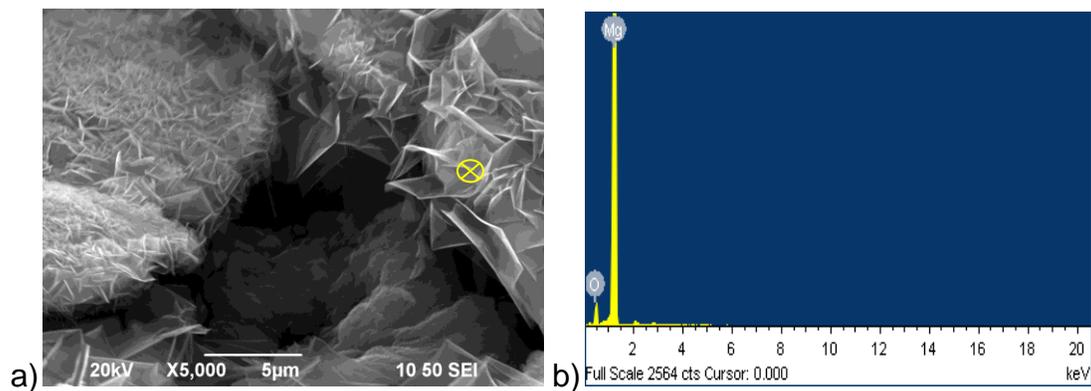


Figura 3.4 (a) Formación de escamas de MgO / Mg(OH)₂ y (b) Análisis EDX en un punto de la zona escamosa.

La **Figura 3.5 (a)** muestra la morfología del polvo original de níquel de Alfa Aesar y en donde se puede observar un tamaño de partícula de aproximadamente de 5 µm, morfología homogénea y aglomerados con superficie rugosa. La **Figura 3.5 (b)** muestra el análisis químico por EDX y donde solo se observan picos de Ni que comprueban la pureza del material.

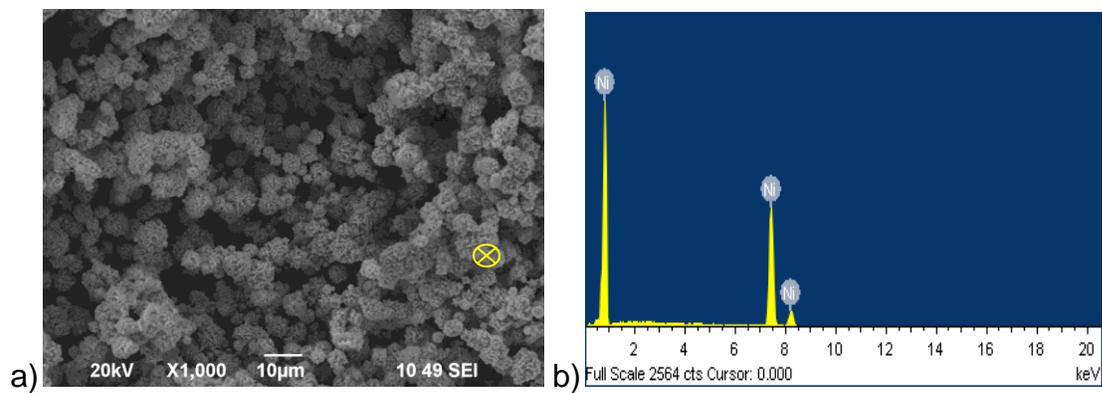


Figura 3.5 Micrografía de (a) partículas de Ni y su (b) Espectro de composición.

3.2 Caracterización de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni.

Una vez caracterizada la materia prima de magnesio y níquel se procedió a fabricar mezclas de polvos del tipo M-5%Ni y Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda respectivamente. En la **Figura 3.6** se muestran los análisis DRX de las mezclas de polvos antes mencionados y en donde se puede observar difracciones muy intensas de Mg muy probablemente debido a la baja dispersión del níquel como una consecuencia del corto tiempo de molienda. En los difractogramas **(b)**, **(c)** y **(d)** los picos de magnesio disminuyeron en comparación a la mezcla en **(a)** Mg-5%Ni con 15 horas debido a que el tiempo de molienda fue incrementado dando como consecuencia una mejor distribución del Ni.

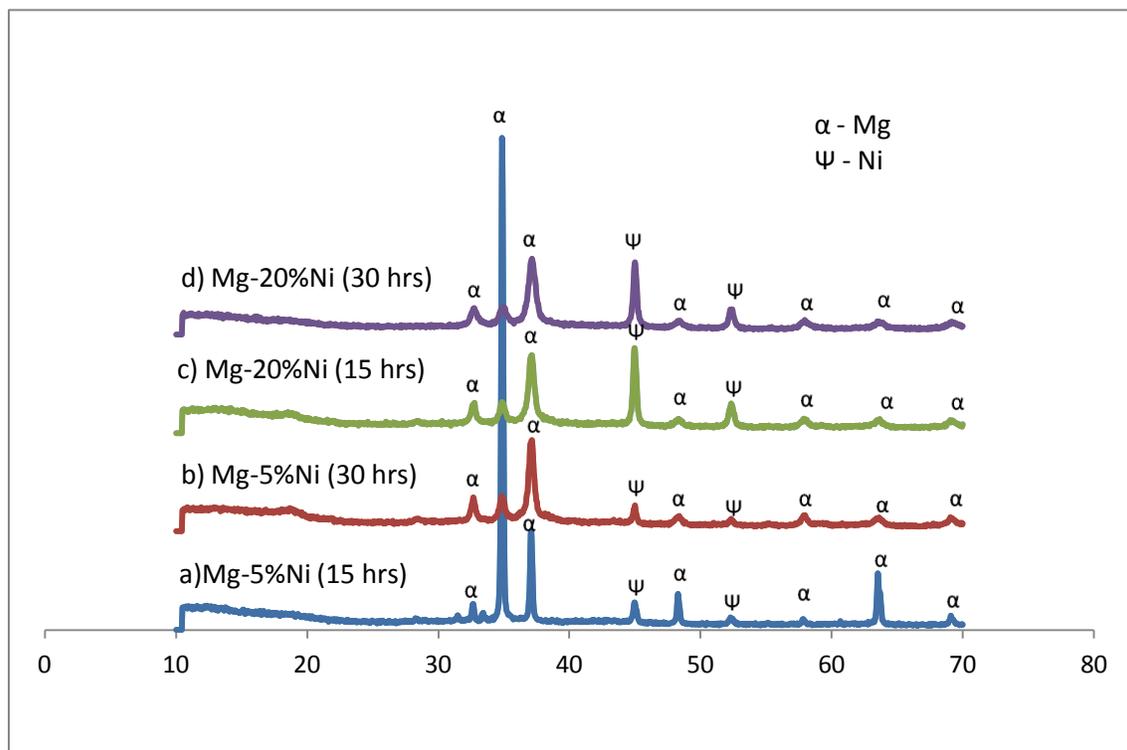


Figura 3.6 Difractogramas de las muestras (a) Mg-5%Ni (15 hrs), (b) Mg-5%Ni (30hrs), (c) Mg-20%Ni (15hrs) y (d) Mg-20%Ni (30hrs).

En las figuras 3.7 (a) y (b) y 3.8 (a) y (b) se muestran la morfología de las mezclas Mg-5%Ni y Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda respectivamente y en donde se puede apreciar el efecto del tiempo de molienda sobre la distribución y tamaño de partícula. En la **Figura 3.7 (a)** se observan aglomerados de partículas por arriba de las 10 μm y en la **Figura 3.7 (b)** se muestra una distribución más homogénea y tamaños de partículas menores a las 10 μm . En la **Figura 3.8 (a)** se observa una distribución no uniforme de partículas en cuanto a forma y tamaños a 15 horas de molienda y en la **Figura 3.8 (b)** se observa una mejor distribución y tamaño de partícula menores a 2.5 μm con 30 horas de molienda.

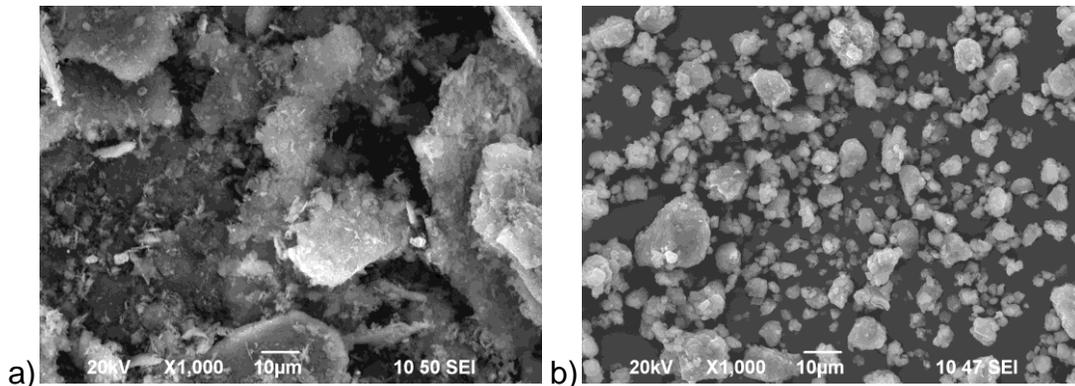


Figura 3.7 (a) Mg-5Ni% (15hrs) y (b) Mg-5%Ni(30hrs).

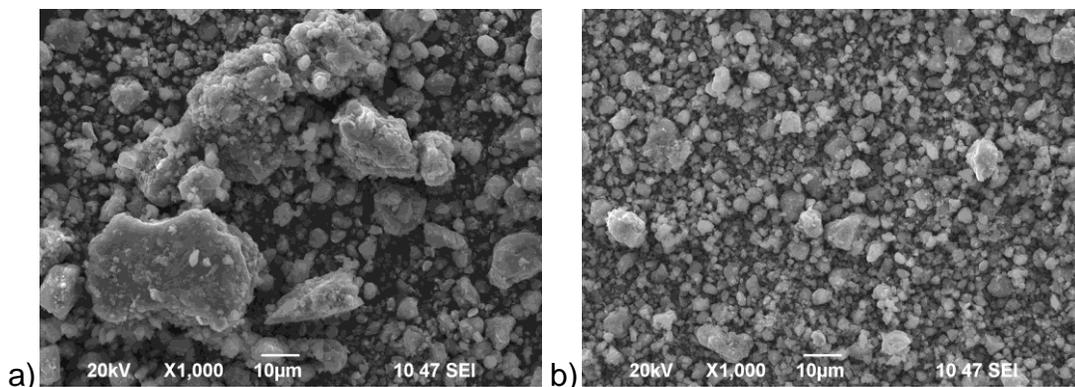


Figura 3.8 -(a) Mg-20%Ni (15hrs) y (b) Mg-20%Ni (30hrs).

3.2.1 Dispersión y tamaños de partícula de níquel.

Para analizar la distribución del níquel sobre la microestructura se llevo a cabo una cuantificación del porcentaje de área total ocupada por partículas de níquel en cada una de las mezclas del tipo Mg-5%Ni, Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda en ambos casos. Para ello se tomaron 10 micrográficas por aleación a una magnificación de 1000X para determinar el porcentaje de área ocupada y 5 mediciones de tamaño de partícula para cada micrografía de cada mezcla utilizando el software ImageJ.

En la **Tabla 3.1** se enlistan las cuantificaciones del porcentaje de área ocupada y el tamaño de partícula de níquel de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda y en donde se puede observar que la muestra de Mg-5%Ni con 15 horas de molienda presenta una desviación estándar del 0.48% lo que nos indica que las partículas analizadas tenían áreas muy grandes o muy pequeñas ocasionado por el poco tiempo de molienda. La muestra con 5% de níquel y 30 horas de molienda presentó un porcentaje de área ocupada del 0.18% con una desviación estándar muy baja del 0.05% lo que indica que hubo una mejor dispersión de níquel en la matriz comparada con la muestra a 15 horas de molienda.

En resumen, se pudo observar una reducción del porcentaje de área ocupada así como el tamaño de partícula de níquel sobre la matriz de magnesio como consecuencia del tiempo de molienda. Es decir, a mayor tiempo de molienda

se obtiene una mejor distribución de níquel sobre la microestructura y una reducción del tamaño de partícula.

Tabla 3.1 Cuantificación de níquel en muestras sin hidruración.

Mezcla	Porcentaje de área ocupada por Ni (%)	Desviación Estándar (%)	Tamaño de partícula (μm)	Desviación estándar (μm)
Mg-5%Ni (15 hrs)	0.81	0.48	4.77	1.5
Mg-5%Ni (30 hrs)	0.18	0.059	2.2	0.55
Mg-20%Ni (15 hrs)	1.87	0.43	4.52	0.81
Mg-20%Ni (30 hrs)	2.7	0.97	4.09	0.89

3.3 Hidruración de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni.

En la **Figura 3.9** se muestran los patrones de difracción de rayos X de las aleaciones Mg-5%Ni a 15 y 30 horas de molienda respectivamente a tres niveles de temperatura H1, H2 y H3 mencionados anteriormente.

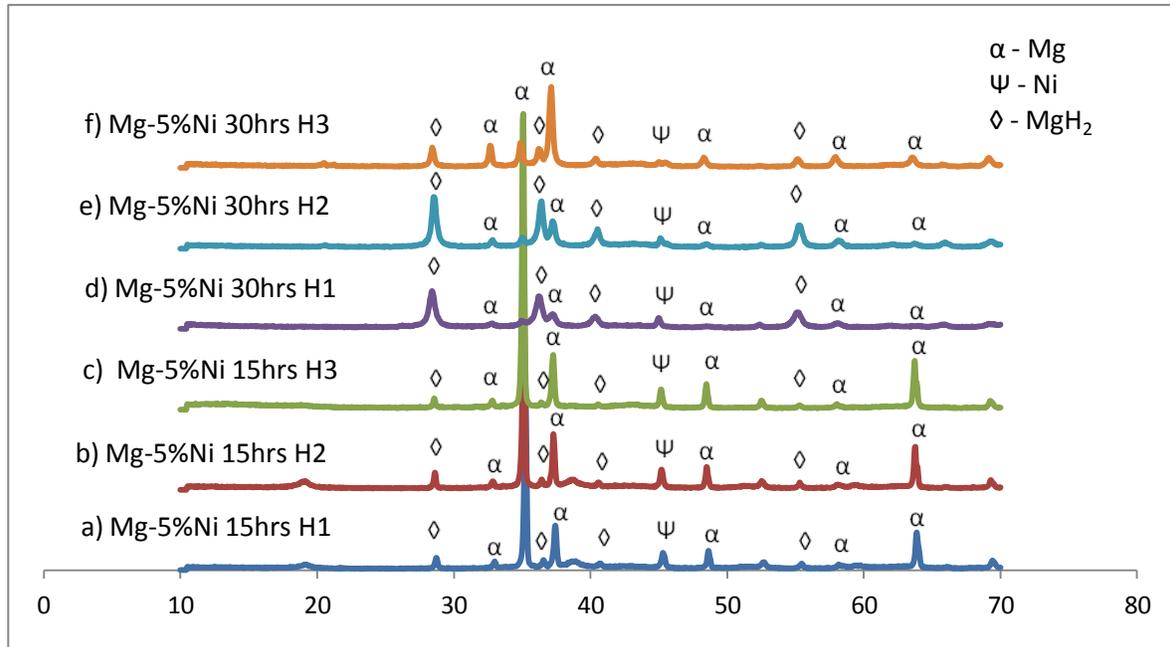


Figura 3.9 Análisis por DRX de las aleaciones Mg-5%Ni con 15 y 30 horas de molienda hidruradas a tres niveles H1, H2 y H3.

En los difractogramas (a), (b) y (b) de la **Figura 3.9** se observan picos muy intensos de magnesio en comparación de los picos de MgH_2 lo que nos hace suponer que la formación de hidruros no fue muy promovida bajo las condiciones de experimentación utilizadas. Además se pueden observar picos de níquel de baja intensidad, muy probablemente debido a la concentración utilizada de 5% en peso. Es importante mencionar que no se encontraron picos representativos de las

fases de óxido de magnesio (MgO) ni hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) que pudieran haberse formado durante el proceso y manipulación de las mezclas de polvos.

En la **Figura 3.9 (a), (b) y (c)** se muestran los difractogramas del sistema Mg-5%Ni con 15 horas de molienda e hidruradas a los niveles de temperatura H1, H2 y H3. Si se hace un comparativo de los difractogramas **(a), (b) y (c)** de la **Figura 3.9** vemos que la principal diferencia se encuentra en la intensidad de los picos de Mg e MgH_2 siendo el elemento puro reducido para dar paso a la nucleación de los hidruros. En base a los difractogramas se puede concluir que el incremento en la formación de los picos de hidruro es debido al aumento en el tiempo de molienda dando como consecuencia una reducción en el tamaño de partícula, lo que genera una mayor cantidad de defectos en la microestructura y es ahí donde los átomos de hidrógeno pueden llegar a enlazarse con mayor facilidad **[63-70]**. En el caso de la mezcla hidrurada a 250°C (5%Ni; 30 hrs), los picos de la fase MgH_2 indica que la eficiencia de absorción fue mejor.

En la **Figura 3.10** se puede observar los difractogramas de la aleación Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda hidruradas a 3 niveles H1, H2 y H3 y en donde se puede observar picos más intensos de Ni en las aleaciones con 15 horas de molienda en comparación con las aleaciones de 30 horas. Los difractogramas **(d), (e) y (f)** de la **Figura 3.10** muestran la presencia de la fase MgH_2 así como de los elementos aleantes puros Mg y Ni. Los picos más intensos de hidruros se pueden observar a la temperatura de absorción de 300°C . La fase Mg_2Ni muestra

una pequeña señal en el análisis y en general, así como en el resto de las mezclas, no fue detectada la presencia significativa de MgO y $Mg(OH)_2$ que pudieran haber interferido en el proceso de absorción, aunque es obvio que debido a la naturaleza de los materiales en algún momento absorben humedad del medio ambiente.

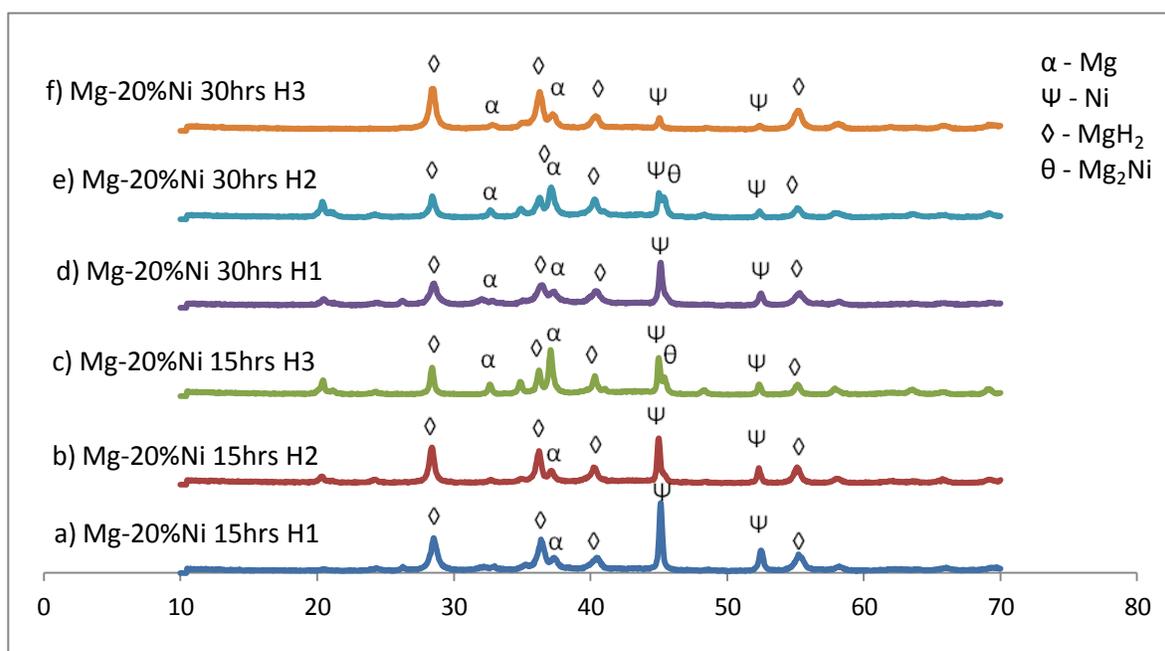


Figura 3.10 Aleaciones de Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda hidruradas a tres niveles H1, H2, y H3.

En resumen, para las muestras con una composición de níquel al 5% se puede concluir que las mejores condiciones para obtener una eficiencia máxima de absorción de hidrógeno son empleando tiempos de molienda de 30 horas, además de ser hidruradas a temperaturas de $200^{\circ}C$ y $250^{\circ}C$. En los difractogramas de estas muestras se pudo observar que la intensidad de los picos

de la fase MgH_2 es mayor en comparación a las muestras con tiempos de molienda de 15 horas. En el caso de las aleaciones con una composición de níquel al 20% los difractogramas muestran que la mayor absorción fue la muestra con 30 horas hidrurada bajo la condición H3.

3.4 Análisis de la dispersión del Ni.

Por medio de microscopia electrónica de barrido y el software ImageJ se hizo el análisis de la distribución de níquel en las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda hidruradas y no hidruradas. Se hizo la cuantificación del porcentaje de área ocupada por el catalizador Ni así como su tamaño de partícula con la finalidad de determinar su efecto sobre la microestructura y capacidad de almacenamiento.

En la **Tabla 3.2** se muestra que la máxima % área ocupada y tamaño de partícula de las muestras con 5%Ni oscila alrededor de 1.1% y 5.5 μm de longitud respectivamente. En el caso de las muestras con 20%Ni la máxima % área ocupada y tamaño de partícula de Ni fue de 2.11% y 4.4 μm respectivamente. De lo anterior se puede concluir que a mayor tiempo de molienda se obtiene un % área menor de Ni y una mayor reducción del tamaño de partícula lo que se traduce en una distribución más homogénea del catalizador sobre la microestructura.

Tabla 3.2 Cuantificación del porcentaje de área y tamaño de partícula de Ni.

Muestra	Porcentaje de área ocupada por Ni (%)	Desviación Estándar (%)	Tamaño de Partícula (μm)	Desviación estándar (μm)
Mg-5%Ni 15 hrs H1	0.55	0.28	3.89	1.03
Mg-5%Ni 15 hrs H2	0.6	0.16	4.72	0.78
Mg-5%Ni 15 hrs H3	1.18	0.59	5.58	1.06
Mg-5%Ni 30 hrs H1	0.29	0.012	2	0.34
Mg-5%Ni 30 hrs H2	0.30	0.2	2.1	0.58
Mg-5%Ni 30 hrs H3	0.47	0.29	2.3	0.54
Mg-5%Ni 15 hrs H1	2.02	0.49	4.47	0.86
Mg-5%Ni 15 hrs H2	1.45	0.29	3.34	0.45
Mg-5%Ni 15 hrs H3	1.52	0.48	3.82	0.86
Mg-5%Ni 30 hrs H1	1.5	0.09	3.37	0.47
Mg-5%Ni 30 hrs H2	2.11	0.13	3.21	0.42
Mg-5%Ni 30 hrs H3	1.35	0.57	3.38	0.58

De la cuantificación de la distribución de níquel sobre la microestructura (**Tabla 3.2**) se puede observar que en las muestras con 20%Ni se obtuvieron valores del % área ocupada de un 2.11% comparado con un 1.1% en las muestras con 5%Ni. De lo anterior se puede resumir que al incrementar el contenido de níquel se ocupan sitios posibles de nucleación de hidruro de magnesio ocasionando una disminución en la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno **[24]**.

La **Figura 3.11** muestra el efecto del tiempo de molienda sobre el % área ocupada por níquel y en donde se puede observar que un incremento del tiempo de molienda reduce en casi la mitad el % área ocupada por Ni y se obtiene un tamaño de partícula más homogéneo **[71-77]**. Para el caso de las muestras con 20% de composición de Ni, el % área ocupada se incrementa significativamente como consecuencia de una mayor concentración de Ni. En la **Figura 3.12** se observa que el tamaño de partícula en las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni presentan un tamaño de partícula menor a 30 horas de molienda.

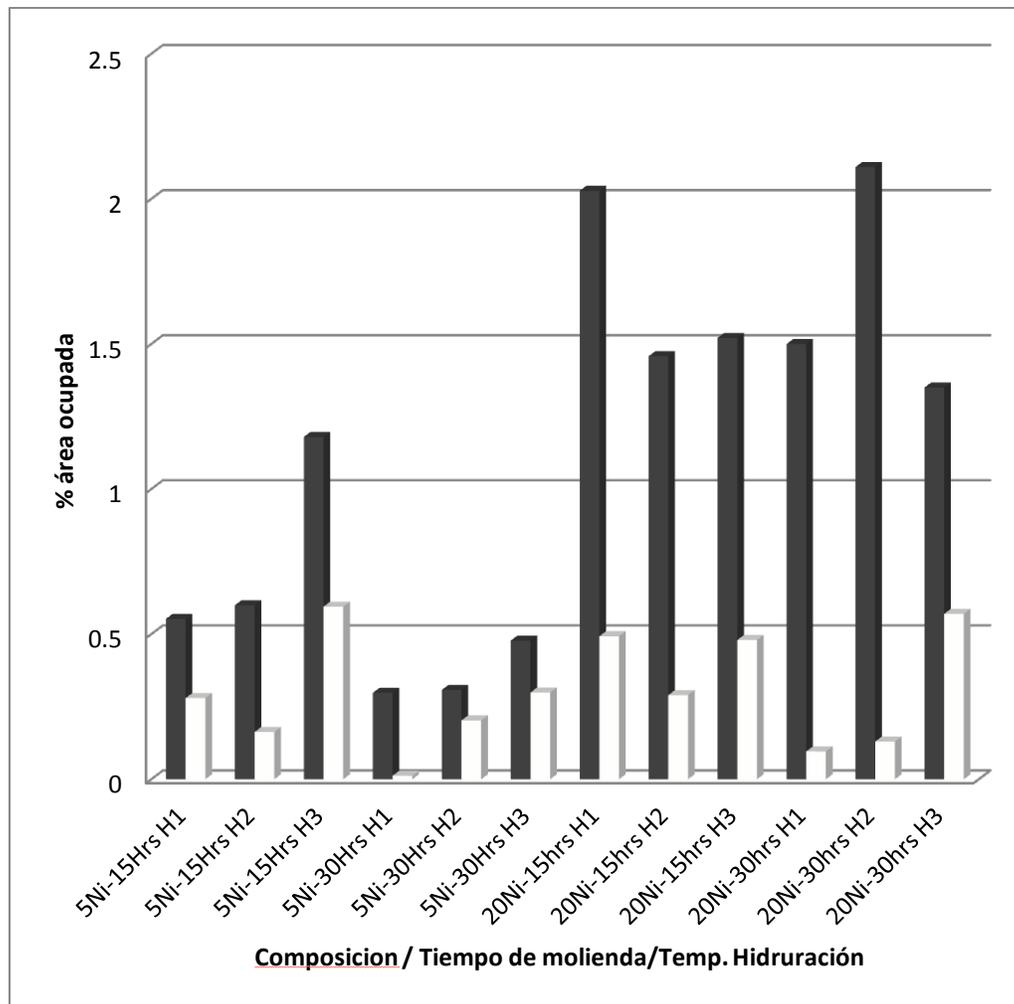


Figura 3.11 Cuantificación del porcentaje de área ocupada de Ni.

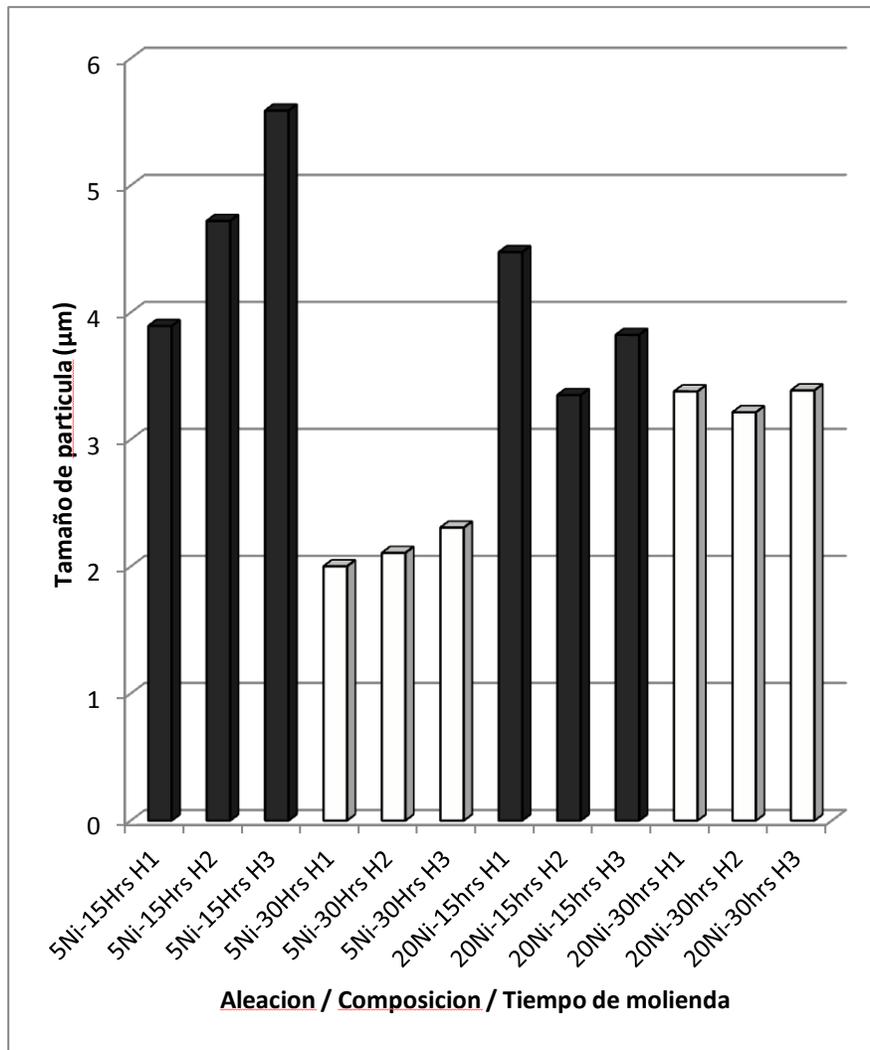


Figura 3.12 Tamaño de partícula de Ni en función de la concentración de Ni, tiempo de molienda y temperatura de hidruración.

3.5 Eficiencia de hidruración.

Una vez hidruradas las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni se procedió a hacer pruebas de análisis térmico (DTA/TGA) con la finalidad de conocer su pérdida en peso, es decir, su eficiencia de almacenamiento de hidrógeno. En la **Tabla 3.3** y **3.4** se resumen las eficiencias de almacenamiento de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni respectivamente. La pérdida en peso durante la rampa de calentamiento se traduce en el hidrógeno en forma de enlaces en la estructura del magnesio y que es liberado debido a las condiciones térmicas establecidas.

Se hizo el análisis de la pérdida en peso a 3 niveles de temperatura H1, H2, H3. Se realizó un equilibrio a 50°C con la finalidad de eliminar la humedad absorbida por la muestra al estar en contacto con la atmósfera. En la **Tabla 3.3** se puede observar que las aleaciones de Mg-5%Ni pierden entre un 0.54% y 1.03% en esta región de temperatura. A los 200°C las muestras pierden entre un 2.01% y 4.2%. A los 250°C la pérdida en peso se encuentra entre un 2.5% y 4.43% y finalmente en la última medición de temperatura a 300°C la pérdida fue entre 3.46% y 5.24% siendo estos últimos los porcentajes mayores obtenidos en el sistema Mg-5%Ni con 15 y 30 horas respectivamente. En general, la mejor temperatura para deshidrurar fue a 300°C para el nivel de composición de 5%Ni.

La **Tabla 3.4** muestra los resultados de análisis térmico (TGA) para las aleaciones del sistema Mg-20%Ni y en donde se puede apreciar que a 15 horas de molienda se obtiene un porcentaje mayor de pérdida en peso en la muestra hidrurada bajo la condición H2 (4.2% e.p). Para el caso de las muestras a 30

horas de molienda se encontraron buenos resultados deshidrurando a 200°C y 300°C con un 5.47% y 4.22% e.p. de hidrógeno respectivamente.

En ambos sistemas Mg-5%Ni y Mg-20%Ni las mejores eficiencias de almacenamiento de hidrógeno fueron hidruradas bajo la condición H1: 200°C a 30 horas de molienda y temperatura de deshidruración de 300°C.

Tabla 3.3 Eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de las aleaciones Mg-5%Ni con 15 y 30 horas hidruradas a H1, H2 y H3.

	Temperatura de deshidruración			
	50°C	200°C	250°C	300°C
Mg-5%Ni 15 hrs H1	0.65 % e.p.	3.72 % e.p.	3.98 % e.p.	4.8 % e.p.
Mg-5%Ni 15 hrs H2	1.02 % e.p.	3.65 % e.p.	3.82 % e.p.	4.87 % e.p.
Mg-5%Ni 15 hrs H3	0.97 % e.p.	2.01 % e.p.	2.87 % e.p.	3.05 % e.p.
Mg-5%Ni 30 hrs H1	1.03 % e.p.	4.2 % e.p.	4.43 % e.p.	5.24 % e.p.
Mg-5%Ni 30 hrs H2	0.89 % e.p.	3.3 % e.p.	3.63 % e.p.	5.11 % e.p.
Mg-5%Ni 30 hrs H3	0.54 % e.p.	2.28 % e.p.	2.54 % e.p.	3.46 % e.p.

Tabla 3.4 Eficiencia de almacenamiento / perdida en peso de las aleaciones**Mg-20%Ni con 15 y 30 horas hidruradas a las condiciones H1, H2 y H3.**

	Temperatura de deshidruración			
	50°C	200°C	250°C	300°C
Mg-20%Ni 15 hrs H1	0.56 % e.p.	0.88 % e.p.	1.06 % e.p.	2.67 % e.p.
Mg-20%Ni 15 hrs H2	0.86 % e.p.	2.94 % e.p.	3.26 % e.p.	4.8 % e.p.
Mg-20%Ni 15 hrs H3	0.61 % e.p.	2.27 % e.p.	2.77 % e.p.	4.06 % e.p.
Mg-20%Ni 30 hrs H1	0.79 % e.p.	3.18 % e.p.	3.74 % e.p.	5.47 % e.p.
Mg-20%Ni 30 hrs H2	0.14 % e.p.	0.19 % e.p.	0.62 % e.p.	1.67 % e.p.
Mg-20%Ni 30 hrs H3	0.53 % e.p.	2.62 % e.p.	3.12 % e.p.	4.22 % e.p.

En la **Figura 3.13** se puede observar un análisis de presión-composición-temperatura (PCT) de una aleación Mg-10%Ni en donde se puede observar que para las muestras hidruradas a 250°C y 300°C la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno fue de aproximadamente del 4.6% e.p., resultado que se encuentra por debajo de los resultados de los análisis térmicos (TGA) de las muestras con 5% de Ni. Es importante mencionar que los resultados de la **Tabla 3.4** no reflejan en qué momento se desorbe la humedad y cuando empieza realmente la desorción de hidrógeno. Haciendo la suposición que esta humedad es liberada al llegar a los 50°C se tendría que restar este porcentaje al reportado a 300°C.

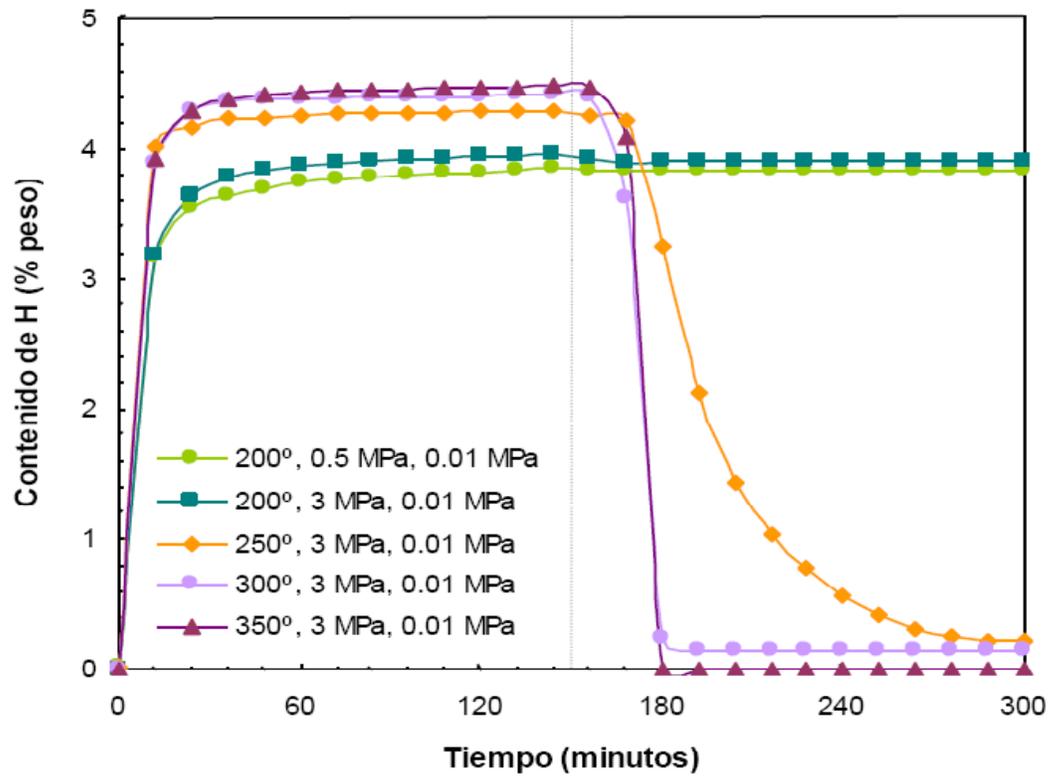


Figura 3.13 Análisis PCT de la cinética de hidruración y deshidruración de la muestra Mg-10%Ni.

3.6 Caracterización de las muestras deshidruradas por TGA de la aleación Mg-5%Ni a 15 y 30 horas de molienda.

Se procedió a realizar análisis de difracción de rayos X a las muestras de Mg-5Ni a 15 y 30 horas de molienda después de haber sido deshidruradas via análisis térmico. Lo anterior se hizo con la finalidad de caracterizar las fases presentes y en especial las fases de MgH_2 . En la **Figura 3.14** se observa la existencia de hidruro de magnesio en la aleación Mg-5%Ni a 15 horas de molienda hidrurada bajo las tres condiciones (H1, H2 y H3) indicando que no todo el hidrógeno ha sido desorbido y que la eficiencia de almacenamiento pudiera ser ligeramente mayor en un momento dado.

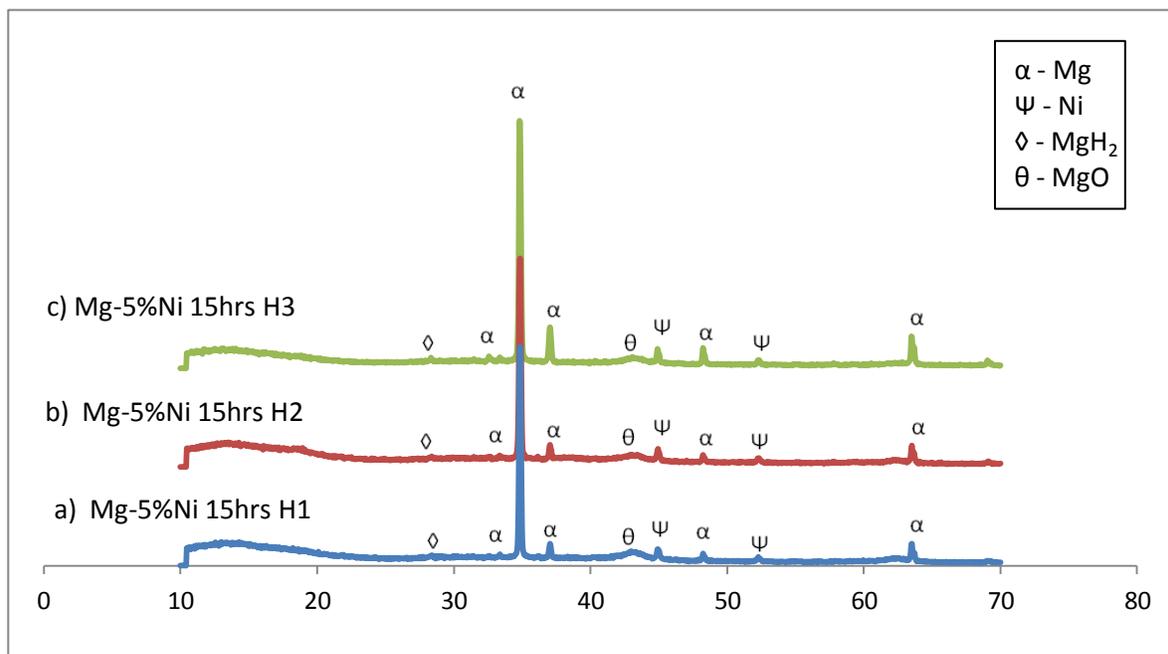


Figura 3.14 Difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni con 15 horas de molienda hidruradas bajo las condiciones (a) H1, (b) H2, (c) H3 y deshidruradas por análisis térmico (TGA).

La **Figura 3.15 (a) y (b)** muestra los difractogramas de la aleación Mg-5%Ni con 30 horas de molienda deshidruradas por medio de análisis térmico (TGA) y en donde se puede apreciar que las muestras sufrieron una fuerte oxidación debido a la presencia de picos característicos de MgO no detectando la presencia de picos de Mg. La fase del níquel aun se puede distinguir y en el caso de la **Figura 3.15 (c)** la oxidación no fue tan severa y la señal de magnesio se muestra bien definida. El níquel también aparece en los tres casos no encontrándose la presencia de hidruros de magnesio en ningún caso.

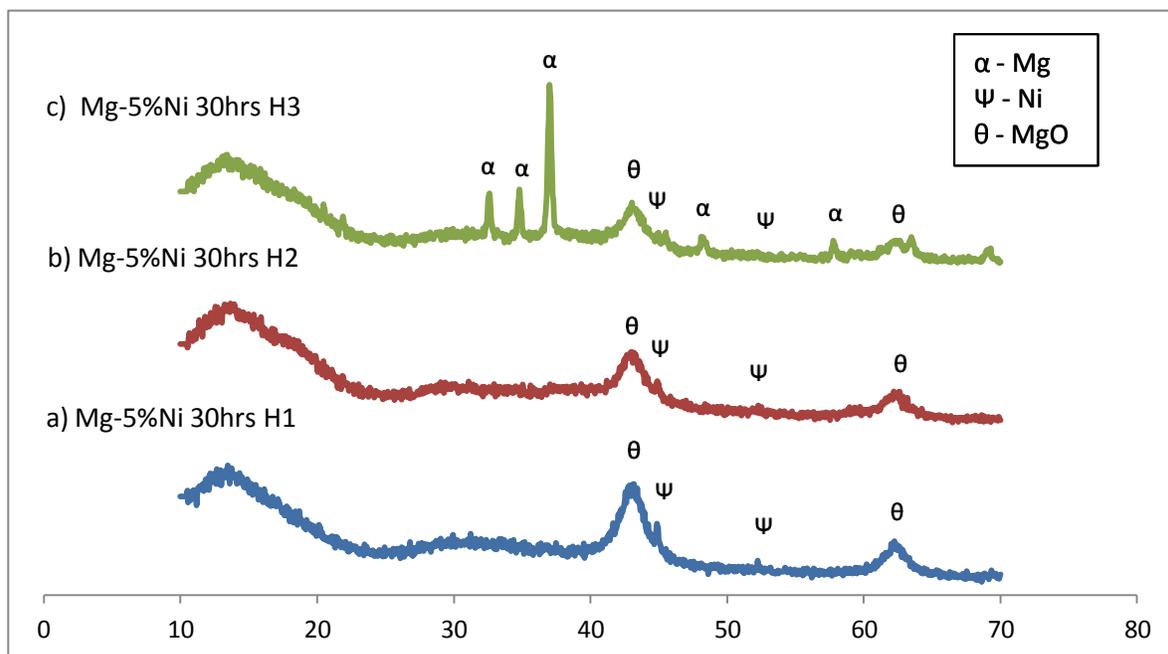


Figura 3.15 Difractogramas de muestras de Mg-5%Ni (30hrs) deshidruradas bajo las condiciones H1, H2 y H3 vía análisis térmico (TGA).

3.7 Análisis de área superficial BET.

Se realizó análisis de área superficial (BET) por medio de fisisorción de nitrógeno (N_2) a bajas temperaturas en las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni a 15 y 30 horas de molienda. En la **Tabla 3.5** se muestran los resultados y en donde se puede observar que el magnesio puro no molido de malla 100 ($>150\mu m$) de Alfa Aesar presenta un área superficial de $3.30 M^2/gr$. De los valores de área superficial obtenidos y reportados en la **Tabla 3.5** se puede concluir que al incrementar el tiempo de molienda se obtiene una mayor área superficial [23].

Tabla 3.5 Análisis de área superficial de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni.

Mezcla	Área Superficial (M^2/gr)
Mg puro	3.30
Mg-5%Ni (15 hrs)	6.20
Mg-5%Ni (30 hrs)	7.23
Mg-20%Ni (15 hrs)	6.80
Mg-20%Ni (30 hrs)	7.30

De lo anterior se puede concluir que al tener una superficie de reacción mayor, el hidrógeno se puede enlazar más fácilmente a la estructura del magnesio [24]. Lo anterior pudiera deberse a que con tiempos de molienda de 30 horas se incrementa la cantidad de defectos intersticiales en la estructura del magnesio promoviéndose una mayor cantidad de sitios en los cuales los hidruros pudieran

nuclear y crecer. Esto se puede corroborar en los difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni en donde se puede observar picos más intensos de MgH₂ por lo que se puede concluir una vez más que a tiempos de molienda de 30 horas se obtiene un mayor área superficial y una mayor formación de hidruros.

Los resultados anteriores fueron corroborados mediante análisis térmico concluyendo que los porcentajes de pérdida en peso de los sistemas Mg-5%Ni y Mg-20%Ni con 30 horas presentaron área superficiales y eficiencias de almacenamiento mayores en comparación con las muestras de 15 horas de molienda. Además, se pudo observar un ligero incremento del área superficial a mayores concentraciones de níquel.

3.8 Adición de LiH en el sistema Mg-5%Ni.

Se decidió estudiar la adición de LiH en el sistema Mg-5%Ni en base a los resultados obtenidos en lo que se refiere a eficiencia de almacenamiento y la información reportada en la literatura científica en donde se menciona las excelentes propiedades de hidruración que ha mostrado el LiH en diversos sistemas [78-80]. Se fabricaron las aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH y posteriormente se hizo la caracterización por DRX para identificar las fases presentes. En la **Figura 3.16** se muestran los difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH y en donde se puede observar que la aleación con el contenido de LiH al 2.4% presenta picos muy definidos de las fases del magnesio y níquel. La fase de LiH no pudo ser detectada por medio de DRX debido a que su límite de detección es del 5% ep.

En la **Figura 3.16 (b)** se muestra el difractograma de la aleación Mg-5%Ni-4.8%LiH y en donde se pueden observar picos característicos de Mg, Ni e MgH₂. Es importante señalar que durante la molienda mecánica muy probablemente se dio la descomposición de LiH dejando libres átomos de hidrógeno que posteriormente reaccionaron con los átomos de magnesio para formar la fase MgH₂, tal y como se indica en la siguiente reacción:



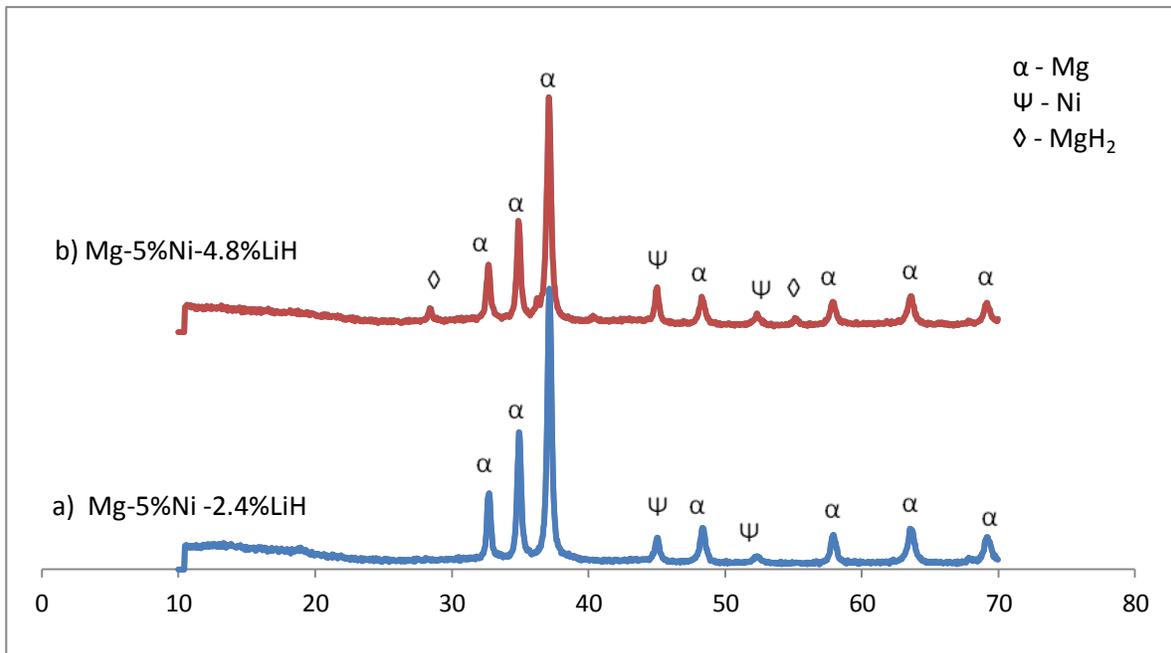


Figura 3.16 Difractogramas de las aleaciones (a) Mg-5%Ni-2.4%LiH y (b) Mg-5%Ni-4.8%LiH sin hidrurar.

3.8.1 Hidruración de aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH.

La **Figura 3.17** muestra los difractogramas de la aleación Mg-5%Ni-2.4%LiH hidrurada a las condiciones **(a)** H1, **(b)** H2 y **(c)** H3 y en donde se puede observar picos característicos de Mg, Ni e MgH_2 . La muestra hidrurada bajo la condición H3 presento picos más intensos de hidruro de magnesio, así como una disminución considerable de magnesio.

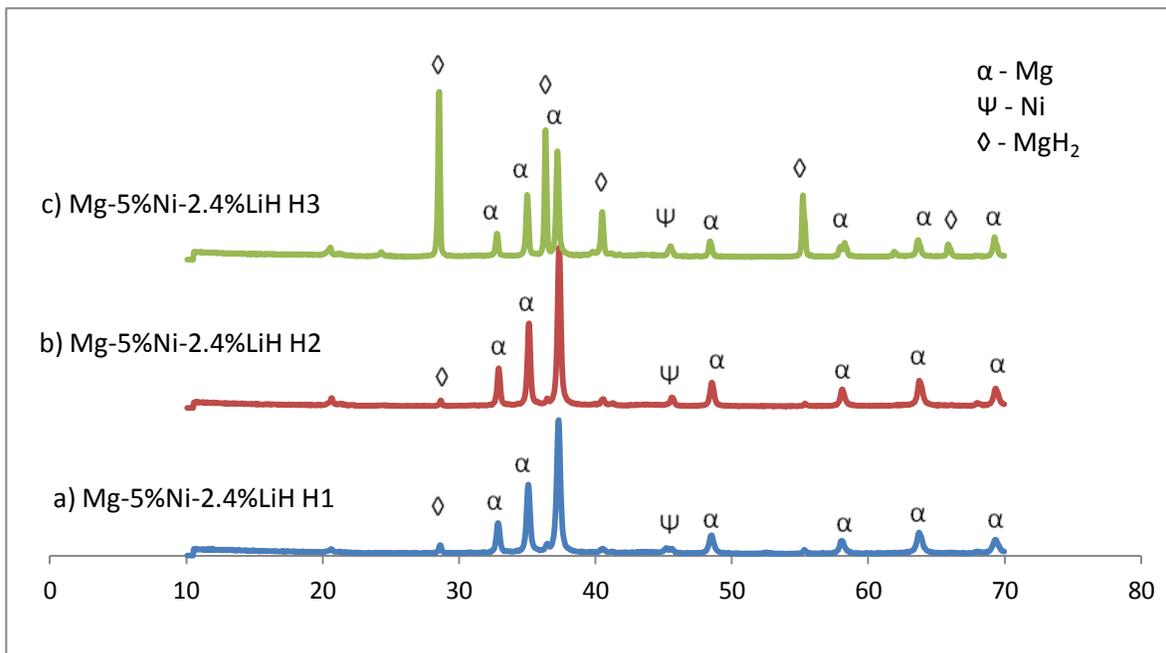


Figura 3.17 Difractogramas de las aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH hidruradas bajo las condiciones **(a)** H1, **(b)** H2 y **(c)** H3.

En la **Figura 3.18** se presentan los difractogramas de la aleación Mg-5%Ni-4.8%LiH y en donde se puede observar que la aleación hidrurada bajo la condición H2 presentó reflexiones muy bajas de níquel y magnesio. Los picos de hidruro de magnesio se presentan bien definidos y con una buena intensidad. En el caso de

la muestra hidrurada a la temperatura de 250°C (**Figura 3.18 (b)**), la formación de la fase MgH_2 es muy similar a la que se reporta a 200°C, pero en este difractograma se muestra un pico característico de la fase Mg_2NiH_4 . La muestra Mg-5\%Ni-4.8\%LiH hidrurada a 300°C (**Figura 3.18 (c)**) presenta la mayor formación de hidruros y una mayor disminución de la fase magnesio. No se observan señales del níquel muy probablemente debido a la formación de la fase del hidruro Mg_2NiH_4 la cual presenta un pico de muy baja intensidad. Además, se observa una señal poco definida y de baja intensidad de óxido de magnesio formado posiblemente debido a la naturaleza higroscópica del LiH.

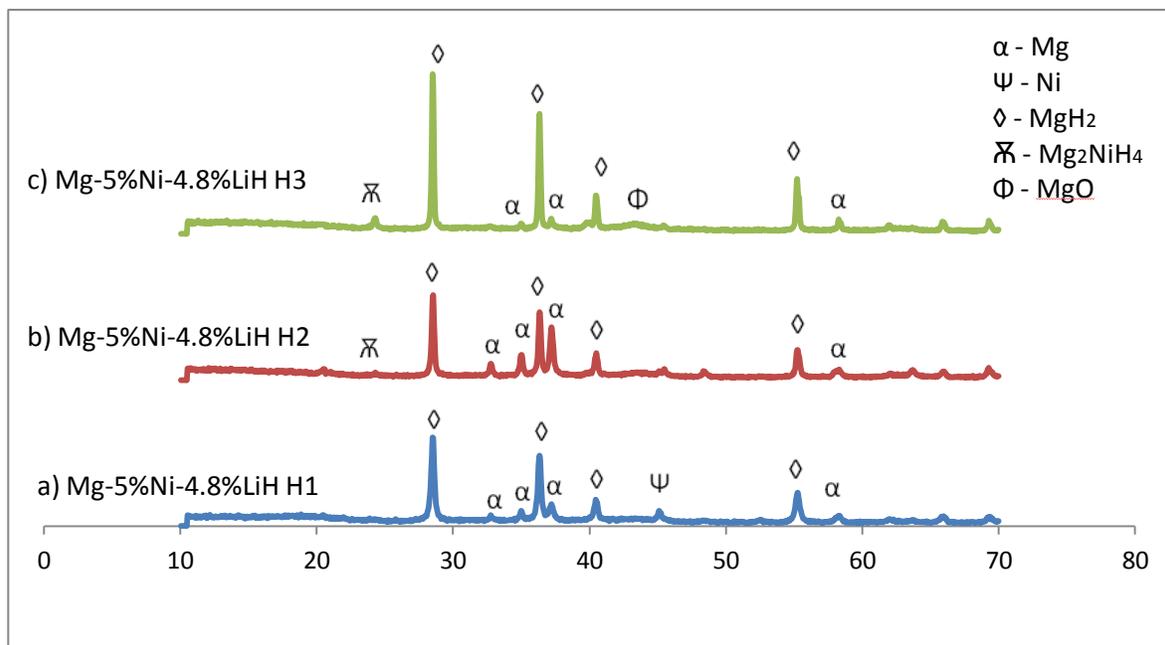


Figura 3.18 Difractogramas de las aleaciones Mg-5\%Ni-4.8\%LiH hidruradas bajo las condiciones (a) H1, (b) H2 y (c) H3.

3.8.2 - Análisis de la dispersión del Ni en el sistema Mg-5%Ni-X%LiH

(X= 2.4, 4.8% e.p.).

En la **Tabla 3.6** se muestra un resumen de la cuantificación de níquel por microscopia electrónica de barrido en el modo de electrones retrodispersados (BSE) y alto contraste. Es importante mencionar que el Li no se pudo cuantificar por medio de esta técnica debido a que su número atómico es 3 y por lo tanto no resulta diferenciable por contraste. El resultado de la cuantificación del níquel indica que el porcentaje de ocupación en la matriz de magnesio es aproximadamente del 1% ligeramente superior al porcentaje de ocupación de las muestras Mg-5%Ni sin adición de LiH.

Tabla 3.6 Cuantificación de níquel en las muestras Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH.

Muestra	Porcentaje de área ocupada (%)	Desviación estándar (μm)	Tamaño de partícula (μm)	Desviación estándar (μm)
Mg-5%Ni-2.4%LiH	1.08	0.19	1.38	0.33
Mg-5%Ni-4.8%LiH	1.15	0.25	1.55	0.17

3.8.3 Eficiencia de hidruración-deshidruración en el sistema Mg-5%Ni-X%LiH (X=2.4, 4.8%).

Los sistema Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH fueron analizados vía análisis térmico mediante una rampa de calentamiento iniciando con equilibrio a 50°C para posteriormente incrementar la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto hasta alcanzar 350°C. La **Tabla 3.7** muestra los resultados obtenidos por análisis TGA/DTA.

Tabla 3.7 Eficiencia de almacenamiento de las aleaciones Mg-5%Ni-2.4%LiH y Mg-5%Ni-4.8%LiH hidruradas a H1, H2 y H3.

Muestra	Temperatura de deshidratación / % e.p.		
	200°C	250°C	300°C
Mg-5%Ni-2.4%LiH H1	0.49 % e.p	1.09 % e.p	1.56 % e.p
Mg-5%Ni-2.4%LiH H2	0.76 % e.p	1.59 % e.p	1.78 % e.p
Mg-5%Ni-2.4%LiH H3	1.82 % e.p	2.46 % e.p	11.5 % e.p
Mg-5%Ni-4.8%LiH H1	1.42 % e.p	1.62 % e.p	3.06 % e.p
Mg-5%Ni-4.8%LiH H2	2 % e.p	1.92 % e.p	3.66 % e.p
Mg-5%Ni-4.8%LiH H3	0.69 % e.p	0.47 % e.p	3.17 % e.p

Haciendo análisis de los datos de la **Tabla 3.7** se puede apreciar que en el caso de las muestras Mg-5%Ni-2.4%LiH hidruradas bajo las condiciones H1 y H2 y deshidruradas a 300°C presentaron porcentajes de pérdida en peso demasiado bajos (1.56% y 1.78% e.p.) en comparación a los resultados obtenidos en las muestras de Mg-5%Ni.

La muestra hidrurada bajo la condición H3 y deshidrurada a 300°C presentó una desorción del 11.5% e.p. que no corresponde a hidrógeno en su totalidad debido a que la eficiencia teórica del magnesio es de 7.6% e.p. y al utilizar catalizadores esta eficiencia se ve reducida aun mas [24]. Lo anterior hace suponer que la muestra se pudo haber oxidado durante la etapa de hidruración.

Para el sistema Mg-5%Ni-4.8%LiH los resultados muestran una baja pérdida de peso en comparación con las muestras del sistema Mg-Ni. Es importante señalar que las pérdidas en peso de hidrógeno o eficiencia de almacenamiento de hidrógeno resultaron mayores que las del sistema con 2.4 e.p. de LiH. Para las hidruraciones con 4.8%LiH el porcentaje de pérdida en peso fue muy similar en los tres casos H1, H2 y H3 con 3.06%, 3.66% y 3.17% respectivamente.

Al tratar de relacionar las eficiencias de almacenamiento de hidrógeno obtenidas con los sistemas Mg-5Ni-XLiH y los difractogramas de las **Figuras 3.17 y 3.18** se pudiera pensar que la oxidación de las muestras tuvo un efecto de manera muy significativa ya que los picos de DRX fueron muy grandes lo que

hace pensar una eficiencia de almacenamiento de hidrógeno muy alta similares al del sistema Mg-5%Ni. En la **Tabla 3.8** se muestra el análisis semi-cuantitativo de MgH₂ a partir de los difractogramas de las muestras del sistema Mg-5%Ni-4.8%LiH.

Tabla 3.8 Análisis semi-cuantitativo del MgH₂ a partir de los picos de DRX en de muestras del sistema Mg-5%Ni-4.8%LiH.

Muestra	Porcentaje de MgH ₂
Mg-5%Ni-4.8%LiH H1 (200°C)	84%
Mg-5%Ni-4.8%LiH H2 (250°C)	62%
Mg-5%Ni-4.8%LiH H3 (300°C)	94%

En los resultados de la **Tabla 3.8** se puede observar que en la muestra hidrurada bajo la condición H3, 300°C se tiene un 94% de MgH₂ siendo un resultado muy prometedor que no corresponde como tal a los resultados obtenidos por análisis térmico de alrededor de 3 % e.p.

3.8.4 Caracterización por análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Por medio de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X se hizo caracterización de la aleación Mg-5%Ni-4.8%LiH bajo tres niveles de hidruración H1, H2 y H3. Los resultados muestran que el Litio pudiera estar presente en forma de Hidruro de Litio (LiH) y Óxido de Litio (Li₂O). En la **Figura 3.19 (a), (b) y (c)** se muestran los espectros a diferentes temperaturas y se puede observar que mientras se incrementa la temperatura en las aleaciones el pico de Li disminuye y se incrementa el pico de magnesio. En la sección **(a)** de la **Figura 3.19** se puede apreciar que la intensidad del pico del Li (55 eV aprox.) es mayor que la del Mg (50 eV aprox.) y en la grafica **(b)** las intensidades son aparentemente iguales y en la grafica **(c)** la superioridad de la intensidad del Mg es muy significativa. Además, se puede observar que el pico de O₂ se ensancha conforme se aumenta la temperatura de hidruración. Es importante mencionar que durante la hidruración del sistema Mg-5%Ni-4.8%Ni a 300°C se pudo observar un cambio en la coloración del polvo de oscuro grisáceo a rojo ladrillo muy probablemente debido a la oxidación del material.

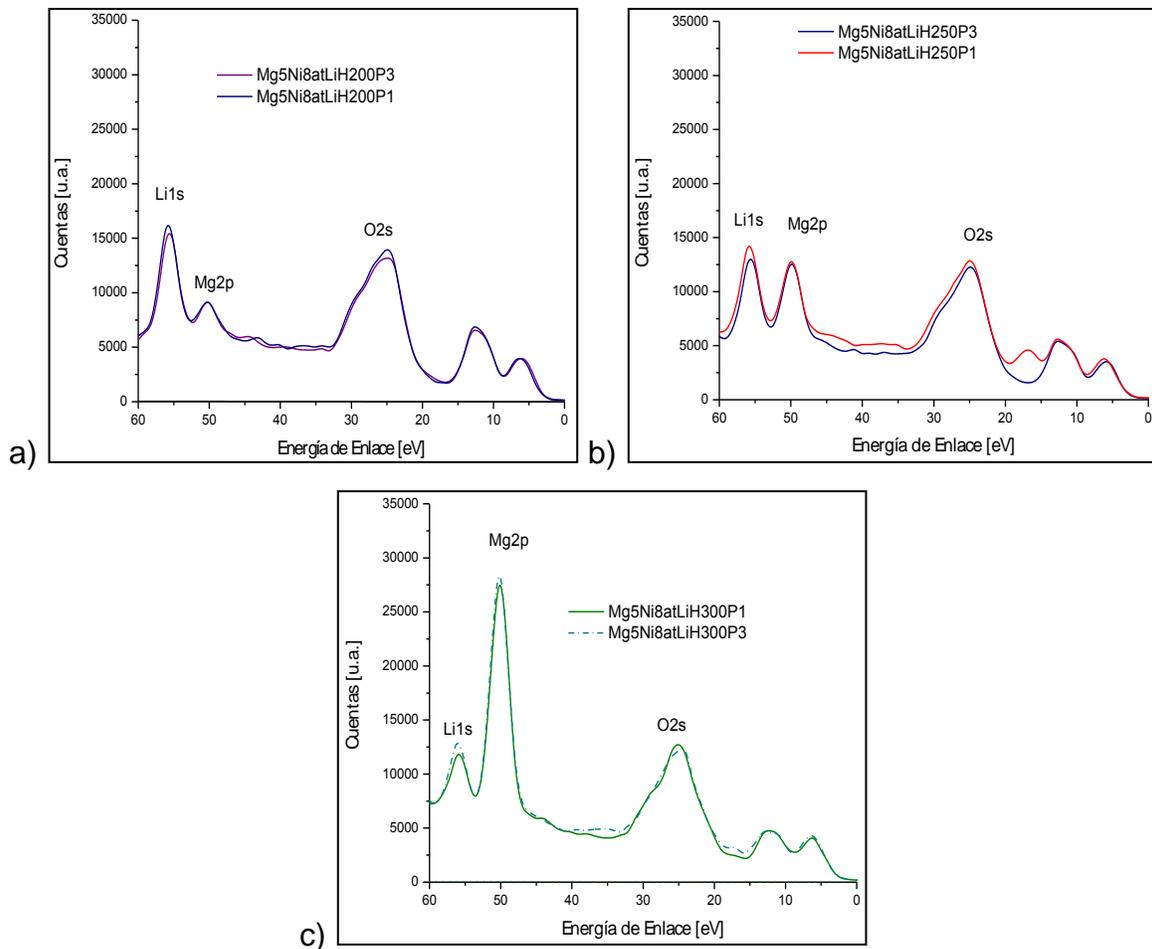


Figura 3.19 Caracterización por XPS de la aleación Mg-5%Ni-4.8%LiH bajo las condiciones H1, H2 y H3 de temperatura durante el proceso de hidruración.

3.8.5 - Caracterización de las muestras deshidruradas de Mg-5%Ni-

4.8%LiH.

Con la finalidad de evaluar el contenido de hidrógeno que fue liberado completamente durante el análisis térmico (TGA), se hizo análisis por DRX a la muestra del sistema Mg-5%Ni-4.8%LiH la cual tuvo una eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de 3.17% e.p. hidrurada a 300°C y deshidrurada a 350°C. La **Figura 3.20** muestra el difractograma de la muestra una vez que fue sometida a un tratamiento térmico y en donde se puede observar la presencia de reflexiones de magnesio y de picos poco definidos, muy anchos y con una intensidad significativa de Mg y Mg(OH)₂. Además, se pueden observar picos de hidruro de magnesio que indica la presencia de hidrógeno en el material y que no fue desorbido en su totalidad en el proceso térmico (TGA). Lo anterior hace suponer que los resultados de la **Tabla 3.7** no reflejan la eficiencia real de los materiales.

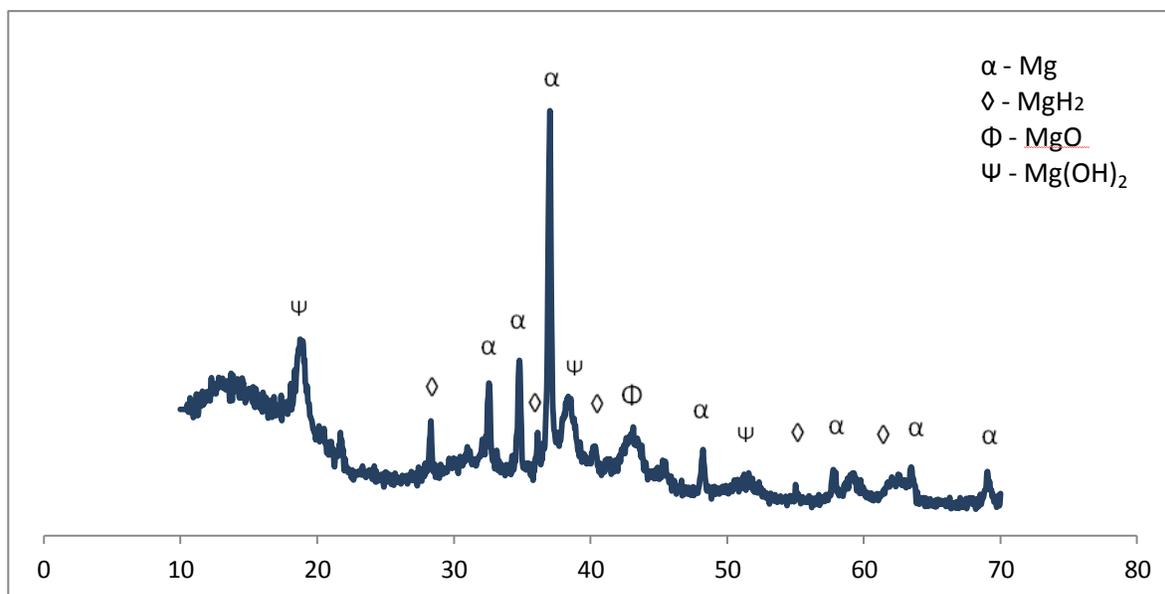


Figura 3.20 Difractograma de la muestra Mg-5%Ni-4.8%LiH deshidrurada por medio de análisis termogravimétrico (TGA).

Haciendo un resumen de los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización se puede concluir que el tiempo de molienda tiene un efecto muy significativo sobre la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno. Las micrografías tomadas antes y después de la molienda de los polvos de Mg, Ni e LiH muestran una reducción muy significativa del tamaño de partícula así como una distribución más homogénea de catalizador sobre la microestructura. Los resultados de análisis BET de la medición del área superficial muestran que se obtiene una mayor área superficial con tiempos de molienda de 30 horas que en mezclas molidas en 15 horas. De lo anterior se concluye que con un tamaño de partícula menor se obtendrá un área de reacción mayor.

Lo anterior se puede corroborar a tiempos de molienda de 30 horas y mediante análisis de difracción de rayos X de las aleaciones hidruradas del sistema Mg-Ni las cuales mostraron picos más intensos de la fase del hidruro de magnesio y estos a su vez, fueron cuantificados por medio de análisis termogravimétrico, lo que comprueba que en efecto las muestras con picos más intensos presentan porcentajes de pérdida en peso mayores, es decir, la cantidad de hidrógeno que se encontraba enlazado en las muestras con 30 horas de molienda era mayor a las muestras con 15 horas de molienda.

En el caso de las muestras con hidruro de litio se pudo observar por medio de difracción de rayos X una descomposición del LiH durante la molienda dando lugar a la formación de MgH_2 . Una vez que la muestra fue hidrurada los difractogramas muestran picos muy intensos de MgH_2 que no fue posible cuantificar bajo las condiciones utilizadas el total de hidrógeno enlazado en las aleaciones del sistema Mg-Ni-LiH, ya que se observó por DRX que las muestras fueron oxidadas y presentaron picos de óxidos y/o hidróxidos además de picos significativos de MgH_2 . Lo anterior también se comprobó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X donde claramente vemos que a mayor temperatura se disminuye la intensidad de los picos de Li debido a la oxidación además de un ensanchamiento de la señal de O_2 .

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- El método de síntesis por aleado mecánico reduce significativamente el tamaño de partícula. Además, por medio de microscopia electrónica de barrido y el software ImageJ se encontró que las muestras sintetizadas a 30 horas de molienda presentaron una mejor distribución y tamaño de partícula de Ni en la matriz de magnesio.
- Resultados de análisis superficial mostraron que tiempos de molienda de 30 horas tienen una mayor superficie de reacción dando como resultado una mayor formación de hidruros debido a la existencia de mas sitios de reacción en donde el hidruro nuclea y crece.
- Por medio de Análisis térmico (TGA) se determinó que la mejor temperatura para hidruración fue 200°C en las aleaciones Mg-5%Ni y Mg-20%Ni. En general, la mejor eficiencia de almacenamiento de hidrógeno fue obtenida en aleaciones con 5% de Ni. Es importante señalar que entre mayor cantidad de catalizador sea utilizado con motivos de mejorar la cinética de absorción-desorción dará como resultado una disminución de los sitios de nucleación y crecimiento ocasionando una baja eficiencia de almacenamiento de hidrógeno. El comportamiento de la eficiencia de almacenamiento en relación al porcentaje de catalizador hace suponer que el Ni puede mejorar la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno hasta

cierto punto, pero una vez que los sitios de nucleación sean saturados la eficiencia empezara a disminuir conforme se ocupan los espacios en la estructura del magnesio.

- La mejor temperatura de deshidruración fue a 300°C para las aleaciones de los sistemas Mg-5%Ni y Mg-20%Ni. Es importante mencionar que muy probablemente la temperatura de deshidruración pudo verse afectada debido a que en el TGA no se puede deshidrurar a presión controlada como en un equipo PCT. De las pruebas de deshidruración en el TGA se encontró que las aleaciones Mg-5%Ni deshidruradas a 300°C mostraban picos de MgH₂ en el análisis DRX, señal indicativa de que no se había liberado el hidrógeno en su totalidad.
- Se encontró que la adición de LiH promueve la formación de la fase MgH₂ durante la molienda mecánica muy probablemente ente debido a la descomposición de LiH durante la molienda mecánica. Lo anterior fue corroborado mediante la caracterización por difracción de rayos en donde se encontraron picos de la fase del hidruro de magnesio.
- En general las muestras de las aleaciones Mg-5%Ni-X%LiH (X=2.4 y 4.8) presentaron picos de difracción de rayos X bien definidos de MgH₂. Sin embargo, resultados de análisis térmico no reflejan una buena eficiencia de

almacenamiento debido a que los resultados obtenidos están muy por debajo en comparación al sistema Mg-Ni. Una de las razones a las que se le pudiera atribuir este fenómeno es la naturaleza del litio para absorber humedad fácilmente del medio ambiente lo que impide una buena cinética de absorción-desorción a consecuencia de los óxidos formados.

- Resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) mostraron picos intensos de O_2 y LiO_2 . Lo anterior, pudo haber sido causa de interferencia en la deshidruración de las muestras del sistema Mg-Ni-LiH ocasionando una baja pérdida en peso durante las pruebas de TGA.

4.1 Recomendaciones.

- Los materiales en general presentaron un comportamiento aceptable dentro del alcance actual de los materiales para almacenamiento de hidrógeno, principalmente debido a las condiciones de reversibilidad de la reacción. Aunque es necesario continuar la búsqueda de condiciones de hidruración-deshidruración cercanas al medio ambiente en otro tipo de sistemas.
- Utilizar modelación matemática para entender mejor el mecanismo de la formación de hidruros de magnesio con el objetivo de entender que variables afectan más al proceso y optimizarlas.

- Utilizar un TGA acoplado a un cromatógrafo de gases con la finalidad de identificar la temperatura en la que se termina de liberar humedad y empieza a liberar hidrógeno durante la deshidruración.

- Caracterización de hidruros en las aleaciones por medio de microscopia electrónica de transmisión para corroborar la distribución de defectos y como afectan a la nucleación.

REFERENCIAS

- [1] – IEA, “World energy outlook 2004”, Paris, France, 2004.
- [2] - T. Nejat Veroziglu, “21st Century’s energy: hydrogen energy system”, Nato security through science series, 9-31, 2007.
- [3] – Teske, Sven. “Energy revolution 2010 a sustainable world energy outlook. energy efficiency”, Energy efficiency Vol. 4, 409-433 2011.
- [4] - Energy watch group, “Coal: resources and future production”, EWG-Series No. 1/2007, Munich, March 2007.
- [5] - Ken Okazaki, “Clean and efficient coal technology integrated with CO₂ sequestration and hydrogen energy system”. Sustainable energy technologies, Vol 1., 207-225, 2008.
- [6] - IAEA. <http://www.iaea.org/cgi-bin/db.page.pl/pris.oprconst.htmi>; 18 April 2007.
- [7] - OECD Nuclear energy agency and the international atomic energy agency. Uranium 2005: resources, production and demand, Paris, 2005.
- [8] - Dimitris Ipsakis. “Power management strategies for a stand-alone power system using renewable energy sources and hydrogen storage”. Hydrogen energy Vol 34. 7081-7095, Septiembre 2008.
- [9] - Chang, Raymond, “Química general”, Mc Graw Hill, 2002.
- [10] Carvajal-Osorio, Hernan. “La economía del hidrógeno en Colombia”, Innovación y ciencia Vol. 14, 2007.
- [11] - Amela Ajanovic, “On the economics of hydrogen from renewable energy sources as an alternative fuel in transport sector in Austria”, International journal of hydrogen energy. Vol 33 Pag. 4223-4234, Agosto 2008.
- [12] - Brenda Johnston. “Hydrogen: the energy source of the 21st century”. Technovation Vol. 25, 569-585, 2005.
- [13] - Raupach MR, Marland G, Clais P, Le Quere C, Canadell JG, Klepper G, et al. “Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions”. PNAS ;104(24):10288–10293, 2007.
- [14] - Schlapbach L, Zuttel A. “Hydrogen-storage materials for mobile applications”. Nature 414, 353–358. 2001.
- [15] - Mustafa, Balat. “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems”. International journal of hydrogen energy Vol. 33, 4013-4029, 2008.
- [16] - Stephan Ramesohl. “Energy system aspects of hydrogen as an alternative fuel in transport”. Energy police. Vol 34, 1251-1259, 2006.
- [17] - Ajanomic, Amenal. “On the economics of hydrogen from renewable energy source as an alternative fuel in transport sector in Austria”. International journal of hydrogen energy. Vol.33, 4223-4234, 2008.
- [18] - Demirbas A. “Hydrogen and boron as recent alternative motor fuels”. Energy sources part A, 27:741, 2005.
- [19] - Billur Sakintuna. “Metal hydrides materials for solid hydrogen storage: a review”. International journal of hydrogen energy Vol.32, 1121-1140, 2007.
- [20] - Sneddon LG, Baker T, Yoon C, Bluhm M, Pons V. Chemical hydrogen storage in ionic liquid media. “Proceedings of hydrogen contractors meeting”, Arlington, Virginia. 1–4, 2006.

- [21] - Meregalli V, Parrinello M. "Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials". Appl Phys A, 72:143, 2001.
- [22] - Fatay Daniel, "Hydrogen storage in Mg-based alloys". Universidad de Budapest, 2010.
- [23] - Martínez-Franco, E. "Propiedades de ab-desorción del intermetalico Mg₂Ni obtenido empleando un molino de bolas simoloyer". Ingeniería investigación y tecnología XI, 325-332, 2010.
- [24] - David, Elena. "An overview of advanced materials for hydrogen storage". Journal of materials processing technology Vol. 169-177, 2005.
- [25] - Callister William. "An introduction: material science and engineering". John Wiley, Inc. 7th Edition.
- [26] – www.lenntech.es/periodica/elementos/ni
- [26] – SungNam Kwon. "Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti". International journal of hydrogen energy Vol. 33, 4586-4592, 2008.
- [27] – Liang Hao. "Influence of Ni or Mn on hydrogen absorption-desorption performance of V-Ti-Cr-Fe alloys". Material science and engineering Vol. 459, 204-208, 2007.
- [28] – Departamento de química inorgánica, cristalografía y mineralogía, Universidad de Málaga.
- [29] - S. Orimo. "Material science of Mg-Ni-based new hydrides". Applied physics A. Vol. 72, 167-186, 2001.
- [30] - Jir'ı' Cerma'k. "Hydrogenation of magnesium and two chosen Mg-Ni alloy". Hydrogen energy Vol. 33, 7464-7470, 2008.
- [31] - Won Ha. "Hydrogenation and degradation of Mg-10wt Ni alloy after cyclic hydriding-dehydriding". Hydrogen energy Vol. 32 1885-1889, 2007.
- [32] - Myoung Youp Song. "Development of Mg-oxide-Ni hydrogen storage alloys by reactive mechanical grinding". Hydrogen energy Vol. 32, 3921-3928, 2007.
- [33] - Zhinian Li. "Characterization of Mg-20% Ni-Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying". Hydrogen energy Vol 32, 1869-1874, 2007.
- [34] - M. Bououdina. "Review on hydrogen absorbing materials – structure, microstructure, and thermodynamic properties". Hydrogen energy Vol. 31, 177-182, 2005.
- [35] - R. Griessen, T. Riesterer. "Hydrogen in intermetallic compounds". Topics in applied physics, vol. 63, 219, 1988.
- [36] - H. Buchener, R. Povel, Hydrogen energy Vol. 7, 259, 1982.
- [37] - Jain, I.P. "Hydrogen storage in Mg: A most promising material". International journal of hidrógeno energy XXX, 1-12, 2009.
- [38] - Shu-Sheng Liu. "Hydrogen storage properties of destabilized MgH₂–Li₃ AlH₆ system". International journal of hydrogen energy XXX, 1-8, 2010.
- [39] - R. Genma et al. "Hydrogen reactivity of Li-containing hydrogen storage materials". Journal of alloys and compounds 358-362, 2003.
- [40] - Jingchuan Wang. "The desorption kinetics of the Mg(NH₂)₂ + LiH mixture". International journal of hydrogen energy Vol. 33, 1411-1416, 2009.

- [41] - William Osbor. "Low temperature milling of the LiNH₂+LiH hydrogen storage system". International journal of hydrogen energy Vol. 34, 4331-4339, 2009.
- [42] - Jason R. Hatrick-Simpers et al. "Raman spectroscopy observation of dehydrogenation in ball-milled LiNH₄-LiBH₄-MgH₂". International journal of hydrogen energy Vol. 35, 6323-6331, 2010.
- [43] - Min Hee Park. "Hydrogen desorption mechanism of a Li-N-H hydrogen storage system". Journal of molecular structure: theochem 962, 68-71, 2010.
- [44] - Jun Yang. "Activation of hydrogen storage materials in the Li-Mg-N-H system: effect on storage properties". Journal of alloys and compounds 430, 334-338, 2007.
- [45] - Suryanarayana, C. "Mechanical alloying and milling". Colorado school of Mines. USA. 2001.
- [46] - Xi S, Zhou J, Wang X, Zhang D. "Hydrogenation Mechanisms of Mg during reaction of Ball Milling". Journal of materials science 39, 1455-1457, (2004).
- [47] - Hai Liang Chu. "Effect of ball-milling time on the electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage composites alloys". International journal of hydrogen energy 32, 4925-4932, (2007).
- [48] - S.Q.Xi. "Research on temperaturas rise of powder during high energy ball milling". Powder metallurgy 54, 367, (2007).
- [49] - M.Matsuura. "Synthesis of MgH₂ and Mg₂NiH₄ by ball milling under the hydrogen gas and their hydrogen absorption characteristics". Journal of metastable and nanocrystalline materials. Vol. 20, 343-347, 2004.
- [50] - S. Doppiu. "In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH₂ by high-pressure reactive ball milling". Journal of alloys and compounds 427, 204-208, 2007.
- [51] - Zhenguo Huang. "Effect of compositions and mechanical milling modes on hydrogen storage properties". University of Wollongong thesis collection, (2007).
- [52] - A.Ye. Yermakov. "Hydrogen reaction kinetics of Mg-based alloys synthesized by mechanical milling". Journal of alloys and compounds 425, 367-372, 2006.
- [53] - Rohit R. Shahi. "Effects of mechanical milling on desorption kinetics and phase transformation of LiNH₂/MgH₂ mixture". International journal of hydrogen energy Vol. 33, 6188-6194, 2008.
- [54] - www.alfa.com/es/gh100w.pgm
- [55] - Mauri, Liliana. Instituto de Física aplicada, UNSL. Argentina 2010.
- [56] - www.bruker-axs.de/d8_advance.html
- [57] - www.jeol.com.mx/
- [58] - www.poliformasplasticas.com.mx/
- [59] - www.poliformasplasticas.com.mx/EQP/eqp.html
- [60] - www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html
- [61] - www.parrinst.com/
- [62] - Sánchez, Luis. Universidad de Córdoba, Departamento de Química Inorgánica, 2008.
- [63] - R.L. Holtz. "Hydrogen storage characteristics of ball-milled magnesium-nickel and magnesium-iron alloys". Journal of materials science Vol. 34, 2655-2663, 1999.

- [64] – J.L Bobet. “Hydrogen storage properties of Mg-Based mixtures elaborated by reactive mechanical grinding”. *Journal of materials science* 39, 5243-5246, 2004.
- [65] – Y.Q. HU. “Hydrogen mechanisms of Mg during reaction ball milling”. *Journal of materials science* 39, 1455-1457, 2004.
- [66] – Myoung Youp Song. “Hydrogen storage performance of an Mg-Ni-Fe alloy prepared by reactive mechanical grinding”. *Journal of materials science* 44, 4827-4833, 2009.
- [67] – Myoung Youp Song. “Improvement in hydrogen storage characteristics of magnesium by mechanical alloy with nickel”. *Journal of materials science* 30, 1343-1351, 1995.
- [68] – G. Liang. “Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying”. *Journal of materials science* 38, 1179-1184, 2003.
- [69] – Myoung Youp Song. “Effect of mechanical alloying on the hydrogen storage characteristics of Mg-xwt.% Ni (x = 0, 5, 10, 25 and 55) mixtures”. *International Journal of hydrogen energy* 20, 221-227, 1995.
- [70] – F. Delogu. “Hydrogen absorption processes in Mg₂Ni-based system: thermal and mechanichemical kinetics”. *International journal of hydrogen energy* 34, 3026-3031, 2009.
- [71] – A. Basseti. “Hydrogen desorption from ball milled MgH₂ catalyzed with Fe”. *The european physical journal B* 43, 19-27, 2005.
- [72] – L. Baum. “Hydrogen storage properties of Mg/Fe system”. *Physica B* 389, 189-192, 2007.
- [73] – A.M. Wang. “Mechanical alloying of Mg-33at.% Ni under hydrogen atmosphere”. *Journal of materials science* 19, 1089-1091, 2000.
- [74] – Marco Vittori Antisari. “Scanning electron microscopy of partially dehydrogenated MgH₂ powder”. *Intermetallics xxx*, 1-7, 2009.
- [75] – C.C. Koch. “Mechanical milling/alloying of intermetallics”. *Intermetallics* 4, 339-355, 1996.
- [76] – T. Aizawa. “Synthesis of Mg₂Ni alloy by bulk mechanical alloying”. *Journal of alloys and compounds*, 291, 248-253, 1999.
- [77] – Myoung Youp Song. “Development of hydrogen-storage alloys of Mg-Fe₂O₃ system by reactive mechanical grinding”. *International journal of hydrogen energy* 30, 1107-1111, 2005.
- [78] – Kyle Crosbym “Dehydriting and re-hydriting properties of high-energy ball milled LiBH₄+MgH₂ mixtures”. *International journal of hydrogen energy* 35, 7519-7529, 2010.
- [79] – Tippawan Markmaitree, “Comparisons between MgH₂ and LiH-containing systems for hydrogen storage applications”, *International journal of hydrogen energy*. 33, 3915-3924, 2008.
- [80] – R.C. Bowman. “NMR and X-ray diffraction studies of phases in the destabilizad LiH-Si system”, *Material Research Society* 837, 361-366, 2005.

Anexo 1 - Equipo de laboratorio



Figura 4.1 Equipo para análisis BET NOVA 2000e de Quantachrome Instruments.

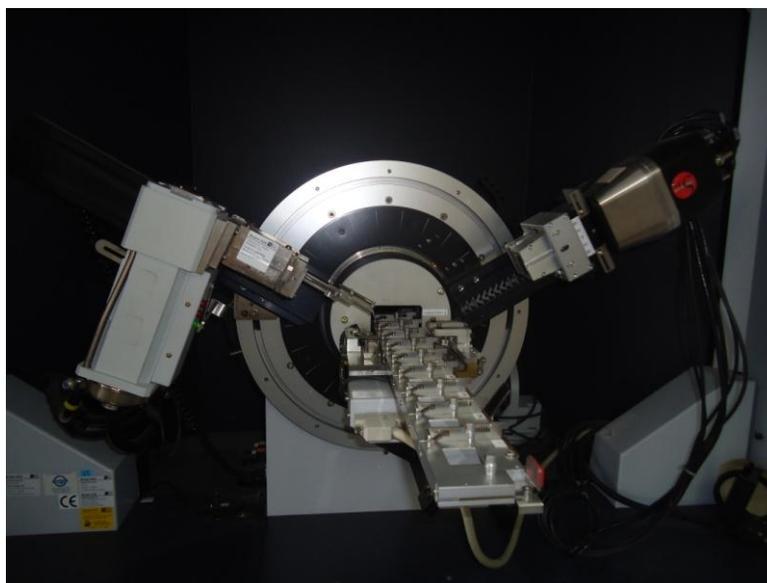


Figura 4.2 Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) D8 advance de Bruker.



Figura 4.3 Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) JSM-6490LV de JEOL.



Figura 4.4 Prensa 3351-0 de Carver.



Figura 4.5 Reactor y modulo de control de PARR.



Figura 4.6 Equipo de DTATGA de TA Instruments.

ISMAEL DIAZ PEÑA

Candidato para el grado de
Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: DISPERSION DE LiH Y Ni SOBRE LA CINETICA DE HIDRURACION-DESHIDRURACION EN ALEACIONES BASE Mg PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO.

Campo de estudio: Ingeniería Ambiental.

Educación: Ingeniero Industrial
Instituto Tecnológico de Culiacán
2004-2009.

Participación:

- "Ciclo de seminarios de investigación Agosto-Diciembre 2011– Facultad de Ingeniería Civil" (**Expositor**). UNAL-FIC. Septiembre 22, 2011. San Nicolás de los Garzas, Nuevo León.
- "XX International Materials Research Congress" (**Exposición Oral – Poster**). Material Research Society y Sociedad Mexicana de Materiales, A.C. del 15 al 19 de Agosto, 2011. Cancun, Quintana Roo.
- "3er Simposio de Investigación Científica e Innovación Tecnología" (**Poster**). CIIDIT. 12 y 13 de Mayo del 2011. Apodaca, Nuevo León.
- "XIX International Materials Research Congress" (**Exposición Oral – 1er lugar**). Material Research Society y Sociedad Mexicana de Materiales, A.C. del 16 al 20 de Agosto, 2010. Cancún, Quintana Roo.
- "XIX International Conference on Extractive Metallurgy". (**Exposición Oral**). Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo. Del 16 al 18 de Mayo, 2010. Saltillo, Coahuila.