



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"ZARAGOZA"**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MgAl Y SU  
USO PARA ALMACENAR HIDRÓGENO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**AMELIA SAMPAYO PALMA**

**ASESOR:**

**DR. JOSÉ LUIS ITURBE GARCÍA**



**ININ**

MÉXICO, D. F. 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**  
**\*ZARAGOZA\***  
**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA**  
**QUÍMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/045/08**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: SAMPAYO PALMA AMELIA**  
**P R E S E N T E**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>PRESIDENTE</b>	<b>I. Q. Miguel José Flores Galaz</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. José Luis Iturbe García</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>I. Q. Dominga Ortiz Bautista</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Marina Caballero Díaz</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**  
**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

**México D. F., a 9 de Diciembre de 2008**

**JEFA DE LA CARRERA**

  
**I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE**



## DEDICATORIA

---

*A Dios por darme la vida para poder recorrer cada pedacito de mi camino.*

*A mis padres Estefanía y Lauro.*

*A mi mamá por creer en mí, darme su apoyo incondicional a pesar de la adversidad, por enseñarme que puedo lograr lo que quiera, a ti te debo desde la vida hasta todo lo bueno que he logrado.*

*A mi papá por darme una educación seria, pues en gran parte a eso le debo mi profesión; Papá lo logré.*

*Nunca podré pagarles todos los sacrificios que han hecho por mí, y quiero que sepan y sientan que este objetivo alcanzado también es suyo pues la fuerza que me ayudó a conseguirlo fue su cariño.*

*A mi hermana Yesenia que con gran optimismo me ayudó a estudiar y a lograr cosas importantes en el transcurso de mi formación profesional, gracias por escuchar mis sermones.*

*A Juan Carlos mi esposo, por que me has enseñado a no tener miedo a la vida, a ser yo misma, cada día que paso tu lado aprendo cosas nuevas de ti aun que sean tantas nuestras diferencias, gracias por alentarme a seguir.*

*Al angelito que aun duerme en mi vientre.*

*Los Amo, Mely.*

## **AGRADECIMIENTOS**

---

*A la Universidad Nacional Autónoma de México junto con la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza que me acogieron en su seno y me vieron crecer, también le debo lo que soy.*

*A todos los docentes y compañeros de la FES Zaragoza por compartirme sus conocimientos y experiencias.*

*A mis Amigas de la Facultad: Melina, Abril, Fabiola por enseñarme a reír, a competir, saber darle importancia a lo que realmente lo merece, por estar conmigo en todo momento, gracias por todas esas cátedras impartidas, en pocas palabras por darme lo que es una verdadera amistad.*

*Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por la beca que me ofreció para la realización de este proyecto, particularmente a la Gerencia de Ciencias Básicas.*

*A mi Asesor el Dr. José Luis Iturbe García por haberme aceptado en su proyecto, por su gran instrucción para la realización de esta tesis; y a su esposa la Dra. Beatriz Eugenia López Muñoz por sus grandes consejos.*

*Al todo el personal del Departamento de Química, a Jorge Pérez del laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y a los encargados del laboratorio de Difracción de Rayos X por su valioso apoyo.*

*A los becarios y trabajadores del ININ por haber aceptado mi compañía y a su vez darme nuevas experiencias que nunca olvidaré.*

*A cada uno de mis familiares que creyó en mí y que de manera indirecta recibí su apoyo.*

*A la familia de mi esposo que sin titubeos me tendió la mano en cuanto me presente en sus vidas.*

*Al jurado: I.Q. Miguel José Flores Galaz, I.Q. Dominga Ortiz Bautista, I.Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez, I.Q. Marina Caballero Díaz por su gran paciencia y por compartir sus conocimientos para mejorar este trabajo.*

*Por último quiero agradecer a todas aquellas personas que e conocido a lo largo de mi vida y que me hicieron sentir su cariño y su apoyo.*

*-Que Dios siempre bendiga a todos-*

*"El sabio no dice nunca todo  
lo que piensa, pero siempre  
piensa todo lo que dice."*

*Aristóteles*

EL PRESENTE TRABAJO DE TESIS SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-GERENCIA DE CIENCIAS BÁSICAS DE LA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, BAJO LA ASESORÍA DEL DR. JOSÉ LUIS ITURBE GARCÍA.

# ÍNDICE

---

Resumen.....	1
Nomenclatura.....	2

## Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Introducción.....	3
1.2 Beneficios del Hidrógeno.....	4
1.3 Hidrógeno.....	4
1.3.1 Descubrimiento del H <sub>2</sub> .....	5
1.3.2 Abundancia.....	5
1.3.3 Propiedades físicas y químicas.....	5
1.3.4 Combustión.....	7
1.3.5 Compuestos.....	7
1.3.5.1 Hidrocarburos.....	7
1.3.5.2 Hidruros.....	7
1.4 Producción.....	8
1.5 Almacenamiento.....	8
1.5.1 Almacenamiento en forma gaseosa.....	8
1.5.2 Almacenamiento en forma líquida.....	9
1.5.3 Almacenamiento en estado sólido.....	11
1.5.3.1 Nanoestructuras de carbono.....	11
1.5.3.1.1 Nanotubos de carbono.....	12
1.5.3.1.2 Carbones activados.....	12
1.5.3.1.3 Fullerenos.....	12
1.5.3.2 Microesferas de vidrio.....	12
1.5.3.3 Zeolitas.....	13
1.5.3.4 Alnanatos.....	13
1.5.3.5 Aleaciones.....	13
1.5.3.5.1 Antecedentes.....	15
1.6 Aplicaciones.....	16
Objetivos e Hipótesis.....	17



# ÍNDICE

---

## Capítulo 2 Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de la aleación para la molienda.....	19
2.2 Disminución de tamaño de partícula de la aleación.....	20
2.3 Técnicas de Caracterización.....	21
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	21
2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	22
2.3.3 Área Superficial.....	22
2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	22
2.3.5 Hidrogenación.....	23

## Capítulo 3 Análisis de Resultados

3.1 Aleado Mecánico (AM).....	24
3.1.1 Tipo de molino.....	25
3.1.2 Velocidad del molino.....	25
3.1.3 Tiempo de molido.....	25
3.1.4 Medios de molienda.....	26
3.1.5 Medio de control.....	27
3.1.6 Razón peso balines/peso del material (aleación).....	27
3.1.7 Atmósfera inerte en el molido.....	28
3.1.8 Temperatura de molienda.....	28
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	29
3.2.1 Análisis Elemental EDS.....	30
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	32
3.4 Hidrogenación y análisis termogravimétrico (TGA).....	35
3.5 Área Superficial.....	36

Conclusiones.....	37
-------------------	----

Referencias.....	38
------------------	----

Apéndice.....	40
---------------	----

## **RESUMEN**

---

Se realiza una breve revisión de la situación actual sobre el almacenamiento del hidrógeno, y los avances científicos y tecnológicos que encontrarán aplicación en un futuro cercano, pues es considerado un portador de energía para futuras generaciones.

El hidrógeno tiene distintos campos de aplicaciones principalmente automóviles, industria química, celdas de combustibles etc., y necesita un medio seguro y adecuado de almacenamiento que permita una fácil desorción.

En esta investigación se presenta la síntesis y caracterización de la aleación MgAl en dos proporciones Mg<sub>25</sub>Al y Mg<sub>50</sub>Al y su posible uso para almacenar hidrógeno. La aleación se preparó partiendo de elementos metálicos los cuales se fundieron por inducción térmica en atmósfera de argón, a diferencia de lo que se ha reportado en la literatura al preparar este tipo de material. El lingote obtenido se sometió a un tratamiento térmico de homogenización a 300°C por 72 horas. Se disminuyó el tamaño de partícula con un molino tipo spex de alta energía construido en el ININ, el tiempo de molienda fue muy corto siendo de 30 y 60 minutos. El material se caracterizó mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Se llevaron a cabo pruebas de hidrogenación en un micro-reactor variando presión, temperatura y tiempo de contacto. El material fue analizado mediante el sistema termogravimétrico antes y después del proceso de hidrogenación. Los resultados indican que mediante el proceso de molienda y los tiempos utilizados para este propósito se obtuvieron tamaños de partícula menores a una micra tal como lo demostraron los análisis de microscopia electrónica de barrido, por difracción de rayos X se comprobó que no existe cambio de fase en la estructura de la aleación con tiempos de hasta una hora de molienda. En cuanto a la cantidad de hidrógeno absorbido en este material con las condiciones experimentales realizadas sobre todo de presión y temperatura, los primeros resultados reportan 3% en peso de hidrógeno aproximadamente, estos resultados se obtuvieron mediante el sistema termogravimétrico.

## **NOMENCLATURA**

---

**MgAl:** Aleación Magnesio-Aluminio

**Mg25Al:** Aleación compuesta de 75% Magnesio + 25% Aluminio

**Mg50Al:** Aleación compuesta de 50% Magnesio + 50% Aluminio

**AM:** Aleado Mecánico

**DRX:** Difracción de Rayos X

**MEB:** Microscopia Electrónica de Barrido

**TGA:** Análisis Termogravimétrico

**EDS:** Análisis de Energía dispersa de rayos X

**PB/PM:** Relación peso de los balines y peso del material

**MC:** Medio de control

**nm:** nanómetros

**µm:** micras

**Wt%:** Porcentaje en Peso

**At%:** Porcentaje Atómico

**Mg:** Magnesio

**Al:** Aluminio

**Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>:** Fase de Magnesio-Aluminio

**Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>:** Fase de Magnesio-Aluminio

**MgH<sub>2</sub>:** Hidruro de Magnesio

**Mg(AIH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:** Alanato de Magnesio o Hidruro de Magnesio-Aluminio

## CAPITULO 1

### MARCO TEÓRICO

#### 1.1 Introducción

El término “economía del Hidrógeno” responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para satisfacer en gran parte las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero [1].

Los problemas ambientales, que en buena parte nos han sido heredados por generaciones anteriores a la nuestra, requieren acciones inmediatas para dar solución urgente a un problema de grandes dimensiones que pone en riesgo al planeta [2].

Por otra parte, quizá no pase la mitad de este siglo sin que llegemos a una crisis del petróleo, y no por que ya se vaya a terminar, sino por que se crucen las curvas de la oferta y la demanda en la tendencia natural de la declinación inevitable de la producción de combustibles fósiles con una demanda creciente e inevitable también de energía. Y es ahí donde se crucen las dos curvas, que propiciarán una situación de escasez creciente que va a repercutir en elevados precios, quizá recesión, inflación, hambruna y hasta guerras por el petróleo y los demás hidrocarburos [3].

Se pueden desarrollar modelos teóricos para estimar cuántos años durarán las existencias mundiales de combustibles fósiles. Sin embargo, esos modelos están condicionados por los avances tecnológicos en la producción de energía, los descubrimientos inesperados de nuevos depósitos de combustibles fósiles y diversos factores políticos, sociales y económicos, que influyen en la producción y el consumo de energía.

Solo si se desecha la creencia de que los actos individuales tienen poco impacto en las grandes problemáticas se podrá garantizar el mejoramiento de las condiciones ambientales [4].

La mejor inversión en un país es apoyar a la ciencia, pues es científica y no mágica la resolución de los problemas que nos aquejan. Dicho apoyo no debe verse como un mero adorno nacional, del que se habla con frivolidad en las reuniones políticas y que se repite con insistencia en los discursos, sino como un esfuerzo serio, destinado a resolver o al menos a mitigar nuestros problemas. Constituye una ceguera de parte de los encargados de financiar a la ciencia, pretender que sean los científicos de países ricos, con la buena voluntad de sus gobernantes, los que le den o alquilen las soluciones que sus problemas reclaman.

En México, el papel de la ciencia en el desarrollo nacional no parece haberse comprendido plenamente por quienes toman decisiones, como lo prueban numerosas agresiones que la ciencia ha sufrido en los últimos años [5].

## 1.2 Beneficios del Hidrógeno

Imaginemos que cada vez que generamos electricidad y la usamos, no afectamos nocivamente al ambiente que nos rodea ni a ningún ser vivo en este planeta y que cuando usamos un combustible las únicas emisiones son agua y calor útil. Imaginemos que ése combustible lo podemos obtener de manera sostenible, de un recurso abundante como el agua. Hoy en día ya se cuenta con un combustible y con tecnología que nos permite hacer realidad lo anterior. Este combustible es el Hidrógeno cuyas propiedades han sido exploradas y empleadas desde hace muchos años, pero que la llegada del petróleo hizo a un lado por varias razones que hoy en día lamentamos [6].

Las ventajas del hidrógeno son conocidas y convincentes: versátil, limpio y se puede producir una fuente primaria de energía de forma doméstica por biomasa, viento, solar y nuclear, aunque la cuestión son los costos de producción [7].

## 1.3 Hidrógeno

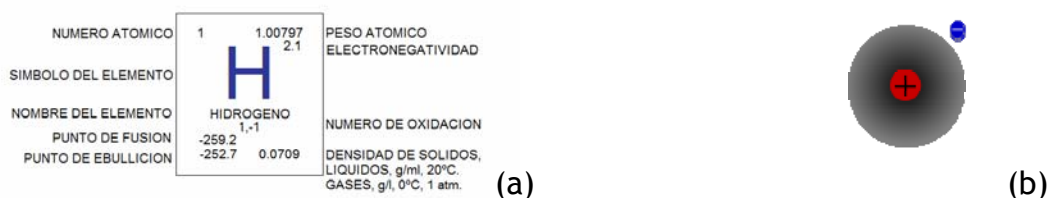


Figura 1 (a) Propiedades del Hidrógeno, (b) Protio, isótopo más común del Hidrógeno.

### 1.3.1 Descubrimiento del H<sub>2</sub>

La primera referencia histórica escrita acerca de el hidrógeno diatómico gaseoso, H<sub>2</sub>, fue formalmente descrita por primera vez por T. Von Hohenheim (más conocido como Paracelso, 1493 - 1541) que lo obtuvo artificialmente mezclando metales con ácidos fuertes. Paracelso no era consciente de que el gas inflamable generado en estas reacciones químicas se trataba de un nuevo elemento químico. En 1671, Robert Boyle redescubrió y describió la reacción que se producía entre limaduras de hierro y ácidos diluidos, y que generaba hidrógeno gaseoso. En 1766, Henry Cavendish fue el primero en reconocer el hidrógeno gaseoso como una sustancia discreta, identificando el gas producido en la reacción metal-ácido como "aire inflamable" y descubriendo que la combustión del gas generaba agua. Cavendish tropezó con el hidrógeno cuando experimentaba con ácidos y mercurio. Aunque asumió erróneamente que el hidrógeno era un componente liberado por el mercurio y no por el ácido, fue capaz de describir con precisión varias propiedades fundamentales del hidrógeno. Tradicionalmente, se considera a Cavendish el descubridor de este elemento. En 1783, Antoine Lavoisier dio al elemento el nombre de hidrógeno (en francés *Hydrogène*, del latín "*hydrogenium*", y éste del griego antiguo ὕδωρ (*hydor*): "agua" y γένος-ου(*genos*): "generador") cuando comprobó (junto a Laplace) el descubrimiento de Cavendish de que la combustión del gas generaba agua [8].

### 1.3.2 Abundancia

El agua, abundante recurso en nuestro planeta y presente donde quiera que se encuentre cualquier ser vivo, está formada por hidrógeno y oxígeno. El primero de estos gases es además el componente más abundante en el universo y contiene la mayor cantidad de energía que cualquier otro combustible por cada gramo de su peso. Ésta y otras propiedades favorables lo hace el combustible ideal sustituto del petróleo [6].

### 1.3.3 Propiedades físicas y químicas

La molécula de hidrógeno, en condiciones usuales, es un gas incoloro, inodoro e insípido [9].

Las características de solubilidad y de absorción del hidrógeno con varios metales son muy importantes en la metalurgia y en el desarrollo de formas seguras de almacenamiento para su uso como combustible. El hidrógeno es muy soluble en muchos compuestos formados por metales de las tierras raras y metales de transición, y puede disolverse tanto en metales cristalinos como en metales amorfos. La solubilidad del hidrógeno en los metales esta influenciada por las distorsiones locales y las impurezas de la red cristalina del metal [8].

Tabla 1. Propiedades físicas del Hidrógeno

Nombre	Hidrógeno
Símbolo [8]	H
Periodo [8]	1
Grupo [8]	1
Número Atómico [10]	1
Peso Atómico/Masa Atómica [8]	1.00797
Valencia [10]	1
Estado de Oxidación [8]	1, -1
Electronegatividad [10]	2,1
Configuración Electrónica [8]	1s <sup>1</sup>
Radio Atómico [11]	0.37 (Å)
Radio Covalente [10]	0,37 (Å)
Radio Iónico [10]	2.08 (Å)
Primer Potencial de Ionización [10]	13,65 eV
Propiedades Acido/Base [8]	Anfótero
Estructura Cristalina [8]	Hexagonal
Punto de Fusión [10]	-259.2°C
Punto de Ebullición [10]	-252.7°C
Densidad (g/ml) a 20°C [12]	0,07/ -252°C
Estado de la materia [8]	Gas
Punto de inflamabilidad [8]	255 K
Punto de auto ignición [8]	773 - 844 K
Entalpía de vaporización [8]	0,44936 kJ·mol <sup>-1</sup>
Entalpía de fusión [8]	0,05868 kJ·mol <sup>-1</sup>
Presión de vapor [8]	209 Pa a 23 K
Punto triple [8]	13,8033 K ; 7,042·10 <sup>3</sup> Pa
Punto crítico [8]	23,97 K ; 1,293·10 <sup>6</sup> Pa
Velocidad del sonido [8]	1270 m·s <sup>-1</sup> a 298,15 K
Solubilidad en agua [8]	1,7 mg·l <sup>-1</sup> a 293,15 K
Viscosidad [8]	8,6·10 <sup>-5</sup> P a 273,15 K
Tensión superficial [8]	2,438·10 <sup>-3</sup> N·m <sup>-1</sup> a 18,65 K
Calor específico [8]	1,4304·10 <sup>4</sup> J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Calor de fusión [8]	(H <sub>2</sub> ) 0,117 kJ·mol <sup>-1</sup>
Calor de vaporización [8]	(H <sub>2</sub> ) 0,904 kJ·mol <sup>-1</sup>
Constante dieléctrica [8]	1,00026 a 273,15 K
Coefficiente de expansión térmica [8]	0,00366 K <sup>-1</sup> a 293,15 K
Conductividad térmica [13]	0,1815 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Potencial de ionización [8]	1312 kJ·mol <sup>-1</sup>
Volumen Atómico [13]	14,10 cm <sup>3</sup> /mol

### 1.3.4 Combustión

El hidrógeno gaseoso es muy flamable y arde en concentraciones muy bajas en aire (4% de H<sub>2</sub>).

Cuando se mezcla con oxígeno en un amplio rango de proporciones el hidrógeno explota. En el aire, el hidrógeno arde violentamente. Otra característica de los fuegos alimentados por hidrógeno es que las llamas tienden a ascender rápidamente con el gas a través del aire, causando menos daños que los fuegos alimentados por hidrocarburos, por ejemplo el metano. El H<sub>2</sub> reacciona directamente con otros elementos oxidantes. Puede producirse una reacción espontánea y violenta a temperatura ambiente en presencia de cloro o flúor, con la formación de los correspondientes halogenuros de hidrógeno: cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno.

### 1.3.5 Compuestos

A pesar de que el H<sub>2</sub> no es muy reactivo en condiciones normales, forma multitud de compuestos con la mayoría de los elementos químicos [8].

#### 1.3.5.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos se clasifican en dos grupos principales, de cadenas abiertas y cíclicas. En los compuestos de cadena abierta que contienen más de un átomo de carbono, los átomos de carbono están unidos entre sí formando una cadena lineal que puede tener una o más ramificaciones. En los compuestos cíclicos, los átomos de carbono forman uno o más anillos cerrados. Los dos grupos principales se subdividen según su comportamiento químico en saturados e insaturados [12].

#### 1.3.5.2 Hidruros

Para los químicos, el término "hidruro" generalmente implica que el átomo de hidrógeno ha adquirido carga parcial negativa o carácter aniónico (denotado como H<sup>-</sup>) [8].

Los compuestos binarios de hidrógeno reciben el nombre genérico de hidruros. El hidrógeno, que forma compuestos binarios con la mayor parte de los elementos, tiene una electronegatividad un poco mayor que la mediana de la electronegatividad de todos los elementos de la tabla periódica.

Por ello, el hidrógeno se comporta como un no metal débilmente electronegativo y forma compuestos iónicos con metales muy electropositivos, y compuestos covalentes con todos los no metales. Además, el hidrógeno forma hidruros metálicos con algunos de los metales de transición [9].



## 1.4 Producción

Se pueden aplicar muy diversos métodos para preparar hidrógeno gaseoso. La elección del método depende de factores como la cantidad de hidrógeno deseada, la pureza requerida y la disponibilidad y costo de la materia prima [10].

Las principales formas de obtención son:

- Reformado de gas natural, el cual consiste en exponer al gas natural con vapor de agua a alta temperatura, produciendo así hidrógeno, monóxido y bióxido de carbono.
- Electrólisis del agua, en donde la energía eléctrica permite disociar la molécula de agua en sus dos elementos constituyentes; hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) de alta pureza.

## 1.5 Almacenamiento

En general existen tres alternativas para el almacenamiento del hidrógeno.

- Almacenamiento en forma líquida
- Almacenamiento en forma gaseosa
- Almacenamiento en estado sólido

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica, su elección depende de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, los costos y necesidades de mantenimiento de la instalación, y los costos de operación [1].

### 1.5.1 Almacenamiento en forma gaseosa

Debe entenderse por acumulación de gas a presión cuando la misma sea superior a la atmosférica o normal. Los tanques para almacenamiento de gas a presión difieren en su construcción de acuerdo al tipo de aplicación en que sean utilizados, la cual determinará el nivel de presión requerido [14].

Dado que los sistemas y métodos de producción generan hidrógeno gaseoso en lugar de líquido o almacenado mediante combinación química y que el hidrógeno se emplea en su forma gaseosa, parece ventajoso almacenar y transportar el hidrógeno en dicho estado [15]. Este tipo de almacenamiento requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos, además de plantear cuestiones de seguridad tanto en los vehículos como en los depósitos de almacenamiento, distribución y carga de hidrógeno [1].

Para el almacenamiento de hidrógeno a alta presión se utilizan cilindros de diferentes tipos y propiedades:

- Tipo I: son las botellas tradicionales, hechas completamente de metal, generalmente acero. Debido a su elevado peso, su uso para almacenamiento de hidrógeno como combustible es inviable en vehículos.
- Tipo II: son cilindros de metal, generalmente aluminio, reforzado en su parte recta con materiales compuestos (fibras de vidrio o carbono), que ofrecen la ventaja de una reducción en peso frente a los de tipo I y que son los que normalmente se emplean en vehículos a gas comprimido.
- Tipo III: estos cilindros están formados por una delgada capa metálica llamada liner, recubierta por materiales compuestos. Los materiales compuestos son los que soportan los esfuerzos mecánicos mientras que el liner evita el paso del hidrógeno. Estos cilindros soportan presiones superiores que los de tipo I y tipo II, con lo que se reducen significativamente las necesidades de espacio.
- Tipo IV: son como los de tipo III, pero el liner es un polímero en lugar de un metal. Trabajan con las mismas presiones y tienen un peso algo menor. Sin embargo, la difusividad del hidrógeno a través del liner es mayor, lo que puede ser un problema de seguridad, y por otro lado, soportan un número menor de ciclos de carga y descarga [15].

Los cilindros de tipo I y tipo II llegan a presiones de trabajo de 300 bares, mientras que los tipos III y IV tienen presiones de diseño de hasta 700 bares a bordo de un vehículo y 880 bares en aplicaciones estacionarias [16].

Cuando se compara esta alternativa frente al empleo de otros combustibles, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no resulta competitivo debido a su baja densidad y al elevado costo de los recipientes a presión y del propio proceso de compresión del hidrógeno [1].

### 1.5.2 Almacenamiento en forma líquida

La criogenización está íntimamente relacionada con las propiedades y usos de los materiales a temperaturas extremadamente bajas en las etapas de producción, almacenamiento y operación. Un gas es considerado criogénico si puede cambiar a estado líquido al reducir su temperatura a un valor muy bajo [17].

El proceso de licuefacción del hidrógeno es muy intensivo energéticamente y tecnológicamente complejo (sólo existen veinte plantas de este tipo en el mundo, de las cuales cuatro están en Europa: dos en Alemania, una en Holanda y otra en Francia).

El uso de temperaturas tan reducidas no sólo tiene el problema del aislamiento, sino también otros como la contracción y la fragilización de los materiales, la posibilidad de congelación del oxígeno del aire circundante, el posible derrame en caso de accidente y su rápida expansión en contacto con el aire [18].

Para mantener el hidrógeno en estado líquido, es necesario almacenarlo en tanques de doble capa que contienen otro fluido criogénico intermedio como puede ser el nitrógeno líquido [17] o bien por medio de envases Dewars, esta última tecnología fue desarrollada por James Dewar (químico y físico escocés) en 1905. Esta basado en el principio de los envases térmicos (termos), que utilizan una capa de vacío para aislar del exterior.

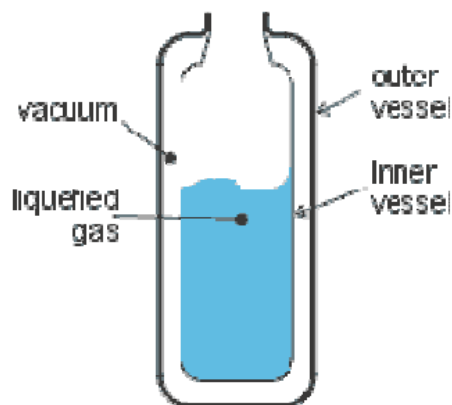


Figura 1.1 Botella Dewar

La tecnología de almacenamiento del hidrógeno líquido avanzó más entre 1974 y 1982 en Alemania. Los envases que se utilizan hoy día en el confinamiento de hidrógeno como combustible, están hechos de aleaciones de aluminio con diferentes metales (Si, Fe, Mg, Mn, Cr, Zn, Ti...), en diferentes e cantidades.

Las ventajas del uso del hidrógeno líquido son su alto poder refrigerante que favorece la inyección del combustible, el proceso de mezclado con el oxígeno y la posterior combustión. La posibilidad de almacenar mucha mas cantidad de hidrogeno que en estado gaseoso y su mayor seguridad [19].

En resumen, la opción del almacenamiento de hidrógeno en estado líquido en recipientes criogénicos requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (21,2 K), haciendo inevitable su pérdida por volatilización incluso empleando las mejores técnicas de aislamiento. Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30% de la energía almacenada, hace que esta opción resulte inviable en la práctica, desde el punto de vista económico, salvo en aquellas aplicaciones donde el costo de hidrógeno no sea un factor crítico y éste sea consumido en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales) [1].

### 1.5.3 Almacenamiento en estado sólido

Los objetivos principales de la síntesis son la creación de nuevos compuestos a partir de sustancias más simples, así como el desarrollo de métodos más baratos y eficaces para sintetizar sustancias ya conocidas [20].

Se están desarrollando nuevos medios para almacenar hidrógeno de una manera más compacta, esto es, con mayor densidad de energía (energía por unidad de volumen ó de peso) [21], otro aspecto importante es que el almacenamiento sea de forma reversible; algunos de estos medios son materiales tal como: alanatos [22-27], nanoestructuras [28], aleaciones [29] entre otros.

Algunas estrategias para utilizar hidrógeno en algunas aplicaciones que no requieren moverse (estacionarias) consideran el almacenamiento (e incluso el transporte) de un compuesto que contenga hidrógeno para antes de su uso ser transformado en hidrógeno combustible en el propio sitio de consumo. Por ejemplo, una hidrogenera (substituto de una gasolinera) podría recibir gas natural y almacenarlo para estar convirtiéndolo en hidrógeno previo a su despacho en los autos. Esta estrategia tiene el sentido de utilizar infraestructura ya existente, aunque existen retos técnicos para la transformación de gas natural a hidrógeno en baja escala. La ciencia y la ingeniería están trabajando para resolver estos retos y hacer realidad el almacenamiento del hidrógeno para su aprovechamiento como combustible limpio [21].

#### 1.5.3.1 Nanoestructuras de carbono

El carbono es un material poroso que tiene también propiedades de adsorción interesantes, ya que ofrece mayor seguridad al no necesitar de altas presiones para la adsorción, es un material flexible en cuanto al diseño se refiere y es barato en comparación con otros materiales.

Estas estructuras son materiales porosos a nivel atómico (nanoporos), lo que se conoce como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos admiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su superficie. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado.

Son los nanotubos, nanofibras, carbonos y fibras activadas tienen en su estructura intermolecular fuerzas de Van der Waals que inducen la fisisorción de gas en condiciones de temperatura y presión relativamente normales. Sin embargo esta tecnología está en desarrollo y promete buenos resultados.

### 1.5.3.1.1 Nanotubos de carbono

Son fuertes fibras de carbono, y fueron descubiertas en 1991 accidentalmente cuando se sintetizaban fullerenos.

Tiene habilidad de adsorber una alta densidad de hidrógeno a temperatura y presión ambiente.

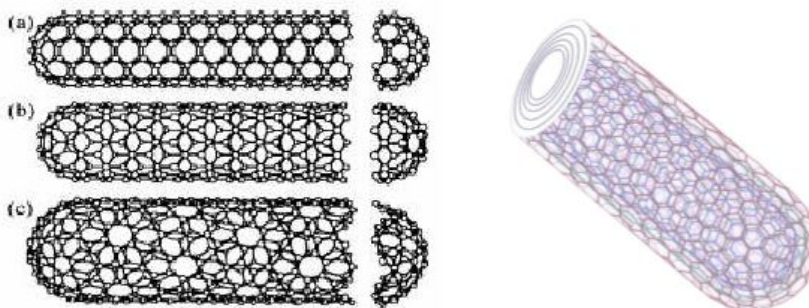


Figura 1.2 Estructuras de diversos nanotubos de pared simple (a, b, c) y nanotubo de pared múltiple.

### 1.5.3.1.2 Carbones activados

Al carbón voluminoso y con gran área superficial se le llama carbón activado. Su principal problema es el tamaño de poro para poder prender el átomo de hidrogeno. Absorben 5.2% de hidrógeno en peso a temperaturas criogénicas y presiones entre 45 y 60 bar.

### 1.5.3.1.3 Fullerenos

Los fulerenos o fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito. Son moléculas de carbono sintetizadas, y se observa que pueden absorber 6% en peso de hidrógeno a 180°C y 25 bar. Usualmente el enlace entre el carbono y el hidrógeno es muy fuerte y se necesitan temperaturas superiores a los 400°C para la desorción.

Fueron descubiertos recientemente, y se han hecho muy populares, ya que se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros [28].

### 1.5.3.2 Microesferas de vidrio

Son esferas huecas diseñadas para almacenar hidrógeno de forma segura, económica y reciclable. Estas esferas se llenan en una atmósfera de hidrógeno gas a alta presión y temperatura; posteriormente se enfrían y se queda el hidrógeno atrapado en su interior, liberándolo al incrementar la temperatura. La desventaja de este método consiste en la viabilidad, ya que el coste es elevado para el rendimiento que proporciona.

### 1.5.3.3 Zeolitas

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos cristalinos. Son minerales volcánicos naturales con un gran número de características que lo hacen único.

Las zeolitas tienen una estructura cristalina inusual y una habilidad extraordinaria de intercambiar iones. Los iones positivos están presentes en estos canales, que pueden ser intercambiados por otros iones. La sustitución de iones permite la absorción de gases.

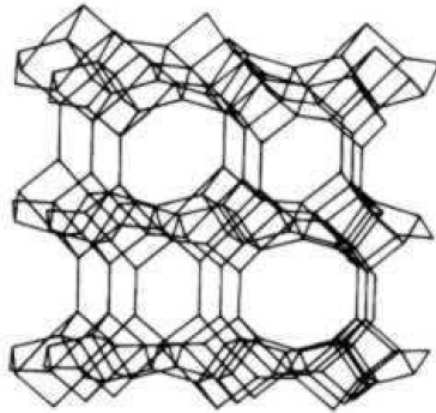


Figura 1.3 Estructura de la Zeolita

La ventaja de las zeolitas incluye buena resistencia a temperaturas y buen ordenamiento estructural. Son baratos de producir y no contaminan, aunque su capacidad de almacenamiento raramente supera el 2,5% en peso [19].

### 1.5.3.4 Alanatos

Se ha investigado durante los últimos años un nuevo grupo de materiales de almacenamiento de hidrógeno de forma reversible al cual se le nombra alanatos.

Varias composiciones ya son conocidas ( $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  y otras aleaciones base magnesio como  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ) y su capacidad de almacenamiento de hidrógeno reversible es de aproximadamente 7 wt. % [22-27].

### 1.5.3.5 Aleaciones

Entre los métodos tradicionales para la síntesis de aleaciones se encuentran: Métodos del crisol, Fusión por arco eléctrico, Fusión por inducción, Aleado Mecánico (AM) [29].

Los primeros estudios de hidruros metálicos para su uso industrial en almacenamiento de hidrógeno fueron hechos por Daimler Benz por los años ochenta [22].

Numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. Estos hidruros se forman por reacción con hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica, y pudiendo ser desorbido gracias a pequeñas variaciones de presión o temperatura [1].

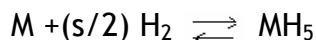
Los principales compuestos para almacenar hidrógeno son del tipo:

- AB - TiFe, TiCo, TiFe<sub>1-x</sub>Mnx, ...
- AB<sub>2</sub> - ZrV<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>, ZrMn<sub>2</sub>, Zr(CoCr<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>, ...
- AB<sub>5</sub> - LaNi<sub>5</sub>, LaCo<sub>5</sub>, CeNi<sub>5</sub>, YNi<sub>5</sub>, ...
- A<sub>2</sub>B - Mg<sub>2</sub>Ni, Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, ...

Donde A es un metal que forma fácilmente el hidruro (La, Ti, Zr, Mg, Ca...) y B es por lo general un metal catalizador o poco reactivo con el hidrógeno (Fe, Ni, Mn, Co...).

Muchos metales forman este tipo de compuestos, esencialmente por la posibilidad del átomo de Hidrógeno de ocupar sitios intersticiales en redes metálicas, debido a su pequeño tamaño [29].

Estos son formados reversible y exotérmicamente mediante una interacción directa de los metales (M) con el hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas de acuerdo a la reacción:



Donde *s* representa cualquier número entero [30].

Algunas características que deben tener este tipo de compuestos son:

- Tamaño de grano (< a 50 nm, nano cristalino, amorfos, hasta del orden de micras)
- Libres de impurezas (otros elementos, O<sub>2</sub>, óxidos...)
- Mantenerlos bajo atmósfera controlada

En los sistemas de hidruros metálicos, el área superficial y el tamaño de partícula del material son parámetros muy importantes para aumentar el almacenamiento de hidrógeno, reducir temperatura y presión, mejorar la cinética del material y en dado caso reducir el tiempo de activación [31-34].

Las aleaciones para almacenar hidrógeno son hoy en día ampliamente estudiadas debido a su gran potencial de aplicaciones tecnológicas. Esta última forma de almacenarlo es la que presenta menos riesgos [29].

El magnesio y otras aleaciones binarias o ternarias son materiales prometedores para el almacenamiento de hidrógeno. La alta capacidad de absorción del magnesio se logra solo después de activar a presiones y temperaturas altas [22, 35-37].

#### 1.5.3.5.1 Antecedentes

Entre las principales ventajas de almacenar Hidrógeno en forma de hidruros metálicos incluyen alta eficiencia en volumen, relativa facilidad de recuperación, capacidad indefinida de almacenaje sin pérdida de hidrógeno, alto grado de seguridad (ya que son generalmente estables debajo de sus temperaturas de disociación) entre otras [30].

Para propósitos de comparación sobre las ventajas de lo obtenido en este trabajo y lo descrito en artículos de investigación se hace una breve descripción de estos.

Por ejemplo al activarse la aleación  $Mg_2Ni$  a  $300^\circ C$  al vacío por 30 minutos, molida durante 100 horas por aleado mecánico, logra partículas muy finas (aproximadamente  $40 \text{ \AA}$ ), y la absorción de 3.2 % en peso de hidrógeno [34]. Este mismo material molido durante diez horas por aleado mecánico llevado a hidrogenación, reportaron valores entre 2.1 y 3.8% en peso de hidrógeno [29, 38]. Estas síntesis fueron realizadas bajo atmósfera de argón. También se ha investigado en este mismo material que el AM bajo una atmósfera de hidrógeno durante 10 horas se alcanza un tamaño aproximado de cristalito de 10 nm con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 3% en peso [31].

Otros autores han notificado que a partir de polvos de magnesio y  $TiMn_{1.5}$  se efectúa una síntesis por molienda mecánica bajo atmósfera de argón, obteniendo tamaño de partícula de 5 a 10 nm y una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 2.7 % en peso a  $100^\circ C$  [32].

De igual manera, se ha investigado el proceso de AM en un rango de 30 y 60 minutos de una mezcla de 90%  $Mg_2Ni$  + 10% en peso de V, con una activación térmica previa de 120 horas a  $550^\circ C$ , donde se obtiene como producto final  $Mg_2Ni_{0.9}V_{0.1}$  el cual se llevó a hidrogenación a 10 atm y  $300^\circ C$ , reportando de 2 a 2.5% en peso de hidrógeno [36].

Se ha reportado que el hidruro de magnesio molido durante tres horas bajo atmósfera de argón con algún aditivo ( $Al_2O_3$ , SiC, V o grafito), se obtiene un tamaño de partícula de aproximadamente 20 nm, donde el grafito es el aditivo que da más capacidad de absorción (6% en peso) que los otros compuestos (aproximadamente 4% en peso) [37].

La mayoría de los resultados obtenidos en los artículos mencionados fueron analizados por MEB Y DRX.



Extensos estudios han sido dedicados a la síntesis de aleaciones base Magnesio por molienda, aun hay necesidad de información sistemática sobre la relación de los parámetros (relación PB/PM, tipo de atmósfera, velocidad de rotación, número y tamaño de balines, temperatura, herramientas de molido) que influyen en la microestructura final de la muestra [33, 39].

Estos materiales son de bajo costo y fácilmente disponibles [30].

Los tanques de almacenamiento de hidruro metálico tienen las ventajas notables con respecto a los tanques presurizados o tanques criogénicos:

- No se requiere de un suministro energético adicional
- Ninguna pérdida de hidrógeno
- Puede suministrarse hidrógeno a una presión óptima y constante
- Seguridad [22].

Sin embargo, a pesar de que son muchas las aleaciones y compuestos candidatos a utilizarse como almacenadores de Hidrógeno, la imposición para su uso en forma masiva no solo se halla restringida por factores económicos, si no que aun quedan cuestiones científicas y tecnológicas por resolver ya que en la actualidad no existe un compuesto que sea altamente eficiente, aparte de que ya se tiene una tecnología bien establecida para el petróleo [7].

## 1.6 Aplicaciones

En la industria química y petroquímica se requieren grandes cantidades de  $H_2$ . La aplicación principal del  $H_2$  es para el procesamiento (refinado) de combustibles fósiles, síntesis de amoníaco y producción de metanol.

Aparte de sus usos como reactivo, el  $H_2$  posee muchas aplicaciones en Física e Ingeniería. Se usa en procesos especiales de soldadura y corte. El  $H_2$  se emplea como refrigerante en generadores eléctricos en las estaciones eléctricas, ya que es el gas con mayor conductividad térmica [8]. En hornos de sinterización, también para formación de atmósferas reductoras (industria del vidrio); fabricación de semiconductores, entre otros [40].

Hoy en día existen varios prototipos de automóviles eléctricos impulsados por la energía mecánica generada por la reacción del hidrógeno con el oxígeno, comparado con la gasolina, el hidrógeno como combustible extiende la vida del motor y reduce el mantenimiento [41].

## **OBJETIVOS E HIPOTESIS**

---

### **Objetivos**

1. Sintetizar la aleación MgAl en dos diferentes proporciones (Mg25Al y Mg50Al) por medio del aleado mecánico.
2. Caracterizar por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido la aleación MgAl.
3. Cuantificar el hidrógeno absorbido por el método termogravimétrico.

### **Hipótesis (experimental):**

Estudios teóricos demuestran que aleaciones base magnesio son buenos candidatos para almacenar hidrógeno, con base en estudios y el trabajo experimental que se llevará a cabo se espera que la aleación MgAl en dos diferentes proporciones (Mg25Al y Mg50Al) arroje datos elevados de absorción/desorción de hidrógeno en el análisis termogravimétrico .

## CAPITULO 2

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente trabajo se desarrolló de acuerdo al diagrama de flujo mostrado en la Figura 2 donde se sintetizó la aleación en dos proporciones Mg25Al y Mg50Al obtenidos por medio de fusión inducida a los cuales se les disminuyó el tamaño de partícula por aleado mecánico en atmósfera de argón durante tiempos de 30 y 60 minutos, sin previa activación y caracterizados mediante MEB y DRX. Posteriormente se realizaron pruebas de hidrogenación en ciertas condiciones de presión, temperatura y tiempo de contacto para su posterior análisis termogravimétrico.

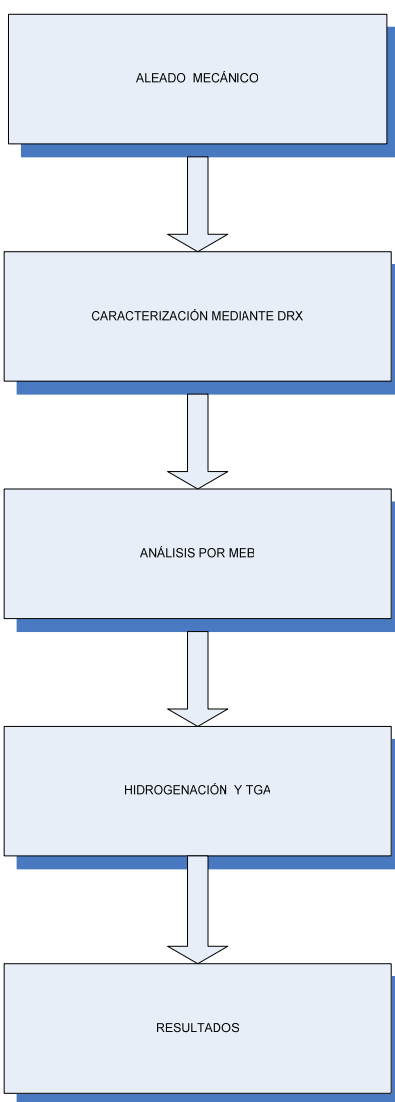


Figura 2 Diagrama de Bloques de la Secuencia Experimental en la síntesis, caracterización y proceso de hidrogenación de la aleación en estudio.

## 2.1 Preparación de la aleación para la molienda

La aleación (Mg25Al y Mg50Al) se preparó partiendo de los elementos metálicos los cuales se fundieron por medio de inducción térmica en atmósfera de argón. El lingote obtenido se sometió a un tratamiento térmico de homogeneización a 300°C por 72 horas, previo a su síntesis se redujo a polvo a través de limado ya que las barras no se pueden colocar en el contenedor debido a su tamaño.

A continuación se describe la disminución en tamaño de partícula de la aleación:

- Se peso la cantidad necesaria de la aleación (1gr de Mg25Al o Mg50Al).
- Se colocaron dentro del contenedor 5 balines con un peso total aproximado de 5 g).
- Se determinó la relación peso de la muestra/peso de los medios de molienda la cual fue de 5:1 (*5gr de balines:1gr de aleación*)
- Se midió la cantidad necesaria del Medio de Control (0.1 ml de Metanol grado reactivo o Gasolina Blanca).
- Se cerró el contenedor con cinta de teflón alrededor para evitar la evaporación y fuga del Medio de Control seleccionado.
- Se colocó la Aleación, el Medio de Control y los Medios de Molienda en el contenedor.
- Todo lo anterior se llevó acabo en una atmósfera inerte de alta pureza (específicamente Argón) en una caja de guantes hecha de Lucita que se construyó en el ININ para tal finalidad [42], todo esto es para minimizar la presencia de Oxígeno y así evitar la oxidación de la muestra durante el proceso.
- Después de colocar todo en el orden mencionado se aseguró que el contenedor quedara bien cerrado.
- Se sacó de la caja de guantes (medio inerte).
- El contenedor se colocó en el molino de aleado mecánico
- Se llevo a cabo la disminución de tamaño de partícula de la aleación durante diversos tiempos de molienda (30 y 60 minutos).



Figura 2.1 Caja de Guantes hecha de lucita, construida en el ININ.

## 2.2 Disminución de tamaño de partícula de la aleación

Listo el contenedor se disminuyó el tamaño de partícula bajo atmósfera inerte con un molino tipo spex de alta energía construido en el ININ [43].

El contenedor y los medios de molienda que se emplearon fueron de acero endurecido; los medios de molienda con un diámetro de 3 mm. La relación balines/peso en todas las muestras fue 5:1.

Se efectuaron moliendas de 30 y 60 minutos tanto a la aleación Mg25Al como al Mg50Al a temperatura ambiente variando el medio de control.

Es importante destacar que se controló el calentamiento del sistema con una corriente de aire en este caso se utilizó un pequeño ventilador cerca del contenedor, con el propósito de homogeneizar la temperatura en los distintos tiempos de molienda y evitar que los polvos de la aleación queden adheridos a la superficie del contenedor.

Una vez terminado el proceso de molido, el contenedor se regresó a la caja de guantes para sacar el producto final y colocarlo en viales de vidrio para su posterior caracterización.



Figura 2.2 Sistema de aleado mecánico construido en el ININ.

## 2.3 Técnicas de Caracterización

En el transcurso de las síntesis realizadas a las diferentes aleaciones (Mg25Al y Mg50Al) se fueron caracterizando por medio de DRX y MEB.

### 2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de una muestra. En este trabajo se utilizó esta técnica para identificar las fases formadas en la aleación antes y después de la síntesis y después de la hidrogenación.

Para estos análisis las muestras fueron llevadas al laboratorio de DRX donde se utilizó un difractómetro de polvos marca SIEMENS D-5000 acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. Para la selección de  $K\alpha$  se utilizó un monocromador de haz difractado. Se colocaron de 30 a 50 mg del intermetálico en el porta muestras. El intervalo angular de barrido fue de 20 a 90° en "2 $\theta$ ". Los resultados obtenidos se compararon con la tarjeta de los patrones de difracción reportados por el "Joint Committé on Powder Diffraction Standards" (JCPDS) [44].



Figura 2.3 Difractómetro de Rayos X (SIEMENS D5000)

### 2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para conocer la morfología y la composición química de las partículas obtenidas a diversos tiempos se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido tipo JEOL 5900 LV equipado con un sistema de microanálisis EDS.



Figura 2.4 Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL 5900 LV)

### 2.3.3 Área Superficial

El área superficial de los polvos sintetizados, se determinó por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con la ayuda de un analizador Micromeritics Gemini 2360 a un tiempo de calentamiento de 2 h a 200 °C.

El método de BET consiste principalmente en la medición (volumétrica o gravimétrica) de la cantidad adsorbida de N<sub>2</sub> por el sólido en análisis.

### 2.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis se basa en la variación de peso que tiene lugar cuando una muestra se somete a calentamiento controlado. Esta variación de peso se atribuye a la pérdida de compuestos volátiles que tiene lugar a diferentes temperaturas, estas variaciones van a depender de la sustancia sometida a este tipo de análisis así como las condiciones de calentamiento.

El material se analizó por el método termogravimétrico antes y después del proceso de hidrogenación, usando el equipo termoanalizador TA Instruments modelo TGA-51, previamente calibrado, programando el sistema de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C, empleando nitrógeno como gas acarreador (N<sub>2</sub> grado alta pureza).

**Nota:** Las muestras fueron entregadas a los técnicos encargados del laboratorio correspondiente ya que ellos son los que realizan estos análisis.



Figura 2.5 Termoanalizador (TGA-51)

### 2.3.5 Hidrogenación

El micro-reactor Parr Instrument Company modelo 4842 con una capacidad de 50 ml se utilizó para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación el cual se encuentra acoplado a un controlador de temperatura, conectado al sistema de vacío y al cilindro de hidrógeno.

Se pesaron muestras de la aleación de aproximadamente 30 mg, se colocaron dentro del micro-reactor cerrándolo perfectamente, donde primeramente se eleva la temperatura entre 200 y 250°C durante una hora, después se disminuye la temperatura a 50°C y a partir de esto se introducen 10 atmósferas de hidrógeno durante 10 minutos; el hidrógeno utilizado es de alta pureza 99.999%.



Figura 2.6 Micro-reactor Parr Instrument Company modelo 4842, utilizado en el proceso de hidrogenación



## CAPITULO 3

## ANALISIS DE RESULTADOS

En esta parte del trabajo se presentan los resultados que se obtuvieron en la preparación de la aleación, así como la disminución del tamaño de partícula y los diferentes análisis realizados al material en estudio y finalmente los que se obtuvieron al realizar el proceso de absorción/desorción de hidrógeno. Tanto en microscopia electrónica de barrido como en difracción de rayos X obteniendo resultados similares para las diferentes proporciones Mg<sub>25</sub>Al y Mg<sub>50</sub>Al.

La aleación de magnesio-aluminio (Mg<sub>25</sub>Al y Mg<sub>50</sub>Al) se obtuvo de otra área en forma de lingote, la disminución de tamaño de partícula se realizó primeramente con una lima obteniendo tamaños de partícula en forma heterogénea variando de tamaños desde unas cuantas micras hasta un milímetro aproximadamente. En el caso del Mg<sub>25</sub>Al las partículas fueron de forma de virutas ya que el material es un poco blando debido a la mayor cantidad de magnesio lo que lo hace más dúctil. A diferencia del Mg<sub>50</sub>Al que contiene un 25% más de aluminio, por lo tanto este material es más quebradizo y más fácil de maniobrar al disminuir su tamaño mediante el aleado mecánico. El tamaño de partículas que se obtuvo por medio del proceso de limado fue el adecuado para continuar disminuyendo por medio del AM, ya que de otra forma es muy difícil colocar un lingote en el contenedor por su tamaño. Para preparar el material MgAl en sus dos porcentajes se tomó cuidado de no hacerlo en atmósfera normal debido a la presencia de oxígeno y evitar hasta donde sea posible la formación del óxido sobre todo con el magnesio, para lo cual se utilizó la caja de guantes construida para la preparación (carga y descarga) del material en estudio; por lo cual el proceso anterior se realizó en atmósfera de argón.

### 3.1 Aleado Mecánico (AM)

El aleado mecánico es un proceso complejo y que involucra la optimización de un número de variables para lograr la fase del producto deseada y/o microestructura.

Algunos parámetros que tuvieron un efecto importante en la constitución final del polvo fueron:

- Tipo de molino
- Velocidad de molido
- Tiempo de molido
- Tamaño del medio de molienda (balines)
- Medio de control
- Relación peso balines/peso de la aleación
- Atmósfera de molido
- Temperatura en el proceso de molienda

Todas estas variables en el proceso no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo de la molienda óptimo dependió del tipo de molino, el tamaño del medio de molienda, la temperatura durante el proceso, etc.

### 3.1.1 Tipo de molino

Hay distintos tipos de molinos que se utilizan en el aleado mecánico; que se diferencian en capacidad, la velocidad de funcionamiento, etc. Dependiendo de la cantidad y tipo de polvos, y el producto final requerido se puede escoger un molino adecuado. Para propósitos de investigación se utilizó el molino tipo spex, el cual se construyó en ININ [43].

### 3.1.2 Velocidad del molino

Es fácil de comprender que mientras más velocidad tenga el molino será superior la energía transmitida a la aleación. Pero hay ciertas limitaciones acerca de la velocidad máxima que podría emplearse. Por ejemplo, si se aumenta la velocidad de rotación en un molino la velocidad aumentará con que el movimiento de los balines, los balines se fijarán a las paredes internas del contenedor y por lo tanto no se ejercerá ninguna fuerza de impacto; por consiguiente, la velocidad máxima simplemente debe estar debajo de este valor crítico para que la caída de los balines pueda producir la energía de la colisión máxima.

### 3.1.3 Tiempo de molido

El tiempo de molido fue el parámetro más importante. Normalmente el tiempo escogido para lograr un estado firme entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas. Este varió de acuerdo el tipo de molino, lo que redujo este parámetro en comparación a los tiempos de molienda reportados en la literatura, la intensidad de molido, la relación PB/PM, y la temperatura en el proceso.

En esta investigación algunos parámetros fueron fijos tal como el molino, la temperatura, relación PB/PM; los tiempos de molienda fueron de 30 y 60 minutos.

En pruebas anteriores se utilizaron tiempos de molienda mayores a los mencionados que fueron desde 5 hasta 30 horas, y en análisis posteriores se pudo identificar la formación de la fase  $Mg_2Al_3$  (figura 3) que no es ideal para el objetivo de este trabajo.

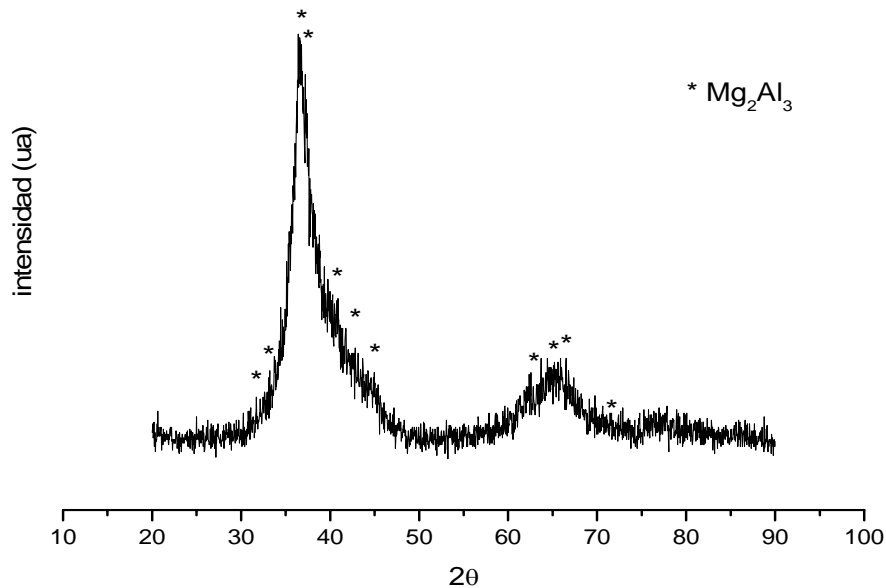


Figura 3 Polvos de Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> molidos por más de 120 minutos.

### 3.1.4 Medios de molienda

Hay distintos tipos de materiales usados para medios de molienda, tanto el contenedor como los medios de molienda fueron hechos de acero endurecido.

La densidad del medio de molienda debe ser bastante alta para que los balines tengan bastante fuerza de impacto en la aleación. Un tamaño grande (de densidad alta) del medio de molienda al impacto transferirá más energía a las partículas. Mientras que los balines más pequeños producen una intensa acción de fricción que promueve la formación de la fase amorfa.

Una parte del polvo molido cubre la superficie del medio de molienda, esto es ventajoso desde el punto de vista que previene uso excesivo de los balines, evitando así la contaminación del polvo debido al uso del medio de molienda. Sin embargo, el espesor de esta capa debe guardarse a un mínimo para evitar que al final el producto obtenido sea heterogéneo.

Se ha predicho que la energía de colisión más alta puede obtenerse si se usan balines con diámetros diferentes. En nuestro caso se utilizaron balines iguales con 3 mm de diámetro, al terminar el proceso de molienda de 30 y 60 minutos se observó que una capa delgada del material cubrió los balines, en cambio cuando se manejaron tiempos de molienda largos arriba de 5 horas se notó que a los balines se adhirió una capa muy gruesa del material y que difícilmente se pudieron limpiar; por lo tanto en tiempos más cortos de molienda hubo mayor homogenización en el producto final.

### 3.1.5 Medio de control

El medio de control (MC) (también llamado lubricante o surfactante) se agregó al polvo, se mezclaron durante la molienda y redujo el efecto de la soldadura en frío y por lo tanto inhibió la aglomeración. El MC puede ser sólido, líquido, o gas. Es principalmente, pero no necesariamente, un compuesto orgánico, que actúa como agente superficie-activo. Los más importantes MC incluyen el ácido esteárico, hexano, metanol y etanol.

La presencia de impurezas después de la molienda en los análisis de MEB y DRX se debió a los medios de control utilizados, pues cuando se llevó a cabo la molienda estos se disocian a los MC en carbono, oxígeno e hidrógeno.

Los MC utilizados en esta investigación fueron alcohol metílico y gasolina blanca.

Elemento	Wt%	At%
C	9.33	17.44
O	4.61	6.46
Mg	48.79	45.06
Al	37.37	31.10

Tabla 2. Resultados del análisis químico EDS de muestras de polvos de magnesio + aluminio con mas de 5 horas de molienda.

### 3.1.6 Razón peso balines/peso del material (aleación)

La relación del peso de los balines al polvo de la aleación (PB/PM), ha sido variada por diferentes investigadores desde un valor tan bajo como 1:1 a tan alto como 220:1, todo depende de la capacidad del molino disponible.

La relación PB/PM tiene un efecto significativo en el tiempo de molienda para lograr el tamaño de partícula deseado. Mientras esta razón sea más alta, el tiempo de molienda requerido es más corto; debido al aumento en la proporción de los balines, el número de colisiones por la unidad es mayor, consecuentemente más energía se transfiere a las partículas de polvo.

También es posible que debido a que hay más energía, más calor se genere y esto también podría cambiar la constitución del polvo. La fase amorfa formada incluso puede cristalizar si el aumento de temperatura es sustancial.

Para un molino tipo spex normalmente se utiliza una relación de 10:1, anteriormente se utilizó esta relación en esta investigación pero lo que se obtuvo fue la aleación muy adherida a las paredes del contenedor, esto tal vez se debió a la explicación antes mencionada y en específico tal vez aún siendo una relación PB/PM estándar para la mayoría de las investigaciones aquí probablemente no fue favorable por los demás parámetros que fueron utilizados.

### 3.1.7 Atmósfera inerte en el molido

El efecto que tuvo la atmósfera en la molienda fue la posible contaminación del polvo. Por consiguiente, para controlar la atmósfera se utilizó una caja de guantes hecha de lucita construida en el ININ, en donde todos los materiales fueron colocados para la molienda, una vez cerrada la caja de guantes se procedió a la purga total con gas argón. El uso de diferentes gases inertes es para propósitos específicos.

### 3.1.8 Temperatura de molienda

La temperatura de molienda fue otro parámetro importante que decidió la constitución del producto final.

Algunas investigaciones han demostrado que la temperatura de molienda ha sido intencionalmente variada y los resultados en la mayoría de sus casos han sido que el tamaño de grano fue más grande para materiales molidos a temperaturas altas.

En este trabajo, se decidió mantener constante la temperatura ambiente durante todo el proceso de molienda, esto se logró colocando un pequeño ventilador junto al sistema de aleado mecánico; ya que sin este sistema de enfriamiento y con la velocidad del molino, el contenedor se calentaba. El tamaño de partícula obtenido osciló entre  $1\mu\text{m}$  y cientos de nanómetros.

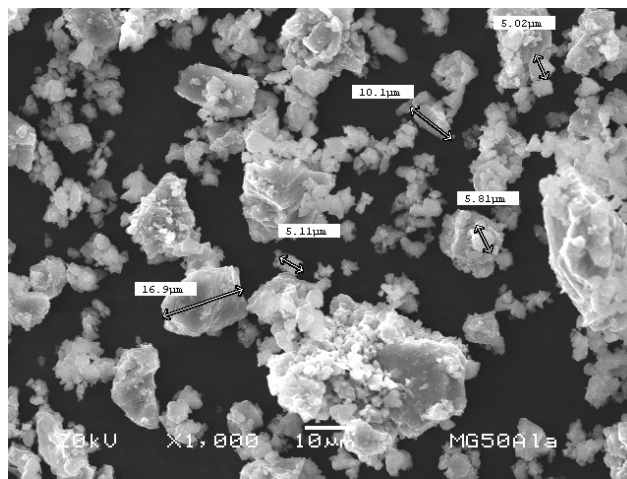


Figura 3.1 El tamaño de partícula aproximado que se encontró para tiempos mayores a 5 horas fue de aproximadamente  $10\mu\text{m}$ .

De acuerdo a la literatura podríamos obtener un tamaño de partícula menor al bajar la temperatura durante el proceso, y tal vez una mejor absorción de hidrógeno, esto puede servir para una futura optimización de esta investigación.

La combinación de parámetros antes mencionados no fue escogida al azar, pues inicialmente se tuvieron otros parámetros pero al analizar el producto final los resultados no fueron favorables, así que poco a poco se modificó el tiempo de molienda. Los parámetros que se utilizaron en este trabajo fueron mucho menos drásticos a lo reportado en otras investigaciones similares (como pudo observarse en el capítulo I), y fue esto lo que se intentó, para tener mejores resultados, utilizando materiales fácilmente disponibles y de bajo costo y con el menor tiempo posible de obtención, así como un ahorro de energía.

En los siguientes puntos de este trabajo (3.2 al 3.5) se muestran los resultados de las técnicas utilizadas donde se puede observar a mayor detalle el impacto de los parámetros antes, durante y después del proceso de aleado mecánico descritos anteriormente.

### 3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Con el proceso de molienda continuo se obtuvieron nuevas superficies durante el procesamiento, como resultado repetido de fractura y soldadura en frío [45]. Se muestran las micrografías del MgAl que se obtuvieron mediante MEB para conocer el tamaño aproximado de las partículas y visualizar su morfología.

Se observa el tamaño inicial de partícula de la aleación Mg50Al antes de realizar el proceso de molienda en la figura 3.2 que de acuerdo con la escala reportada el tamaño de partícula oscila en promedio de 100  $\mu\text{m}$ , este tamaño de partícula se alcanzó limando el lingote ya que por el tamaño de éste no puede colocarse directamente dentro del contenedor. En el análisis elemental se realizó con la finalidad de ver si contenía algún otro elemento presente, y los resultados que se ven en el espectro 3.4 donde nos indican que solo se encontró magnesio y aluminio en sus diferentes porcentajes.

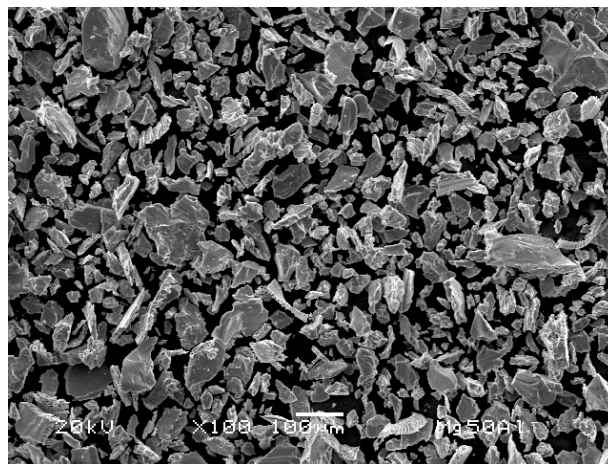


Figura 3.2 Micrografía de los polvos de Mg50Al antes de la molienda por AM, donde se observa el tamaño de partícula de 100 micras en promedio.

La micrografía de la figura 3.3 muestra al mismo material después de realizar la disminución de partículas después de 30 minutos de molienda. En la imagen se nota una gran disminución del tamaño de partícula ya que se logró llegar a escalas menores a una micra, se observa también la acumulación de aglomerados los cuales se encuentran distribuidos casi en forma uniforme. Esta representación corresponde al Mg50Al, aunque con la otra relación (Mg25Al) los resultados fueron similares. Cuando se utilizan tiempos de molienda mayores a 120 minutos se observa un cambio de fase que de acuerdo al análisis por difracción corresponde a la fase  $Mg_2Al_3$  (figura 3), el tamaño de partícula se puede observar en la figura 3.1.

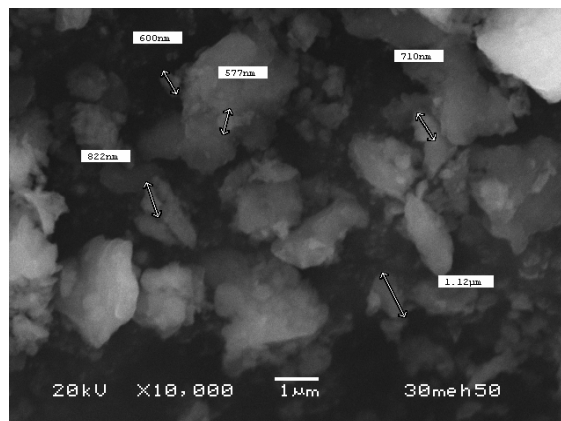


Figura 3.3 Micrografía de la aleación Mg50Al con 30 min. de molienda

### 3.2.1 Análisis Elemental EDS

Los resultados del microanálisis EDS realizados a los polvos de magnesio + aluminio en ambas proporciones (Mg25Al y Mg50Al) para tiempos de molienda de 30 y 60 minutos y utilizando los medios de control metanol y gasolina blanca, se presentan en la tabla 3.

En el análisis elemental también se observa que hubo cambios pues además de encontrar magnesio y aluminio también están presentes el carbón y el oxígeno; la presencia del carbón se debe posiblemente a dos razones, la primera al medio de control utilizado que en este caso fue el metanol, que al llevarse a cabo la molienda se disoció en carbono, oxígeno e hidrógeno. La segunda es que al caracterizar por microscopía electrónica de barrido el material es depositado en una cinta de carbón que probablemente se activó con los electrones. En el caso del oxígeno al disociarse el metanol, este pudo haber reaccionado con el magnesio y formar el óxido correspondiente en cantidades pequeñas; en el análisis por difracción de rayos X no aparece tal fase posiblemente por la sensibilidad del equipo. Otra posibilidad es que cuando se prepara la muestra en la caja de guantes no se hace vacío absoluto, y por último, bajo atmósfera de argón se preparó la muestra y se ha demostrado que todos los gases contienen impurezas de oxígeno; estas son las posibilidades de la presencia de estos elementos.

El material es muy sensible a la atmósfera ambiental durante el molido y su manejo [46], y en la práctica es muy difícil evitar la contaminación de la superficie de la muestra durante la síntesis del material [45]. Estos resultados se obtuvieron en forma general en los dos tipos de muestras analizadas.

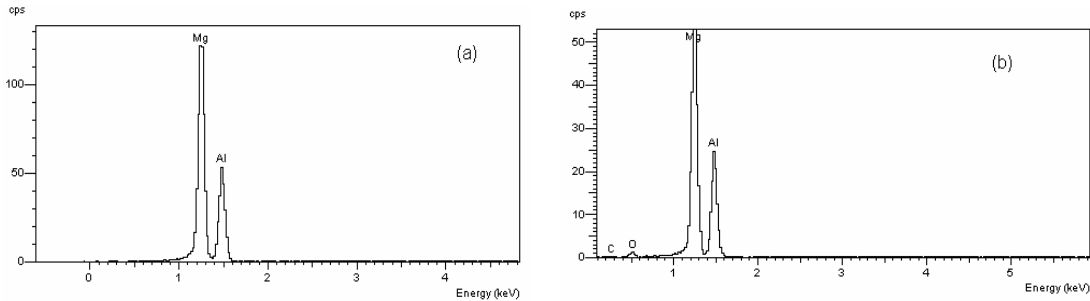


Figura 3.4 Composición elemental (a) de la aleación original Mg25Al y (b) de Mg25Al molido.

Tabla 3. Resultados del análisis químico EDS de muestras de polvos de magnesio + aluminio con 30 minutos (A,C) y 60 minutos de molienda (B,D) respectivamente.

Elementos	Mg25Al (At%)				Mg50Al (At%)			
	A	B	C	D	C	D	C	D
C	41.48	39.11	15.29	21.07	41.76	31.65	16.47	26.68
O	12.35	18.80	10.55	11.81	8.42	9.79	8.54	11.43
Mg	34.72	28.38	59.34	51.12	29.27	39.04	42.37	34.15
Al	11.42	12.87	14.80	15.97	20.55	19.51	32.52	27.74
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

La información que se obtuvo (tabla 3) se encuentra agrupada en bloques de dos columnas, los datos que se observan en la columna A son de muestras molidas durante 30 minutos con gasolina blanca y metanol respectivamente y en B las muestras molidas durante 60 minutos con los mismos medios de control. De igual manera se puede interpretar para las columnas C y D del Mg50Al. Se puede notar que las proporciones de la aleación tienen variaciones, esto es debido al tipo de técnica con el que se realizó el análisis ya que la microscopía electrónica de barrido es una técnica semi-cuantitativa ya que solo representa un estimado en porcentaje de los elementos presentes en la muestra.



### 3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Las siguientes figuras representan los espectros de difracción para identificar las fases del material MgAl antes y después de la molienda; y después de la hidrogenación.

El espectro de la figura 3.5 corresponde a la muestra antes de la molienda y de acuerdo a la tarjeta JCPDS 1-1128 corresponde a la fase  $Mg_{17}Al_{12}$  así mismo también se identificó otra fase que corresponde al Mg esta fase se identificó con la tarjeta 4-770. La mayor parte de las deflecciones aparecen a ángulos relativamente pequeños la mayoría de los picos no se interponen unos con otros, es decir, se encuentra perfectamente separados. También se aprecian picos muy finos, es decir que las partículas de la muestra son grandes. La presencia del magnesio se debe a que a pesar de homogeneización en la preparación de ambas relaciones tanto el Mg25Al como el Mg50Al aun hay zonas ricas en Mg.

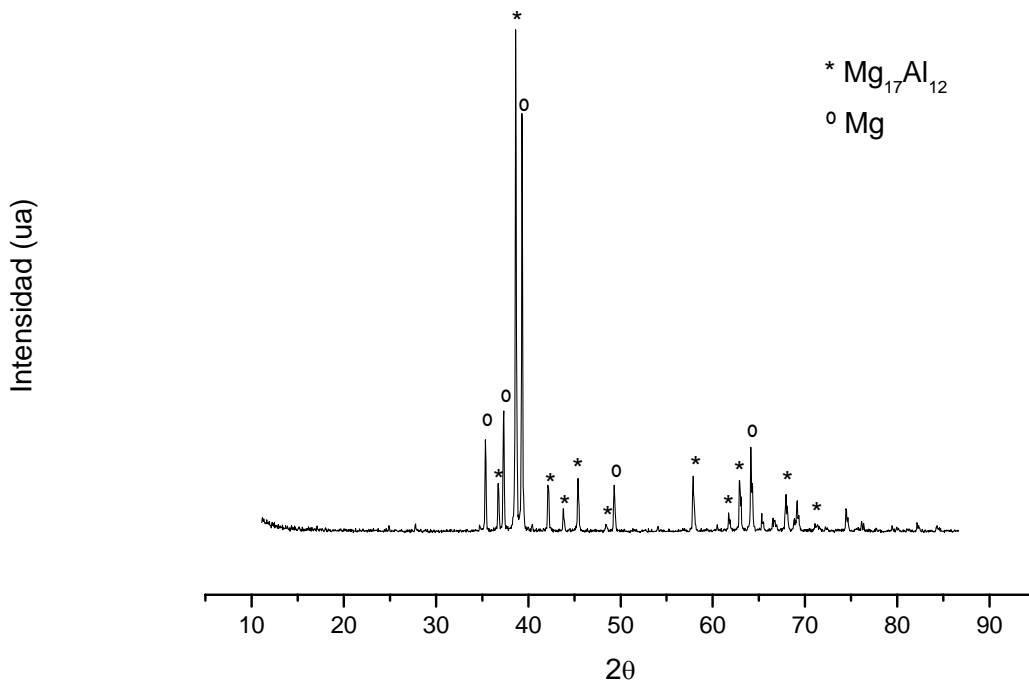


Figura 3.5 Aleación Mg25Al antes de la molienda.

Fi

El siguiente espectro (figura 3.6) corresponde al mismo material el cual se molió durante 30 minutos, se pueden apreciar picos más anchos lo cual afirma que el tamaño de partícula es más pequeño. Al identificar la fase de acuerdo a la tarjeta JCPDS 1-1128 corresponde a la misma fase  $Mg_{17}Al_{12}$  que en la figura anterior. En este espectro no se pudo identificar la fase de magnesio debido a la forma de los picos que son relativamente anchos e interfieren con los del Mg, lo importante de este espectro es que se conserva la fase original de la aleación a tiempos cortos de molienda (30 y 60 min) al disminuir el tamaño de partícula llegando incluso a obtener tamaños nanométricos. Este tipo de fase presenta una estructura cristalina cúbica.

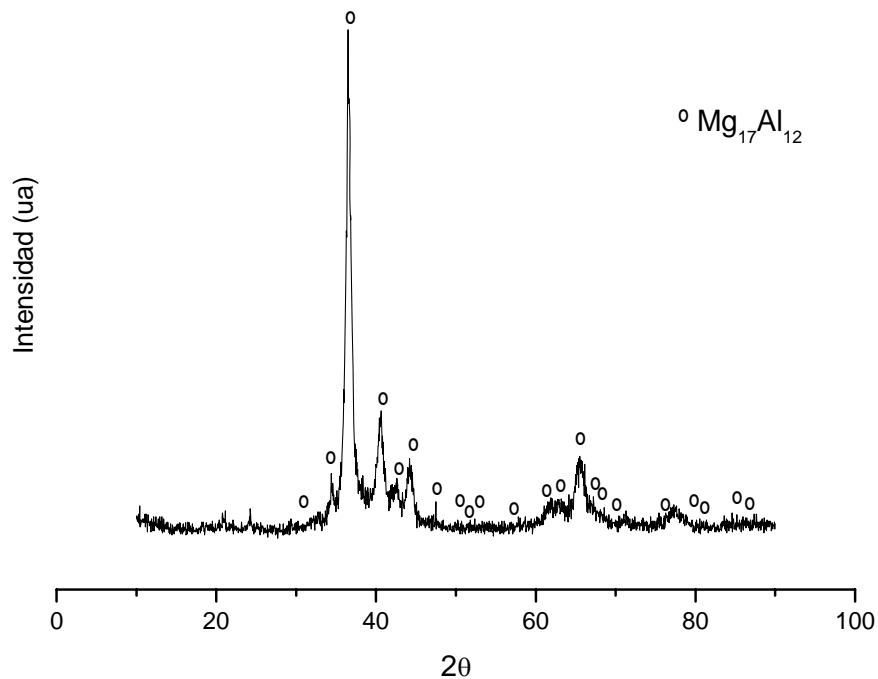


Figura 3.6 Compuesto  $Mg_{25}Al$  molido durante 30 minutos.

Al utilizar tiempos de molienda mayores a 1.5 horas empieza a cambiar la fase original de  $Mg_{17}Al_{12}$  a otra identificada mediante la tarjeta JCPDS 40-903 que corresponde a la fase  $Mg_2Al_3$  como se observa en el difractograma de la figura 3. Esta transformación repercute en la absorción de hidrógeno, puesto que en esta forma química prácticamente no se lleva a cabo dicho proceso lo cual se observó en algunos análisis de TGA y la absorción fue muy baja o nula.

La figura 3.7 representa el difractograma de la aleación llevada al proceso de hidrogenación, se presentan picos muy finos en comparación con los de la figura 3.6, posiblemente el efecto del hidrógeno y la activación térmica llevadas a cabo dentro del micro-reactor que transformó el material del estado amorfo al nanocristalino nuevamente [47] y al mismo tiempo se formaron las fases hidrogenadas. Se identificaron cuatro fases, la fase original  $Mg_{17}Al_{12}$ , la fase magnesio, y algunas otras intensidades se pudieron identificar como fases de hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) de acuerdo a la tarjeta JCPDS 12-0697, también se identificó la fase de alanato de magnesio  $Mg(AlH_4)_2$  realizando la comparación con los ángulos de difracción reportados en la literatura [23-27].

Las dos diferentes proporciones estudiadas ( $Mg_{25}Al$  y  $Mg_{50}Al$ ) incluyen las fases de hidruro de magnesio y la del alanato de magnesio después del proceso de hidrogenación. Es importante resaltar que las condiciones de presión y temperatura utilizadas en el proceso de hidrogenación fueron bajas y es lo que se trata de obtener en este tipo de investigaciones, posiblemente al aumentar más la presión y disminuir la temperatura puede aumentar la capacidad de absorción de hidrógeno en estos materiales.

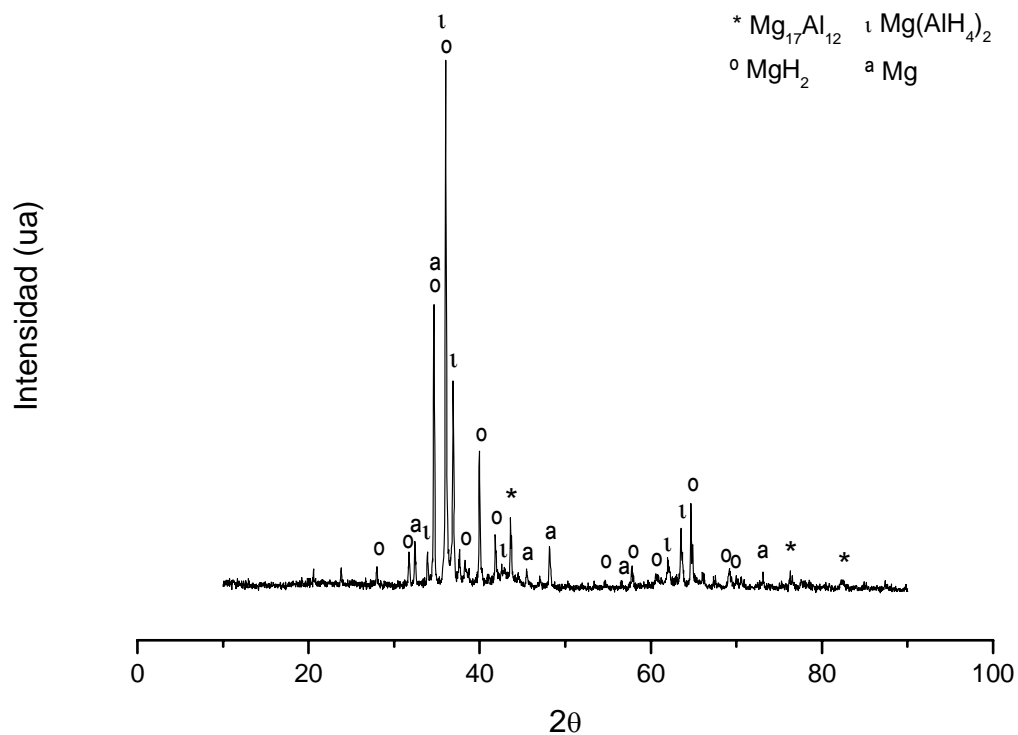


Figura 3.7 Muestra de  $Mg_{25}Al$  hidrogenada.

### 3.4 Hidrogenación y Análisis Termogravimétrico (TGA)

El resultado de los TGA's de las muestras después de la molienda en ambas proporciones, fue de una pérdida en peso de aproximadamente 10%, esto se debe posiblemente a la generación de metano durante el proceso de molienda o bien a componentes que el material absorbió de la atmósfera.

Antes de llevar a cabo el proceso de hidrogenación las muestras se desgasificaron para liberar los gases que el material pudo haber absorbido al estar en contacto con el ambiente incluyendo la humedad, para este fin la temperatura se elevó a 200°C y se le realizó vacío durante una hora.

En la figura 3.8 se presentan los termogramas obtenidos por TGA de los materiales después del proceso de hidrogenación; la curva A corresponde a la aleación Mg25Al mientras la B a la Mg50Al.

La pérdida de masa se lleva a cabo desde temperatura ambiente hasta los 350°C y se le atribuye al hidrógeno adherido al material durante la hidrogenación; la forma que presenta la curva supone que el hidrógeno difunde lentamente conforme aumenta la temperatura, el porcentaje de hidrógeno absorbido en este material fue de 3.5% en peso aproximadamente. En la curva B se observa que al principio de la desorción de hidrógeno se lleva a cabo más rápidamente, esto quiere decir que el hidrógeno se libera con menor cantidad de energía, la difusión al final de la curva es más lenta utilizando la misma cantidad de energía que en el compuesto anterior, el porcentaje reportado fue de 2.8% en peso. A partir de 280°C aproximadamente, el compuesto empieza a ganar peso, esto se debe a que el material reacciona con el oxígeno que se encuentra en el gas acarreador como impureza el cual forma con el magnesio el MgO.

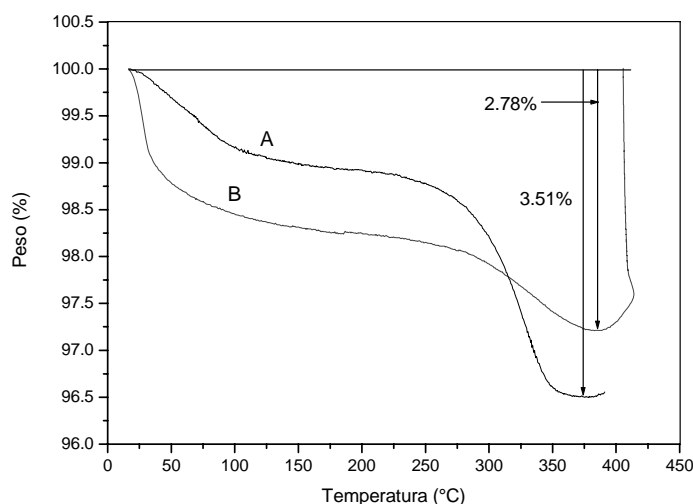


Figura 3.8 Termogramas de Mg25Al (a) y Mg50Al (b) durante la desorción de hidrógeno en función de la temperatura, las cuales indican el porcentaje de hidrógeno en cada material.

En trabajos previos [48] al desorber el hidrógeno mediante el análisis térmico reportado por la pérdida de peso por las gráficas de TGA, se comprobó la presencia de hidrógeno por cromatografía de gases en el intervalo de temperatura desde la ambiental hasta 300 °C registrado por los termogramas.

El porcentaje promedio de hidrógeno absorbido en el Mg<sub>25</sub>Al de acuerdo a las condiciones experimentales realizadas fue de 2.86±0.58. La capacidad de retención de hidrógeno promedio en el compuesto Mg<sub>50</sub>Al fue 2.77±0.21.

Posiblemente la cantidad de magnesio influye en el proceso de absorción de hidrógeno en estos materiales, ya que la diferencia en magnesio es de 25% y puede ser que este elemento tenga mayor afinidad por el hidrógeno.

### 3.5 Área Superficial

En un equipo Gemini 2360 V3.03 se realizó el análisis de área superficial de las muestras obtenidas describiendo aquí las más representativas. Este análisis se efectuó en todos los casos con un calentamiento a 200°C por 2 horas.

Los resultados de área superficial para los polvos Mg<sub>25</sub>Al es 6.84±0.85 m<sup>2</sup>/g, mientras que para el Mg<sub>50</sub>Al fue de 4.63±1.04 m<sup>2</sup>/g.

De acuerdo a estos datos se concluye que el Mg<sub>25</sub>Al es el compuesto que tiene mayor área superficial, el área es un factor que influye en la absorción y son directamente proporcionales. Esta información se puede corroborar en los termogramas ya que el compuesto que tiene una mayor absorción es el Mg<sub>25</sub>Al.

## CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en esta investigación, se concluye que:

Se logró sintetizar la aleación Mg<sub>25</sub>Al y Mg<sub>50</sub>Al con tiempos cortos de molido en atmósfera inerte que fueron de 30 y 60 minutos.

Se caracterizó los polvos de la aleación en sus dos proporciones antes y después del AM y se observó que el tamaño de partícula del producto final oscila entre 1 μm y nanómetros aproximadamente. En trabajos previos se comprobó que todas las muestras que tuvieron tiempos de molienda mayor a 120 minutos dan origen a la fase Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> que no es adecuada para una buena absorción de hidrógeno ya que esta es extremadamente baja o nula, este dato se corrobora en el TGA.

Sin necesitar de una previa activación se manejaron condiciones de hidrogenación (T= 50°C P=10 atm. t=10 min.) relativamente bajas en comparación con lo reportado en la literatura, con estas condiciones se obtuvo 3% en promedio de hidrógeno almacenado en el material en estudio.

Se identificó 4 fases en el material después de la hidrogenación que corresponden a: la fase original Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, la fase magnesio, y fases de hidruro de magnesio como (MgH<sub>2</sub>) Y Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, hasta la fecha no se ha encontrado reportes acerca de la preparación de la aleación MgAl por medio de la combinación fusión térmica-aleado mecánico y obtener estas fases en el material hidrogenado, ya que diversos estudios que están enfocados a la síntesis de materiales como los alanatos se lleva a cabo principalmente por métodos químicos, lo cual es un proceso más laborioso y de mayor costo.

Se considera que si se cambian los parámetros de P, T y t pueda aumentar la capacidad del material hasta aproximadamente a un 7% que es lo que reporta la literatura. La aleación Mg<sub>25</sub>Al y Mg<sub>50</sub>Al es un nuevo material con propiedades únicas y aun bajo costo, para ser altamente considerado como un medio seguro de almacenamiento de hidrógeno.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Botas, J. A., et al. La economía del hidrógeno - una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf>> Sept. 10, 2007.
- [2] Ortega Rubén F., 2007. ENERGIA RACIONAL. Año 16, No. 63. Abril-Junio México. 4-10.
- [3] Vera José Raúl., 2005. TECNOLOGIA AMBIENTAL. Año 9, Núm. 38. Mayo-Agosto México. 7-8.
- [4] Vera José Raúl., 2005. TECNOLOGIA AMBIENTAL. Año 9, No. 38. Mayo-Agosto México. 25-27.
- [5] Pérez Miguel., 2003. Una inversión segura. Ciencia. Enero-Marzo. 3.
- [6] Sociedad Mexicana del Hidrógeno. Hidrógeno: el combustible del futuro hoy. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.smh.org.mx/>> Ene. 14, 2008.
- [7] Cherry R., 2004. A hydrogen utopia?. International Journal of Hydrogen Energy. 29. 125-129.
- [8] Wikipedia. Hidrógeno. [WWW] Disponible en el URL: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3geno>> Sept. 10, 2007.
- [9] Muñoz, Ana Laura. Hidrógeno. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.monografias.com/trabajos34/hidrogeno/hidrogeno.shtml>> Sept. 19, 2007.
- [10] Lenntech Agua residual & purificación del aire Holding B.V. Hidrógeno-H. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/H.htm>> Sept. 19, 2007.
- [12] Wikipedia. Hidrocarburos. [WWW] Disponible en el URL: <[http://es.wikipedia.org/wiki/Compuesto\\_c%C3%ADclico](http://es.wikipedia.org/wiki/Compuesto_c%C3%ADclico)> Sept. 19, 2007.
- [13] Academia de Ciencias Galilei. Tabla periódica: Hidrógeno. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.acienciasgalilei.com/qui/elementos/h.htm>> Sept. 19, 2007.
- [14] Asociación Argentina del Hidrógeno. Hidrógeno. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.aah2.org.ar/almacenamiento.htm>> Ene. 27, 2009
- [15] Ulf Bossel, Baldur Eliasson and Gordon Taylor. The future of hydrogen economy: Bright or bleak? [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.efcf.com/reports/E08.pdf>> Feb. 25, 2009.
- [16] Ulf Bossel. The physics of the hydrogen economy. [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.efcf.com/reports/E05.pdf>> Feb. 25, 2009.
- [17] Universidad Politécnica de Madrid. Almacenamiento y transporte del hidrógeno. [WWW] Disponible en el URL: <[http://www.energiasostenible.net/almacenamiento\\_y\\_transporte\\_de\\_hidrog.htm](http://www.energiasostenible.net/almacenamiento_y_transporte_de_hidrog.htm)> Ene. 27, 2009.
- [18] Andrés Causapé Rodríguez. Las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno en vehículos y su proyección a futuro. [WWW] Disponible en el URL: <[https://www.icaei.es/contenidos/publicaciones/anales\\_get.php?id=1318](https://www.icaei.es/contenidos/publicaciones/anales_get.php?id=1318)> Ene. 27, 2009.
- [19] Alain Ruiz Gutiérrez. Estado del arte y situación actual de los materiales para el almacenamiento de hidrógeno. [WWW] Disponible en el URL: <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MATERIALES\\_PARA\\_EL\\_ALMACENAMIENTO\\_DE\\_HIDROGENO.pdf](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MATERIALES_PARA_EL_ALMACENAMIENTO_DE_HIDROGENO.pdf)> <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MATERIALES\\_PARA\\_EL\\_ALMACENAMIENTO\\_DE\\_HIDROGENO.pdf](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MATERIALES_PARA_EL_ALMACENAMIENTO_DE_HIDROGENO.pdf)> Feb. 10, 2009.
- [20] Wikipedia. Síntesis. [WWW] Disponible en el URL: <<http://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADntesis>> Ene.14, 2008.
- [21] Sociedad Mexicana del Hidrógeno. ¿Cómo se Almacena?. [WWW] Disponible en el URL: <[http://www.smh.org.mx/index.php?option=com\\_content&task=view&id=17&Itemid=30](http://www.smh.org.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=30)> Ene. 27, 2009.
- [22] Güther V., Otto A., 1999. Recent developments in hydrogen storage application based on metal hydrides. Journal of Alloys and Compounds. 293-295. 889-892.
- [23] Pranevicius L.L., Milcius D., 2005. Synthesis of Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in bilayer Mg/Al thin films under plasma immersion hydrogen ion implantation and thermal desorption processes. Thin Solid Films. 485.135-140.
- [24] Mamatha M., Weidenthaler C., Pommerin A., Felderhoff M., Schüth F., 2006. Comparative studies of the decomposition of alanates followed by in situ XRD and DSC methods. Journal of Alloys and Compounds. 416. 303-314.
- [25] Mamatha M., Bogdanović B., Felderhoff M., Pommerin A., Schmidt W., Schüth F., Weidenthaler C., 2006. Mechanochemical preparation and investigation of properties of magnesium, calcium and lithium-magnesium alanates. Journal of Alloys and Compounds. 407. 78-86.

## BIBLIOGRAFÍA

- [26] Yoonyoung Kim, Eung-Kyu Lee, Jae-Hyeok Shim, Young Whan Cho, Kyung Byung Yoon., 2006. Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of  $Mg(AlH_4)_2$ . Journal of alloys and Compounds. 422. 283-287.
- [27] Pranevicius L., Milcius D., Pranevicius L.L., Thomas G., 2004. Plasma hydrogenation of Al, Mg and MgAl films under high-flux ion irradiation at elevated temperature. Journal of Alloys and Compounds. 373. 9-15.
- [28] David E., 2005. An overview of advanced materials for hydrogen storage. Journal of Materials Processing Technology. 162-163. 169-177.
- [29] García Manolo., 2007. Síntesis de la aleación  $Mg_2Ni$  nanocristalino por aleado mecánico y su caracterización mediante DRX y MEB. Tesis inédita, FES ZARAGOZA-UNAM
- [30] Maeland A., 2003. Approaches to increasing gravimetric hydrogen storage capacities of solid hydrogen storage materials. International Journal Hydrogen energy. 28. 821-824.
- [31] Tessier P., Enoki H., Bououdina M., Akiba E., 1998. Ball-milling of  $Mg_2Ni$  under hydrogen. Journal of Alloys and Compounds. 268. 285-289.
- [32] Hu Y.Q., Zhang H.F., Wang A.M., Ding B.z., Hu Z.Q., 2003. Preparation and hydriding/dehydriding properties of mechanically milled Mg-30wt%  $TiMn_{1.5}$  composite. Journal of Alloys and Compounds. 354. 296-302.
- [33] Spassov T., Solsona P., Suriñanch S., Baró M.D., 2003. Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline  $Mg_2Ni$ -based alloys. Journal of Alloys and Compounds. 349. 242-254.
- [34] Arvind K.S., Ajay K.S., Srivastava O.N., 1995. On the synthesis of the  $Mg_2Ni$  alloys by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds. 227. 63-68.
- [35] Orimo S., Fujii H., Tabata M., 1994. Synthesis of the fine composite particles for hydrogen storage, starting from Mg- $YNi_2$  mixture. Journal of Alloys and Compounds. 210. 37-43.
- [36] Bobet J.L, Grigorova E., thrussanov M., Khristov M., Peshier P., 2003. Hidrogen sorption properties of the nanocomposite 90 wt%  $Mg_2Ni$ +10wt%V. Journal of Alloys and Compounds. 356-357. 593-597.
- [37] Güvendiren M., Baybörü E., Öztürk T., 2004. Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders. International Journal of Hydrogen Energy. 29. 491-496.
- [38] Iturbe G.J. [33] Iturbe G.J.L., López M.B.E., Basurto S.R., Millan S.S., 2006. Hydrogen desorption process from intermetallic  $Mg_2Ni$  Hydrides. Revista Mexicana de Física. 52 (4). 365-367
- [39] El-Eskandarany S.M., 2001. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials. Noyes publications. Egipto. 6-16
- [40] ECO-SUR Recolección de Residuos. Hidrógeno- $H_2$ . [WWW] Disponible en el URL: <<http://www.ecosur.net/Hidrogeno/hidrogeno.html> > Sept. 19, 2007.
- [41] Gasque Laura., 2006. ¿Como ves? Año 8, No. 93. Agosto México. 10-14.
- [42] Iturbe G. J., López M.B.E, 2003. Diseño y construcción de una pequeña caja de guantes para el tratamiento de aleaciones metálicas. Informe técnico CB-011-03. Junio. ININ.
- [43] Martínez J.B., Iturbe G.J.L., Castañeda J.G., 2002. Diseño y fabricación de un sistema de aleado mecánico para prepara compuestos intermetálicos, nanocristalinos amorfos, y cuasicristalinos. Informe técnico CB-022-02. Octubre. ININ.
- [44] Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys (JCPDS). 1991
- [45] Zaluski L., Zaluska A., Tessier P., Ostrom-Olsen J.O., Schulz R., 1995. Catalytic effects of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed  $Mg_2Ni$ ,  $LaNi_5$  and FeTi. Journal of Alloys and Compounds. 217. 295-300.
- [46] Zaluski L., Tessier P., Ryan D.H., Doner C.B., Zaluska A., Ström-Olsen J.O., Trudeau M.L, Schulz R. 1993. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball milling. Materials Research Society. Vol. 8 No. 12. 3059-3068.
- [47] Huot J., Pelletier J. F., Lurio L.B., Sutton M., Schulz R., 2003. Investigation of dehydrogenation mechanism of  $MgH_2$ -Nb nanocomposites. Journal of Alloys and Compounds. 348. 319-324.
- [48] Iturbe G.J.L., Vázquez A.O., Rodríguez F.C., 2008. Análisis del hidrógeno mediante cromatografía de gases en función de la temperatura, en el compuesto MgOAl. Informe técnico GCB-001-2008. Enero. ININ.



## APENDICE

---

### Lista de Figuras

Figura 1 (a) Propiedades del Hidrógeno, (b) Protio, isótopo más común del Hidrógeno.....	4
Figura 1.1 Botella Dewar.....	10
Figura 1.2 Estructuras de diversos nanotubos de pared simple (a, b, c) y nanotubo de pared múltipe.....	12
Figura 1.3 Estructura de la Zeolita.....	13
Figura 2 Diagrama de Bloques de la Secuencia Experimental.....	18
Figura 2.1 Caja de Guantes hecha de lucita, construida en el ININ.....	19
Figura 2.2 Sistema de aleado mecánico construido en el ININ.....	20
Figura 2.3 Difractómetro de Rayos X (SIEMENS D5000).....	21
Figura 2.4 Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL 5900 LV).....	22
Figura 2.5 Termoanalizador (TGA-51).....	23
Figura 2.6 Microreactor de Parr Instrument Company modelo 4842.....	23
Figura 3 Polvos de Mg <sub>25</sub> Al molidos por más de 120 minutos.....	26
Figura 3.1 El tamaño de partícula aproximado que se encontró para tiempos mayores a 5 horas fue de aproximadamente 10µm.....	28
Figura 3.2 Micrografía de los polvos de Mg <sub>50</sub> Al antes de la molienda por AM, donde se observa el tamaño de partícula de 100 micras en promedio.....	29
Figura 3.3 Micrografía de la aleación Mg <sub>50</sub> Al con 30 min de molienda.....	30
Figura 3.4 Composición elemental (a) de la aleación original Mg <sub>25</sub> Al y (b) de Mg <sub>25</sub> Al molido.....	31
Figura 3.5 Aleación Mg <sub>25</sub> Al antes de la molienda.....	32
Figura 3.6 Compuesto Mg <sub>25</sub> Al molido durante 30 minutos.....	33
Figura 3.7 Muestra de Mg <sub>25</sub> Al hidrogenada.....	34
Figura 3.8 Termogramas de Mg <sub>25</sub> Al (A) y Mg <sub>50</sub> Al (B) durante la desorción de hidrógeno en función de la temperatura, las cuales indican el porcentaje de hidrógeno en cada material.....	35

### Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del Hidrógeno.....	6
Tabla 2. Resultados del análisis químico EDS de muestras de polvos de magnesio + aluminio con mas de 5 horas de molienda.....	27
Tabla 3. Resultados del análisis químico EDS de muestras de polvos de magnesio + aluminio con 30 y 60 minutos de molienda.....	31