



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
UNIDAD MORELIA DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ALANATOS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES PARA
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.”

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

PRESENTA:

ING. JUAN ROGELIO TENA GARCÍA.

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. KARINA SUÁREZ ALCÁNTARA.
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

COMITÉ TUTOR:

DR. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ.
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM
DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO.
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES UMSNH

MORELIA, MICHOACÁN, MAYO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

El trabajo presente es dedicado a mi familia. A mis padres Julia García y Rogelio Tena por su amor, trabajo, esfuerzo, sus enseñanzas y sobre todo apoyo durante mi vida y esta etapa académica. A mi hermana Viridiana, por ser un ejemplo de entrega y amor como hermana y amiga

.

A la Dra. Karina Suárez, por darme la oportunidad de participar nuevamente en un proyecto bajo su tutela, por sus consejos, apoyo y sobre todo, la confianza que ha puesto en mí

.

Al Dr. Oracio Navarro Chávez y al Dr. Gerardo Rosas Trejo por su asesoría en el presente trabajo sin la cual no hubiera sido posible lograr.

A mis compañeros en el posgrado, por su amistad, cariño, consejos y enseñanzas durante estos años de mi vida. Agradecido por los buenos momentos y los momentos de mucho trabajo que tuvimos juntos.

A todos los académicos del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales y del Instituto de Investigaciones en Materiales, a los que me dieron clase y a los que no: Gracias por el aprendizaje que me dejaron todos y cada uno.

AGRADECIMIENTOS OFICIALES

Investigación realizada en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Investigación realizada gracias al proyecto de Ciencia Básica de CONACyT 251347: *Alanatos no convencionales para almacenamiento de hidrógeno a baja temperatura.*

Un agradecimiento al CONACyT por la beca recibida para la culminación del presente trabajo de tesis. Número de registro 596139.

Se agradece al Dr. Orlando Hernández, del laboratorio de microscopía de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, por la asesoría técnica y experimental para la colección de imágenes de microscopía electrónica de barrido.

Se agradece al Dr. Federico González García y al Laboratorio divisional de rayos X de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por la asesoría técnica y experimental para la colección de algunos de los difractogramas de rayos X.

Se agradece al Dr. Omar Solorza Feria y a su equipo de trabajo del Departamento de química del CINVESTAV-Zacatenco, por la asesoría técnica y experimental para la colección de los espectros de infrarrojo.

Los resultados parciales o totales de este trabajo han sido presentados en los siguientes congresos internacionales.

1. Derivado de la colaboración en el grupo de investigación se ha publicado el siguiente trabajo: *“Dehydrogenation of Surface-Oxidized Mixtures of $2\text{LiBH}_4 + \text{Al/Additives (TiF}_3 \text{ or CeO}_2\text{)”$* . Juan Luis Carrillo-Bucio, Juan Rogelio Tena-García. Karina Suárez-Alcántara*. *Inorganics*. **2017**, 5, 82, pp 1-13.

2. TENA GARCÍA, Juan Rogelio, SUÁREZ ALCÁNTARA, Karina, GUERRERO ORTÍZ, Ricardo. *“From the can to the tank: NaAlH_4 from recycled aluminium”*. XXVI International Materials Research Congress. Cancún, México. 20-25 Agosto. **2017**. (Sesión de poster).

3. Juan Rogelio Tena García, Ricardo Guerrero Ortiz, Karina Suárez Alcántara. *“From the can to the tank: NaAlH_4 from recycled aluminium”*. XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society. Querétaro, México. 27-30 Septiembre. **2016**. (Presentación Oral).

4. Juan Rogelio Tena García, Ricardo Guerrero Ortiz, Karina Suárez Alcántara. *“From the can to the tank: NaAlH_4 from recycled aluminium”*. **XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society: Memory 2016**. 141-145.

ÍNDICE

ABREVIATURAS.....	I
SIMBOLOGÍA	II
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT	V
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	4
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	4
3 MARCO TEÓRICO	5
3.1 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.....	5
3.2 MATERIALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	9
3.3 ALANATOS	12
3.3.1 <i>Sustitución catiónica en alanatos</i>	16
3.3.1.1 El precursor TiH_2	16
3.3.1.2 El precursor ZrH_2	16
3.3.1.3 Sustitución Catiónica	17
3.4 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.....	19
3.5 ASPECTOS CINÉTICOS DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	21
3.6 MOLIENDA MECÁNICA (MM).....	23
3.6.1 <i>Tipos de molinos</i>	23
3.6.2 <i>Tiempo de molienda</i>	26
3.6.3 <i>Viales de molienda</i>	26
3.6.4 <i>Medio de molienda</i>	27
3.6.5 <i>Relación de peso bolas/polvo</i>	27
3.6.6 <i>Atmósfera de la molienda</i>	28
3.6.7 <i>Temperatura de molienda</i>	28
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
4.1 MATERIALES PRECURSORES.	30
4.2 MOLIENDA MECÁNICA DE PRECURSORES DE ALANATOS.....	32

4.2.1	<i>Acondicionamiento de Al reciclado como precursor de NaAlH₄</i>	32
4.2.2	<i>Molienda mecánica de precursores de NaAlH₄ con aluminio de latas</i>	34
4.2.3	<i>Molienda mecánica de precursores de alanato doble catión</i>	35
4.2.3.1	Molienda criogénica.....	35
4.2.3.2	Molienda a temperatura ambiente.....	35
4.3	PRUEBAS DE HIDROGENACIÓN/DESHIDROGENACIÓN	36
4.3.1	<i>Hidrogenación/deshidrogenación de precursores de NaAlH₄ con aluminio de latas</i> . 36	
4.3.2	<i>Hidrogenación de precursores de alanato doble catión</i>	37
4.4	CARACTERIZACIÓN POR MEB.....	37
4.5	CARACTERIZACIÓN POR DRX	38
4.6	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS POR FT-IR.....	39
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1	MOLIENDA PRELIMINAR DE LATAS.....	40
5.2	MOLIENDA MECÁNICA DE PRECURSORES DE ALANATO DE SODIO CON ALUMINIO RECICLADO.....	43
5.2.1	<i>Caracterización por MEB</i>	43
5.2.2	<i>Caracterización por DRX</i>	47
5.3	MOLIENDA MECÁNICA DE PRECURSORES DE ALANATOS CON DOBLE CATIÓN (MOLINO PLANETARIO Y CRIOGÉNICO).	49
5.3.1	<i>Caracterización por MEB</i>	49
5.3.2	<i>Caracterización por DRX</i>	56
5.4	HIDROGENACIÓN DE PRECURSORES MOLIDOS	61
5.4.1	<i>Precursores de alanato de sodio usando aluminio de latas</i>	61
5.4.2	<i>Precursores de alanato doble catión</i>	65
5.5	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS HIDROGENADAS.....	69
5.5.1	<i>Precursores de alanato usando aluminio reciclado</i>	69
5.5.1.1	Caracterización por DRX.....	69
5.5.1.2	Caracterización MEB.....	72
5.5.1.3	Caracterización IR-FT.....	74

5.5.2	<i>Precursores de alanato doble catión</i>	76
5.5.2.1	Caracterización por DRX.....	76
5.5.2.2	Caracterización por MEB.....	79
6	CONCLUSIONES	82
	REFERENCIAS	84
	ÍNDICE DE FIGURAS	92
	ÍNDICE DE TABLAS	95

ABREVIATURAS

<i>CV</i>	Modelo de volumen de contracción (Siglas en inglés)
<i>BPR</i>	Relación de peso bolas/polvo (Siglas en inglés)
<i>DFT</i>	Teoría del funcional de la densidad (Siglas en inglés)
<i>DOE</i>	Departamento de Energía (Siglas en inglés)
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X.
<i>EDRX</i>	Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X
<i>IMECA</i>	Índice Metropolitano de Calidad de Aire
<i>FT-IR</i>	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (Siglas en inglés)
<i>JMA</i>	Modelo Johnson-Mehl-Avrami
<i>MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>MM</i>	Molienda Mecánica
<i>MOF</i>	Estructuras organometálicas
<i>PCT</i>	Presión-Composición-Temperatura
<i>PEMFC</i>	Pilas de combustible con membrana de conducción protónica (Siglas en inglés).
<i>TPD</i>	Desorción programada por temperatura (Siglas en inglés)

SIMBOLOGÍA

$^{\circ}\text{C}$	Grado Celcius
A	Amperio. Unidad de intensidad de corriente eléctrica.
a	Parámetro de red (Eje X)
b	Parámetro de red (Eje Y)
c	Parámetro de red (Eje Z)
β	Ángulo entre los parámetros de red a y c .
Å	Ångström. $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10}$ metros.
C_H	Contenido de hidrógeno
e^-	Electrón
J	Joule. Unidad de Energía. $1 J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$
K	Kelvin
kg	Kilogramo. Unidad de masa.
L	Litro. Unidad de volumen.
m	Metro. Unidad de longitud.
Pa	Pascal
$P_{eq.}$	Presión de equilibrio
P_{H_2}	Presión de Hidrógeno
R	Constante de los gases
s	Segundo. Unidad de Tiempo.
T	Temperatura.
T_c	Temperatura crítica
T_d	Temperatura de descomposición
T_f	Temperatura de formación
W	Watt. Unidad de potencia $1 W = \frac{1J}{s}$

<i>Wh</i>	Watt-hora (3600 J)
<i>ΔG</i>	Cambio de energía libre de Gibbs
<i>ΔH</i>	Cambio de entalpía de reacción
<i>ΔS</i>	Cambio de entropía de reacción
<i>ρ</i>	Densidad.

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización de nuevos materiales para almacenamiento de hidrógeno. Partiendo del conocimiento de materiales bien estudiados como NaAlH_4 , se plantea la síntesis de este hidruro complejo usando aluminio de desecho (latas) como precursor. Además, se expone el estudio de la síntesis de alanos de sodio utilizando un doble catión o elemento desestabilizante (Ti y Zr) con el fin de sentar precedentes de nuevos materiales almacenadores de hidrógeno.

En el capítulo 2 se formalizan el objetivo principal y los objetivos particulares de la investigación. En el capítulo 3 se describen los antecedentes teóricos que fundamentan el trabajo aquí presentado: El hidrógeno como vector energético, su almacenamiento en forma de hidruros, las características de este tipo de materiales, métodos de síntesis y las técnicas de análisis para el estudio de sus propiedades.

En el capítulo 4 se expone a detalle los métodos experimentales de síntesis y de caracterización usados en el presente trabajo. En el capítulo 5 se presentan los resultados del trabajo y la discusión de estos. Finalmente se presentan las conclusiones de la investigación y se proponen aspectos a mejorar para posteriores trabajos concernientes al almacenamiento de hidrógeno en esta clase de materiales.

ABSTRACT

The present work focuses on the synthesis and characterization of new materials for hydrogen storage. Starting from the knowledge of well-studied materials such as NaAlH_4 , the synthesis of this complex hydride using waste aluminum (cans), as a precursor, is considered. In addition, the study of the synthesis of sodium alanates using a double cation or destabilizing element (Ti and Zr) is presented in order to set precedents for new hydrogen storage materials.

Chapter 2 formalizes the main objective and the particular objectives of the research. Chapter 3 describes the theoretical background that underlies the work presented here: Hydrogen as an energy vector, its storage in the form of hydrides, the characteristics of this type of material, synthesis methods and analysis techniques for the study of its properties.

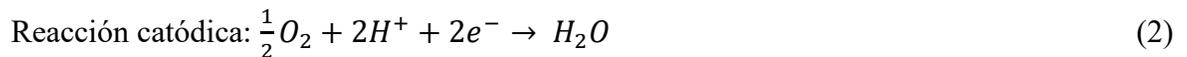
Chapter 4 discusses in detail the experimental synthesis and characterization methods used in the present work. Chapter 5 presents the results of the work and their discussion. Finally, the conclusions of the research are presented and aspects to be improved are proposed for further work concerning the storage of hydrogen in this class of materials.

1 INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles cubren la mayor parte de las necesidades energéticas actuales. Sin embargo, el impacto ambiental que implica esta demanda y el agotamiento de las reservas de hidrocarburos generará un incremento de los costos a corto y mediano plazo. En México esto ya es palpable en la actualidad. Se calcula que las reservas mundiales de petróleo tienen un tiempo de vida no mayor a 40 años, provocando una crisis energética global a menos que se encuentren alternativas rápidamente ¹.

En la búsqueda por combatir esta problemática, los avances tecnológicos recientes han dado como resultado nuevas opciones en suministro y almacenamiento de energía. Algunas de ellas que se empiezan a abrir paso, mientras que otras todavía son propuestas. El hidrógeno es considerado como la mejor opción para sustituir a los hidrocarburos como combustible en aplicaciones móviles. La idea de utilizar al hidrógeno es gracias a su alto contenido energético, que es casi tres veces superior al de la gasolina (33.35 kWh/kg H₂) y a que el único producto generado por su combustión es agua².

Las pilas de combustible con membrana de conducción protónica (PEMFC por sus siglas en inglés) utilizan H₂ y O₂, como combustible y oxidante respectivamente, para generar electricidad, calor y agua, de acuerdo a las ecuaciones (1), (2) y (3).



Estos dispositivos (Figura 1.1) son ideales para obtener energía limpia y renovable, ya que producen una alta densidad de corriente (2000 mA/cm²), son ligeros, de

tamaño y costo reducido en comparación con otro tipo de celdas³. Sin embargo, algunos puntos deben ser mejorados para obtener la máxima eficiencia del combustible en un proceso cíclico de oxidación del hidrógeno/reducción de oxígeno y electrólisis de agua⁴.

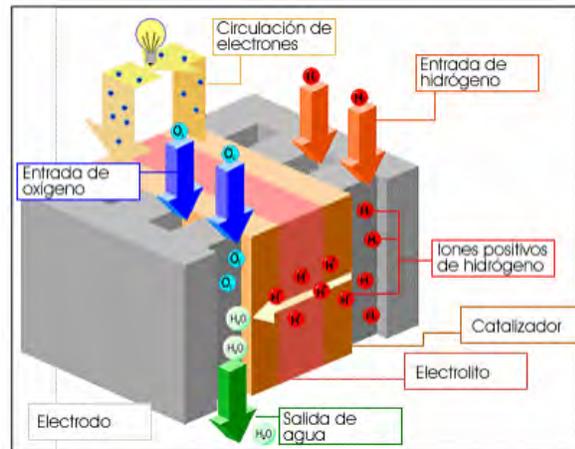


Figura 1.1 Esquemización del funcionamiento de una celda tipo PEMFC³.

El cuello de botella para el uso extendido del hidrógeno como combustible limpio es su almacenamiento. El hidrógeno se almacena en tres formas: En tanques a alta presión, enfriado a temperaturas criogénicas y en materiales sólidos. Los primeros dos métodos son los utilizados en la actualidad para aplicaciones industriales y para aquellas que utilizan hidrógeno como fuente de energía⁵. La tercera alternativa son los materiales que almacenan hidrógeno como parte de su estructura cristalina y que pueden absorberlo y liberarlo a condiciones de presión y temperatura no muy extremas. El Departamento de energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés) estima que para cubrir las demandas energéticas actuales se requieren materiales con una capacidad gravimétrica cercana al 4.5-6% en peso de hidrógeno⁶. Hasta la fecha, no se ha podido sintetizar un material que cumpla los requerimientos de alta capacidad de almacenamiento, rápida cinética de reacción, bajo costo y reversibilidad.

Resultado de una comparación de las características que debe cumplir un material almacenador de hidrógeno y las alternativas que existen hoy día; los hidruros complejos son una de las alternativas más prometedoras, ya que han demostrado buen desempeño y

buena capacidad de almacenamiento. Dentro de esta categoría se encuentran los alanatos, *i.e.*, compuestos base aluminio con capacidad de 5-6% en peso de hidrógeno. Los alanatos de litio [LiAlH₄] y de sodio [NaAlH₄] (alanatos convencionales) han sido los compuestos de este tipo que más han llamado la atención, sobre todo el alanato de sodio porque se ha demostrado su reversibilidad a temperaturas menores de 200°C⁷. Sin embargo, poco o nada se ha investigado sobre su síntesis utilizando materiales reciclables (escoria, latas, etc.), aspecto que reduciría los costos de las materias primas y promovería el uso de aluminio de desecho que bajo otras circunstancias sería poco aprovechado⁸.

Otra categoría de hidruros complejos son los borohidruros. Estos materiales tienen mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno (superior al 9% en peso), algunos son de relativo bajo costo a comparación de otros almacenadores de hidrógeno, pero en general sus temperaturas de deshidrogenación son altas⁹. Ante esta dificultad se ha probado adicionar elementos que funjan como desestabilizantes de la red cristalina (doble catión) para disminuir la temperatura de descomposición (T_d) a costa de disminuir la capacidad de almacenamiento. Las investigaciones sobre la síntesis de borohidruros con metales de transición (Ti, Zr) como catión sustituyente han probado ser eficaces en la disminución de la T_d ¹⁰.

En el caso de los alanatos, la sustitución de Ti o Zr por Al y/o Na en la red cristalina del NaAlH₄ podría generar una distorsión y debilitamiento del enlace Al-H. Jensen *et. al.* fue el primero en reportar cambios en los parámetros de red del NaAlH₄ dopado con Ti, los cuales fueron atribuidos a la sustitución de Ti⁺² y Ti⁺⁴ en los sitios ocupados por el Na¹¹. Se han realizado algunos estudios utilizando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) sobre el caso particular del NaAlH₄^{12 13 14}. Sin embargo, exceptuando estas pocas investigaciones, no se ha profundizado en el aspecto teórico y menos en el experimental sobre las propiedades de absorción de dichos materiales ni del mecanismo de sustitución. Este contexto es la motivación de realizar un estudio de la absorción de hidrógeno en mezclas de NaH/Al con TiH₂ o ZrH₂ (alanatos no convencionales) a diferentes temperaturas con el fin de sentar precedentes sobre alanatos de doble catión que puedan cumplir con los requisitos impuestos por el DOE y puedan liberar hidrógeno a las temperaturas de trabajo de una PEMFC.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

- Producir por molienda mecánica y posterior hidrogenación alanatos convencionales y no convencionales.

2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar alanato de sodio a partir de aluminio reciclado de latas, además de establecer las condiciones de presión y temperatura de absorción de hidrógeno.
- Sintetizar nuevos alanatos de sodio doble catión adicionando TiH_2 y ZrH_2 . Conocer los parámetros de presión y temperatura para síntesis de estos alanatos así como su capacidad de almacenamiento.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Hidrógeno como vector energético

Como es bien sabido, los combustibles fósiles son la principal fuente energética de la actualidad; es innegable su uso en prácticamente todas las aplicaciones móviles. Sin embargo, el empleo de los hidrocarburos genera dos problemas fundamentales¹⁵:

- I) Son limitados: De origen fósil, los hidrocarburos son fuentes de energía no renovables. Eventualmente estos recursos serán consumidos en su totalidad o serán muy difíciles de obtener debido a que las reservas probadas de petróleo y gas natural bajan año con año¹⁶. Por lo tanto, existe el interés de buscar alternativas energéticas que además de ser eficientes, puedan renovarse continuamente.

- II) Cambio climático y contaminación: La combustión de los agentes derivados del petróleo es una de las principales causas de emisión de CO₂ y CO a la atmósfera, lo cual ha potenciado los efectos del efecto invernadero y el calentamiento global. Otro factor derivado del uso de estos combustibles es la pobre calidad de aire que se respira en las grandes metrópolis. Por ejemplo, el 14 de diciembre del 2017, se registraron entre 153 y 154 puntos en el Índice Metropolitano de Calidad de Aire (IMECA), por lo cual fue necesario Activar la Fase 1 de Contingencia Ambiental en el Valle de México¹⁷

El carbón, el petróleo y el gas cubren más del 80% de las necesidades energéticas, y de acuerdo con la Agencia Internacional de Energía, se estima que la demanda energética aumentara un 50% para el año 2030 con un incremento simultáneo de las emisiones, a menos que se tomen medidas al respecto ¹⁸.

El hidrógeno ha sido propuesto como una solución ante esta problemática ambiental ya que es un combustible limpio que al reaccionar con el oxígeno del aire, el único producto generado es agua. En los últimos años se ha puesto énfasis al desarrollo de tecnologías basadas en PEMFC, en las que se transforma la energía química del hidrógeno en energía eléctrica, calor y vapor de agua ¹⁹.

El hidrógeno es el combustible que posee la mayor cantidad de energía por unidad de masa, pero debido a su baja densidad a temperatura ambiente ($\rho=0.071$ kg/L), tiene muy baja energía por unidad de volumen. En la figura 3.1 se presentan datos de energía tanto por unidad de masa como por unidad de volumen de varios combustibles, estos datos son aportados por la *Oficina de eficiencia energética y energías renovables* del DOE.

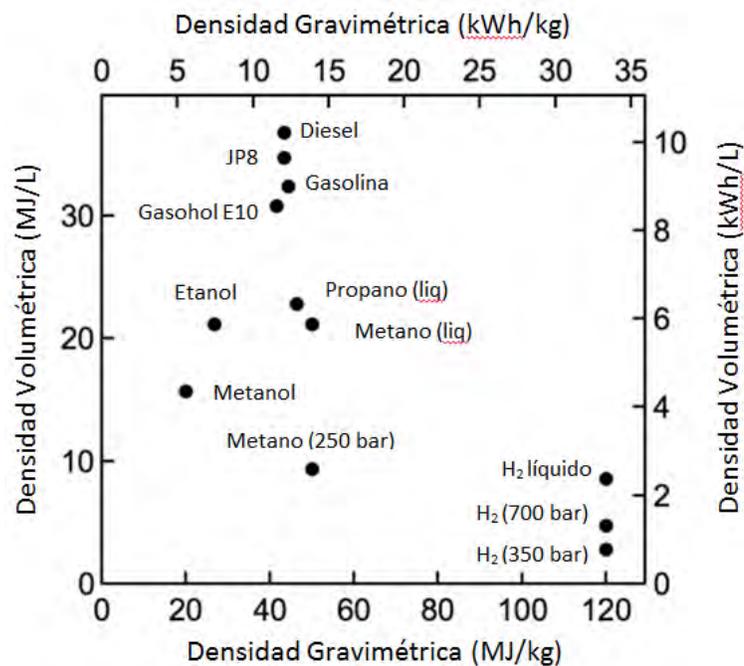


Figura 3.1 Comparación de energía específica y densidad de energía para diferentes combustibles ²⁰.

Basándose en la energía por unidad de masa, el hidrógeno aporta casi tres veces la energía de la gasolina. Sin embargo, en base a unidad de volumen del combustible, el hidrógeno aporta cuatro veces menos energía que la gasolina. Esta característica ha complicado el uso del hidrógeno como combustible en aplicaciones móviles. Por esta razón, se buscan diferentes alternativas para almacenarlo y suministrarlo eficientemente a una PEMFC ²⁰.

El hidrógeno puede almacenarse de formas diferentes:

- I) Almacenamiento físico: Estos mecanismos de almacenamiento son los más utilizados, los cuales se dividen en dos tipos:
 - a) Hidrógeno presurizado: Es el método de almacenamiento más extendido para aplicaciones móviles y estacionarias. La principal desventaja de este medio de almacenamiento es el volumen que ocupa el hidrógeno incluso a altas presiones: 6 kg de H₂ a 700 bares ocupan un volumen de 150 L²¹.
 - b) Hidrógeno líquido: Ofrece una alta densidad (70.8 g/L) a muy bajas temperaturas (-256 °C). Sin embargo, las entradas de calor a un tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido generan la evaporación del mismo dentro del dispositivo (fenómeno “*Boil-off*”), problema que la actual tecnología no ha logrado resolver²²

Aunado a lo mencionado arriba, ni el hidrógeno presurizado ni el hidrógeno líquido son opciones económicamente viables como métodos de almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones móviles, por los altos costos de presurización y licuefacción respectivamente.

- II) Almacenamiento en materiales: El almacenamiento en forma de hidruros metálicos, compuestos intermetálicos, hidruros complejos, etc., tiene mayor capacidad volumétrica que los anteriormente mencionados (80-160 g/L contra 40 g/L del hidrógeno presurizado) ⁴. Con el uso de estos materiales, se libera hidrógeno de alta pureza en un proceso exotérmico el cual puede alimentar

directamente a la celda de combustible, sin los problemas de manejo y mantenimiento del almacenamiento físico²³.

Debido a esto, el estudio del almacenamiento de hidrógeno en materiales ha tomado gran relevancia en los últimos años. Se buscan materiales o mezclas reactivas que puedan liberar y almacenar hidrógeno a temperaturas y presiones acordes a la celda de combustible, con cinética de reacción rápida y de bajo costo. En la figura 3.2, se hace una comparativa de los métodos de almacenamiento y su respectiva densidad de hidrógeno. En la actualidad, hay una amplia gama de materiales almacenadores de hidrógeno con potencial para ser utilizados en aplicaciones móviles.

En la siguiente sección se hace una comparación de los diferentes tipos de materiales almacenadores con respecto a la densidad de hidrógeno.



Figura 3.2 Comparativa de densidades de hidrógeno de los principales métodos de almacenamiento²⁴.

3.2 Materiales para almacenamiento de hidrógeno

Los criterios del DOE establecen que los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para uso en aplicaciones móviles deben tener la capacidad de almacenar de forma reversible alrededor del 4.5% en peso de H_2 , con densidad de energía de 1.0 kWh/L y costo de \$10/kWh, entre otras características²⁰. Estos requerimientos no han podido cumplirse por los métodos convencionales (compresión o licuefacción de hidrógeno). Por esta razón, el almacenamiento de hidrógeno en estado “sólido” se vuelve la opción más prometedora para cubrir los requerimientos que se exigen para un sistema de almacenaje.

Los materiales deben cumplir ciertos criterios o características para ser potenciales almacenadores de hidrógeno. Uno de los criterios más importantes es la capacidad de almacenamiento del material, tanto gravimétrica (H_2 almacenado por unidad de masa del material) como volumétrica (H_2 almacenado por unidad de volumen del material).

Otra característica fundamental es que el material posea almacenamiento reversible, *i.e.*, sorber y desorber cantidades de hidrógeno similares en una estabilidad cíclica. Esta característica toma gran importancia en aplicaciones móviles. Tanto la capacidad de almacenamiento como la reversibilidad pueden perderse debido a diferentes factores, como la presencia de impurezas en el material o formación de productos indeseables (óxidos generalmente), etc.

La cinética de reacción en un material almacenador de hidrógeno se puede definir como la velocidad a la cual este absorbe y libera hidrógeno. Esta es una de las propiedades de mayor importancia debido a que en la mayoría de los materiales que tienen buena capacidad de almacenamiento, la cinética de reacción casi siempre es muy lenta. Lo cual da como resultado el uso de altas temperaturas y/o presiones (no compatibles con la pila de combustible) en el proceso de hidrogenación/deshidrogenación. Catalizadores o procesos adicionales, como la molienda mecánica (MM), son usados frecuentemente para aumentar la velocidad de reacción.

A continuación se da una breve descripción de los materiales almacenadores de hidrógeno más conocidos y sus características principales.

Las zeolitas mesoporosas (porosidades de escala nanométrica) son aluminosilicatos que han sido utilizados como materiales para adsorber hidrógeno molecular. Sin embargo, contrario a lo que podría especularse, sólo logran adsorber 0.5% en peso de H_2 ²⁵. En recientes investigaciones se ha probado crear nanoestructuras de carbono utilizando las zeolitas como andamios. Aunque el porcentaje de H_2 adsorbido por estas estructuras llega a ser de entre 6-8% en peso, esto sólo se logra a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁶, lo cual dificulta mucho su practicidad.

Las estructuras organometálicas (MOF por sus siglas en inglés) son materiales cristalinos porosos, los cuales exhiben buena reversibilidad y elevada área específica para la adsorción de hidrógeno molecular. Sin embargo, varios parámetros de los procesos de síntesis deben ser analizados para mejorar la estabilidad ante la humedad, su conductividad térmica y el almacenamiento de hidrógeno²⁷. Al igual que las zeolitas, los MOF sólo adsorben porcentajes prometedores de hidrógeno a bajas temperaturas, *e.g.* Yaghi *et. al.* reportaron un MOF-5 de composición $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC= 1,4-bencenodicarboxilato) con capacidad de adsorber 4.5% en peso de hidrógeno a -195°C y 1% en peso a temperatura ambiente a una presión de 20 bar de H_2 ²⁸.

Otro tipo de materiales son los hidruros intermetálicos, los cuales convencionalmente se han clasificado en tipos AB_2 , A_2B , AB , AB_3 , AB_5 donde “A” por lo general es un elemento lantánido o mischmetal (mezcla de “tierras raras”) y “B” un elemento de transición²⁹. Los hidruros intermetálicos particularmente llaman la atención por su capacidad de absorber y liberar hidrógeno intersticial a presión y temperatura cercanas a la ambiente. Sin embargo, el porcentaje en peso de hidrógeno que pueden almacenar es considerado bajo (Tabla 3-1).

Tabla 3-1 Compuestos intermetálicos y sus propiedades de almacenamiento²⁹

<i>Tipo de hidruro</i>	<i>Metal/Aleación</i>	<i>Hidruro</i>	<i>Estructura</i>	<i>% en peso de hidrógeno</i>	<i>P_{eq} T</i>
<i>Elemental</i>	Pd	PdH _{0.6}	<i>Fm3m</i>	0.56	0.02 bar, 298 K
<i>AB₅</i>	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	<i>P6/mm</i>	1.37	2 bar, 298 K
<i>AB₂</i>	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	<i>Fd3m</i>	3.01	10 ⁻⁸ bar, 323 K
<i>A₂B</i>	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	<i>P6mm</i>	3.59	1 bar, 555 K
<i>AB</i>	FeTi	FeTiH ₂	<i>Pm3m</i>	1.89	5 bar, 303 K

Los materiales que más han llamado la atención para el almacenamiento de hidrógeno son los hidruros, tanto simples como complejos. La naturaleza del hidrógeno, le permite formar compuestos con la mayoría de los elementos metálicos, elementos alcalinos o alcalinotérreos. De los llamados hidruros simples, el MgH₂ es uno de los prospectos más atractivos por su alta capacidad gravimétrica (7.6% en peso de hidrógeno), pero su alta estabilidad termodinámica y su lenta cinética de reacción han obligado al uso de catalizadores y MM durante su síntesis como almacenador de hidrógeno^{30 31}.

Otro hidruro con alta capacidad gravimétrica es el AlH₃ o alano (10.1 % en peso de hidrógeno) pero a diferencia del ejemplo anterior, su inestabilidad termodinámica lo ha hecho poco viable como material almacenador: libera hidrógeno fácilmente (60-200 °C); sin embargo, se requieren presiones de 2.5 GPa para rehidrogenarlo³².

Los hidruros complejos son otra clasificación que abarcan tanto alanatos como borohidruros. Estos compuestos son sales de [AlH₄]⁻ y [BH₄]⁻ respectivamente, generalmente del grupo I y II. El estudio de los alanatos como almacenadores de hidrógeno tomó fuerza cuando Bogdanovic *et. al.* demostró la reversibilidad del alanato de sodio [NaAlH₄] adicionándolo con compuestos de Ti y sintetizándolo por MM⁷. Se ha comprobado que el NaAlH₄ puede ser sintetizado por MM e hidrogenación de mezclas de

NaH/Al y catalizadores^{33 34}. Los alanatos tienen T_d cercanas a 200°C; aunado a esto, todavía deben estudiarse muchas variables ya que la cinética de reacción por lo general es lenta y las T_d son elevadas para aplicaciones móviles que utilizan PEMFC.

Mucho se ha investigado en el campo del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, sin embargo, aún no se ha podido sintetizar un material que cumpla con las características exigidas por el DOE.

A partir de este punto, el resto del marco teórico se enfocará en profundizar en las características y propiedades de los alanatos, que son los materiales de estudio en el proyecto.

3.3 Alanatos

Los alanatos, como se mencionó anteriormente, están formados por un metal alcalino o alcalinotérreo y un hidruro aniónico $[\text{AlH}_4]^-$. Estos materiales fueron sintetizados varios años antes de que se consideraran candidatos para almacenamiento de hidrógeno⁷. El NaAlH_4 es el material prototipo de los alanatos, el cual consiste en átomos de sodio rodeados de tetraedros de $[\text{AlH}_4]^-$ ³⁵. Este compuesto posee una estructura tetragonal centrada en el cuerpo con un grupo espacial $I4_1/a$ con parámetros de red de $a=4.99 \text{ \AA}$ y $c=11.07 \text{ \AA}$ ³⁶ (Figura 3.3). El NaAlH_4 tiene un contenido total de hidrógeno de 7.4% en peso. La liberación o absorción de hidrógeno ocurre en tres reacciones parciales (pasos). La primera liberación de hidrógeno ocurre alrededor de 210-220 °C en estado puro *i.e.* sin catalizar, estudiada por Kobetz y Ashby³⁷, como se observa en la ecuación (4).^a



^a Las representaciones de estructuras cristalinas fueron realizadas con CrystalMaker Software con los parámetros de red reportados en las referencias correspondientes.

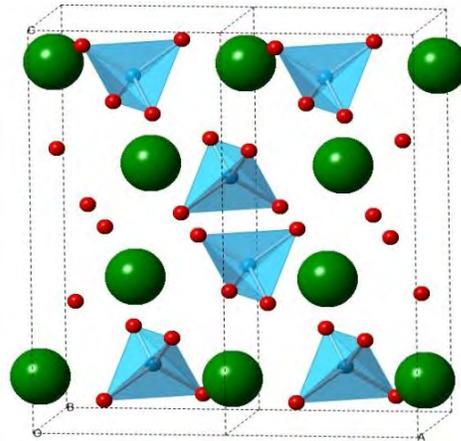


Figura 3.3 Estructura cristalina del NaAlH₄^{b 36}

En esta reacción se libera 3.7% en peso de hidrógeno y como producto queda un compuesto intermediario Na₃AlH₆ de estructura monoclinica con un grupo espacial *P2₁/n* con parámetros de red $a = 5.21\text{Å}$, $b = 5.42\text{Å}$, $c = 7.50\text{Å}$, $\beta = 89.86^\circ$ ³⁶ (Figura 3.4). La siguiente reacción parcial da como productos NaH y Al, a temperaturas alrededor de los 250°C de acuerdo a la ecuación (5), liberando 1.9% en peso de hidrógeno.

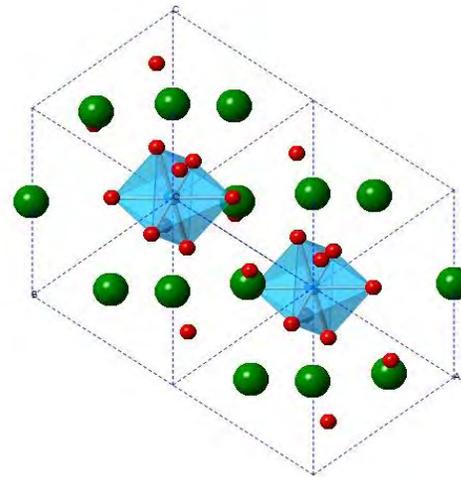


Figura 3.4. Estructura cristalina del Na₃AlH₆³⁶

^b Las esferas verdes representan átomos de Na, las esferas rojas átomos de H formando un tetraedro alrededor del Al (esferas azules).

La deshidrogenación del NaH ocurre cerca de los 425°C³⁸, liberando el 1.8% en peso de hidrógeno restante; sin embargo, esta última es irrelevante para una aplicación móvil debido a la alta temperatura requerida. Por tanto, el NaAlH₄ puede almacenar reversiblemente 5.6% en peso de hidrógeno de las primeras dos reacciones parciales³⁹.

Cuando el NaAlH₄ está mezclado con un catalizador y es tratado por MM, su T_d disminuye. En la tabla 3-2 se muestran datos de algunas investigaciones donde se ha comprobado que el uso de catalizadores y MM tienen un efecto positivo sobre la T_d llegando a conseguir valores cercanos a las temperaturas de operación de una PEMFC.

Tabla 3-2 Condiciones de procesamiento y T_d del NaAlH₄ catalizado.

Condiciones de molienda	Catalizador	T_d	Ref.
48 horas 10 min de molienda/2 min descanso.	LaH _{3,01} (2, 4 y 6 wt%) CeH _{2,51} (6 wt%)	170 °C	Xiao ³⁴
3 horas Atmósfera inerte (Ar)	TiCl ₃ : (0.9,2,4,6 y 9 %mol)	125 °C	Sandrock ⁴⁰
1, 5 y 10 horas Atmósfera inerte (Ar)	Al ₃ Ti: (4% mol)	150 °C	Wang ⁴¹
4 horas	1 % mol Zr / 1%mol TiCl ₄	125 °C	Schmidt ⁴²

El LiAlH₄ es otro material muy estudiado en la clasificación de los alanos por su alto contenido de hidrógeno. En comparación con el NaAlH₄, el LiAlH₄ puede cumplir con mayor facilidad las demandas de la DOE, ya que estequiométricamente puede almacenar 10.5% en peso de hidrógeno (Figura 3.5). Este hidruro complejo puede liberar 7.9% en peso de hidrógeno en dos pasos (comparte la misma ruta de deshidrogenación que el NaAlH₄)⁴³. De igual forma que el caso anterior, el LiH libera hidrógeno a temperaturas muy elevadas para el uso en conjunto con una PEMFC. La reacción planteada en la ecuación (6) ocurre entre 150-175°C, generando hidrógeno (5.3% en peso), Al y un compuesto intermediario (Figura 3.6). La segunda deshidrogenación del Li₃AlH₆ ocurre entre 180-220°C liberando 2.6% de hidrógeno de acuerdo a la ecuación (7)⁴³

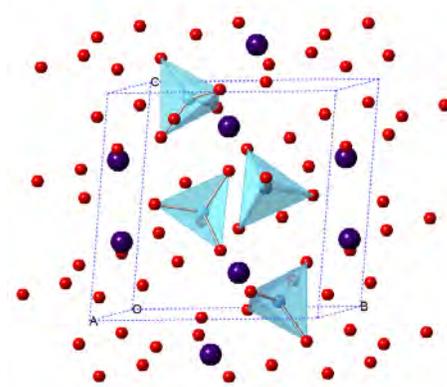


Figura 3.5 Estructura cristalina del LiAlH_4 ^{44 c}.

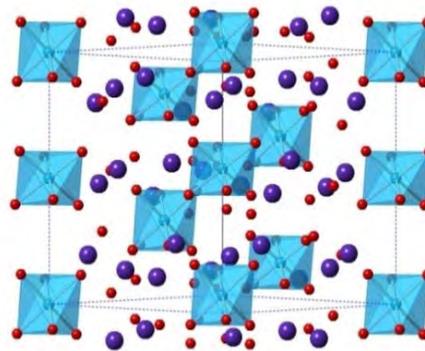


Figura 3.6. Estructura cristalina del Li_3AlH_6 ⁴⁵.

A pesar de que la cantidad de H_2 liberado por este tipo de materiales cumple los lineamientos del DOE, las T_d continúan siendo elevadas y su cinética de reacción lenta, y muy importante, no se ha logrado la rehidrogenación completa de $\text{LiH} + \text{Al}$ a LiAlH_4 ni de $\text{NaH} + \text{Al}$ a NaAlH_4 .

^c La esferas moradas representan átomos de Li, las esferas azules átomos de Al rodeados de un tetraedro de átomos de H (Esferas rojas).

3.3.1 Sustitución catiónica en alanos

3.3.1.1 El precursor TiH_2 .

La presencia de hidrógeno en el titanio (Figura 3.7) ya es conocida en el campo de la metalurgia de polvos y manufactura, gracias a que mejora de la procesabilidad del Ti tanto en frío como en caliente^{46 47}. Se han realizado estudios sobre su comportamiento al ser deshidrogenado el TiH_2 ⁴⁸, y se sabe que es un hidruro extremadamente estable con una temperatura de descomposición alrededor de 650°C⁴⁹.

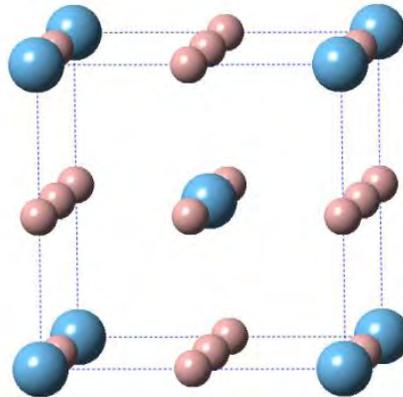


Figura 3.7. Estructura cristalina del TiH_2 ^{50 d}

3.3.1.2 El precursor ZrH_2

El hidruro de zirconio (Figura 3.8), es otro compuesto con una estructura muy estable, el cual debe calentarse a 880°C para liberar hidrógeno. Sin embargo, la rehidrogenación de este hidruro es fácil, ya que absorben hidrógeno a bajas presiones y a temperaturas mucho más bajas que en la desorción⁵¹.

^d Las esferas azules representan átomos de titanio y las rosas, átomos de hidrógeno.

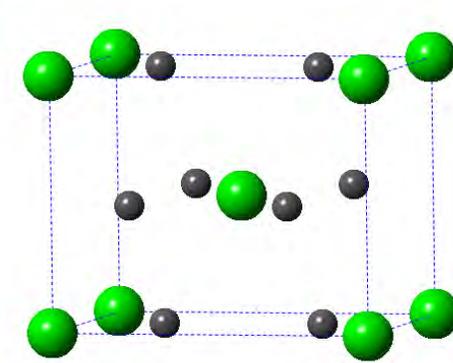


Figura 3.8. Estructura cristalina del hidruro de zirconio. ^{50 e}.

3.3.1.3 Sustitución Catiónica

La sustitución catiónica es un fenómeno el cual permite la desestabilización de compuestos que tienen una alta T_d . Dentro del campo del almacenamiento de hidrógeno, se ha usado exitosamente la sustitución catiónica en borohidruros, materiales con alta capacidad de almacenamiento pero con T_d muy elevadas para ser utilizados en conjunto con una PEMFC.

Kalantzopoulos *et. al.* estudió la sustitución de átomos de Zn en la estructura de $Mg(BH_4)_2$ utilizando $ZnCl_2$ a diferentes proporciones y MM ⁵² logrando la formación de compuestos $Mg_{(1-x)}Zn_x(BH_4)_2$ y mejorando la cinética de deshidrogenación. También se ha observado que la T_d disminuye conforme la electronegatividad de Pauling del catión metálico sustituyente aumenta (Figura 3.9) ¹⁰.

A partir de que la reversibilidad del $NaAlH_4$ fue comprobada, se han probado variantes en su dopaje con compuestos base Ti. Sin embargo, no hay un entendimiento claro en la forma en que estos compuestos mejoran la cinética de reacción de los alanatos.

En los primeros estudios realizados con el fin de entender el efecto del Ti como dopante, la segregación y formación de especies en la superficie durante la

^e Las esferas verdes representan átomos de zirconio y las grises, átomos de hidrógeno

hidrogenación/deshidrogenación fueron las primeras suposiciones para explicar el efecto que tiene este elemento en la cinética de reacción⁵³.

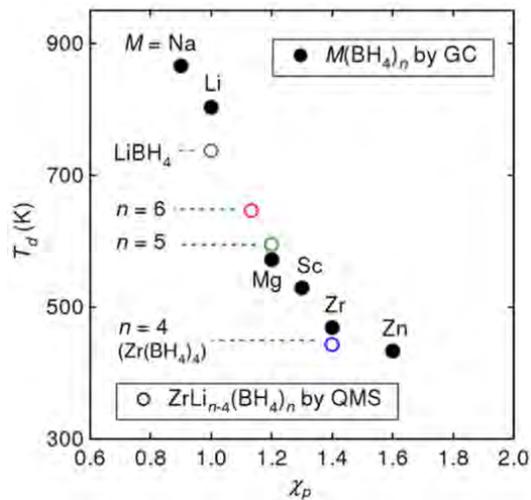


Figura 3.9. Relación entre la electronegatividad de cationes sustituyentes y la disminución de la T_d en borohidruros¹⁰

Sin embargo, Jensen *et. al.* encontró que bajo determinadas condiciones de procesamiento, cationes Na^+ son sustituidos en el material por el Ti y el Zr, sin que ocurra una segregación: Cuando el NaAlH_4 fue dopado con 10% mol de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ y $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ no encontraron la presencia de Ti ni de Zr después de la MM al analizar las muestras, usando DRX; pero se descubrió un cambio en los parámetros de red al compararlo con el NaAlH_4 sin dopar¹¹.

Posteriormente, empezaron a utilizarse catalizadores secos base Ti (TiCl_3 , TiCl_2 , TiF_3 en polvo) los cuales se observó tienen un mayor efecto positivo tanto en la cinética de reacción como en la temperatura de formación (T_f) y T_d . Gross *et. al.* utilizaron diferentes compuestos de Ti como dopantes para estudiar el mecanismo difusión/sustitución del Ti, sintetizando alanatos a partir de NaH y Al. Observaron que durante la molienda se forman compuestos inertes, tales como NaCl o NaF, que hubo una mejor cinética de las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación pero también existió pérdida en la capacidad de

almacenamiento. El mismo equipo de investigación utilizó TiH_2 como catalizador en alternativa a los haluros, consiguiendo sintetizar NaAlH_4 , con datos cinéticos similares a los arrojados por el NaAlH_4 catalizado con haluros de Ti. Esto, apoya la idea de la sustitución de TiH_2 en la red del alanoato sin las pérdidas de hidrógeno que genera el uso de haluros como catalizadores.⁵⁴

A pesar de estos resultados experimentales, poca investigación se ha realizado para comprender este fenómeno y aun no se tiene muy claro el mecanismo bajo el cual elementos como el Ti o Zr se introducen a la red cristalina ni a que catión sustituyen.

En recientes investigaciones teóricas, utilizando DFT en súper celdas $\text{Na}_{16}\text{Al}_{15}\text{TiH}_{63}$ (Ti como sustituyente de Al); la aparición de un compuesto TiAl_3H_n en la súper celda y su posterior descomposición en TiAl_3 serían el indicativo de la sustitución catiónica en el material y disminución de la T_d . Los análisis de densidad de estados muestran que los átomos de Ti se enlazan con los átomos de Al e H, cambiando la banda de valencia de estos dos últimos cerca del átomo de Ti¹³. De acuerdo a los cálculos, la sustitución de Ti por el Al en la red del NaAlH_4 explicaría la mejora en la cinética de reacción y la cual vendría acompañada de la formación de fases intermetálicas amorfas TiAl ^{12 13}.

3.4 Aspectos termodinámicos del almacenamiento de hidrógeno.

La formación y descomposición de hidruros metálicos engloban reacciones tanto exotérmicas en el primer caso como endotérmicas en el segundo. La formación de un hidruro metálico comienza cuando un metal se encuentra a temperatura y presión adecuadas.

La termodinámica involucrada en la formación de materiales almacenadores de hidrógeno es representada en diagramas isotérmicos Presión-Composición-Temperatura

(PCT). En este tipo de diagramas se grafica $\ln (P_{H_2})$ (Presión de hidrógeno) en el eje de las ordenadas y C_H (Contenido de hidrógeno) en las abscisas. Al aumentar P_{H_2} a una T_f constante, el metal empieza a absorber hidrógeno formando el hidruro metálico hasta llegar a una presión de equilibrio (P_{eq}) en donde ambas fases coexisten, *i.e.* metal e hidruro metálico (Figura 3.10), formando una meseta en la gráfica. La longitud de dicha meseta representa la cantidad de hidrógeno absorbido por el metal ⁵⁵. Cuando el material esté transformado completamente en hidruro metálico (“saturación” de hidrógeno en el material) continuará un aumento de la P_{H_2} , sin una absorción significativa adicional.

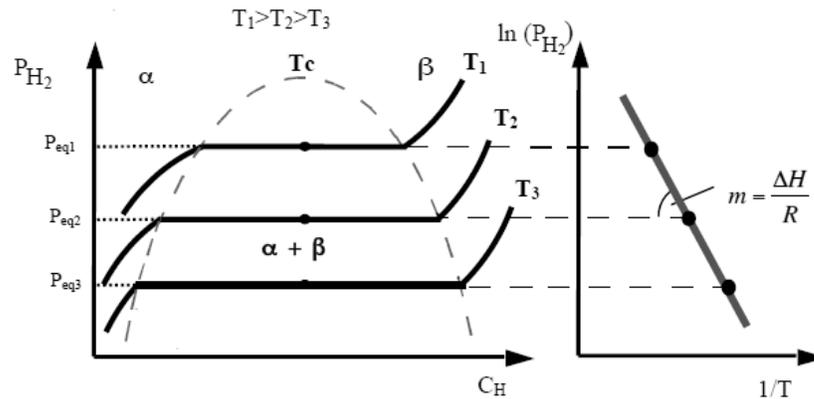


Figura 3.10. Representación de curvas Presión-Composición a diferentes temperaturas y recta de Van't Hoff.

Al aumentar la temperatura del proceso, la P_{eq} será mayor, hasta una temperatura crítica (T_c) donde hay una transición directa de metal a hidruro.

Los valores de ΔH y ΔS (entalpía y entropía de reacción) pueden obtenerse con la recta de Van't Hoff. Esta recta se deriva de la ecuación de la energía libre de Gibbs (8) y la forma que toma dicha ecuación para un gas ideal (9) como se describe a continuación ^{56, 57}.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

$$\Delta G = RT_f \ln P_H \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (9) y despejando $\ln(P_{H_2})$ se obtiene:

$$\ln(P_H) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_f} - \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

La ecuación (10) tiene la forma de la ecuación de una línea recta:

$$y = mx + n \quad (11)$$

La recta se genera al graficar el logaritmo de P_{H_2} y $1/T_f$ del proceso (Figura 3.10). Al comparar las ecuaciones (10) y (11), se observa que ΔH a diferentes temperaturas está representada por la pendiente y ΔS por la intercepción en la ordenada n . Ambas variables termodinámicas son útiles para estimar la T_f del hidruro metálico. Valores elevados de ΔH en la formación de un hidruro representan una alta estabilidad termodinámica y una alta T_d . En el caso contrario, los hidruros inestables tienen baja ΔH y requieren bajas T_d .

En el caso de la formación de hidruros complejos, *e.g.* NaAlH_4 se esperan dos mesetas en el diagrama PCT a dos presiones de equilibrio: La primera al formarse el compuesto intermedio (Na_3AlH_6) y la segunda al formarse el hidruro complejo (NaAlH_4).

3.5 Aspectos cinéticos del almacenamiento de hidrógeno

Durante la formación de hidruros metálicos, se consideran factores como la cantidad de hidrógeno que reacciona con el metal y la dependencia de esta cantidad a la presión de hidrógeno usada, temperatura del proceso y el tiempo de formación.

Las curvas cinéticas obtenidas experimentalmente *i.e.* contenido de hidrógeno por unidad de tiempo (s); poseen formas características las cuales, pueden aproximarse mediante un modelo analítico, el cual ayuda a conocer la etapa limitante, *i.e.*, la etapa más lenta que gobierna todo el proceso de la formación de un hidruro.

Existen tres modelos cinéticos principales de acuerdo con lo reportado por Barkhordarian *et. al.*, para las reacciones de absorción: Reacción en la superficie, Johnson-Mehl-Avrami (JMA) y modelo de volumen de contracción (CV) ⁵⁸.

La técnica de desorción programada por temperatura (TPD) es otro método usado en el estudio de materiales almacenadores de hidrógeno para conocer de forma indirecta la cinética de los procesos de descomposición, en el cual, una muestra es calentada hasta una determinada temperatura. La velocidad de calentamiento por lo general es una función lineal del tiempo. La presión parcial de los átomos o moléculas liberados durante el proceso es medida para poder obtener la pérdida de peso de la muestra en un intervalo de tiempo ⁵⁹. Los datos arrojados durante la prueba pueden ser graficados en función de la pérdida de peso de la muestra por minuto a diferentes temperaturas ⁶⁰ (Figura 3.11) o en la pérdida de peso total de la muestra en un tiempo dado ⁶¹.

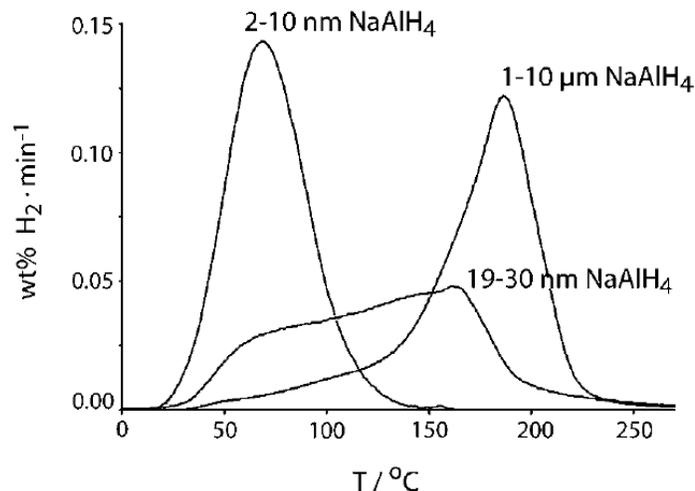


Figura 3.11 TPD de nanopartículas de NaAlH_4 ⁶⁰

3.6 Molienda mecánica (MM).

Dentro de la ciencia de los materiales, hablando específicamente de la rama de los materiales avanzados, existen diferentes procesos de síntesis por los que pueden producirse materiales en un estado metaestable o de alta energía, con lo cual se logran mejorar propiedades físicas y mecánicas para una determinada aplicación. Uno de estos procesos es el conocido como molienda mecánica.

La MM es una técnica de procesamiento que permite la producción de materiales homogéneos partiendo de una mezcla de materiales en polvo ⁶². En la MM, la mezcla de materiales es tratada con un medio de molienda (generalmente bolas de acero o cerámica) dentro de viales por un periodo de tiempo determinado en una secuencia de soldado en frío y fractura hasta alcanzar un estado donde todas las partículas tengan la misma proporción de elementos.

Los principales atributos de la MM en la síntesis de materiales son:

- Refinamiento de tamaños de grano a escala nanométrica
- Aumento de superficie activa
- Desordenamiento de estructuras cristalinas
- Extensión de los límites de solubilidad en estado sólido
- Desarrollo de fases amorfas
- Producción de segundas fases finamente dispersas

3.6.1 Tipos de molinos

En el proceso de MM, existen una gran variedad de molinos⁶³; sin embargo, el molino planetario es utilizado a mayor escala para producción de materiales nanoestructurados (Figura 3.12). En este tipo de molinos pueden molerse cantidades de hasta cientos de gramos en comparación con otro tipo de molinos donde la cantidad de

material es muy reducida. Su nombre se debe al movimiento de los viales, similar al de los planetas alrededor del sol. La fuerza centrífuga generada por este tipo de movimiento (Figura 3.13) provoca un alto impacto entre las bolas de molienda, las paredes del vial y el material que se está moliendo.



Figura 3.12. Molino planetario para 4 viales

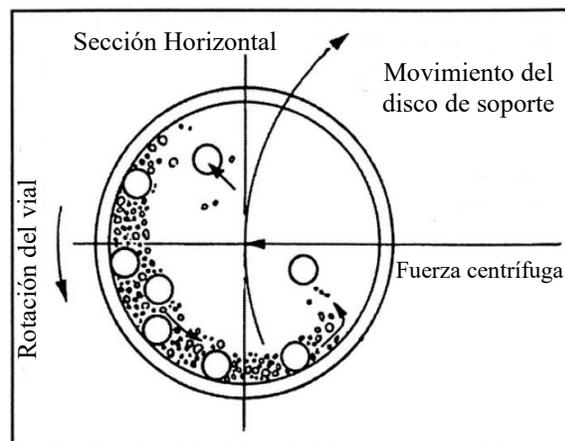


Figura 3.13. Esquematización del movimiento de las bolas de molienda dentro de un vial en un molino planetario. Gilson Company, Inc., Worthington, OH.

En el caso de los molinos criogénicos, el recipiente de molienda es enfriado continuamente con nitrógeno líquido antes y durante el proceso de molienda. La muestra es fragilizada a causa de la baja temperatura del proceso (-196°C), lo cual da como resultado tiempos de molienda muy cortos comparándolo con otra clase de molinos. Otra ventaja de los molinos criogénicos es la conservación de componentes volátiles o de muestras sensibles a la temperatura durante el proceso, lo cual es muy importante en la síntesis de materiales almacenadores de hidrógeno.

En la tabla 3-3, se resumen las capacidades típicas de diferentes molinos.

Tabla 3-3. Capacidades típicas de diferentes tipos de molinos⁶³

<i>Tipo de molino</i>	<i>Peso de muestra</i>
Molino mezclador	2-20 g
Molino planetario	4-250 g
Molino tipo "Attritors"	0.5-100 kg
Molino Uni-bola (magnético)	4-2000 g
Molino de disco	1-100 g
Molino criogénico	2-10 g

La molienda mecánica es un proceso que envuelve una gran cantidad de variables las cuales deben optimizarse en función al producto que desea obtenerse. A continuación se describirán algunas de estas características y la relevancia que tienen en la síntesis de materiales almacenadores de hidrógeno en forma de polvos micro/nanoestructurados.

3.6.2 Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es considerado el parámetro más importante en los procesos de MM. Es sensible y dependiente de otros parámetros como la naturaleza del material a sintetizar, el tipo de molino utilizado, la relación en peso bolas/polvo (variable que se abordará más adelante), etc.

El tiempo de molienda normalmente debe escogerse para conseguir un balance entre partículas soldadas en frío y partículas fracturadas. Este parámetro debe manejarse cuidadosamente debido a que, por lo general, al excederse el tiempo de molienda suele formarse contaminación en el polvo y/o fases no deseadas (generalmente óxidos), destrucción de materiales sensibles, desperdicio de energía (eléctrica) y elevación de costos de producción. Una deficiencia en el tiempo de molienda no garantiza la formación del producto o precursor deseado.

3.6.3 Viales de molienda

El tipo de material con el que esté fabricado el vial de molienda es otro parámetro a considerar. La principal característica que debe cumplir el material del vial es que no reaccione con el polvo que se esté moliendo, debido a que durante el proceso de MM suele haber desprendimiento de material de las paredes. El desprendimiento de partículas del contenedor generaría contaminación y la posible formación de productos no deseados si los viales no son escogidos apropiadamente. Los materiales más comunes usados para viales de molienda son el acero grado herramienta, acero endurecido, acero inoxidable (Figura 3.14), acero templado, WC, WC-Co o YZrO_2 .

Se han probado con éxito mezclas entre materiales, por ejemplo, viales de acero con fondo de WC⁶⁴. Existen otro tipo de materiales (zafiro), sin embargo son menos frecuentes y para aplicaciones muy específicas⁶⁵.



Figura 3.14. Viales de acero inoxidable 316L para molino planetario.

3.6.4 Medio de molienda

Las bolas de molienda o medio de molienda, al igual que los viales pueden ser fabricados de diferentes tipos de materiales: Acero endurecido, acero grado herramienta, WC, YZrO_2 , ágata, etc. El tamaño y peso del medio de molienda son importantes debido a que una mayor densidad de las bolas de molienda genera una mayor energía en el impacto sobre el polvo durante la MM. Se ha comprobado que solo variando el tamaño de las bolas de molienda se pueden sintetizar productos con mayor facilidad; por ejemplo Padella *et. al.*, obtuvieron fases amorfas de Pd-Si en un tiempo menor utilizando tamaños de bolas de 4 mm que utilizando bolas de 5 mm, ambas de acero endurecido ⁶⁶.

3.6.5 Relación de peso bolas/polvo

La relación entre el peso del medio de molienda y el polvo (BPR por sus siglas en inglés) es un parámetro el cual es complicado seleccionar apropiadamente, debido a que una relación de peso alta (15:1, 20:1) produce un mayor número de colisiones. Por otro

lado, una relación baja (1:1, 2:1) permite una mayor velocidad del medio de molienda y como resultado una mayor energía en el impacto.

Experimentalmente se ha observado que una relación 10:1 es altamente efectiva en moliendas donde poca muestra es tratada (molinos mezcladores)^{67 68}; sin embargo, esta relación generalmente se incrementa en otros procesos (molino planetario), todo en función de la cantidad de producto final que se desee obtener.

A pesar de la relevancia de este parámetro, algunos estudios indican que la relación de peso entre bolas/polvo no debe ser considerado la variable principal del proceso de molienda mecánica, sino el tiempo; por ejemplo, Kuziora *et. al.*, demostraron que al moler MgH_2 con diferentes parámetros (mientras que la relación de peso bolas/polvo se mantenía constante), se obtenían diferencias significativas en las T_d de las muestras molidas⁶⁹.

3.6.6 *Atmósfera de la molienda*

Argón y helio son las atmósferas más comunes utilizadas durante la MM, ya que se busca tener una atmósfera inerte en la mayoría de los procesos para prevenir la contaminación de la muestra por la formación de óxidos. Para tener un control de la atmósfera al interior de los viales de molienda, las muestras son preparadas y confinadas (selladas) en los viales dentro de cámaras de guantes. Existen otros procesos en los que se utiliza nitrógeno o hidrógeno como atmósfera de molienda, esto con el fin de formar nitruros⁷⁰ o hidruros⁷¹ respectivamente. En este caso se requiere de un diseño particular de los viales de molienda.

3.6.7 *Temperatura de molienda*

La temperatura durante la MM es uno de los parámetros más complicados de determinar y uno de los que más influye en el proceso. En la MM se consideran dos temperaturas:

- I) Las temperaturas locales debido a la colisión de las bolas: En este caso, los pulsos de temperatura local tienen una duración proporcional al tiempo de colisión (10^{-5} s)⁷².

- II) La temperatura global del vial.

Ambas temperaturas se deben a las colisiones bola-bola y bola-vial que ocurren en el proceso, pero la diferencia entre la temperatura local y la temperatura global puede ser considerable. Utilizando técnicas de medición detallada de temperatura/calor se han registrado temperaturas arriba de 600°C durante los choques bola-bola (temperaturas locales). Equipamientos externos de venta comercial permiten mantener un rango de temperatura global constante durante el proceso de MM utilizando circulación de nitrógeno líquido o calentadores eléctricos para los viales de molienda dependiendo del caso, ya que tal variación de temperatura puede generar la formación de compuestos de interés en específico.

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental (Figura 4.1) consistió en la molienda mecánica de precursores de alanatos convencionales (utilizando material de latas de aluminio) así como de alanatos no convencionales (Alanatos de doble catión utilizando materiales de alta pureza).

El siguiente paso fue realizar pruebas de hidrogenación y/o deshidrogenación. La capacidad de absorción se mide en por ciento en peso de hidrógeno absorbido con respecto a la presión a temperatura constante. Las muestras molidas e hidrogenadas fueron caracterizadas por MEB, DRX y FT-IR.

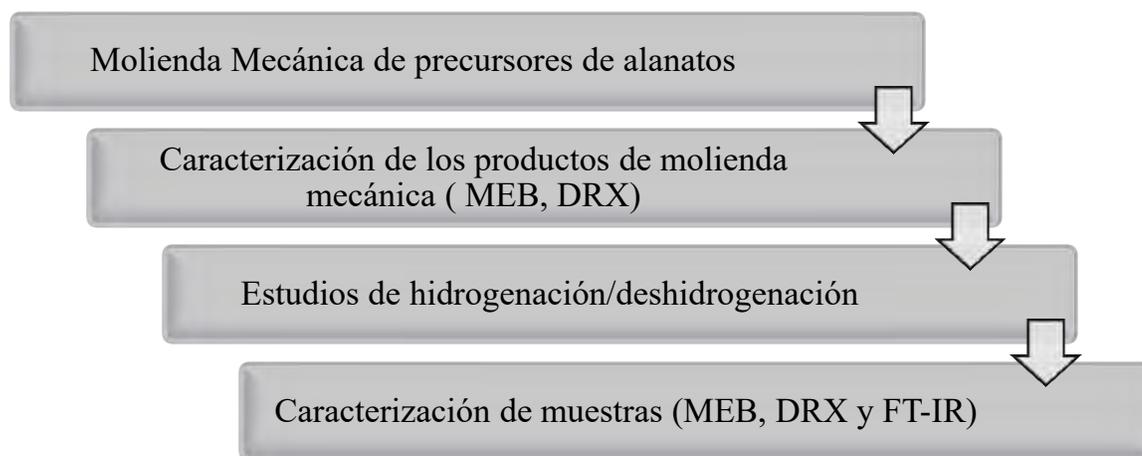


Figura 4.1. Procedimiento experimental del proyecto de investigación.

4.1 Materiales precursores.

Los precursores para la síntesis de alanatos fueron elegidos de acuerdo al tipo de material que se desea producir. En el caso del NaAlH_4 , fueron utilizados NaH de la más alta

pureza disponible y aluminio obtenido de latas, además de un catalizador. Para el caso del aluminio no hubo una elección específica de una marca de latas (refresco, jugo, bebida energética, etc.).

Para los alfanatos no convencionales (sustitución catiónica) se manejaron únicamente materiales de alta pureza sin catalizador. Para los alfanatos a partir de aluminio reciclado de latas se utilizaron los siguientes precursores:

- NaH, Aldrich seco de 95% de pureza.
- Al obtenido de latas. Aleación de aluminio 6061, cuya composición química se muestra en la tabla 4-1.
- TiF_3 , Aldrich seco 99.9% de pureza.

Tabla 4-1. Composición química aproximada de una aleación Aluminio 6061, utilizada para la fabricación de latas⁷³.

<i>Elemento</i>	<i>Mínimo (%)</i>	<i>Máximo (%)</i>
<i>Al</i>	96	98.61
<i>Si</i>	0.4	0.8
<i>Fe</i>	0	0.7
<i>Cu</i>	0.15	0.4
<i>Mn</i>	0	0.15
<i>Mg</i>	0.8	1.2
<i>Cr</i>	0.04	0.35
<i>Zn</i>	0	0.25
<i>Ti</i>	0	0.15

Los alfanatos con sustitución catiónica partieron de los siguientes precursores, todos de alta pureza:

- NaH, Aldrich seco de 95% de pureza.
- Al, Aldrich granular 99.7% de pureza.
- TiH₂, Aldrich 98% de pureza.
- ZrH₂, Aldrich 99% de pureza.

4.2 Molienda mecánica de precursores de alanatos

4.2.1 Acondicionamiento de Al reciclado como precursor de $NaAlH_4$

Las latas de Al fueron obtenidas por recolección propia del grupo de trabajo en el Campus Morelia de la UNAM. Las latas, fueron recortadas manualmente en tiras (Figura 4.2a) y después en pequeños cuadros de 0.25 cm² (0.5 cm por lado) aproximadamente (Figura 4.2b). Solamente fue utilizado el cuerpo de la lata, debido a la dificultad de recortar la parte superior y la base de la misma, que son las secciones más gruesas; esto representa una pérdida de material, pero en un proceso de corte mecanizado, no representaría un problema.



a)

b)

Figura 4.2a) Latas de Al recortadas manualmente en tiras. Figura 4.2b). Latas de Al recortadas en hojuelas

Se realizaron ensayos previos para conocer el tiempo necesario para obtener un polvo adecuado para el almacenamiento de hidrógeno. Se siguieron los siguientes pasos:

Fueron confinados en un vial de molienda de acero 316L 5 g de recortes de latas de aluminio y bolas de YZrO_2 de 1 cm de diámetro. Se utilizó una relación de polvo/bolas de 1:15. El manejo de los materiales se realizó dentro de una cámara de guantes con atmósfera de argón de alta pureza. Las moliendas se realizaron en un molino planetario PQ-N04 Ball Mill (molino que se utilizó para todas las moliendas a “temperatura ambiente”) con un tiempo total de 10 horas en ciclos de 1 hora de molienda y 10 minutos de descanso. Cada 5 horas de molienda se inspeccionó visualmente que no quedaran hojuelas sin moler.



Figura 4.3 Apariencia del polvo de Al después de 10 horas de molienda.

La figura 4.3 muestra el polvo de aluminio reciclado de latas después de 10 horas totales de molienda, este tiempo se tomó como referencia para usarlo como precursor de futuras moliendas. El objetivo final fue realizar la molienda de las hojuelas de latas, NaH y catalizador en un solo paso.

4.2.2 Molienda mecánica de precursores de NaAlH_4 con aluminio de latas.

Cabe mencionar que una inspección visual similar a la descrita anteriormente, derivó en un tiempo óptimo de 15 horas para el caso de la molienda conjunta de NaH, hojuelas de latas de aluminio y catalizador.

Lotes de 5 gramos de NaH con aluminio de latas (utilizando 0, 10 o 20% de exceso en peso de hojuelas) y TiF_3 (5% en peso \sim 2.5 % mol) fueron molidos en un molino planetario por 15 horas totales, en ciclos de 1 hora con descanso de 10 minutos. Carbón grafito fue adicionado en 1% en peso como lubricante sólido. Las tres composiciones (0, 10 o 20% de exceso en peso de hojuelas) se molieron con fines comparativos y fueron preparadas bajo atmósfera de argón de alta pureza y en viales de acero 316L con bolas de YZrO_2 en una relación de polvo/bolas de 1:15, es decir, en idénticas condiciones.

Las muestras fueron recuperadas dentro de la cámara de guantes, para evitar que reaccionaran con el oxígeno o la humedad del ambiente, depositadas dentro de recipientes de plástico y selladas con Parafilm® hasta su caracterización. El procedimiento de recuperación de la muestra es igual en todos los casos planteados de aquí en adelante.

En la tabla 4-2 se muestra un resumen de las muestras, las condiciones de molienda con las que fueron procesadas y el nombre con el que de ahora en adelante se les referirá a estos materiales.

Tabla 4-2. Condiciones generales de molienda para muestras con Al de latas.

<i>Material base</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Tiempo de molienda</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Nombre</i>
<i>NaH + Al (lata)</i>	TiF ₃	15 hrs	1%C	<u>R0*</u>
			1%C, 10% exceso de aluminio	<u>R10*</u>
			1%C, 20% exceso de aluminio	<u>R20*</u>

* R de reciclaje y % de exceso

4.2.3 Molienda mecánica de precursores de alanoato doble catión.

Para este tipo de materiales, al encontrarse pocas referencias de ellos, se probaron diferentes variables. Las principales variables son el tipo de molino utilizado, tiempo y temperatura de molienda.

4.2.3.1 Molienda criogénica.

Se prepararon lotes de 2 g de $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al}$ y $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al}$ en atmósfera de argón. Las moliendas se realizaron en un molino mezclador criogénico Cryomill marca Retsch (Figura 4.4) en 6 ciclos de molienda de 10 minutos a 25 Hz y 2 minutos a 5 Hz (en total 1 hora en total de molienda a alta frecuencia). Se utilizaron bolas de YZrO_2 de 1 cm. de diámetro en relación 1:15. Ningún catalizador o lubricante fue utilizado.



Figura 4.4. Molino mezclador criogénico Retsch.

4.2.3.2 Molienda a temperatura ambiente.

Lotes de 10 g de $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al}$ y $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al}$ fueron preparados bajo atmósfera de argón y molidos en un molino planetario. Se recolectó muestra cada 5, 25

y 50 horas, siendo este último el tiempo total de molienda. Las muestras fueron molidas en ciclos de 1 hora de trabajo por 10 minutos de descanso. Se usaron bolas de molienda de YZrO_2 en una relación polvo/bolas de 1:15. Ningún catalizador o aditivo fue utilizado.

La tabla 6 muestra el resumen de las moliendas realizadas y su correspondiente nombre con el que se les referirá de ahora en adelante.

Tabla 4-3. Condiciones generales de molienda para mezclas de hidruros de alta pureza.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo de molienda</i>	<i>Molino</i>	<i>Nombre</i>
<i>0.5NaH/0.5TiH₂/4Al</i>	1 h	Retsch Cryomill	<i>C-Ti*</i>
<i>0.5NaH/0.5ZrH₂/4Al</i>	1 h	Retsch Cryomill	<i>C-Zr*</i>
<i>0.5NaH/0.5TiH₂/4Al</i>	5,25,50 hrs	Planetario PQ-N04 Ball Mill	<i>P-Ti*</i>
<i>0.5NaH/0.5ZrH₂/4Al</i>	5,25,50 hrs	Planetario PQ-N04 Ball Mill	<i>P-Zr*</i>

* C de Cryomill y P de planetario

4.3 Pruebas de hidrogenación/deshidrogenación

4.3.1 Hidrogenación/deshidrogenación de precursores de NaAlH_4 con aluminio de latas.

Las pruebas de hidrogenación para estos precursores fueron realizadas en un equipo comercial IsobHP-100 de Quantachrome Instruments. 1 g de muestra molida fue colocada dentro de un portamuestras, el cual está conectado a una válvula la cual impide que el material tenga contacto con el aire durante el transporte desde la cámara de guantes hasta el equipo IsobHP-100. La muestra fue desgasificada a vacío dinámico a 150°C durante 12 horas para eliminar impurezas.

La absorción de hidrógeno se realizó a 150°C con un aumento gradual de la presión de hidrógeno hasta llegar a 90 bares. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión de hidrógeno a la misma temperatura, concluyendo un ciclo completo de absorción/desorción. Se hicieron tres ciclos completos de absorción y un medio ciclo adicional para caracterizar la muestra en estado hidrogenado.

4.3.2 Hidrogenación de precursores de alanato doble catión.

La hidrogenación de estas muestras se realizó en el mismo equipo mencionado en el apartado anterior. Las muestras fueron hidrogenadas a siete temperaturas diferentes (50, 100, 150, 200, 250, 300 y 350°C) bajo aumentos graduales de presión hasta llegar a 90 bares. Las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación se llevaron a cabo con las siguientes condiciones experimentales en cada punto de presión:

- Número de puntos de equilibrio: 25
- Intervalo de tiempo de los puntos de equilibrio: 250 s
- Límite de la tasa de sorción: 0.1 mbar/min
- Tiempo máximo de equilibrio: 180 minutos.

4.4 Caracterización por MEB

Una pequeña cantidad de muestra molida, hidrogenada o deshidrogenada fue colocada sobre cinta de carbono y a su vez, esta cinta fue pegada sobre pequeños cilindros de cobre y ajustados al portamuestras del equipo MEB. Esta preparación de muestra fue llevada a cabo dentro de la cámara de guantes. Las muestras fueron transportadas al

microscopio dentro de bolsas con sello, llenas de argón, para evitar su reacción con el ambiente previo a la caracterización.

La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de todas las muestras fue realizada en un equipo JEOL JSM-IT300 ubicado en la Escuela Nacional de Estudios Superiores de la UNAM Campus Morelia.

Las imágenes fueron obtenidas usando detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados a diferentes aumentos; se usaron un voltaje de aceleración de 7.0 y 20 kV en una cámara de alto vacío. Las condiciones específicas de voltaje para la caracterización respondieron a las características de cada muestra. También se realizó análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDRX) en algunas de las muestras para conocer distribución de elementos.

4.5 Caracterización por DRX

Para la caracterización por DRX las muestras fueron compactadas en portamuestras de acrílico y cubiertas con cinta Kapton para minimizar su contacto con la humedad. El análisis por DRX fue realizado en un equipo BRUKER D8 Advance en el Laboratorio divisional de Rayos X de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y en el equipo BRUKER D2 Phaser del IIM-Morelia. En el primer equipo los difractogramas fueron tomados a voltaje y corriente de 40 kV y 40 mA usando una fuente de cobre ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). En el segundo equipo, los difractogramas fueron tomados a 10 kV y 30 mA con el mismo tipo de fuente. Los análisis fueron realizados de $30\text{-}80^\circ$ en 2θ con un tamaño de paso de 0.02° y 0.01° . La identificación de fases y el refinamiento Rietveld fue realizada con el software libre MAUD: Materials Analysis Using Diffraction y la base de datos libre Crystallography Open Database.

4.6 Caracterización de muestras por FT-IR.

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier fue hecha con un equipo VARIAN modelo (640-IR7/FT-IR SPECTROMETER) en el departamento de química del CINVESTAV Unidad Zacatenco. Las muestras fueron preparadas dentro de la cámara de guantes. 2.5 mg de muestra fueron mezclados con 50 mg de KBr (secado a 120°C por tres horas) en un mortero de ágata y prensados para formar pastillas de 7.0 mm de diámetro. Las pastillas fueron guardadas en pequeños portamuestras de plástico y selladas para su traslado al equipo

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Molienda preliminar de latas.

Posterior a las 10 horas de molienda de las latas, se procedió a hacer MEB y DRX de los productos molienda. La figura 5.1 muestra dos imágenes del polvo obtenido de la molienda mecánica. Estas imágenes a mediana magnificación muestran tamaños de partícula de 40-25 μm (entre malla 400 y 550).

La mayoría de ellas presentan soldado en frío, es decir, la unión de partículas como efecto de altas presiones locales. También se encuentran partículas de menor tamaño a las mallas descritas. Aunque en menor cantidad, se observa material de molienda con tamaños menores a 10 μm en la imagen a mediana magnificación.

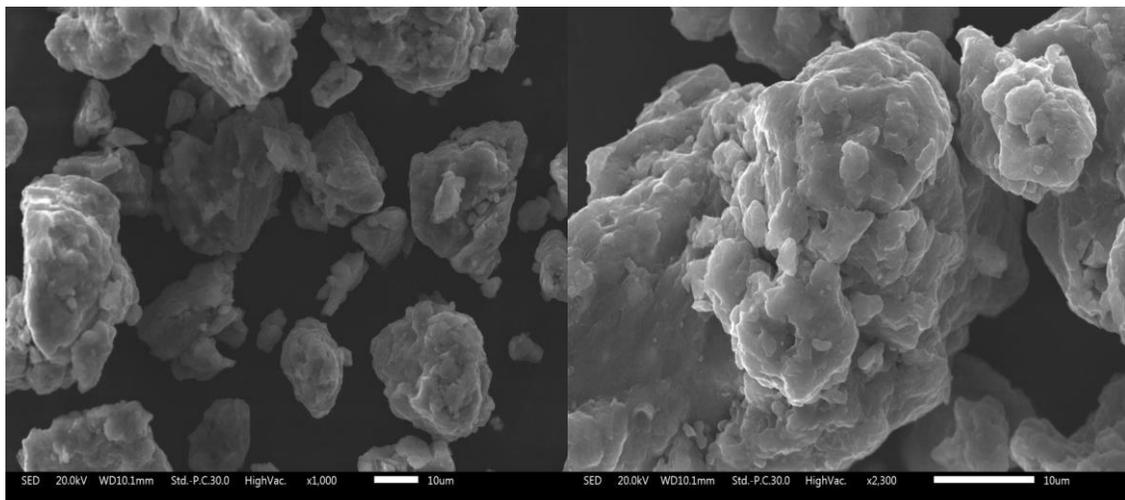


Figura 5.1 Partículas obtenidas por molienda mecánica de latas a 10 μm .

El análisis EDRX realizado al polvo de latas confirmó la proporción de elementos que marca la norma ISO para una aleación de aluminio 6061 (Figura 5.2), los elementos

aleantes de mayor proporción como el magnesio y el silicio aparecen claramente en el espectro.

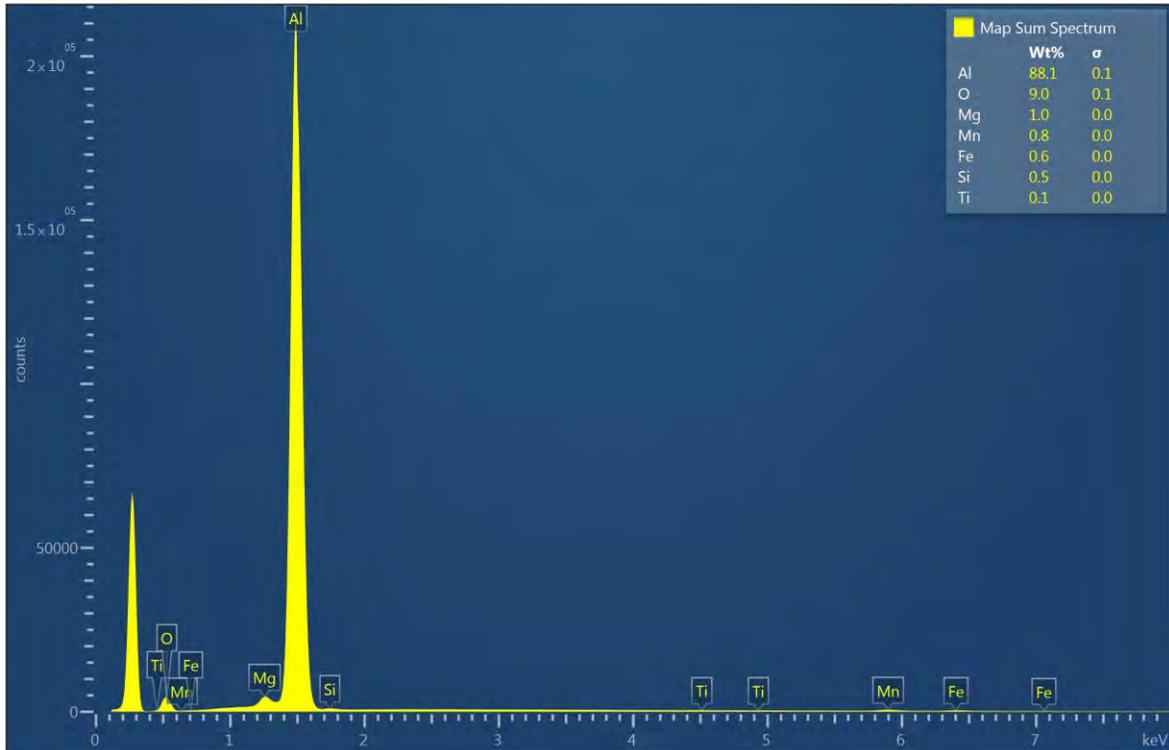


Figura 5.2. Análisis EDRX de polvo de latas después de la molienda mecánica.

Los difractogramas presentados en la figura 5.3, de las latas molidas y de un aluminio comercial marca Sigma Aldrich, muestran los picos característicos del aluminio.

La cantidad de interferencia y la anchura de los picos en el difractograma de las latas molidas se deben al tamaño de partícula alcanzado en el proceso de MM (en el orden de micrómetros). Dentro de la interferencia (ruido) del difractograma no se observan los elementos aleantes (Magnesio y silicio principalmente), óxidos de aluminio (Fase α -Alumina⁷⁴, θ -Alumina⁷⁵, η -Alumina⁷⁶, κ -Alumina⁷⁷), ni impurezas producidas por los medios de molienda (Hierro, Zirconio, Itrio). Esto indica una disminución del tamaño de cristal por debajo del límite de detección del instrumento.

En un análisis Rietveld realizado al material en forma de latas, no se encontraron variaciones significativas del parámetro de red en comparación con lo reportado en la teoría⁷⁸ ($a = 4.0339 \text{ \AA}$, COD-1502689^f). Sin embargo, si se consiguió una considerable disminución del tamaño de partícula gracias a la molienda mecánica de las hojuelas durante 10 horas, comparándolo con un polvo de aluminio comercial de alta pureza (Tabla 5-1).

Los defectos provocados en la red cristalina por el laminado de la aleación de aluminio al fabricarse las latas y la posterior molienda mecánica pueden tener efectos positivos en la cantidad de hidrógeno al momento de sintetizar el alano.

Tabla 5-1 Datos del refinamiento Rietveld a un polvo de Al comercial y de latas después de 10 h de molienda.

	Número o identificador COD	Parámetro de red	Rwp (%)	Parámetros de red refinado [\AA]	Tamaño de cristal [nm]
<u><i>Aluminio alta pureza (Aldrich, sin moler)</i></u>	Al: COD 1502689	Al: $a = 4.0339 \text{ \AA}$	16.48	Al: $a = 4.033$ [$\pm 5.17 \text{ E-5}$]	Al: 2230.09 [± 68.153]
<u><i>Aluminio de latas</i></u>			3.85	Al: $a = 4.051$ [$\pm 4.01 \text{ E-5}$]	Al: 49.55 [± 4.3857]

^f Información obtenida de Crystallography Open Database, base gratuita en internet de archivos .cif para identificación de fases por medio de difracción de rayos X.

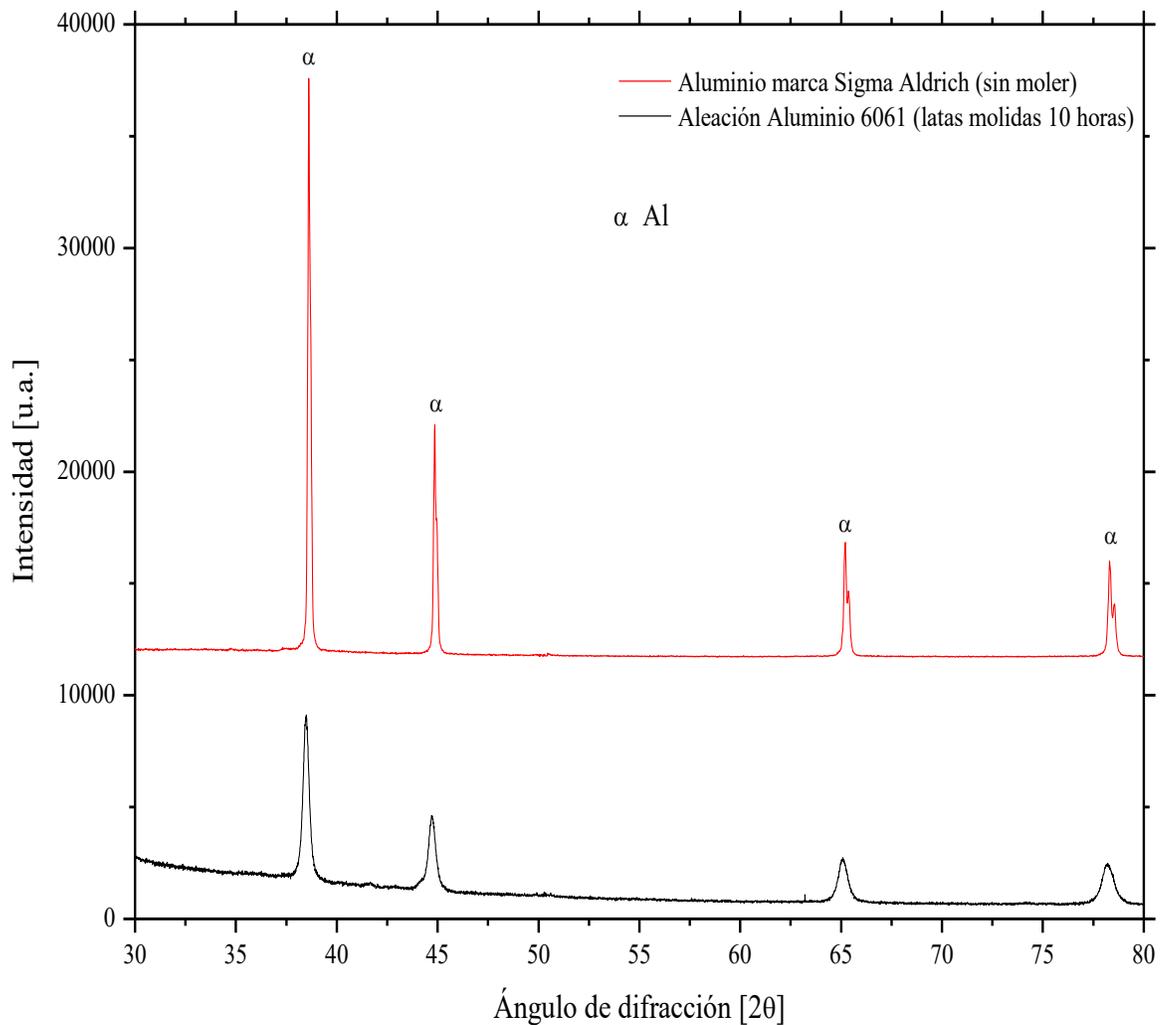


Figura 5.3. Patrones de difracción de aluminio comercial (granulado) y del polvo obtenido de la molienda de latas.

5.2 Molienda mecánica de precursores de alanato de sodio con aluminio reciclado.

5.2.1 Caracterización por MEB

En la figura 5.4 (imagen MEB) de la muestra *R0* se observa una disminución considerable de tamaño de partícula y poca aglomeración de material en comparación con

las muestras R10 y R20, ya que se puede apreciar material de tamaños menores de 5 μm . Conforme el contenido de aluminio reciclado aumenta (Figuras 5.5 y 5.6), se aprecia una mayor aglomeración de partículas, haciéndose evidente en la muestra R10. En la muestra R20, ya no es posible observar partículas menores de 1 μm . Se puede concluir que la cantidad de partículas aglomeradas aumenta con el contenido de aluminio; esto puede deberse a la deformación plástica del aluminio al ser sometido a un esfuerzo mecánico.

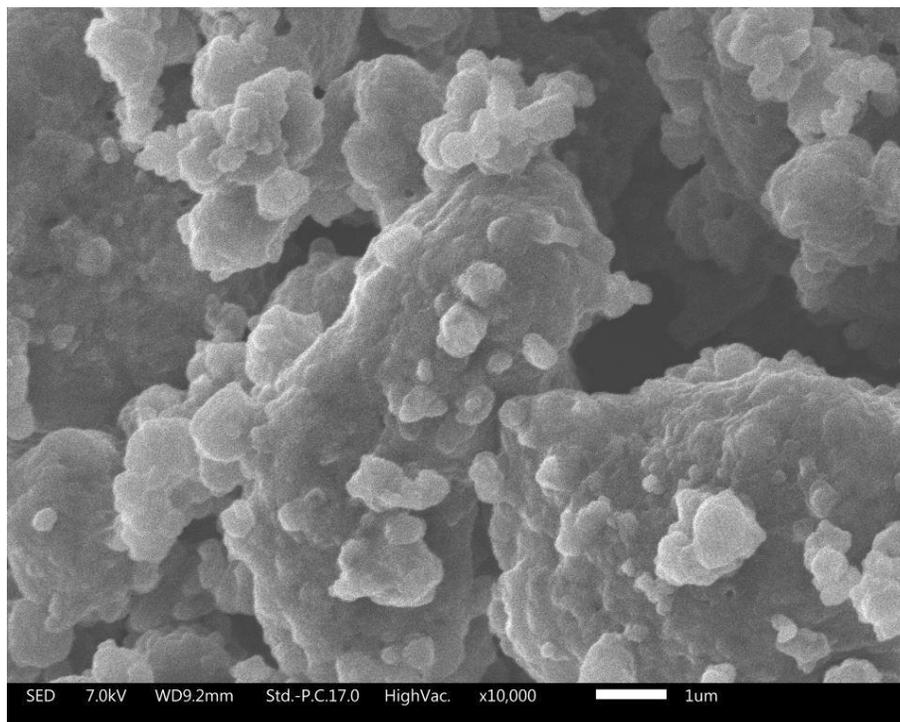


Figura 5.4 Muestra de NaH/Al (latas) + TiF₃ (R0).

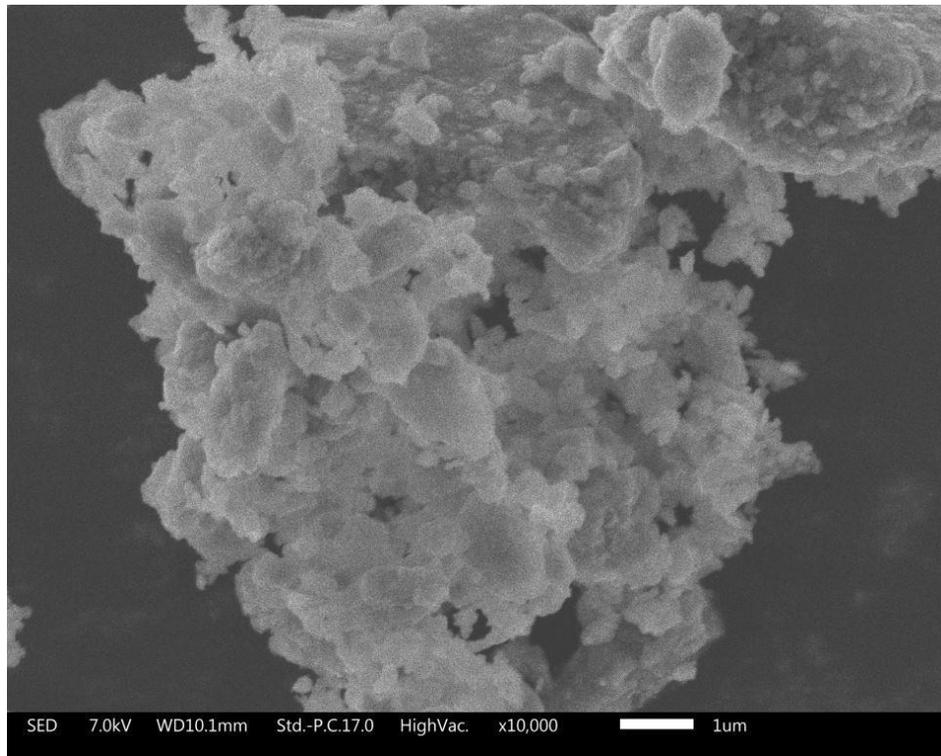


Figura 5.5 Muestra de NaH/Al (latas) + TiF₃ (R10)

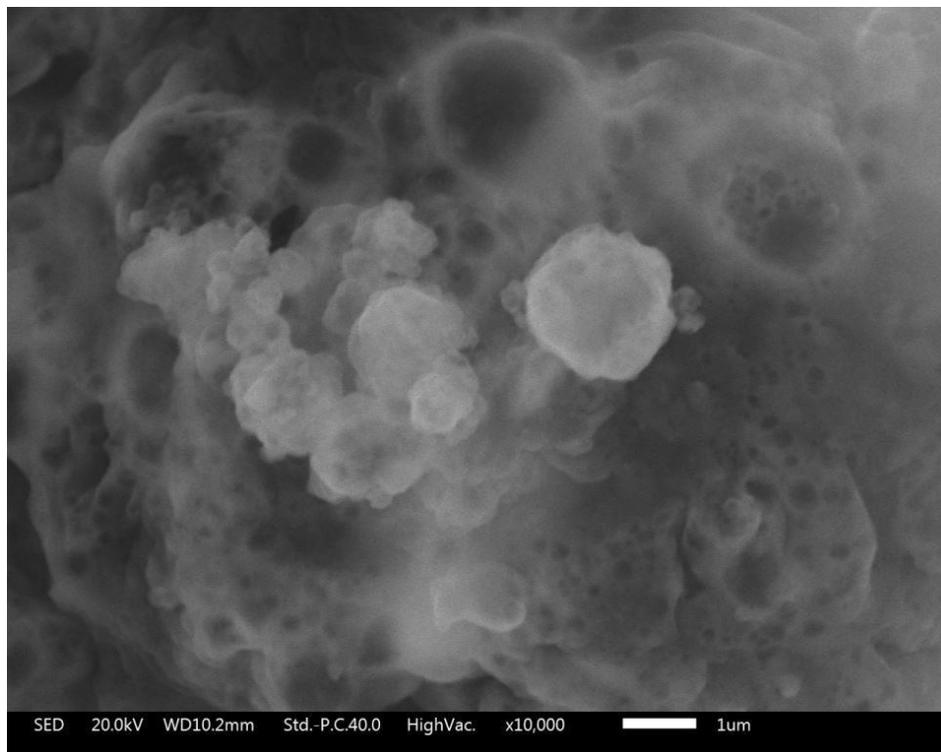


Figura 5.6 Muestra de NaH/Al (latas) + TiF₃ (R20)

Los mapeos elementales realizados a las tres muestras molidas *R0*, *R10* y *R20*, como complemento del análisis MEB, indican Na y Al como los principales componentes de las mezclas. La presencia de flúor y titanio se debe al catalizador utilizado (TiF_3). El magnesio también está presente como el principal elemento aleante del aluminio de latas; ninguno de los demás elementos aleantes fue encontrado debido a su baja cantidad. Por practicidad, sólo se muestra el mapeo elemental de la muestra sin exceso de aluminio reciclado *R0*. (Figura 5.7).

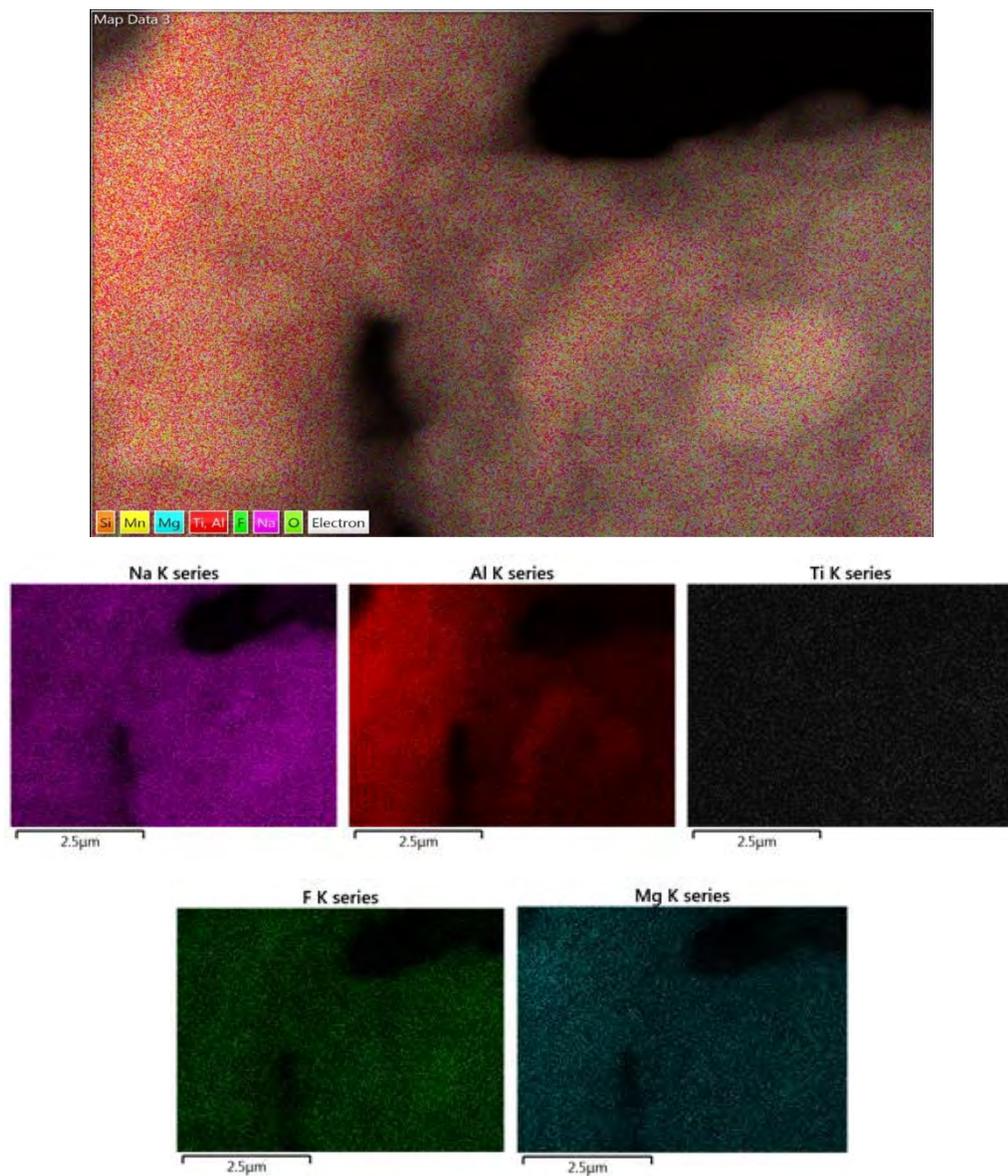


Figura 5.7 Mapeo elemental de $\text{NaH/Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3$ (*R0*)

Al igual que en el caso de la molienda del hojuelas de latas, no se presentó contaminación en ninguna de las tres muestras. Es decir, la adición de NaH, TiF₃ o carbón grafito no provocaron desprendimiento de material de las paredes para generar contaminación de Fe, ni de Zr o Y (material de las bolas de molienda)

5.2.2 Caracterización por DRX

Los resultados de la caracterización por DRX y del refinamiento Rietveld se presentan en la figura 5.8 y en la tabla 5-2 respectivamente. Los tres difractogramas presentan picos característicos de Al y NaH. El análisis de fases realizado no mostró los elementos aleantes del aluminio de latas, catalizador ni impurezas como hierro o alguna clase de óxido.

Como era de esperarse, conforme el contenido de Al en la muestra aumenta, la intensidad de los picos del NaH disminuyen; además, no se encontró un cambio significativo de los parámetros de red del Al ni del NaH al momento de hacer el refinamiento, con valores de $a = 4.05\text{-}4.06\text{\AA}$ para el Al y $a = 4.8\text{-}4.9\text{\AA}$ para el NaH, muy cercanos a lo marcado en la teoría^{78 79}.

De acuerdo al refinamiento, hubo variaciones en el tamaño de cristal con respecto al contenido de Al, las cuales son presentadas en la inserción de la figura 5.8. Conforme el contenido de Al aumenta en las muestras, se va disminuyendo el tamaño de cristal del mismo después de las 15 h de molienda, caso contrario al NaH, el cual presenta el menor tamaño de cristal cuando no hay exceso de Al de latas en la muestra (*R0*). Esta tendencia puede deberse a que a mayor contenido de Al (hojuelas), la energía de choque de las bolas de molienda se concentra más en el Al y menos en el NaH.

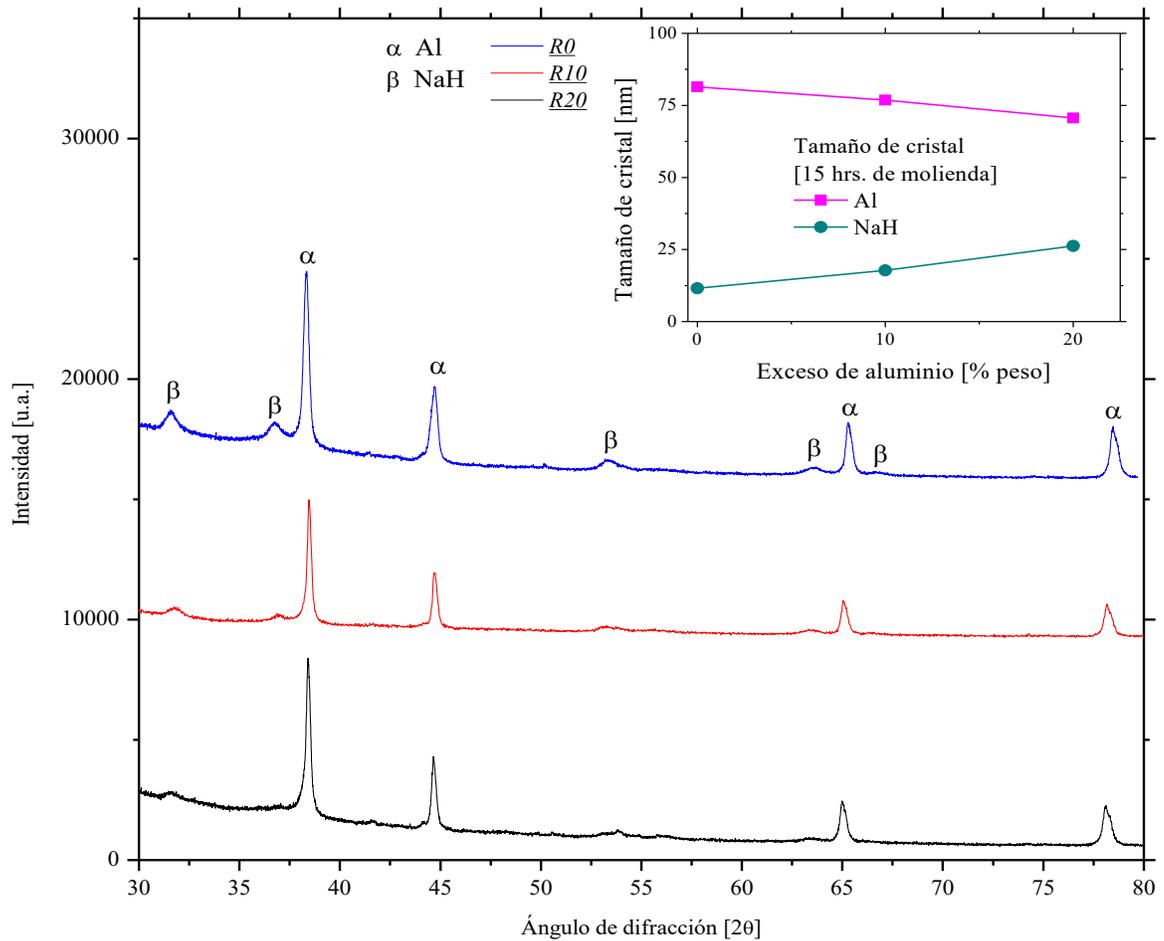


Figura 5.8. DRX de muestras molidas utilizando aluminio reciclado como precursor.

Tabla 5-2 Refinamiento Rietveld de las muestras molidas utilizando Al reciclado

	Número o identificador COD	Parámetro de red [Å]	Rwp (%)	Parámetros de red refinado [Å]	Tamaño de cristal [nm]
<i>R0</i>	Al: 1502689 NaH: 9008680	Al: a= 4.0339 NaH: a=4.88	4.35	<i>Al: a= 4.06</i> [±4.7857 E-5]	<i>Al: 81.42</i> [±1.44]
				<i>NaH: a= 4.89</i> [±0.00118]	<i>11.45</i> [±2.65]
<i>R10</i>				<i>Al: a= 4.05</i> [±6.2533 E-5]	<i>Al: 76.83</i> [± 1.26]
		<i>NaH: a= 4.86</i> [±0.00122]	<i>NaH: 17.74</i> [±0.778]		
<i>R20</i>			4.06	<i>Al: a= 4.05</i> [±3.466 E-5]	<i>Al: 70.62</i> [±0.678]
				<i>NaH: a= 4.87</i> [±0.00162]	<i>NaH: 26.25</i> [±5.57]

5.3 Molienda mecánica de precursores de alanatos con doble catión (molino planetario y criogénico).

5.3.1 Caracterización por MEB

El conjunto de imágenes MEB presentadas a continuación son resultado de las moliendas de precursores de alanatos con doble catión.

Las figuras 5.9 a la 5.11 son imágenes MEB representativas a ampliificaciones medias de las muestras P-Ti a 5, 25 y 50 horas de molienda respectivamente. La figura 5.12 es la imagen MEB de la muestra C-Ti. A 5 horas de molienda, la muestra P-Ti tiene tamaños de partícula de 40-50 μm (Figura 5.9). Después de 25 horas de molienda (Figura 5.10), la muestra ya presenta tamaños de partícula menores a 10 μm en su mayoría, el cual es un tamaño óptimo de acuerdo a la experiencia del grupo de investigación. Se esperaba que a 50 horas de molienda (Figura 5.11) se obtuvieran partículas aún de menor tamaño, sin embargo no hay mucha diferencia con el resultado obtenido a 25 horas de molienda. No obstante, se decidió hacer la hidrogenación a las muestras molidas 50 horas, para corroborar los efectos de la molienda mecánica.

En la muestra molida con circulación de nitrógeno líquido (Figura 5.12), se encontraron partículas con tamaños menores a 1 μm en su mayoría. El hecho de encontrar partículas de esta escala con sólo una hora de molienda se debe a los siguientes dos factores:

1. Temperatura de la molienda: La temperatura de trabajo tan baja (-196°C) provoca que el material se fragilice, lo cual facilita la ruptura del mismo.
2. La elevada frecuencia de choques que tiene este molino en particular (frecuencia máxima 30 Hz).

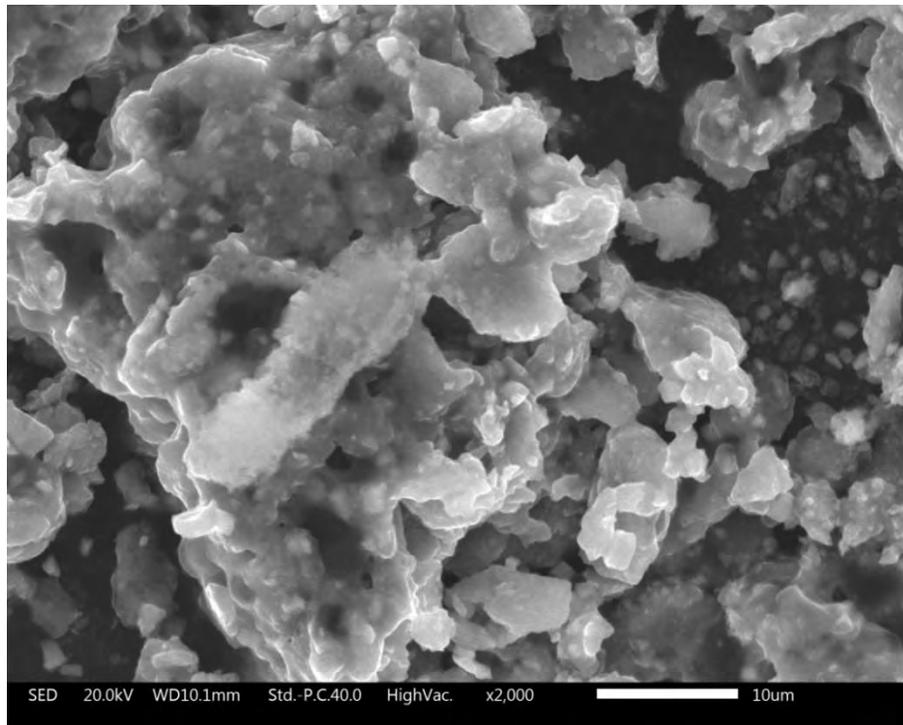


Figura 5.9 Imagen MEB de la mezcla 0.5NaH/0.5TiH₂/4Al (P-Ti) a 5 horas de molienda.

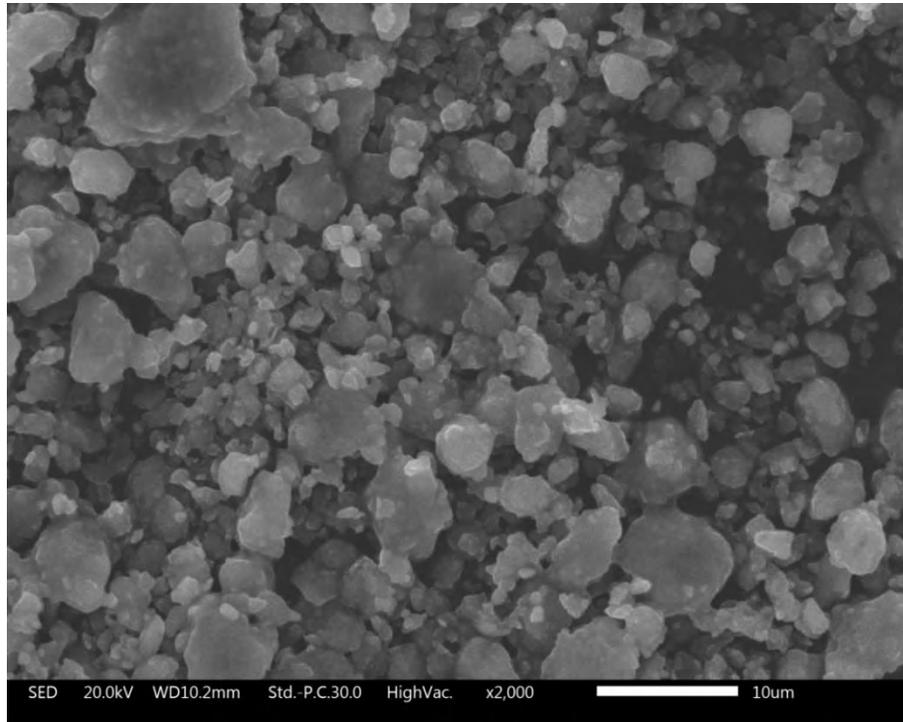


Figura 5.10 Imagen MEB de la mezcla 0.5NaH/0.5TiH₂/4Al (P-Ti) a 25 horas de molienda.

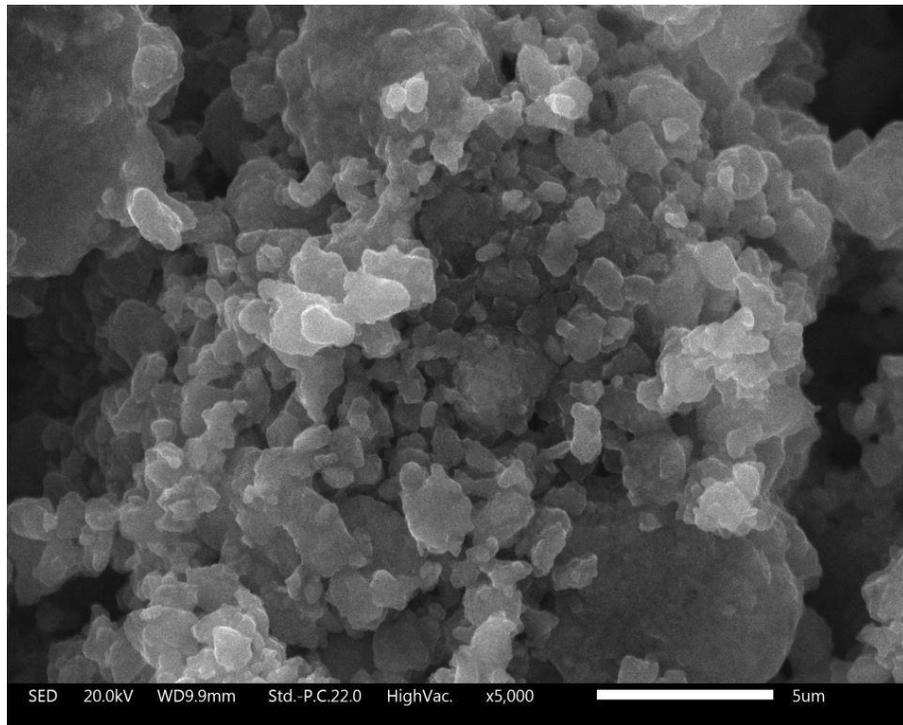


Figura 5.11 Imagen MEB de la mezcla 0.5NaH/0.5TiH₂/4Al (P-Ti) a 50 horas de molienda.

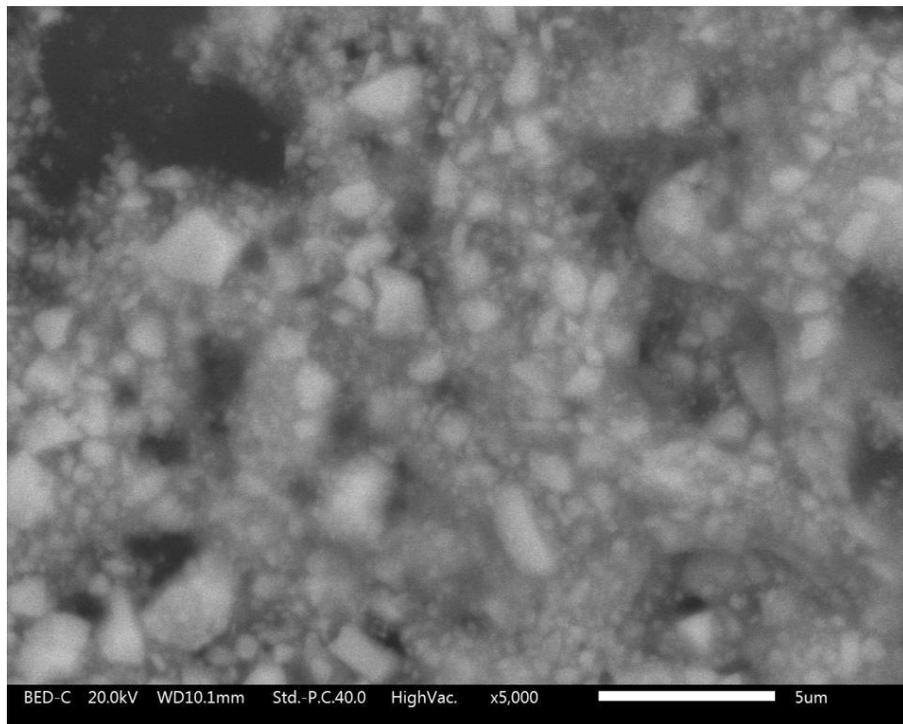


Figura 5.12 Imagen MEB de la mezcla 0.5NaH/0.5TiH₂/4Al (C-Ti).

Siguiendo el mismo procedimiento de caracterización, las siguientes figuras (5.13 a la 5.16) corresponden a los materiales molidos con ZrH_2 como precursor de alanato de doble catión: *P-Zr* y *C-Zr*. Las figuras 5.13 a la 5.15 corresponden a la muestra *P-Zr* molida a 5, 25 y 50 horas respectivamente. En el caso de estas muestras, ocurre la misma situación que, en comparación a las muestras con Ti: Después de 5 horas aún hay partículas de 20 μm de tamaño; a las 25 horas se logra disminuir el tamaño de partícula a menos de 1 μm . Al concluir las 50 horas, las partículas obtenidas son prácticamente del mismo tamaño que a 25 horas. De igual modo que en las muestras con Ti, se decidió realizar las hidrogenaciones a la muestra molida por 50 horas. En el caso de la muestra donde se usó circulación de nitrógeno líquido *C-Zr* (Figura 5.16) se aprecia una mayor aglomeración de partículas en comparación con la muestra con titanio, molida bajo las mismas condiciones.

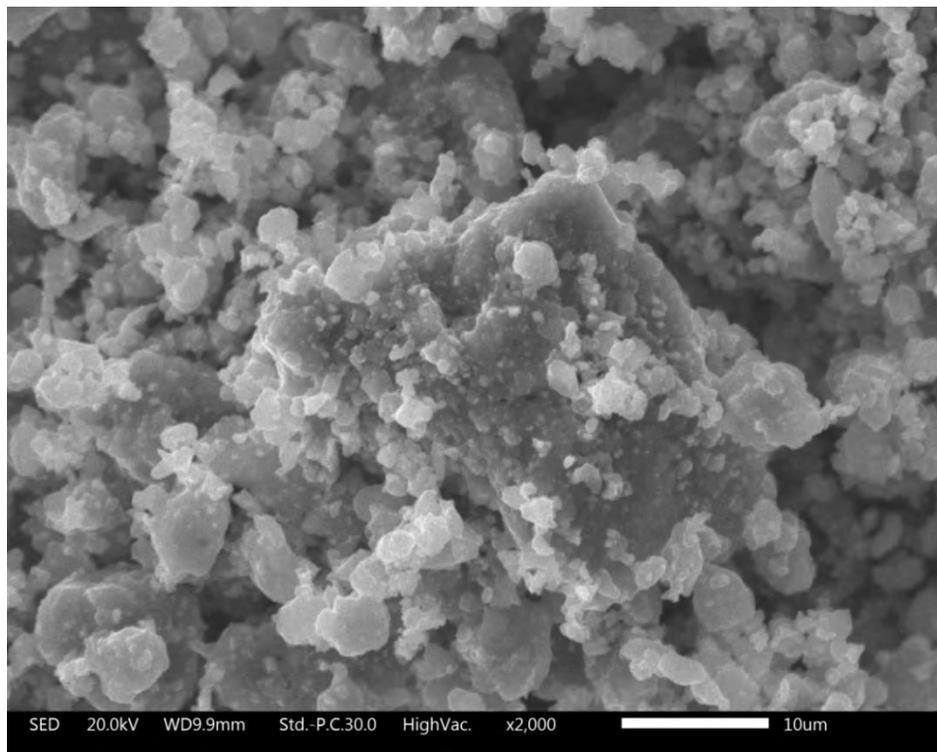


Figura 5.13 Imagen MEB de la mezcla 0.5NaH/0.5ZrH₂/4Al (*P-Zr*) a 5 horas de molienda

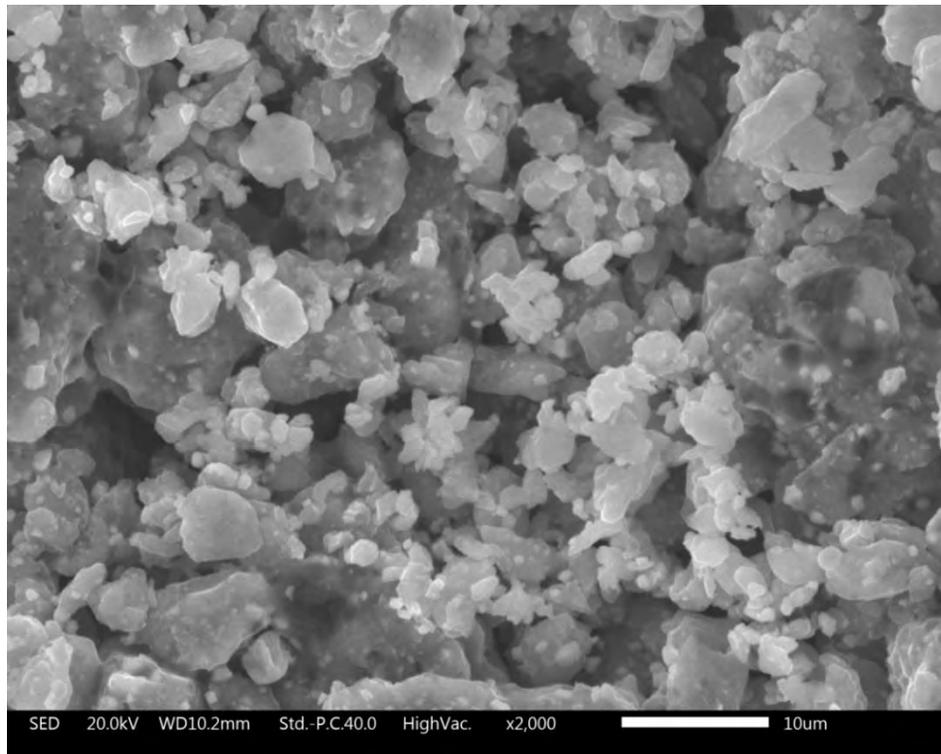


Figura 5.14 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al}$ (P-Zr) a 25 horas de molienda

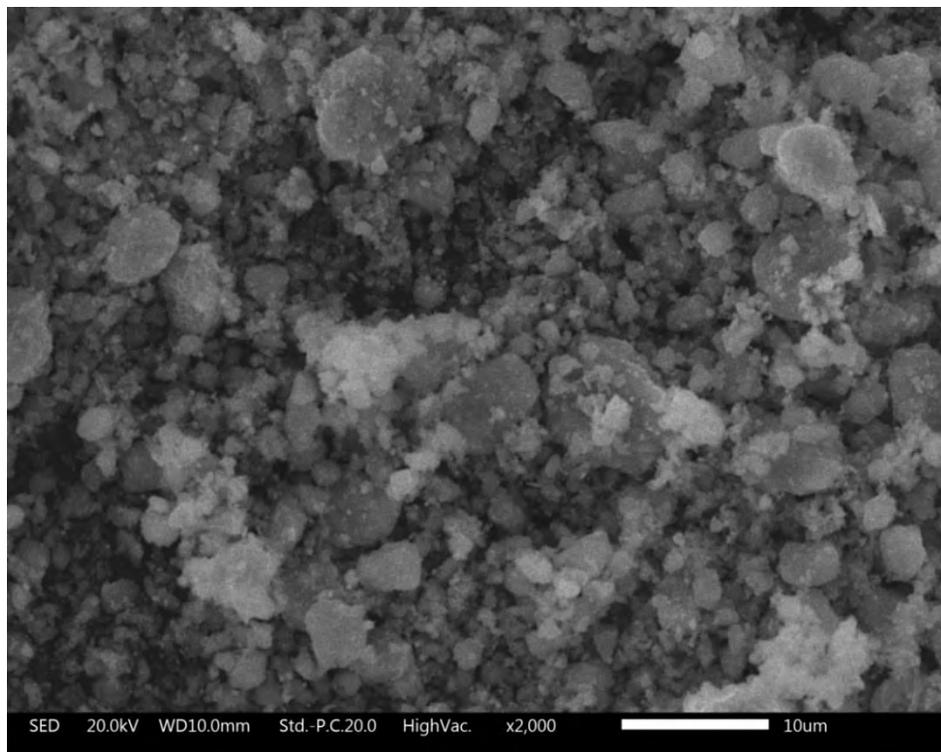


Figura 5.15 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al}$ (P-Zr) a 50 horas de molienda.

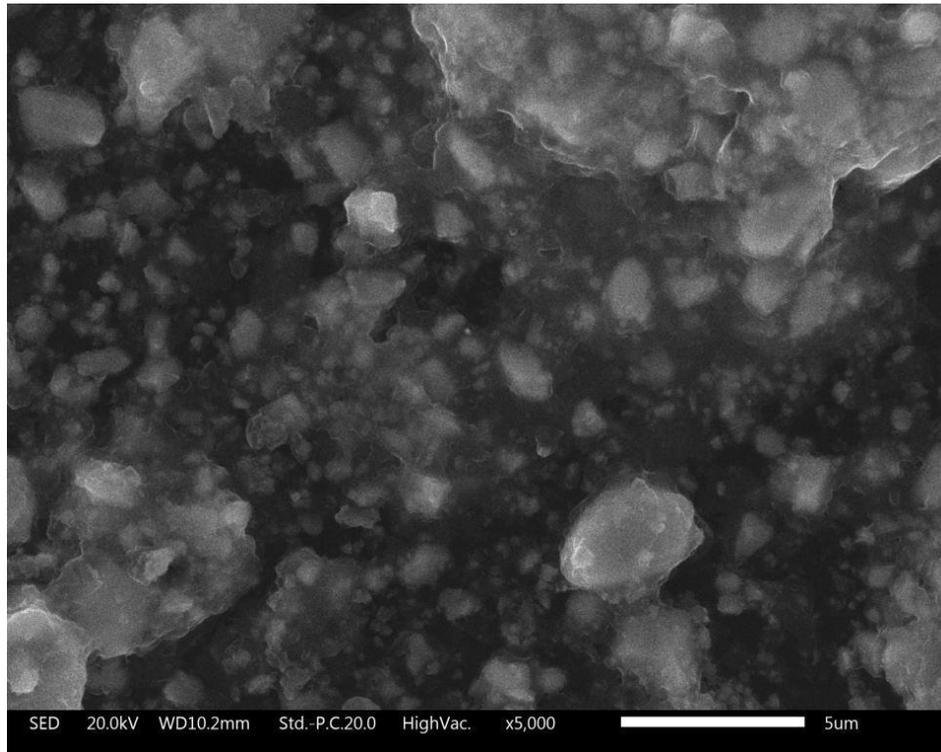


Figura 5.16 Imagen MEB de la mezcla 0.5NaH/0.5ZrH₂/4Al (C-Zr).

Una cuestión importante sobre el uso del molino criogénico fue; si una hora de proceso era suficiente para una eficiente disminución del tamaño de partícula y distribución uniforme de los componentes de las mezclas. En efecto, en las figuras 5.17 y 5.18, con una hora de molienda, se obtuvo una mezcla homogénea de componentes además de tamaños de partícula $<1\mu\text{m}$.

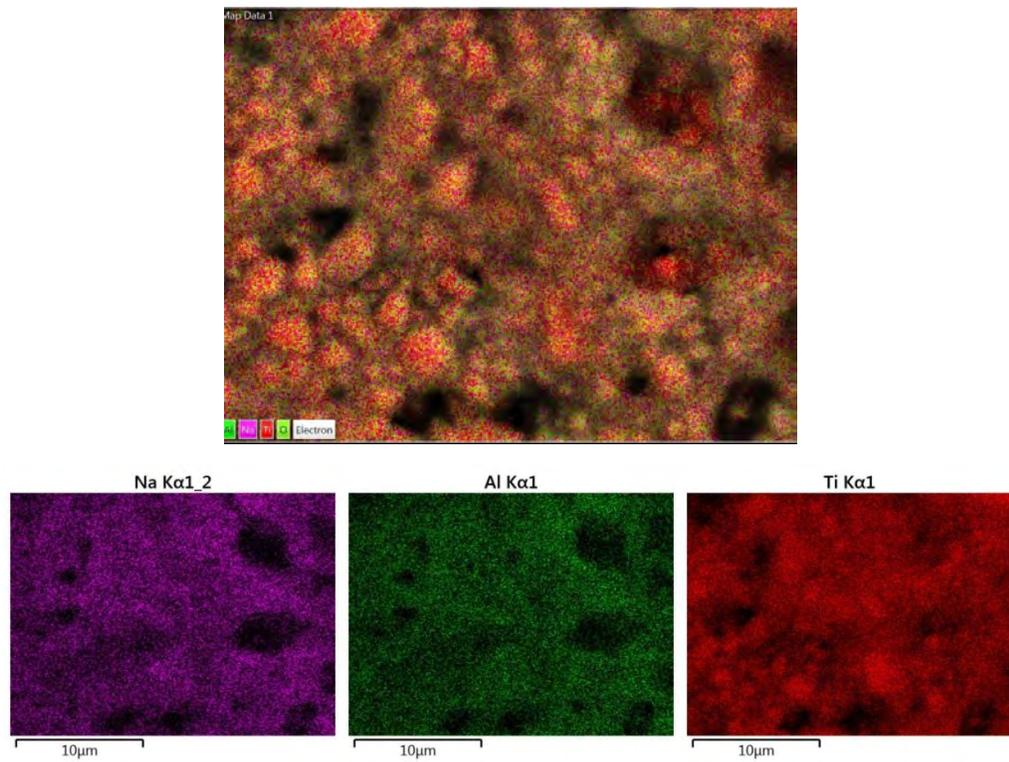


Figura 5.17 Mapeo elemental de la mezcla 0.5NaH/0.5TiH₂/4Al (C-Ti).

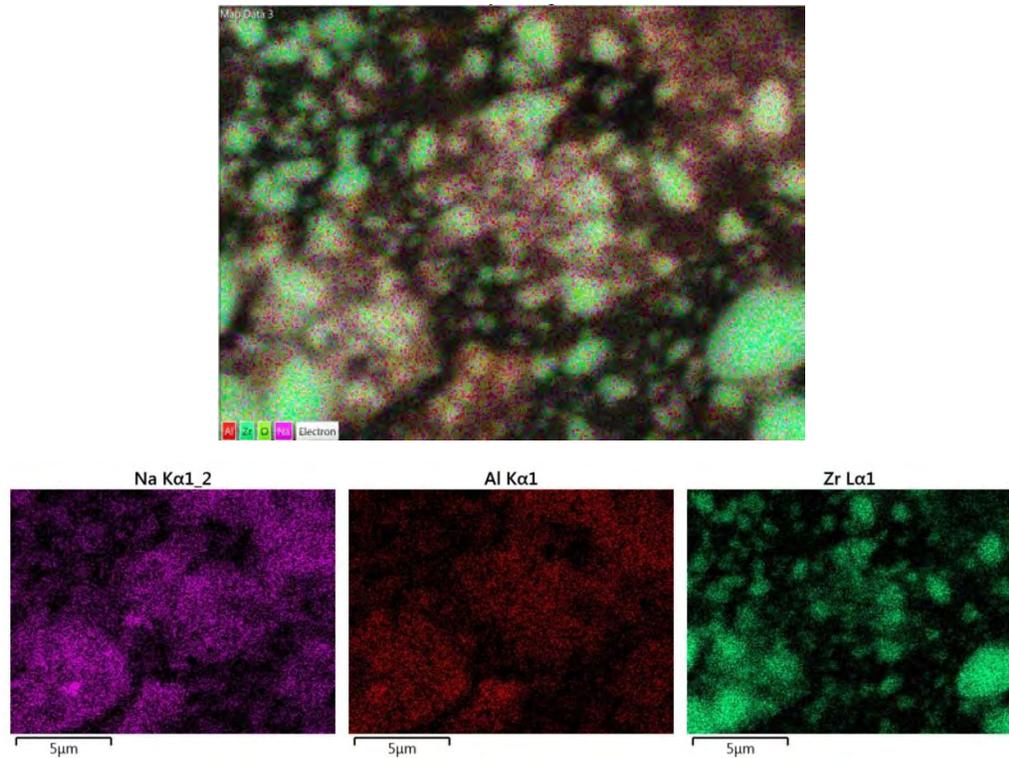


Figura 5.18 Mapeo elemental de la mezcla 0.5NaH/0.5ZrH₂/4Al (C-Zr).

5.3.2 Caracterización por DRX.

Las figuras 5.19 y 5.20 muestran los difractogramas de las muestras en modo de comparación: Los materiales que contienen titanio y los que contienen zirconio están agrupados. En ninguno de los difractogramas se logran apreciar picos de NaH.

En todos los casos de las muestras con contenido de Ti (Figura 5.19), tanto en las moliendas en molino planetario como la muestra molida con circulación de nitrógeno líquido, el TiH_2 presenta picos de menor intensidad y de mayor anchura que el Al, esto es un reflejo del contenido de aluminio en las muestras. También es reflejo de la disminución de tamaño de partícula de los componentes durante la molienda. No se observa la presencia de elementos contaminantes (óxidos) en alguno de los difractogramas.

En la inserción de la figura 5.19 se presenta una gráfica con los valores del tamaño de cristal del Al obtenidos del refinamiento Rietveld de P-Ti a 5, 25 y 50 horas de molienda y de la muestra C-Ti a una hora de molienda. Se decidió tomar como referencia el Al debido a que es el principal componente en por ciento en peso.

Tomando como referencia el tamaño de cristal del Al de alta pureza (valor previamente calculado y presentado en la tabla 5-1), la muestra P-Ti presenta una considerable disminución del tamaño de cristal en las primeras 5 horas de molienda (de 2278 nm a 464 nm^g). En las siguientes 20 horas, no hay una disminución de tamaño de cristal tan marcada como en las primeras 5 horas de molienda (de 464 nm a 86 nm) y finalmente de 25 a 50 horas, prácticamente no hay reducción del tamaño de cristal (86 nm a 76 nm).

En el caso de C-Ti, se obtuvo un tamaño de cristal de 259 nm, es decir, que con una hora de molienda con circulación de nitrógeno líquido se consigue el mismo tamaño de cristal que en 15-16 horas usando el molino planetario, siguiendo la tendencia de la gráfica para este caso. Esta reducción de tamaño de cristal al usar el molino criogénico se debe a dos factores ya mencionados: Alta frecuencia del equipo y fragilización del material por las bajas temperaturas.

^g Los valores de %Rwp de cada muestra son: **3.518** (P-Ti/5 horas); **3.615** (P-Ti/25 horas); **3.5** (P-Ti/50 horas); **5.75** (C-Ti/1 hora)

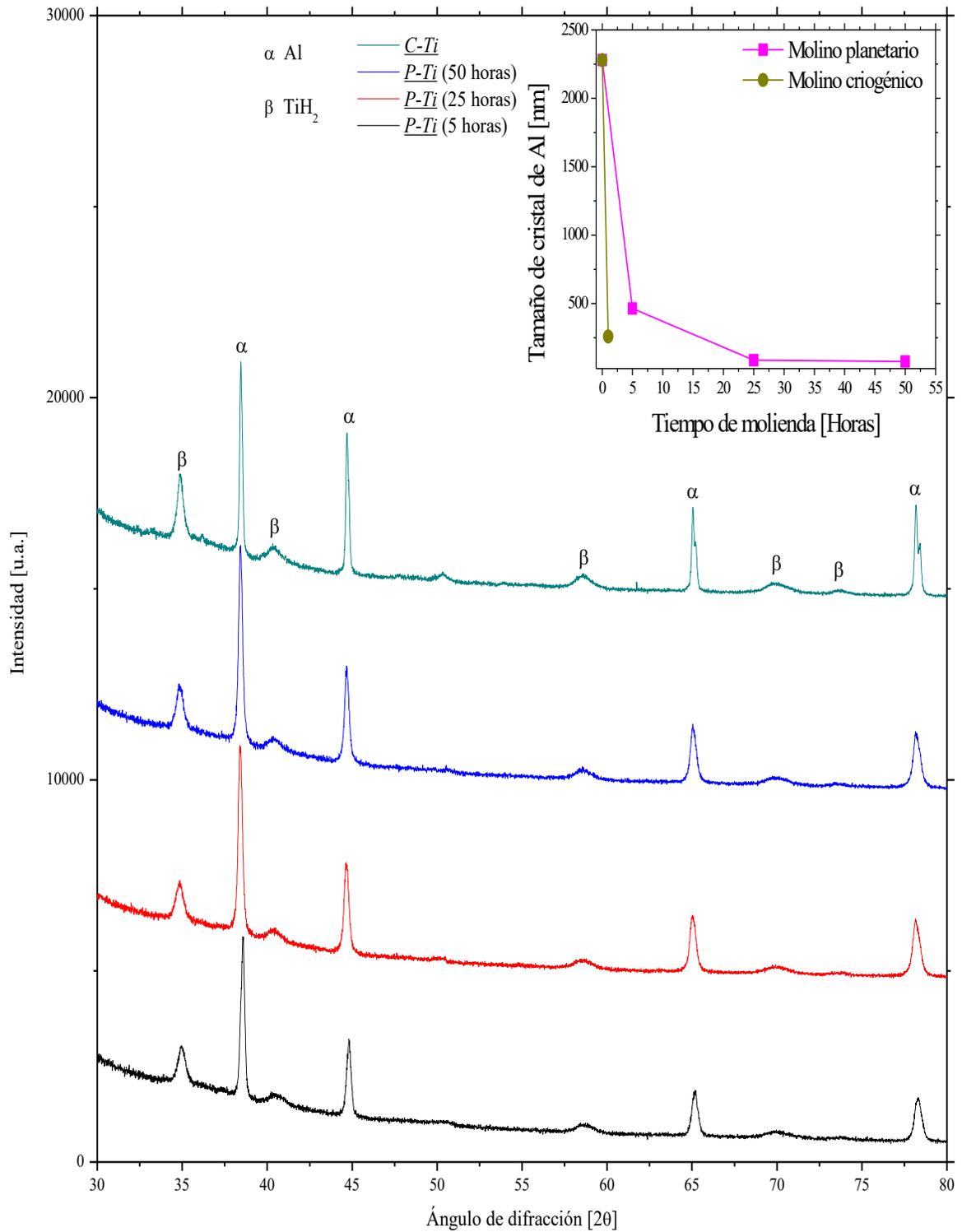


Figura 5.19 Difractogramas de muestras molidas con contenido de titanio

Las muestras P-Zr y C-Zr (Figura 5.20) presentaron como principales fases Al y ZrH_2 , sin presentar algún tipo de contaminación. Los resultados del refinamiento para estas muestras con Zr, arrojaron datos con una tendencia similar a las muestras con Ti. Usando el molino planetario (P-Zr), se obtiene una reducción importante del tamaño de cristal del Al en las primeras 5 horas de molienda (de 2278 nm a 883 nm^h) y otra disminución a las 25 horas (de 883 nm a 86 nm); sin embargo, al igual que las muestras con Ti, en las siguientes 25 horas de molienda, no hubo cambios significativos de los tamaños de cristal (de 86 nm a 76 nm).

En C-Zr, con una hora de molienda a baja temperatura se logró obtener un tamaño de cristal para el Al (94 nm) cercano a la molienda P-Zr a 25 horas (inserción de la figura 5.20).

En ambas muestras, los picos de hidruro de zirconio son muy intensos aún después de la molienda. En el caso de las moliendas de P-Zr ocurre el colapso de los picos en 67.84° y 68.6°, formando un solo pico como resultado, desde las primeras 5 horas de molienda. En la muestra C-Zr sí pueden observarse dichos picos en sus ángulos mencionados arriba. El hecho de que ambos picos no colapsaran en la muestra C-Zr puede atribuirse a la temperatura de molienda nuevamente. Es decir, el incremento de la temperatura en el molino planetario produce tensiones en la estructura cristalina del ZrH_2 , lo cual genera el colapso de los picos.

En la tabla 5-3 se presentan los datos del refinamiento de las muestras molidas 50 horas en molino planetario y de las molidas en molino criogénico (tanto con contenido de Ti como de Zr). Otro factor por el cual los picos de ZrH_2 arriba mencionados, no colapsaran en la muestra C-Zr es debido a que no hubo variación en los parámetros de red durante la molienda criogénica a pesar de que se redujo el tamaño de cristal considerablemente. Dichas variaciones, aunque mínimas, aparecen en la red del ZrH_2 en la muestra P-Zr después de 50 horas, aunado a las tensiones provocadas por los cambios de temperatura durante la molienda, dieron como resultado el colapso de los dos picos apenas a 5 horas de molienda.

^h Los valores de %Rwp de cada muestra son: **3.553** (P-Zr/5 horas); **3.425** (P-Zr/25 horas); **5.05** (P-Zr/50 horas); **4.66** (C-Zr/1 hora)

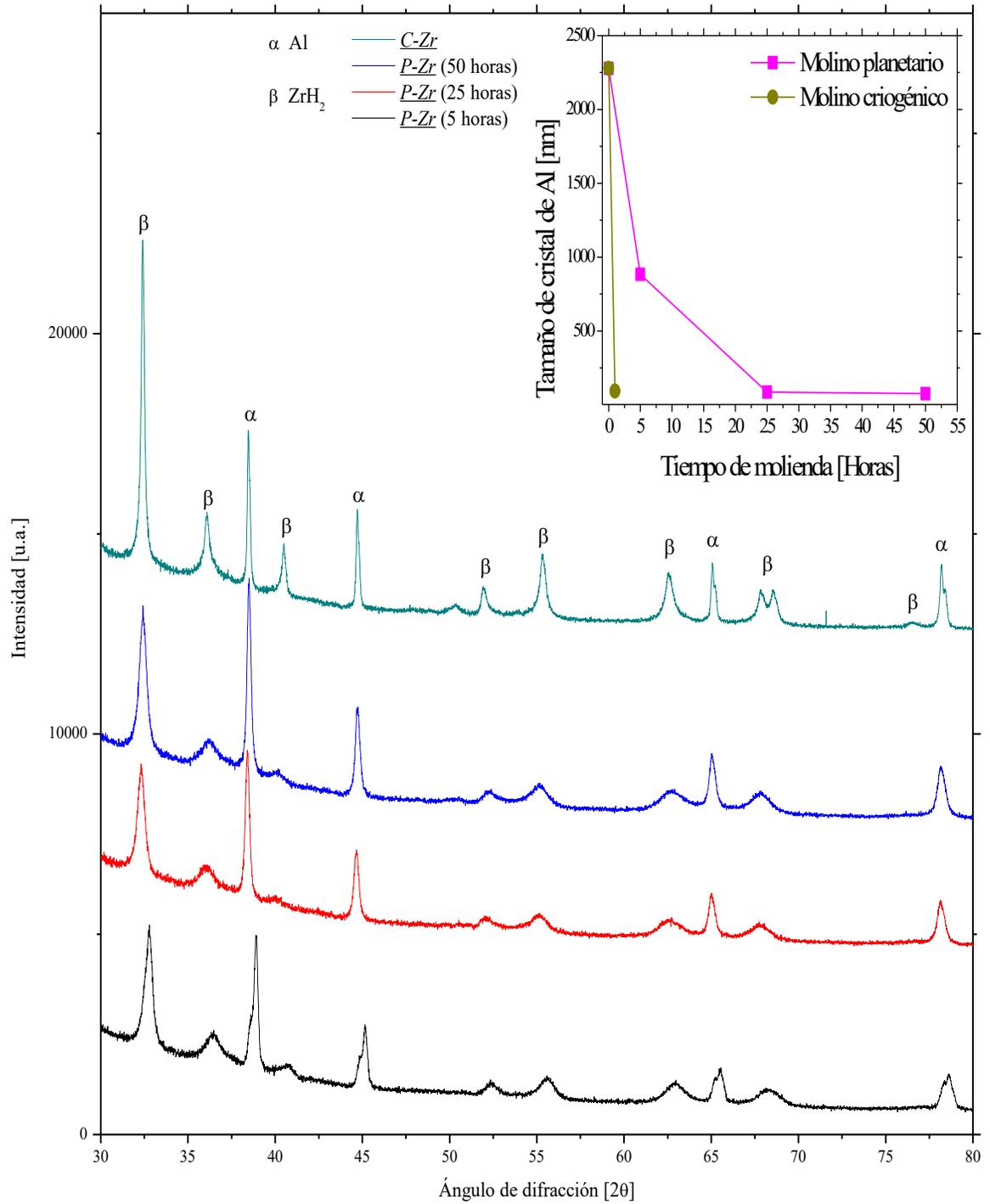


Figura 5.20 Difractogramas de muestras molidas con contenido de zirconio.

Tabla 5-3. Resultados del refinamiento Rietveld hecho a las muestras con contenido de titanio y zirconio.

Muestra	Número o identificador COD	Rwp (%)	Parámetro de red [Å]	Parámetros de red refinado [Å]	Tamaño de cristal [nm]
<u>P-Ti</u> <u>50 hrs</u>	Al: 1502689 TiH ₂ : 4031666	3.5	<u>Al</u> : a= 4.0339	<u>Al</u> : a= 4.052 [±3.55 E-5] <u>TiH₂</u> : a=4.46 [6.18 E-4]	<u>Al</u> : 76.31 [±1.07] <u>TiH₂</u> :364.055 [±57.2]
<u>C-Ti</u>	Al: 1502689 TiH ₂ : 4031666	5.75	<u>TiH₂</u> : a= 4.465	<u>Al</u> : a= 4.05 [±3.02E-5] <u>TiH₂</u> : a=4.45 [±3.37E-4]	<u>Al</u> : 259.24 [±9.78] <u>TiH₂</u> :615.85 [±14.03]
<u>P-Zr</u> <u>50 hrs</u>	Al: 1502689 ZrH ₂ : 4031667	5.05	<u>Al</u> : a= 4.0339	<u>Al</u> : a=4.05 [±6.78E-5] <u>ZrH₂</u> : a=3.5 [±4.53 E-4] c= 4.5 [±0.0010]	<u>Al</u> : 76.9 [±1.94] <u>ZrH₂</u> :596.9 [±8.32]
<u>C-Zr</u>	Al: 1502689 ZrH ₂ : 4031667	4.66	<u>ZrH₂</u> : a= 3.527 c=4.46	<u>Al</u> : a= 4.05 [±5.58 E-5] <u>ZrH₂</u> : a=3.52 [±1.55 E-4] c= 4.46 [±3.63 E-4]	<u>Al</u> : 94.25 [±3.64] <u>ZrH₂</u> : 70.66 [±3.14]

5.4 Hidrogenación de precursores molidos

5.4.1 Precursores de alanato de sodio usando aluminio de latas.

Las curvas de absorción del último ciclo de absorción de las muestras con aluminio de latas son presentadas en la figura 5.21. Las muestras *R0* y *R20* no lograron absorber cantidades significativas de hidrógeno (1.6 y 1.5% en peso de hidrógeno respectivamente) en comparación con valores reportados (Tabla 5-4). Por su parte, la muestra *R10* absorbió 2.9% en peso de hidrógeno. Las razones para este comportamiento se describen a continuación:

- a) *Catalizador*: En la mayoría de las investigaciones experimentales se reportan valores entre 2-9% mol de catalizador; siendo el TiCl_3 el compuesto más utilizado, pero el cual ya no es posible conseguir en México. En el caso del trabajo aquí presentado reportamos 5% en peso (~2.5% mol) de catalizador (TiF_3). El TiF_3 es en general un catalizador no tan eficiente como el TiCl_3 , pero como se mencionó, ya no está en venta en México.
- b) *Presión*: En casi todos los trabajos reportados, la presión de hidrógeno es mayor a 100 bares. En el caso de nuestra experimentación, el equipo de hidrogenación está limitado a un máximo de 100 bares, pero por cuestiones de seguridad las pruebas se realizaron a un máximo de 90 bares.
- c) *Pureza de reactivos*: Los valores reportados de absorción usando materiales puros rondan entre 3-4% en peso de hidrógeno. En el caso del uso de escoria de aluminio⁸⁰, el porcentaje de absorción es similar al obtenido utilizando aluminio de latas, con la diferencia de la compleja molienda mecánica a presiones de hidrógeno

muy elevadas. Adicionalmente, la obtención de aluminio de latas es mucho más sencilla que escoria de aluminio.

Tabla 5-4 Condiciones de síntesis y capacidad de almacenamiento de NaAlH₄ reportados.

Condiciones de molienda	Catalizador	Condiciones de hidrogenación	Hidrógeno almacenado [% peso]	Ref.
Mezcla NaH/Al a 6 bares de H ₂ por 48 horas. BPR: 30:1	LaH _{3,01} (0.02/0.04/0.06 % peso) CeH _{2,51} (0.06 % peso)	125 bares de H ₂ a 120°C	Con 0.02: 4.78% Con 0.04: 3.71% Con 0.06: 3.68% Con CeH _{2,51} : 2.85%	Xiao ³⁴
NaAlH ₄ molido durante 3 horas en atmósfera de argón.	TiCl ₃ : 4,6 y 9 %mol	80-90 bares de H ₂ a 125°C	Con 4%: 4% Con 6%: 3.5% Con 9%: 2.6%	Sandrock ⁴⁰
NaAlH ₄ molido en atmósfera de argón por 24 horas BPR: 20:1	Zr: 5% mol TiCl ₄ : 5% mol	100 bares de H ₂ a 125°C	Con Zr: 3.7% Con TiCl ₄ : 2.7%	Schmidt ⁴²
NaH/Al molido en atmósfera de nitrógeno por 1 hora BPR: 20:1	Ti(OBu) ₄ : 2% mol	115 bares de H ₂ a 120-150°C	3.5-4%	Jensen ⁸¹
4NaH/10Al _{escoria} molido bajo 100 bares de H ₂ por 50 horas	-	Hidrogenación durante la molienda	3.2%	Bergemann ⁸⁰
Mezcla NaH/Al a 1 bar de argón por 10 horas. BPR: 40:1	Ti: 4% mol	100 bares de H ₂ a 120°C	Con 4% mol de Ti: 2.8% (9 ciclos)	Xiangdong ⁸²

La baja capacidad de almacenamiento de *R0* y *R20* puede deberse a una disminución de sitios activos en la muestra, es decir, que no hay una estructura superficial catalíticamente activa que disocie la molécula de H₂ para formar NaAlH₄. En un caso por falta de Al y en otro por bloqueo de sitios activos, es decir existe un nivel óptimo de contenido de Al. Muckerman *et. al.* han estudiado teóricamente la formación de sitios

activos en el sistema NaAlH_4 dopado con $\text{Ti}^{83, 84}$, en donde este elemento reduce la energía de activación para la disociación y quimisorción del hidrógeno en la superficie del Al.

Sin embargo, se llega a la conclusión de que, al ser un sistema diluido (2-4 % mol de Ti), su química es en gran medida un fenómeno local dominado por cambios en la energía superficial cerca de los átomos diluidos, los cuales contribuyen a la reactividad global⁸³. Existen trabajos experimentales⁸⁰ en los que sistemas más diluidos, es decir, con mayor contenido de Al, absorben porcentajes de hidrógeno cercanos al 3 % en peso, por lo que el mecanismo de formación y la forma de trabajar de los sitios activos en el NaAlH_4 aún no se ha comprendido totalmente⁸³.

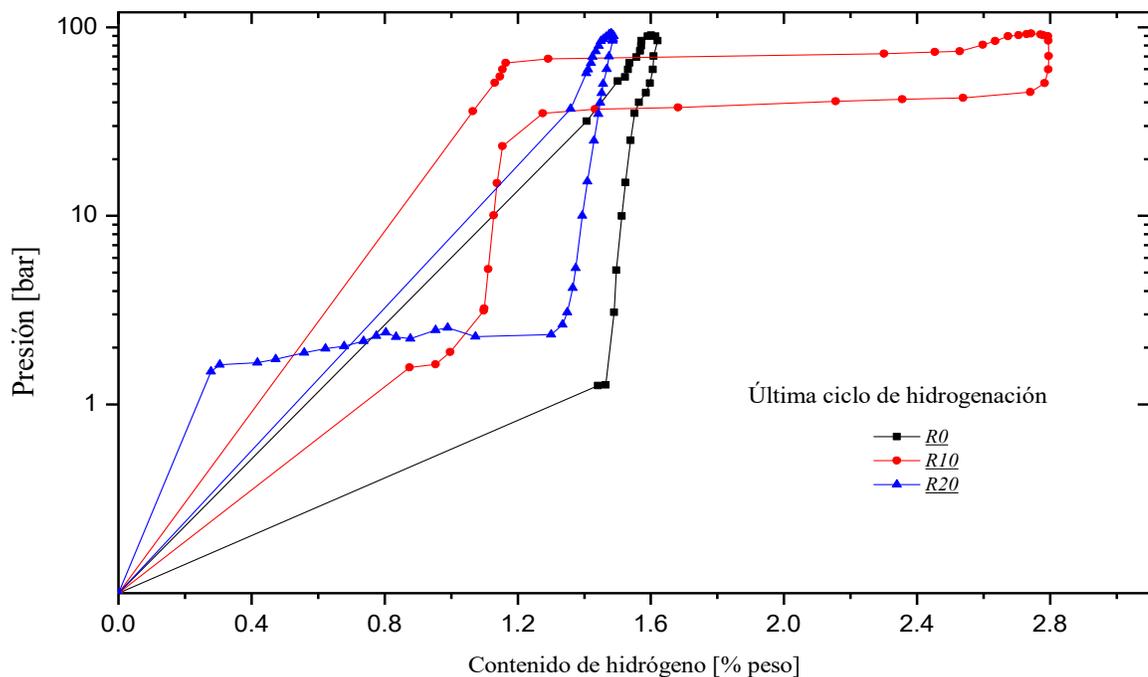


Figura 5.21. Curvas PCT de muestras con material de latas como precursor de alanato

La baja absorción en la muestra $R20$ también puede deberse a la aglomeración de partículas, observada en la caracterización MEB, que es mayor en comparación con $R0$ y $R10$. Esto dificultaría la difusión de hidrógeno en la muestra. El inicio de la hidrogenación de las tres muestras fue programado a 30 bares con el fin de aumentar la fuerza impulsora

del sistema y acelerar el proceso de hidrogenación. Después de llegar a 90 bares y bajar la presión del sistema, en la curva R0 (línea negra de la figura 5.21) no se observan mesetas características de P_{eq} . La muestra R20 presenta una P_{eq} a 2 bares (línea azul de la figura 5.21), indicativa de la reacción 5, ($NaH + Al + \frac{3}{2}H_2 \leftrightarrow Na_3AlH_6$).

La muestra R10 fue la que más almacenó hidrógeno al concluir el barrido de presión. Sin embargo, previo a los ciclos de hidrogenación, es necesario llevar a cabo un proceso de activación. En la figura 5.22 se muestran los datos obtenidos durante la activación y los barridos de presión. El proceso de activación consiste en dos pasos: El primero de ellos es un calentamiento a vacío (no registrado en la figura) y el segundo es un barrido de presión de menor duración que los ciclos de hidrogenación a la temperatura de prueba (curva negra en la figura 5.22).

El proceso de activación está destinado a la eliminación de impurezas adsorbidas en la superficie de los materiales, reducción (química) de especies adsorbidas y la posible fractura de óxidos superficiales para obtener una superficie óptima para la absorción de hidrógeno.

En el primer ciclo de hidrogenación se observa la aparición de la primera meseta a presiones cercanas a 1 bar de hidrógeno, con lo que se cumple la formación del compuesto intermediario de la ecuación (5)

En el segundo ciclo, se mantiene la primera meseta de hidrogenación y aparece la segunda meseta entre 40 y 45 bar de hidrógeno, donde se forma el alanato de sodio de acuerdo a la ecuación 4, ($Na_3AlH_6 + 2Al + 3H_2 \leftrightarrow 3NaAlH_4$).

En esta etapa, la muestra alcanzó su máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno (2.82 % en peso). En el tercer ciclo de absorción, la capacidad de almacenamiento se reduce ligeramente (2.79 % en peso), cantidad de hidrógeno final que alcanzó la muestra. La disminución de la temperatura del experimento, se espera, pueda mejorar ligeramente el comportamiento de absorción de la muestra, de acuerdo a la tabla 5-4, pero por cuestiones de tiempo dicho análisis está fuera del alcance de esta tesis

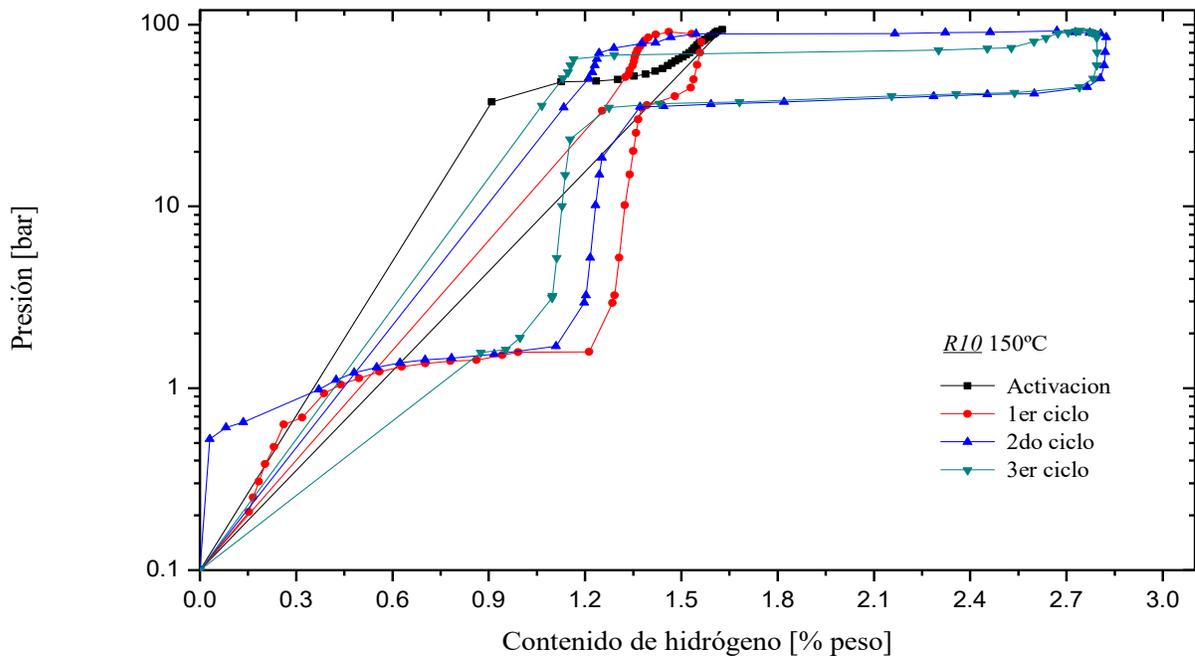


Figura 5.22 Curvas PCT de los ciclos de absorción/desorción de la muestra de NaH/Al (latas) + TiF₃ (R10).

5.4.2 Precursores de alanato doble catión.

Las figuras 5.23 y 5.24 muestran las curvas de absorción de las muestras C-Ti y P-Ti molida 50 horas. Las muestras presentan el mismo grado de hidrogenación, llegando a un máximo de 0.32 y 0.38% en peso de hidrógeno respectivamente.

C-Ti y P-Ti no mostraron absorción de hidrógeno a bajas temperaturas (50-150°C) incluso a altas presiones. Ambas muestras absorbieron la mayor cantidad de hidrógeno a altas temperaturas, específicamente en 250 y 350°C a altas presiones de hidrógeno.

La tendencia de ambas muestras en las curvas PCT, indica que a mayor temperatura y presión de hidrógeno, mayor es la cantidad de hidrógeno que absorben, excepto a 300°C. En esta temperatura se rompe la tendencia en las curvas, siendo más notorio en C-Ti, absorbiendo menos hidrógeno.

Las figuras 5.25 y 5.26 corresponden a las curvas de absorción para las muestras C-Zr y P-Zr respectivamente. Ambas muestras que contienen Zr, mantienen una tendencia

similar a las que contienen Ti, con una baja absorción de hidrógeno, pero en este caso, absorbiendo más hidrógeno conforme la temperatura aumenta.

Comparando las cantidades de hidrógeno absorbido, las muestras *C-Zr* y *P-Zr* absorbieron menos que sus similares que tienen Ti, alcanzando como máximos de absorción 0.28% y 0.2% en contenido de hidrógeno. El valor de la P_{eq} para las cuatro muestras parece ser cercano a 100 bares.

En ambos casos, parece indicar que la reacción no ha terminado en las condiciones probadas. Es posible que posteriores ciclos o un mecanismo de activación diferente conduzcan a mayores valores de hidrogenación.

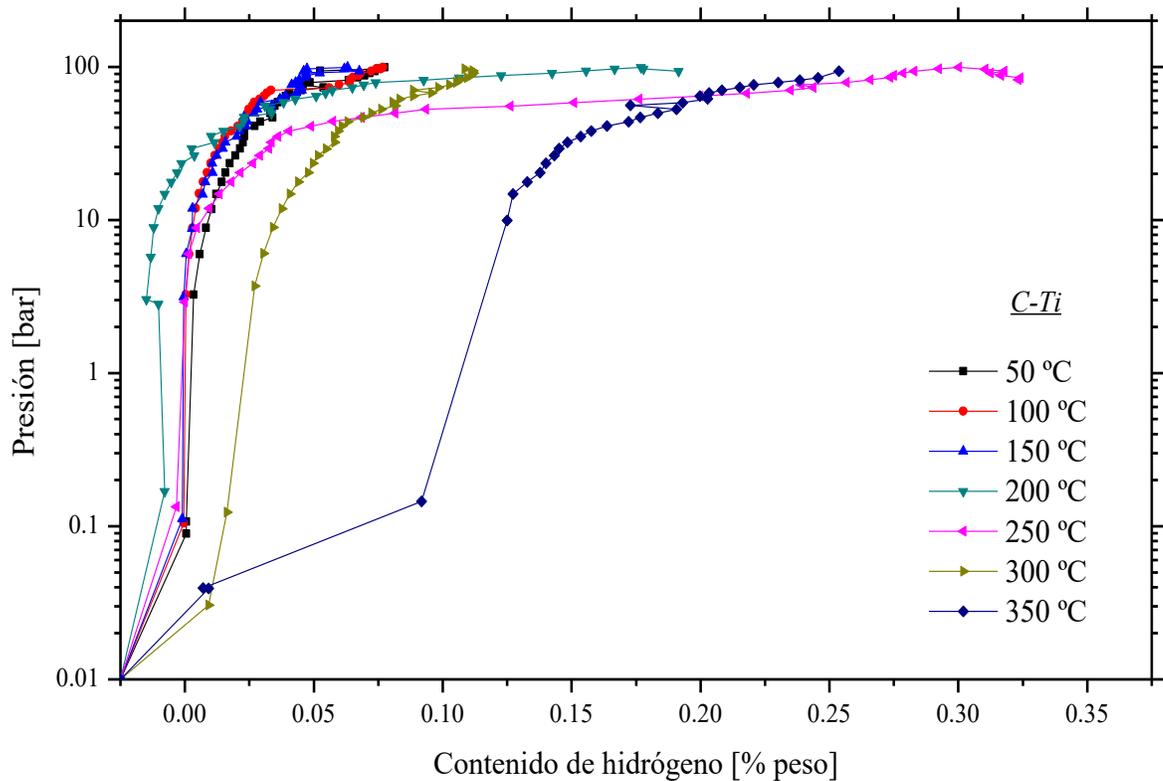


Figura 5.23 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra *C-Ti* a diferentes temperaturas.

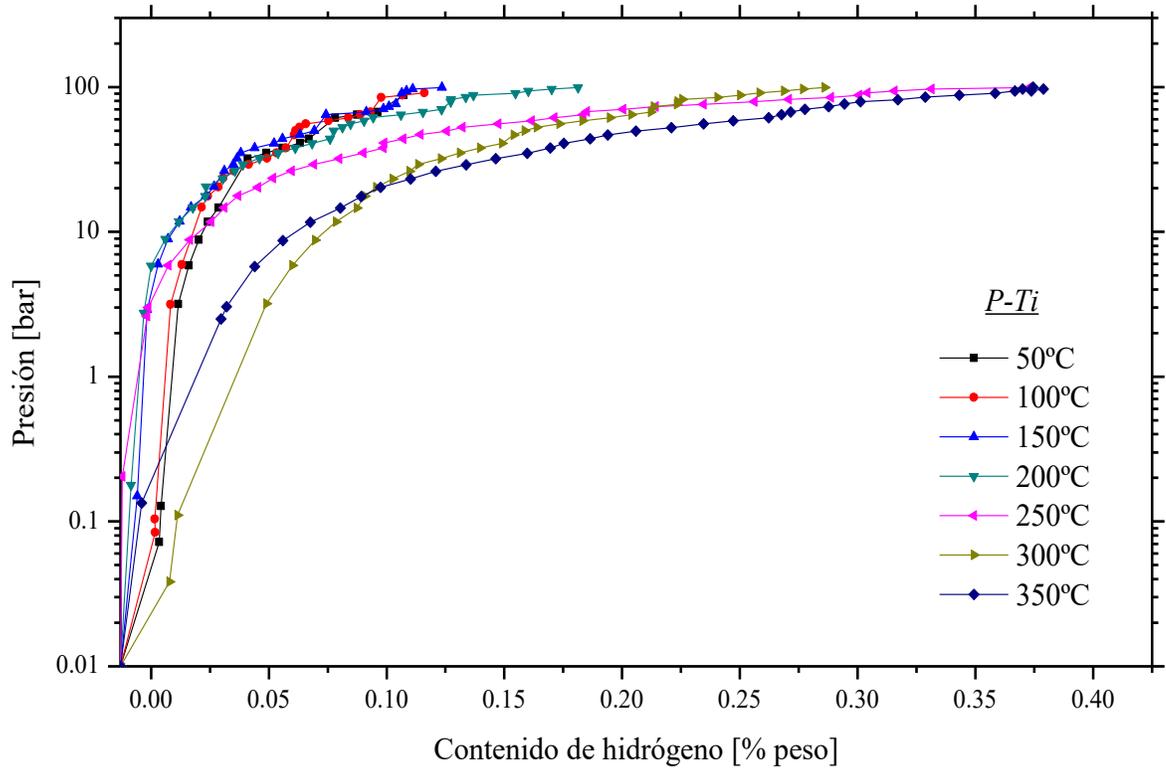


Figura 5.24 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra $P-Ti$ a diferentes temperaturas.

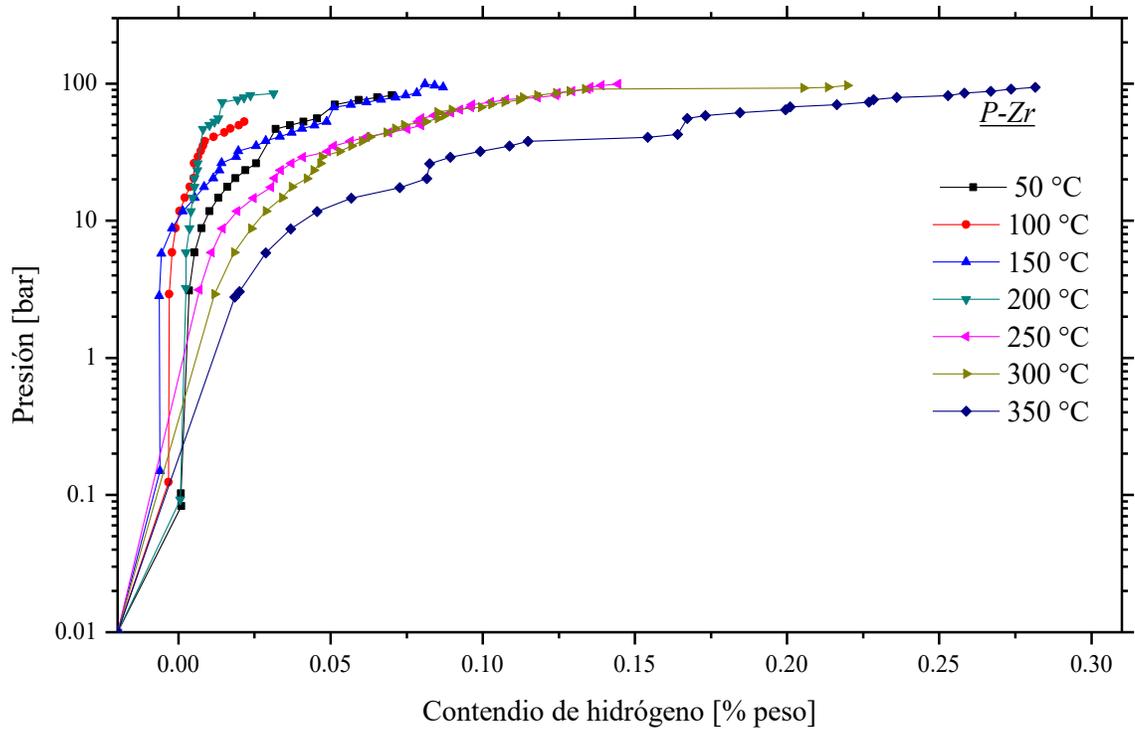


Figura 5.25 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra $P-Zr$ a diferentes temperaturas.

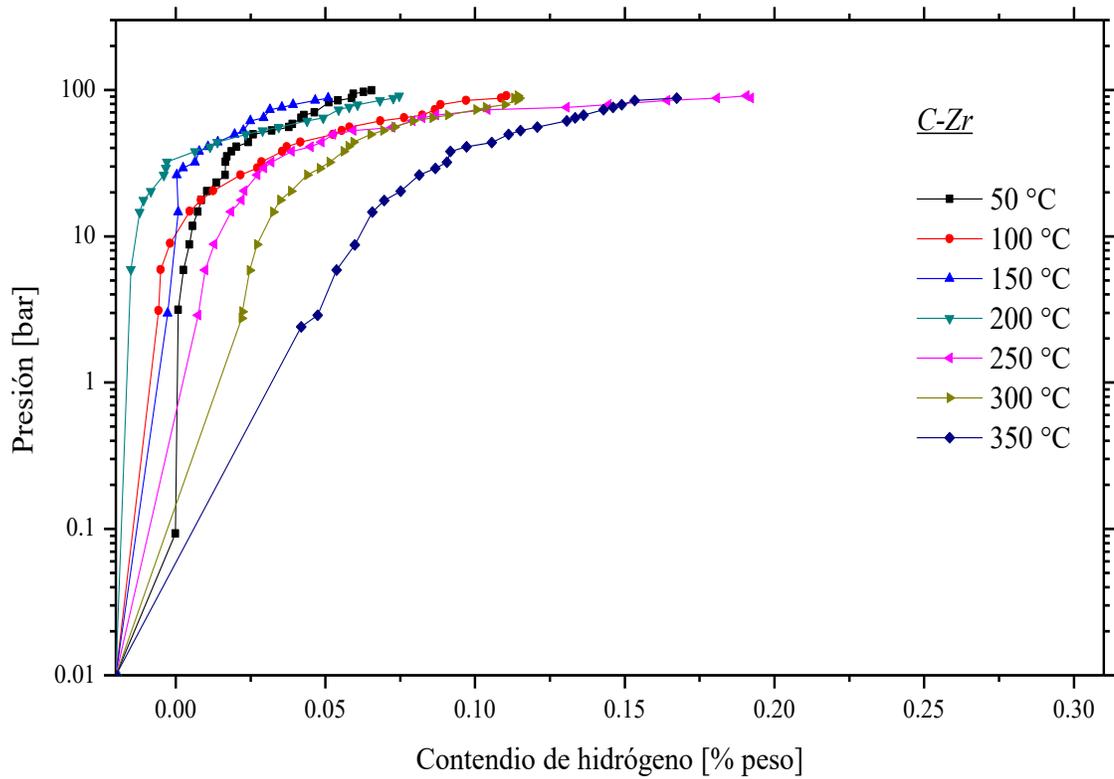


Figura 5.26 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra C-Zr a diferentes temperaturas.

Algunas de las alternativas que pueden aplicarse para mejorar la absorción de las muestras es el uso de catalizadores o variando las relaciones molares del Al o de los hidruros, pruebas que se realizarán en posteriores trabajos de investigación.

5.5 Caracterización de muestras hidrogenadas

5.5.1 Precursores de alanato usando aluminio reciclado.

5.5.1.1 Caracterización por DRX

La caracterización por DRX (Figura 5.27) confirma los resultados de las curvas PCT.

En el primer difractograma de la muestra *R0*, a pesar de que la muestra, en efecto, absorbió hidrógeno (1.6% en peso de hidrógeno), solamente aparecen picos característicos de aluminio (fase mayor) y otros de NaAlH_4 (fase menor), los cuales son anchos de muy baja intensidad, además de la presencia de un pico desconocido. Esto puede estar en relación con la ausencia de meseta de formación del compuesto intermediario Na_3AlH_6 en la curva PCT. Es decir, se forma NaAlH_4 de forma parcial, congruente con un proceso de activación. Es posible que un mayor número de ciclos de hidrogenación/deshidrogenación activen a esta muestra. Sin embargo, en un proceso industrial, esto sería poco viable económicamente.

El difractograma de la muestra *R10* corrobora la absorción de hidrógeno de la muestra y la transformación del compuesto intermediario Na_3AlH_6 a NaAlH_4 . Los picos característicos de aluminio y alanato de sodio son las principales fases encontradas en la muestra, de acuerdo al refinamiento Rietveld (Tabla 5-5). Además, algunos picos indican aún la presencia de Na_3AlH_6 que no terminó por transformarse. Este difractograma corrobora las reacciones de absorción que aparecen en las curvas PCT, representadas en las dos mesetas de la gráfica.

La calidad (%Rwp) del refinamiento Rietveld se debe a la cantidad de ruido y a la contribución del kapton a la línea base en el difractograma, congruente con una muestra nano-cristalina y un sistema altamente desordenado, producto de la MM y la formación de un nuevo compuesto.

Después de la absorción de hidrógeno, aun se observa aluminio sin reaccionar, por lo que es posible buscar variantes en la condiciones de síntesis, activación y ciclos de hidrogenación del material para que logre haber un consumo completo de Al hacia la formación de NaAlH_4 y que la muestra pueda alcanzar la máxima absorción posible. Sin embargo es necesario mencionar que nadie ha reportado una rehidrogenación completa del NaAlH_4 .

Por último, en la muestra R20, a pesar de que absorbió prácticamente la misma cantidad de hidrógeno que la muestra sin exceso, esta muestra exhibe una mayor estabilidad, ya que si se consiguió formar el compuesto intermediario Na_3AlH_6 . La presencia de picos del compuesto intermediario Na_3AlH_6 comprueba la primera reacción de absorción de hidrógeno, al igual que el diagrama PCT presentado anteriormente, con una meseta a 2 bares de presión de hidrógeno, así como una transformación parcial de este intermediario a NaAlH_4 .

Tabla 5-5 . Datos del refinamiento Rietveld de la muestra $\text{NaH/Al}_{(latas)} + \text{TiF}_3$ (R10) hidrogenada.

	NaAlH_4	Na_3AlH_6	Al
COD	1533929	1533931	1502689
Parámetro de red reportado	a=4.83Å c= 10.56Å	a=5.21 Å b= 5.42 Å c= 7.5 Å $\beta= 89.86^\circ$	a= 4.033Å
Parámetro de red refinado	a=5.026Å c= 11.358Å	a=5.42 Å b= 5.55 Å c= 7.76 Å $\beta= 89.77^\circ$	a= 4.050Å
Tamaño de cristal refinado	373.32 nm	302.95 nm	105.6 nm
Proporción de fases (wt%)	71.7 (± 1.2)	6.5 (± 0.36)	21.7 (± 0.4)

%Rwp= 3.97

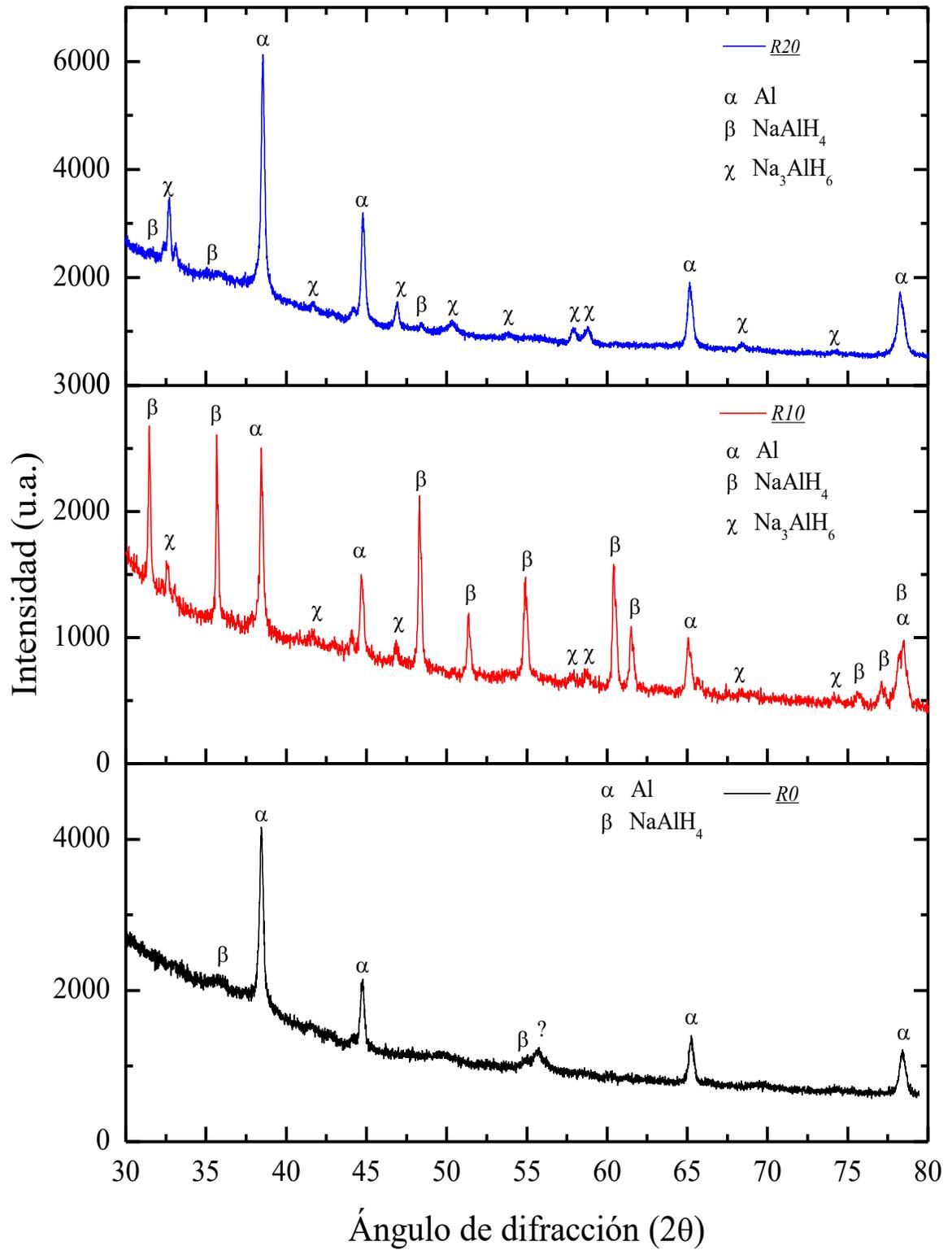


Figura 5.27 Difractogramas de las muestras NaH/Al latas después de la hidrogenación.

5.5.1.2 Caracterización MEB

La caracterización por MEB de los materiales hidrogenados se presenta en las figuras 5.28, 5.29 y 5.30. Los materiales hidrogenados presentan una mayor aglomeración de partículas en comparación con las muestras recién molidas. Sin embargo, no se observa algún cambio significativo de la morfología.

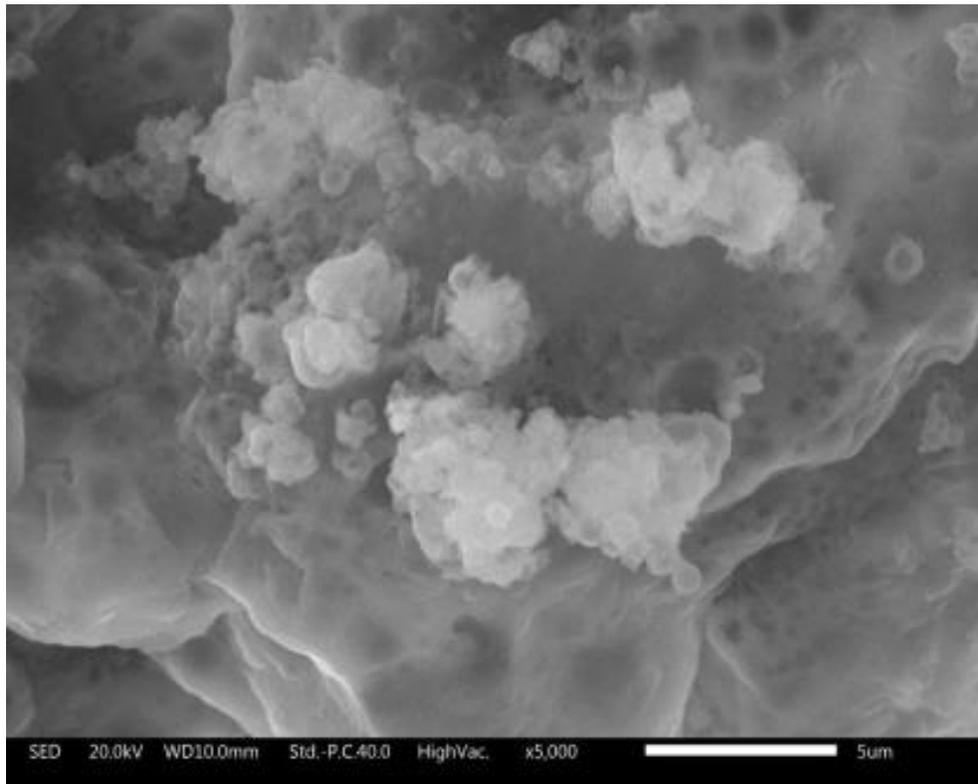


Figura 5.28 Muestra de $\text{NaH}/\text{Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3$ (R0) hidrogenada.

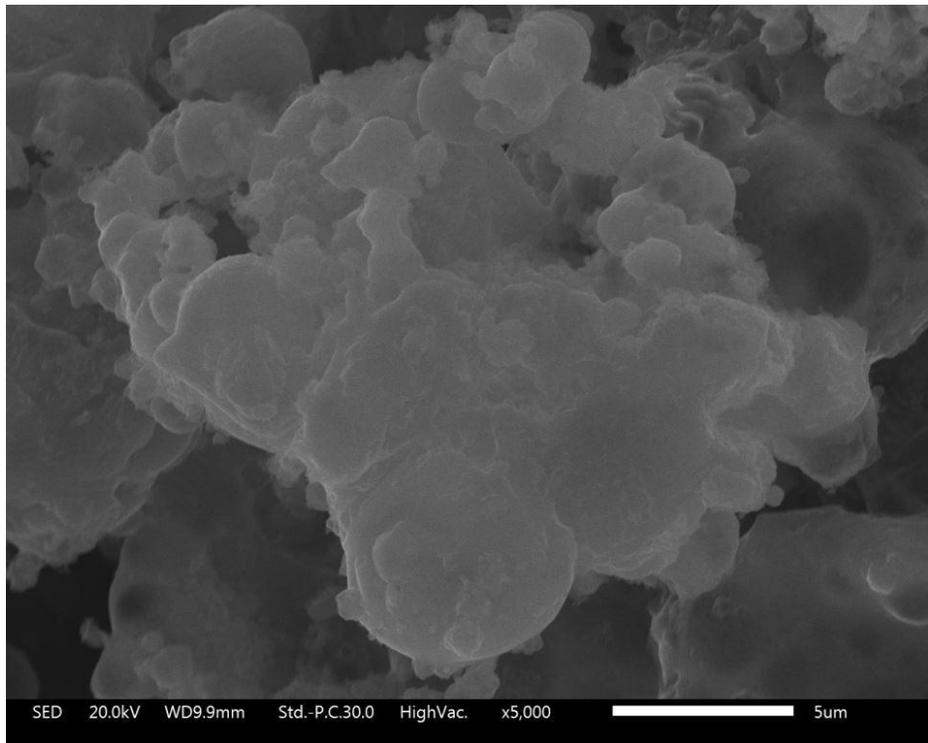


Figura 5.29 Muestra de NaH/Al_(latas) + TiF₃ (R10) hidrogenada.

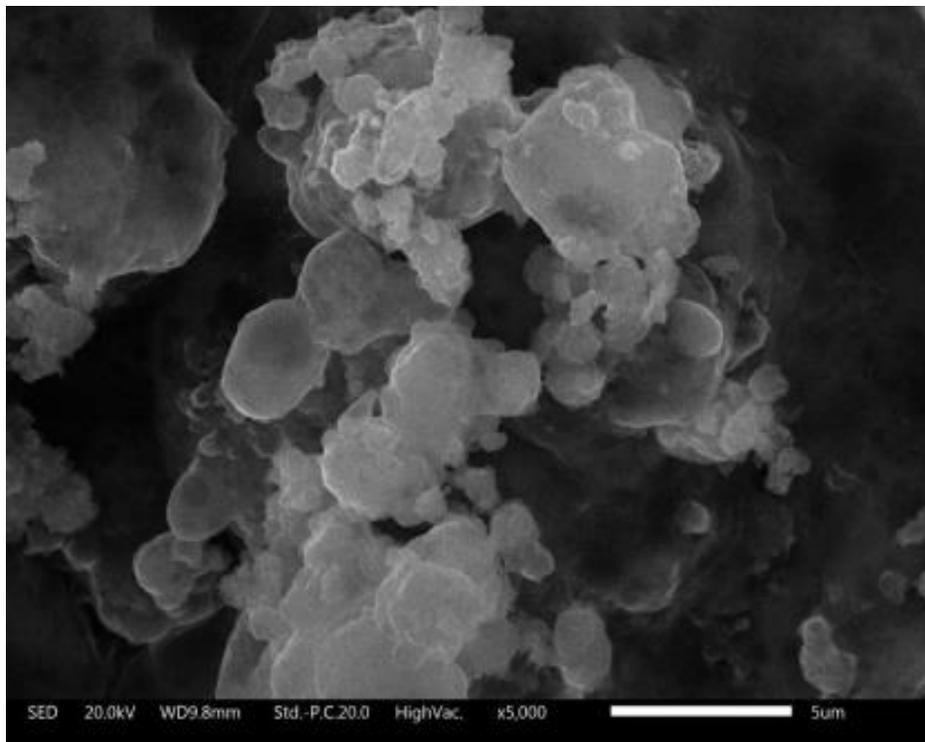


Figura 5.30 Muestra de NaH/Al_(latas) + TiF₃ (R20) hidrogenada.

5.5.1.3 Caracterización IR-FT

De acuerdo a la información reportada, los modos de vibración de los enlaces del NaAlH_4 puro pueden ser encontrados en dos regiones: El modo de estiramiento para H-Al (1670 cm^{-1}) y dos modos de flexión H-Al-H (690 y 900 cm^{-1})⁸⁵. Mientras que en el compuesto intermediario Na_3AlH_6 se encuentra tres modos de flexión H-Al-H en 930 , 842 y 690 cm^{-1} y dos modos de estiramiento en 1290 y 1440 cm^{-1} ⁸⁶.

El análisis IR-TF de las tres muestras se presenta en la figura 5.31 donde las vibraciones activas de los enlaces fueron encontradas en los rangos de a 669 - 685 cm^{-1} y de 875 - 879 cm^{-1} y para los modos de flexión (H-Al-H) se encontraron en los rangos de 1431 - 1443 cm^{-1} y 1652 - 1668 cm^{-1} para los modos de estiramiento (H-Al).

Los dos modos de flexión y uno de los modos de estiramiento obtenidos corresponden con lo reportado por varios autores para el caso del NaAlH_4 puro y catalizado (Tabla 5-6). El modo de estiramiento encontrado a 1443 cm^{-1} parece corresponder al compuesto intermediario de acuerdo a lo reportado por Bureau, *et. al.*⁸⁶; sin embargo, el segundo modo de estiramiento del Na_3AlH_6 no fue encontrado en el análisis de las muestras (1290 cm^{-1}). En general, los espectros IR-FT corroboran los resultados de las curvas PCT y de DRX de una transformación parcial del Na_3AlH_6 al NaAlH_4 .

En la tabla 5-6, se observa que los alanatos dopados (incluyendo el del presente trabajo) tienen bandas activas muy anchas y desplazadas a frecuencias mayores o menores con respecto a los materiales puros. Esto se puede atribuir a la deformación de la celda unitaria y a cambios de la coordinación del sodio de las unidades $[\text{AlH}_4]^-$ ⁸⁷ posiblemente originada por la molienda mecánica, la naturaleza de los materiales de partida, la hidrogenación incompleta (teniéndose mezcla de precursores y alanato), etc.

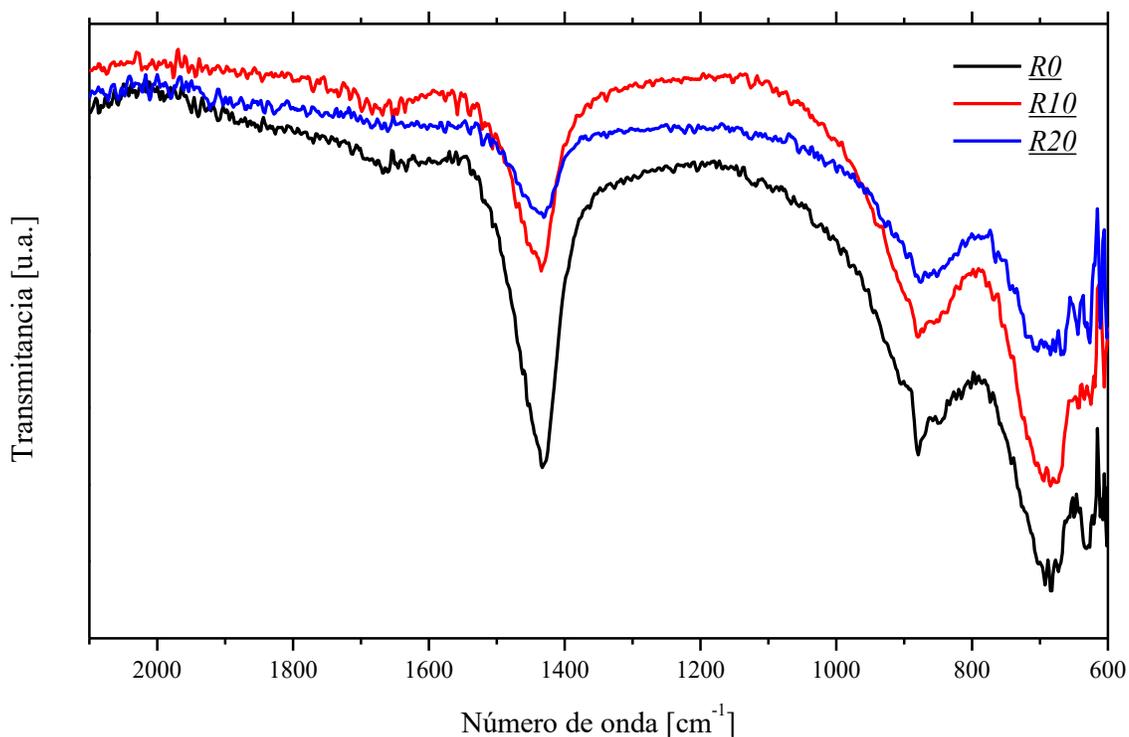


Figura 5.31 Espectro IR-TF de las muestras NaH/Al (latas) + TiF₃ hidrogenada.

Tabla 5-6 Frecuencias de infrarrojo para NaAlH₄, NaAlH₄ dopado y Na₃AlH₆

Muestra	Flexión H-Al-H (cm ⁻¹)	Estiramiento H-Al (cm ⁻¹)	Referencia
En este trabajo	669-685 875-879	1431-1443 1652-1668	-
NaAlH ₄ / dopado con TiF ₃	710, 895	1635	K. Yvon ⁸⁵
Na ₃ AlH ₆	930, 842, 690	1290, 1440	Bureau ⁸⁶
NaAlH ₄	694	1654	Qu Xuanhui ⁸⁷
NaAlH ₄ / dopado con TiO ₂	703, 883	1677	Qu Xuanhui ⁸⁷
NaAlH ₄	866	1694	Jianfeng Mao ⁸⁸

5.5.2 Precursores de alanato doble catión

5.5.2.1 Caracterización por DRX

Los difractogramas de las muestras C-Ti y P-Ti hidrogenadas son presentados en la figura 5.32. En ambos casos, aparecen picos de Al y TiH_2 como principales componentes, congruente con la cantidad de hidrógeno absorbido durante la experimentación.

Posterior a la hidrogenación, aparecieron picos característicos de una fase intermetálica Al-Ti (Al_5Ti_2) en ambas muestras, siendo de mayor intensidad en la muestra C-Ti. La formación de esta fase concuerda con lo marcado en las investigaciones teóricas, las cuales predicen la aparición de compuestos intermetálicos cuando ocurre la sustitución de Ti en la red cristalina de NaAlH_4 , por efecto del dopaje del NaAlH_4 con catalizadores de Ti^{12 13 14}.

Por otro lado, se observan picos de baja intensidad y desplazados de NaAlH_4 en C-Ti, esto podría deberse a una fusión del NaAlH_4 (185°C)⁸⁹ durante las hidrogenaciones a temperaturas superiores a 150°C y una posterior recristalización, considerando que la caracterización DRX se llevó a cabo a temperatura ambiente. En la misma muestra, se aprecian picos de una fase desconocida, la cual es sujeto de más investigaciones, pues puede tratarse de los alanatos de doble catión buscados.

Los difractogramas de las muestras P-Zr y C-Zr (Figura 5.33) no presentan cambios significativos a los obtenidos de las muestras molidas presentadas en la figura 5.20 ya que no se encontraron fases intermetálicas que pudieran dar indicio de alguna sustitución durante la hidrogenación. Tampoco se consiguieron formar NaAlH_4 ni Na_3AlH_6 . En el difractograma de C-Zr se siguen apreciando los dos picos en los ángulos 67.84° y 68.6° que permanecen después de la hidrogenación con un perfil más ancho y de menor intensidad. Esto puede deberse a la variación de la temperatura durante la experimentación. Debido a estos resultados no se realizó refinamiento Rietveld de estas muestras.

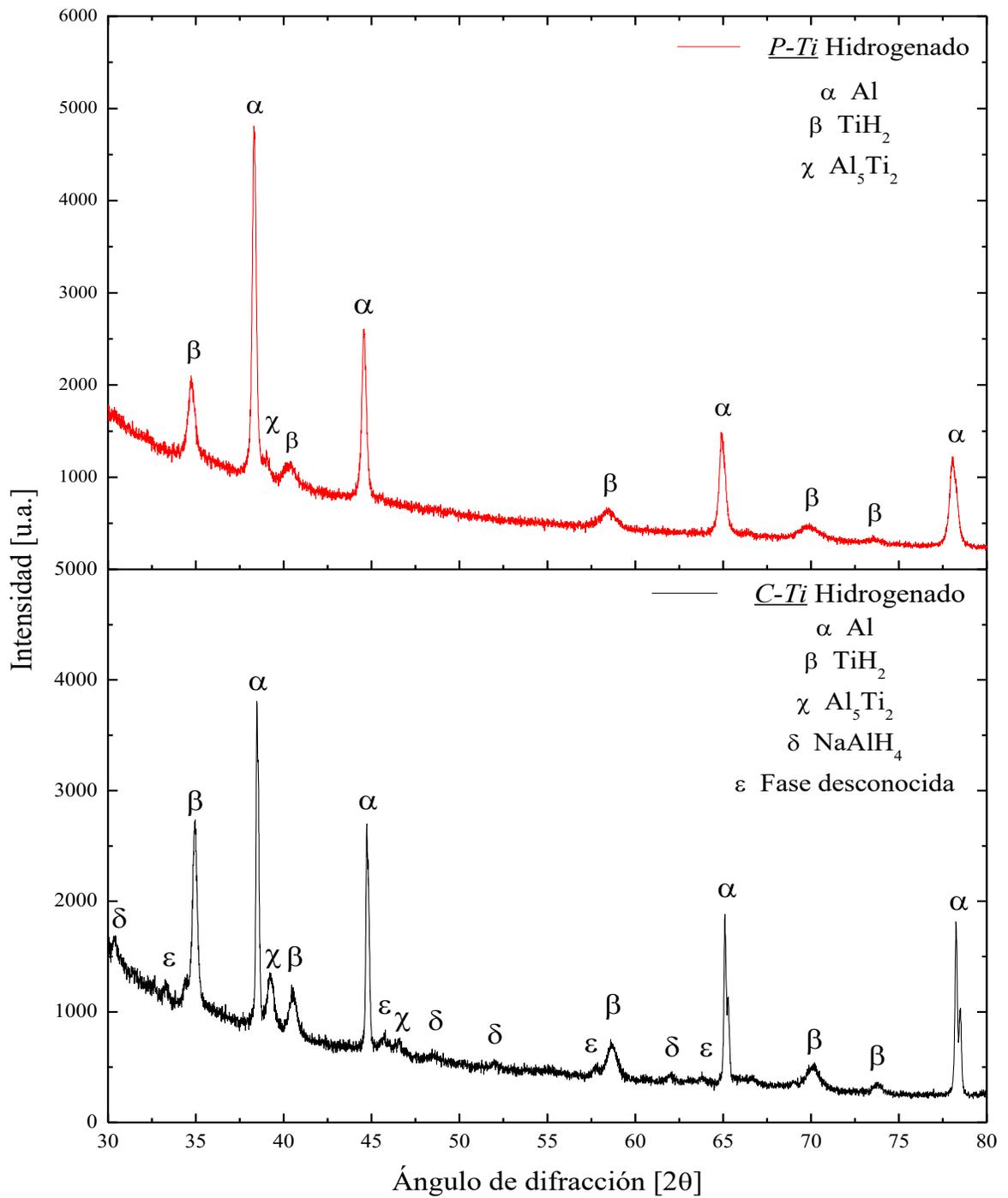


Figura 5.32 Difractogramas de las muestras *C-Ti* y *P-Ti* después de la hidrogenación.

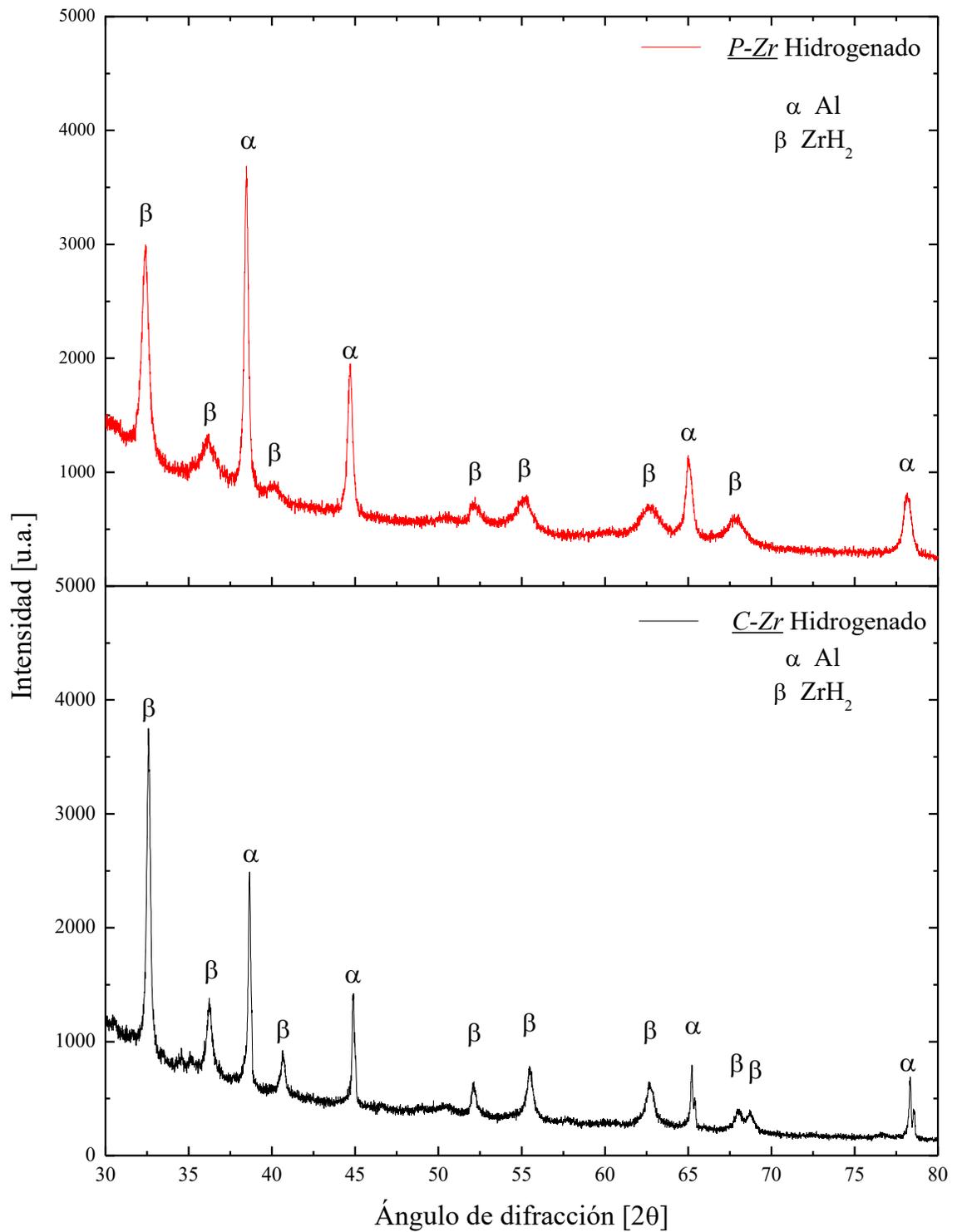


Figura 5.33 Difractogramas de las muestras C-Zr y P-Zr después de la hidrogenación.

5.5.2.2 Caracterización por MEB

Las figuras 5.34 y 5.35 corresponden a las muestras hidrogenadas P-Ti y C-Ti respectivamente. En estas imágenes se observa mayor aglomeración de partículas en C-Ti, en comparación con la muestra molida. Fuera de este factor, no se presentan cambios significativos en ambas.

Las figuras 5.36 y 5.37 correspondientes a P-Zr y C-Zr tienen una aglomeración considerable que en la etapa de caracterización de la molienda mecánica. Este efecto puede deberse a la variación de temperatura durante la hidrogenación.

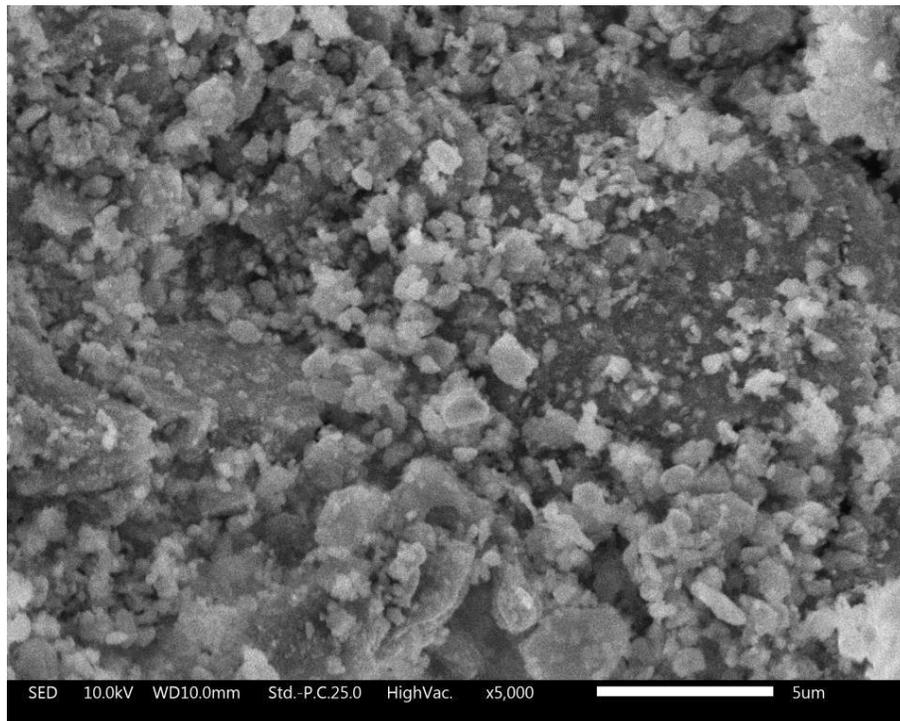


Figura 5.34 Imagen MEB de la muestra P-Ti hidrogenada.

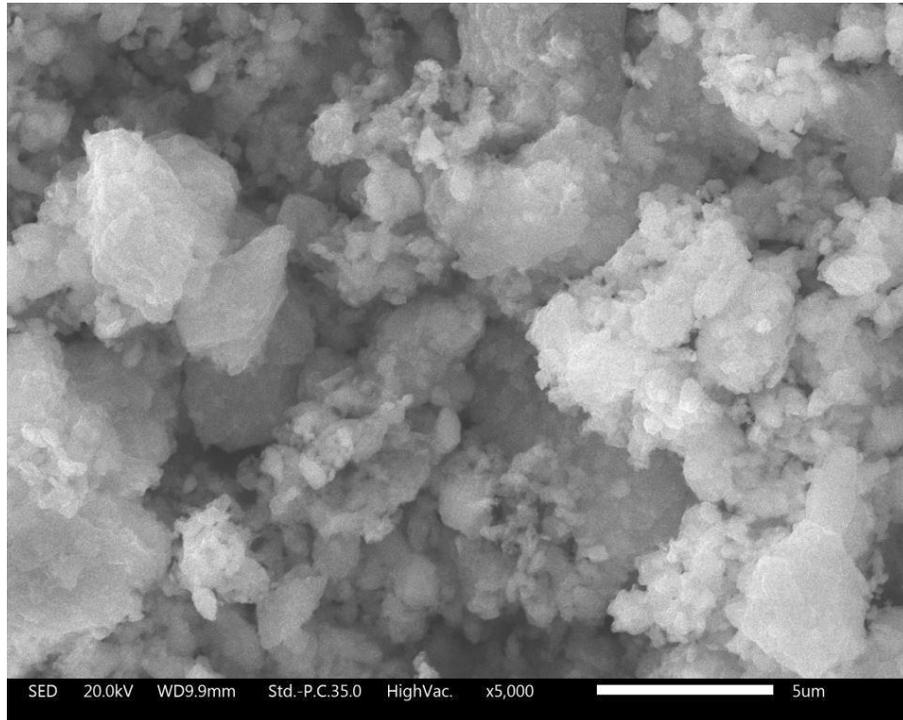


Figura 5.35 Imagen MEB de la muestra C-Ti hidrogenada.

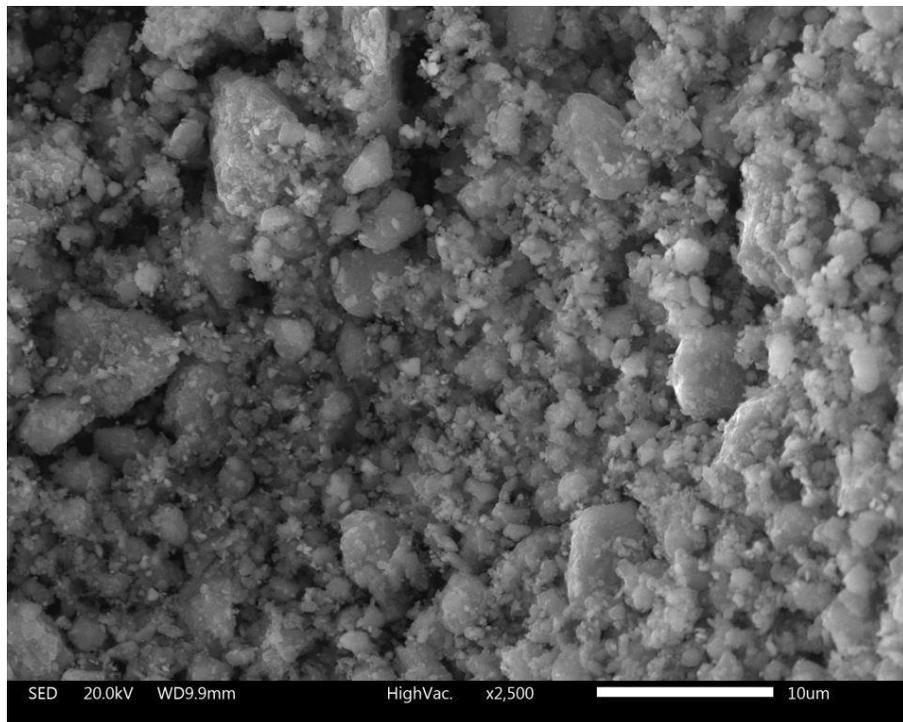


Figura 5.36 Imagen MEB de la muestra P-Zr hidrogenada.

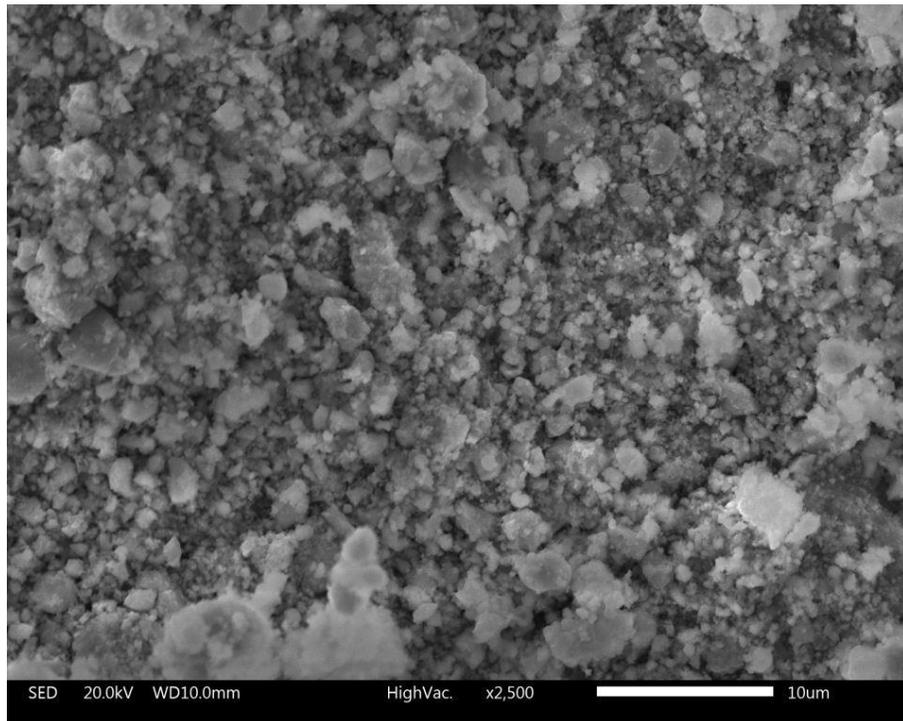


Figura 5.37 Imagen MEB de la muestra C-Zr hidrogenada.

6 CONCLUSIONES

- Se consiguió producir por molienda mecánica el precursor de alanato de sodio a partir de latas, en un tiempo de 10 horas de molienda. Utilizando el precursor anterior, se logró sintetizar NaAlH_4 . Los parámetros de síntesis más favorables fueron un tiempo de molienda de 15 h con un exceso de precursor del 10% en peso.
- Cerca de un 3% en peso de hidrógeno fue absorbido a 150°C después de tres ciclos de hidrogenación/deshidrogenación.
- En base a los parámetros más favorables, se busca obtener una mayor capacidad de absorción y mejor estabilidad cíclica de este material, variando parámetros como temperatura y tipo de catalizador, lo cual estará sujeto a futuras investigaciones.
- Se consiguió obtener precursores de tamaños de cristal similares por medio de dos métodos de molienda diferentes. Se comprobaron las ventajas de utilizar un equipo con circulación de nitrógeno líquido para pruebas de laboratorio al reducir la etapa de molienda en más de 25 h en comparación con el molino planetario.
- Las muestras probadas a diferentes temperaturas obtuvieron valores de absorción de hidrógeno no superiores a 0.5% en peso.
- Una fase intermetálica Al_5Ti_2 fue obtenida en el proceso de hidrogenación, lo cual concuerda con los resultados de los cálculos DFT sobre el mecanismo de sustitución del Ti en la red del NaAlH_4 .

- No se apreciaron cambios en las fases de las muestras con ZrH_2 ni la formación de $NaAlH_4$, lo cual no da indicios de una sustitución de Zr en el material.
- La variación de las proporciones molares de NaH, TiH_2 , ZrH_2 y Al es la principal alternativa para conseguir una mayor capacidad de absorción de hidrógeno y la sustitución de elementos en el proceso de hidrogenación. Dicha experimentación está fuera del alcance de este proyecto por lo cual se aplicará en futuras investigaciones.

REFERENCIAS

- (1) Botas, J.; Calles, J.; Dufour, J.; Miguel, G. S. La Economía Del Hidrogeno. Una Vision Global Sobre La Revolucion Energética Del Siglo XXI. Producción Y Almacenamiento de Hidrógeno. *La Econ. del hidrógeno—Una visión ...* **2005**, 1–12.
- (2) Barreras, A. L. M.; Hortal, M. A. Progres La Revolución Del Hidrógeno. In *El hidrógeno. Fundamento de un futuro equilibrado*; ., Ed.; Díaz de Santos, S. A.: España, 2007; pp 36–45.
- (3) Sánchez, J. J. M. Análisis de Sensibilidad de Los Parámetros de Diseño de La Placa Bipolar de Una Pila de Combustible Tipo P.E.M., Universidad de Sevilla, 2009.
- (4) Rodríguez Varela, E. J.; Solorza Feria, O.; Hernández Pacheco, E. Celdas de Combustible. Canada: Sociedad Mexicana del Hidrógeno 2010.
- (5) Züttel, A. Hydrogen Storage Methods. *Naturwissenschaften* **2004**, *91* (4), 157–172.
- (6) Satyapal, S.; Blair, L.; Ordaz, G.; Read, C.; Stetson, N.; Thomas, G.; Program, U. S. D. O. E. H. The U . S . National Hydrogen Storage Project Overview. **2007**, No. June 2006, 1–10.
- (7) Bogdanović, B.; Schwickardi, M. Ti-Doped Alkali Metal Aluminium Hydrides as Potential Novel Reversible Hydrogen Storage Materials. *J. Alloys Compd.* **1997**, *253–254*, 1–9.
- (8) Sánchez, A. México recolecta latas y otros las aprovechan.
- (9) Mao, J.; Gregory, D. Recent Advances in the Use of Sodium Borohydride as a Solid State Hydrogen Store. *Energies* **2015**, *8* (1), 430–453.
- (10) Orimo, S.; Nakamori, Y.; Li, H.; MATSUO, M.; Sato, T.; Ohba, N.; Miwa, K.; Towata, S. Single-and Double-Cations Borohydrides for Hydrogen Storage Applications. In *Materials Issues in a Hydrogen Economy: Proceedings of the International Symposium, Richmond, Virginia, USA, 12-15 November 2007*; World Scientific, 2009; p 124.
- (11) Sun, D.; Kiyobayashi, T.; Takeshita, H. T.; Kuriyama, N.; Jensen, C. M. X-Ray Diffraction Studies of Titanium and Zirconium Doped NaAlH₄: Elucidation of

- Doping Induced Structural Changes and Their Relationship to Enhanced Hydrogen Storage Properties. *J. Alloys Compd.* **2002**, 337 (1), L8–L11.
- (12) Løvvik, O. M.; Opalka, S. M. Density Functional Calculations of Ti-Enhanced NaAlH₄. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, 71 (5), 1–10.
- (13) Wang, H.; Tezuka, A.; Ogawa, H.; Ikeshoji, T. First-Principles Study of Hydrogen Vacancies in Sodium Alanate with Ti Substitution. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22 (20).
- (14) Araújo, C. M.; Universitet, U.; Guillén, J. M. O.; Jena, P.; Jena, P. Role of Titanium in Hydrogen Desorption in Crystalline Sodium Alanate. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 251913 (86), 1–3.
- (15) Ergueta, P. L. A.; Ibáñez, J. F. C.; Bilbao, B. G. M.; Cagigal, L. B. V; Martínez, J. R. EL HIDRÓGENO COMO NUEVO VECTOR ENERGÉTICO. (Spanish). *Hydrog. AS A NEW ENERGY VECTOR.* **2008**, 83 (5), 291–295.
- (16) Excelsior. Disminuyen reservas de petróleo y gas natural, en 2016.
- (17) Miranda, F. Activan fase 1 de contingencia ambiental en la CdMx.
- (18) Otterbac, D. Energía No Renovable Del Sol: Combustibles Fósiles. In *Energía y calentamiento global: ¿Cómo asegurar la supervivencia de la humanidad?*; GRUPO EDITORIAL PATRIA, 2014; pp 1–14.
- (19) Fierro, J.L., Gómez, L., Peña, M. a. El Hidrógeno: Un Vector Energético No Contaminante. *Transp. Desarro. y medio Ambient.* **1998**, No. 1, 157–163.
- (20) Energy., U. S. D. O. Hydrogen storage.
- (21) Ren, J.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Liao, S. Current Research Trends and Perspectives on Materials-Based Hydrogen Storage Solutions: A Critical Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (1), 289–311.
- (22) Swider-lyons, K.; Stroman, R.; Rodgers, J.; Edwards, D.; Mackrell, J.; Schuette, M.; Page, G. Liquid Hydrogen Fuel System for Small Unmanned Air Vehicles. *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. Inc.* **2013**, No. January, 1–6.
- (23) Varin, R.; Czujko, T.; Wronski, Z. *Introduction*; 2009.
- (24) Stetson, N. An Overview of U . S . DOE ’ S Activities for Hydrogen Fuel Cell Technologies. **2012**, 1–41.

- (25) Yeung, K. L.; Han, W. Zeolites and Mesoporous Materials in Fuel Cell Applications. *Catal. Today* **2014**, *236* (PART B), 182–205.
- (26) Yang, Z.; Xia, Y.; Mokaya, R. Enhanced Hydrogen Storage Capacity of High Surface Area Zeolite-like Carbon Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (6), 1673–1679.
- (27) Jianwei Ren, Henrietta W. Langmi, Brian C. North, M. M. Review on Processing of Metal–organic Framework (MOF) Materials towards System Integration for Hydrogen Storage. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 607–620.
- (28) Rosi, N. L.; Kim, H.; Rey, C.; Glimcher, M. J.; Res, J. B. M.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, T.; Kim, J.; Keeffe, M. O.; et al. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Sci. Mag.* **2003**, *300* (May), 1127–1130.
- (29) Sandrock, G.; Thomas, G. The IEA/DOE/SNL on-Line Hydride Databases. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2001**, *72* (2), 153–155.
- (30) Ismail, M.; Mustafa, N. S.; Juahir, N.; Yap, F. A. H. Catalytic Effect of CeCl₃ on the Hydrogen Storage Properties of MgH₂. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *170*, 77–82.
- (31) Ismail, M. Effect of LaCl₃ Addition on the Hydrogen Storage Properties of MgH₂. *Energy* **2015**, *79* (C), 177–182.
- (32) Sandrock, G.; Reilly, J.; Graetz, J.; Zhou, W. M.; Johnson, J.; Wegrzyn, J. Accelerated Thermal Decomposition of AlH₃ for Hydrogen-Fueled Vehicles. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2005**, *80* (4), 687–690.
- (33) Xiao, X.; Chen, L.; Wang, X.; Wang, Q.; Chen, C. The Hydrogen Storage Properties and Microstructure of Ti-Doped Sodium Aluminum Hydride Prepared by Ball-Milling. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (13), 2475–2479.
- (34) Wu, Z.; Chen, L.; Xiao, X.; Fan, X.; Li, S.; Wang, Q. Influence of Lanthanum Hydride Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Sodium Alanates. *J. Rare Earths* **2013**, *31* (5), 502–506.
- (35) Hauback, B. C. Structures of Aluminium-Based Light Weight Hydrides. *Zeitschrift fur Krist.* **2008**, *223* (10), 636–648.
- (36) Ozolins, V.; Majzoub, E. H.; Udovic, T. J. Electronic Structure and Rietveld Refinement Parameters of Ti-Doped Sodium Alanates. *J. Alloys Compd.* **2004**, *375*

- (1–2), 1–10.
- (37) Ashby, E. C.; Kobetz, P. The Direct Synthesis of Na_3AlH_6 . *Inorg. Chem.* **1967**, *5* (9), 1965–1967.
- (38) Broom, D. P. *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*; Springer Science & Business Media, 2011.
- (39) Xueping, Z.; Shenglin, L.; Donglin, L. The Effect of Additives on the Hydrogen Storage Properties of NaAlH_4 . *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (6), 2701–2704.
- (40) Sandrock, G.; Gross, K.; Thomas, G. Effect of Ti-Catalyst Content on the Reversible Hydrogen Storage Properties of the Sodium Alanates. *J. Alloys Compd.* **2002**, *339* (1–2), 299–308.
- (41) Kang, X. D.; Wang, P.; Song, X. P.; Yao, X. D.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. Catalytic Effect of Al_3Ti on the Reversible Dehydrogenation of NaAlH_4 . *J. Alloys Compd.* **2006**, *424*, 365–369.
- (42) Schmidt, T.; Röntzsch, L. Reversible Hydrogen Storage in Ti – Zr-Codoped NaAlH_4 under Realistic Operation Conditions. *J. Alloys Compd.* **2010**, *496*, 38–40.
- (43) Liu, S. S.; Sun, L. X.; Zhang, Y.; Xu, F.; Zhang, J.; Chu, H. L.; Fan, M. Q.; Zhang, T.; Song, X. Y.; Grolier, J. P. Effect of Ball Milling Time on the Hydrogen Storage Properties of TiF_3 -Doped LiAlH_4 . *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (19), 8079–8085.
- (44) Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Vidya, R.; Fjellvåg, H.; Kjekshus, A. Huge-Pressure-Induced Volume Collapse in LiAlH_4 and Its Implications to Hydrogen Storage. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68* (21), 2–5.
- (45) Chung, S. C.; Morioka, H. Thermochemistry and Crystal Structures of Lithium, Sodium and Potassium Alanates as Determined by Ab Initio Simulations. *J. Alloys Compd.* **2004**, *372* (1–2), 92–96.
- (46) Bhosle, V.; Baburaj, E. G.; Miranova, M.; Salama, K. Dehydrogenation of Nanocrystalline TiH_2 and Consequent Consolidation to Form Dense Ti. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2003**, *34* (12), 2793–2799.
- (47) Eylon, D.; Francis, H.; Yolton, F.; Force, A.; Donald, J. United States Patent [19] US . Patent. **1989**.

- (48) Dardi, E.; Cited, R.; Hill, M. United States Patent. 4,505,764, 1985.
- (49) Bhosle, V.; Baburaj, E. G.; Miranova, M.; Salama, K. Dehydrogenation of TiH₂. *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *356* (1–2), 190–199.
- (50) Shekhtman, V. S.; Dolukhanyan, S. K.; Abrosimova, G. E.; Abrahamyan, K. A.; Aleksanyan, A. G.; Aghajanyan, N. N.; Ter-Galstyan, O. P. The Nanocrystalline Forming by Combustion Synthesis of Ti (Zr) Hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26* (5), 435–440.
- (51) Zaluski, L.; Zaluska, A.; Ström-Olsen, J. . Hydrogenation Properties of Complex Alkali Metal Hydrides Fabricated by Mechano-Chemical Synthesis. *J. Alloys Compd.* **1999**, *290* (1–2), 71–78.
- (52) Kalantzopoulos, G. N.; Vitillo, J. G.; Albanese, E.; Pinatel, E.; Civalleri, B.; Deledda, S.; Bordiga, S.; Baricco, M.; Hauback, B. C. Hydrogen Storage of Mg-Zn Mixed Metal Borohydrides. *J. Alloys Compd.* **2015**, *615* (S1), S702–S705.
- (53) Thomas, G. J.; Gross, K. J.; Yang, N. Y. C.; Jensen, C. Microstructural Characterization of Catalyzed NaAlH₄. *J. Alloys Compd.* **2002**, *330–332*, 702–707.
- (54) Gross, K. J.; Majzoub, E. H.; Spangler, S. W. The Effects of Titanium Precursors on Hydriding Properties of Alanates. *J. Alloys Compd.* **2003**, *356–357*, 423–428.
- (55) Züttel, A. Materials for Hydrogen Storage. *Mater. Today* **2003**, *6* (9), 24–33.
- (56) Puzkiel, J. A. Preparación, Estudio Y Optimización de Hidruros Complejos Para Almacenamiento de Hidrógeno. **2012**, 349.
- (57) Juan Rogelio, T. G. Estudio de La Deshidrogenación Del LiAlH₄ Catalizado Como Material Para Almacenamiento de Hidrógeno, Instituto Tecnológico de Morelia, 2015.
- (58) Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Bormann, R. Kinetic Investigation of the Effect of Milling Time on the Hydrogen Sorption Reaction of Magnesium Catalyzed with Different Nb₂O₅ Contents. *J. Alloys Compd.* **2006**, *407* (1–2), 249–255.
- (59) Schroeder, S. L. M.; Gottfried, M. *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)*; Berlín, 2002.
- (60) Balde, C. P.; Hereijgers, B. P. C.; Bitter, J. H.; Jong, K. P. De. Sodium Alanate Nanoparticles - Linking Size to Hydrogen Storage Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *56* (19), 6761–6765.

- (61) Suárez, K.; Carrillo, J. L.; Tena, J. R. Dehydrogenation of Surface-Oxidized Mixtures of $2\text{LiBH}_4 + \text{Al}$ /Additives (TiF_3 or CeO_2). *Inorganics* **2017**, *5* (82), 1–13.
- (62) Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46* (1–2), 1–184.
- (63) Creston, G. Mechanical Alloying. *Met. Powder Rep.* **1993**, *48* (November), 36–38.
- (64) Xia, S. K.; Weeber, A. W.; Bakker, H. Phase Transformation of the Compound V_3Ga Induced by Mechanical Grinding. *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, 3427–3432.
- (65) El-Eskandarany, M. S. Fabrication and Characterizations of New Nanocomposite $\text{WC/Al}_2\text{O}_3$ Materials by Room Temperature Ball Milling and Subsequent Consolidation. *J. Alloys Compd.* **2005**, *391* (1–2), 228–235.
- (66) Padella, F.; Paradiso, E.; Burgio, N.; Magini, M.; Martelli, S.; Guo, W.; Iasonna, A. Mechanical Alloying of the Pd-Si System in Controlled Conditions of Energy Transfer. *J. Less-Common Met.* **1991**, *175* (1), 79–90.
- (67) Genç, A.; Lütfi Öveçoglu, M. Characterization Investigations during Mechanical Alloying and Sintering of Ni-W Solid Solution Alloys Dispersed with WC and Y_2O_3 particles. *J. Alloys Compd.* **2010**, *508* (1), 162–171.
- (68) Kurko, S.; Rašković, Željka; Novaković, N.; Mamula, B. P.; Jovanović, Z.; Bašćarević, Z.; Novaković, J. G.; Matović, L. Hydrogen Storage Properties of MgH_2 Mechanically Milled with α And β SiC. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (1), 549–554.
- (69) Kuziora, P.; Wyszynska, M.; Polanski, M.; Bystrzycki, J. Why the Ball to Powder Ratio (BPR) Is Insufficient for Describing the Mechanical Ball Milling Process. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (18), 9883–9887.
- (70) El-Eskandarany, M. S. Reactive Ball Milling for Fabrication of Metal Nitride Nanocrystalline Powders. *Mech. Alloy.* **2015**, 182–201.
- (71) Lu, W. C.; Ou, S. F.; Lin, M. H.; Wong, M. F. Hydriding Characteristics of Mg-Ti Alloys Prepared by Reactive Mechanical Grinding and Hydrogen Pulverization. *J. Alloys Compd.* **2016**, *664*, 193–198.
- (72) Kwon, Y. S.; Gerasimov, K. B.; Yoon, S. K. Ball Temperatures during Mechanical

- Alloying in Planetary Mills. *J. Alloys Compd.* **2002**, 346 (1–2), 276–281.
- (73) ASM International Handbook, V. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. *ASM Met. Handb.* **1990**, 2, 1300.
- (74) Tsirelson, V. G. Ruby Structure Peculiarities Derived from X-Ray Diffraction Data Localization of Chromium Atoms and Electron Deformation Density. *Physica Status Solidi (A)* **1985**, 87, 425–432.
- (75) Husson, E.; Repelin, Y. *Structural Studies of Transition Aluminas. Theta Alumina*; 1996; Vol. 33.
- (76) Zhou, B. Y. R. Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Aluminas. *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 617–630.
- (77) Ollivier, B.; Retoux, R.; Lacorre, P. Crystal Structure of κ -Alumina: An X-Ray Powder Diffraction, TEM and NMR Study. **1997**, 7 (431484), 1049–1056.
- (78) Mulder, F. M.; Assfour, B.; Huot, J.; Dingemans, T. J.; Wagemaker, M. Hydrogen in the Metal - Organic Framework Cr MIL-53. **2010**, 5, 10648–10655.
- (79) Wyckoff, R. W. G. Second Edition. Interscience Publishers, New York, New York Rocksalt Structure. *Cryst. Struct.* **1963**, 1, 7–83.
- (80) Bergemann, N.; Pistidda, C.; Milanese, C.; Girella, A.; Hansen, B. R. S.; Wurr, J.; Colbe, M. B. Von; Jepsen, J.; Jensen, T. R.; Marini, A.; et al. NaAlH₄ Production from Waste Aluminum by Reactive Ball Milling. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 9, 10–15.
- (81) Srinivasan, S. S.; Brinks, H. W.; Hauback, B. C.; Sun, D.; Jensen, C. M. Long Term Cycling Behavior of Titanium Doped NaAlH₄ prepared through Solvent Mediated Milling of NaH and Al with Titanium Dopant Precursors. *J. Alloys Compd.* **2004**, 377 (1–2), 283–289.
- (82) Kang, X.; Wang, P.; Cheng, H. Impact of Preparation Conditions on Hydrogen Storage Performance of Metallic Ti-Doped NaAlH₄. *Rare Met.* **2006**, 25 (6 SUPPL. 1), 266–272.
- (83) Chaudhuri, S.; Graetz, J.; Ignatov, A.; Reilly, J. J.; Muckerman, J. T. Understanding the Role of Ti in Reversible Hydrogen Storage as Sodium Alanate: A Combined Experimental and Density Functional Theoretical Approach. *J. Am. Chem. Soc.*

- 2006**, *128* (35), 11404–11415.
- (84) Chaudhuri, S.; Muckerman, J. T. First-Principles Study of Ti-Catalyzed Hydrogen Chemisorption on an Al Surface: A Critical First Step for Reversible Hydrogen Storage in NaAlH₄. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (15), 6952–6957.
- (85) Yvon, K.; Gomes, S.; Renaudin, G.; Hagemann, H.; Sulic, M. P.; Jensen, C. M. Article Effects of Milling, Doping and Cycling of NaAlH₄ Studied by Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction Effects of Milling, Doping and Cycling of NaAlH₄ Studied by Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *J. Alloys Compd.* **2005**, *390* (1), 305–313.
- (86) Bureau, J.-C.; Amri, Z.; Claudy, P.; Létoffé, J.-M. ETUDE COMPARATIVE DES HEXAHYDRIDO- ET DES HEXADEUTERIDOALUMINATES DE LITHIUM ET DE SODIUM. I - SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE DE Li₃- ET Na₃AlH₆, ET Li₃AlD₆. *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 23–31.
- (87) Xuanhuio, Q.; Rafi-ud-din; Iqbal, M. Z.; Islam-ud-din; Zhang, L. Superior Catalytic Effects of Nb₂O₅, TiO₂, and Cr₂O₃ Nanoparticles in Improving the Hydrogen Sorption Properties of NaAlH₄. *J. Phys. Chem. C* **2012**, No. April 2014, A-N.
- (88) Mao, J.; Guo, Z.; Liu, H. Improved Hydrogen Sorption Performance of NbF₅ - Catalysed NaAlH₄. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *6*, 14503–14511.
- (89) Utke, R.; Sophida, T.; Praphatsorn, P.; Nuntida, W. Hydrogen Sorption and Reaction Mechanisms of Nanoconfined. *J. Alloys Compd.* **2015**, *633*, 484–493.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquematzación del funcionamiento de una celda tipo PEMFC ³	2
Figura 3.1 Comparación de energía específica y densidad de energía para diferentes combustibles ²⁰	6
Figura 3.2 Comparativa de densidades de hidrógeno de los principales métodos de almacenamiento ²⁴	8
Figura 3.3 Estructura cristalina del NaAlH ₄ ³⁶	13
Figura 3.4. Estructura cristalina del Na ₃ AlH ₆ ³⁶	13
Figura 3.5 Estructura cristalina del LiAlH ₄ ⁴⁴	15
Figura 3.6. Estructura cristalina del Li ₃ AlH ₆ ⁴⁵	15
Figura 3.7. Estructura cristalina del TiH ₂ ⁵⁰	16
Figura 3.8. Estructura cristalina del hidruro de zirconio. ⁵⁰	17
Figura 3.9. Relación entre la electronegatividad de cationes sustituyentes y la disminución de la T_d en borohidruros ¹⁰	18
Figura 3.10. Representación de curvas Presión-Composición a diferentes temperaturas y recta de Van't Hoff.....	20
Figura 3.11 TPD de nanopartículas de NaAlH ₄ ⁶⁰	22
Figura 3.12. Molino planetario para 4 viales	24
Figura 3.13. Esquematzación del movimiento de las bolas de molienda dentro de un vial en un molino planetario. Gilson Company, Inc., Worthington, OH.....	24
Figura 3.14. Viales de acero inoxidable 316L para molino planetario.	27
Figura 4.1. Procedimiento experimental del proyecto de investigación.	30
Figura 4.2a) Latas de Al recortadas manualmente en tiras. Figura 4.2b). Latas de Al recortadas en hojuelas	32
Figura 4.3 Apariencia del polvo de Al después de 10 horas de molienda.	33
Figura 4.4. Molino mezclador criogénico Retsch.	35
Figura 5.1 Partículas obtenidas por molienda mecánica de latas a 10 μm	40
Figura 5.2. Análisis EDRX de polvo de latas después de la molienda mecánica.	41

Figura 5.3. Patrones de difracción de aluminio comercial (granulado) y del polvo obtenido de la molienda de latas.	43
Figura 5.4 Muestra de $\text{NaH}/\text{Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3 (R0)$	44
Figura 5.5 Muestra de $\text{NaH}/\text{Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3 (R10)$	45
Figura 5.6 Muestra de $\text{NaH}/\text{Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3 (R20)$	45
Figura 5.7 Mapeo elemental de $\text{NaH}/\text{Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3 (R0)$	46
Figura 5.8. DRX de muestras molidas utilizando aluminio reciclado como precursor.	48
Figura 5.9 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al} (P\text{-Ti})$ a 5 horas de molienda.	50
Figura 5.10 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al} (P\text{-Ti})$ a 25 horas de molienda.	50
Figura 5.11 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al} (P\text{-Ti})$ a 50 horas de molienda.	51
Figura 5.12 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al} (C\text{-Ti})$	51
Figura 5.13 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al} (P\text{-Zr})$ a 5 horas de molienda	52
Figura 5.14 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al} (P\text{-Zr})$ a 25 horas de molienda	53
Figura 5.15 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al} (P\text{-Zr})$ a 50 horas de molienda.	53
Figura 5.16 Imagen MEB de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al} (C\text{-Zr})$	54
Figura 5.17 Mapeo elemental de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{TiH}_2/4\text{Al} (C\text{-Ti})$	55
Figura 5.18 Mapeo elemental de la mezcla $0.5\text{NaH}/0.5\text{ZrH}_2/4\text{Al} (C\text{-Zr})$	55
Figura 5.19 Difractogramas de muestras molidas con contenido de titanio	57
Figura 5.20 Difractogramas de muestras molidas con contenido de zirconio.	59
Figura 5.21. Curvas PCT de muestras con material de latas como precursor de alanato	63
Figura 5.22 Curvas PCT de los ciclos de absorción/desorción de la muestra de $\text{NaH}/\text{Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3 (R10)$	65
Figura 5.23 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra $C\text{-Ti}$ a diferentes temperaturas.	66

Figura 5.24 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra <i>P-Ti</i> a diferentes temperaturas.	67
Figura 5.25 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra <i>P-Zr</i> a diferentes temperaturas.	67
Figura 5.26 Curvas de absorción de hidrógeno de la muestra <i>C-Zr</i> a diferentes temperaturas.	68
Figura 5.27 Difractogramas de las muestras NaH/Al latas después de la hidrogenación.	71
Figura 5.28 Muestra de NaH/Al _(latas) + TiF ₃ (<i>R0</i>) hidrogenada.	72
Figura 5.29 Muestra de NaH/Al _(latas) + TiF ₃ (<i>R10</i>) hidrogenada.	73
Figura 5.30 Muestra de NaH/Al _(latas) + TiF ₃ (<i>R20</i>) hidrogenada.	73
Figura 5.31 Espectro IR-TF de las muestras NaH/Al _(latas) + TiF ₃ hidrogenada.	75
Figura 5.32 Difractogramas de las muestras <i>C-Ti</i> y <i>P-Ti</i> después de la hidrogenación.	77
Figura 5.33 Difractogramas de las muestras <i>C-Zr</i> y <i>P-Zr</i> después de la hidrogenación.	78
Figura 5.34 Imagen MEB de la muestra <i>P-Ti</i> hidrogenada.	79
Figura 5.35 Imagen MEB de la muestra <i>C-Ti</i> hidrogenada.	80
Figura 5.36 Imagen MEB de la muestra <i>P-Zr</i> hidrogenada.	80
Figura 5.37 Imagen MEB de la muestra <i>C-Zr</i> hidrogenada.	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Compuestos intermetálicos y sus propiedades de almacenamiento ²⁹	11
Tabla 3-2 Condiciones de procesamiento y T_d del NaAlH_4 catalizado.	14
Tabla 3-3. Capacidades típicas de diferentes tipos de molinos ⁶³	25
Tabla 4-1. Composición química aproximada de una aleación Aluminio 6061, utilizada para la fabricación de latas ⁷³	31
Tabla 4-2. Condiciones generales de molienda para muestras con Al de latas.....	34
Tabla 4-3. Condiciones generales de molienda para mezclas de hidruros de alta pureza. ...	36
Tabla 5-1 Datos del refinamiento Rietveld a un polvo de Al comercial y de latas después de 10 h de molienda.	42
Tabla 5-2 Refinamiento Rietveld de las muestras molidas utilizando Al reciclado	48
Tabla 5-3. Resultados del refinamiento Rietveld hecho a las muestras con contenido de titanio y zirconio.	60
Tabla 5-4 Condiciones de síntesis y capacidad de almacenamiento de NaAlH_4 reportados.	62
Tabla 5-5 . Datos del refinamiento Rietveld de la muestra $\text{NaH/Al}_{(\text{latas})} + \text{TiF}_3$ (R10) hidrogenada.	70
Tabla 5-6 Frecuencias de infrarrojo para NaAlH_4 , NaAlH_4 dopado y Na_3AlH_6	75