



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Fabricación de aleaciones nanocristalinas de metales ligeros como medios de almacenamiento de hidrógeno

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN

METALURGIA Y MATERIALES

P R E S E N T A:

M. en C. ENRIQUE MARTÍNEZ FRANCO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. DAVID JARAMILLO VIGUERAS



MÉXICO D. F.

Febrero 2006



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

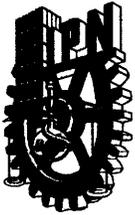
CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 10 del mes de Enero del año 2006 , el que suscribe Enrique Martínez Franco alumno del Programa de Doctorado en Metalurgia y Materiales con número de registro B-980911 , adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas , manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. David Jaramillo Viguera y ceden los derechos del trabajo intitulado "Fabricación de aleaciones nanocristalinas de metales ligeros como medios de almacenamiento de hidrógeno" , al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección CIITEC-IPN, Cerrada de Cecati s/n Col. Santa Catarina, Azcapotzalco C.P. 02250 México D. F. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Enrique Martínez Franco

Nombre y firma



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 23 del mes de Noviembre 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"FABRICACION DE ALEACIONES NANOCRISTALINAS DE METALES LIGEROS COMO MEDIOS DE ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO"

Presentada por el alumno:

MARTINEZ

Apellido paterno

FRANCO

materno

ENRIQUE

nombre(s)

Con registro: B

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 8 | 0 | 9 | 1 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|

Aspirante al grado de:

DOCTORADO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. DAVID JARAMILLO VIGUERAS

DR. HEBERTO ANTONIO BALMORI RAMIREZ

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA

DR. SEBASTIAN DIAZ DE LA TORRE

DR. JESUS GILBERTO GODINEZ SALCEDO



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DR. ROBERTO GONZALEZ LEON
SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

ÍNDICE

| | Página |
|---|---------------|
| LISTA DE FIGURAS | i |
| LISTA DE TABLAS | vi |
| RESUMEN | vii |
| ABSTRACT | viii |
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| II. ANTECEDENTES TEÓRICOS | 4 |
| 2.1 Reacción metal-hidrógeno | 4 |
| 2.2 Mecanismo de formación y descomposición de hidruros metálicos | 7 |
| 2.2.1 Características cinéticas de hidruros metálicos | 9 |
| 2.3 Transformaciones de fase y relaciones termodinámicas | 11 |
| 2.4 Aleación mecánica | 15 |
| 2.4.1 Molino de bolas horizontal | 15 |
| 2.4.2 Molino horizontal rotatorio de alta energía (Simoloyer) | 16 |
| 2.4.3 Molino tipo planetario | 17 |
| 2.5 Hidruros metálicos nanocristalinos | 18 |
| 2.6 Aleaciones base magnesio | 19 |
| 2.6.1 Aleación Mecánica del sistema Mg-Ni | 20 |
| 2.7 Aluminuros alcalinos | 22 |
| 2.7.1 Alanatos de sodio (NaAlH ₄) | 23 |
| 2.7.2 Alanatos de litio (LiAlH ₄) | 25 |

| | |
|--|----|
| 2.8 Cinética y catálisis de absorción de hidrógeno en alانات | 26 |
|--|----|

Página

| | |
|---------------------------------------|----|
| III. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS | 28 |
|---------------------------------------|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 30 |
|------------------------------------|----|

| | |
|----------------|----|
| 4.1 Materiales | 30 |
|----------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| 4.1.1 Aleaciones base magnesio | 30 |
|--------------------------------|----|

| | |
|-------------------------------------|----|
| 4.1.2 Aluminuros alcalinos (alانات) | 30 |
|-------------------------------------|----|

| | |
|------------------------|----|
| 4.2 Molienda de polvos | 31 |
|------------------------|----|

| | |
|-----------------------|----|
| 4.2.1 Molino de bolas | 31 |
|-----------------------|----|

| | |
|------------------------|----|
| 4.2.2 Molino Simoloyer | 31 |
|------------------------|----|

| | |
|-------------------------|----|
| 4.2.3 Molino Planetario | 32 |
|-------------------------|----|

| | |
|---------------------|----|
| 4.3 Caracterización | 33 |
|---------------------|----|

| | |
|--|----|
| 4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 33 |
|--|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| 4.3.2 Difracción de rayos-x | 33 |
|-----------------------------|----|

| | |
|---|----|
| 4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido | 34 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 4.3.4 Cinética de absorción-desorción y propiedades termodinámicas de hidruros metálicos | 34 |
|---|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| 4.3.4.1 Aleaciones base magnesio | 36 |
|----------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 4.3.4.2 Alانات de sodio y litio: $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 36 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 4.3.4.3 Alانات de litio: LiAlH_4 | 37 |
|---|----|

| | |
|----------------------|----|
| V. RESULTADOS | 38 |
|----------------------|----|

| | |
|-------------------|----|
| 5.0 Sistema Mg-Ni | 38 |
|-------------------|----|

| | |
|-------------------------------------|----|
| 5.0.1 Caracterización de materiales | 38 |
|-------------------------------------|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| 5.0.2 Difracción de rayos-x | 38 |
|-----------------------------|----|

| | |
|--------------------------------------|----|
| 5.0.2.1 Molino de bolas convencional | 38 |
|--------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------|----|
| 5.0.2.2 Molino Simoloyer | 39 |
|--------------------------|----|

| | |
|---|---------------|
| 5.0.3 Cinética de absorción | 45 |
| | Página |
| 5.0.4 Microscopía electrónica de barrido | 50 |
| 5.1 Sistema Mg-Cu | 53 |
| 5.1.1 Difracción de rayos-x | 53 |
| 5.1.2 Cinética de absorción | 55 |
| 5.2 Sistema Mg-Al- Fe | 55 |
| 5.2.1 Difracción de rayos-x | 55 |
| 5.2.2 Cinética de absorción-desorción: Mg-Al-Fe | 57 |
| 5.3 Aluminuro de sodio y litio: $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 59 |
| 5.3.1 Difracción de rayos-x | 59 |
| 5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido | 61 |
| 5.3.3 Obtención de las presiones de equilibrio para $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 62 |
| 5.3.4 Cinética de absorción de hidrógeno para $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 64 |
| 5.3.5 Efecto de la adición de TiO_2 y TiCl_3 como catalizadores en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 71 |
| 5.3.5.1 Difracción de rayos-x | 71 |
| 5.3.5.2 Calorimetría diferencial de barrido | 72 |
| 5.3.5.3 Cinética de absorción-desorción de hidrógeno | 74 |
| 5.3.5.4 Efecto del tiempo de molienda de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con TiCl_3 sobre la cinética de absorción-desorción de hidrógeno | 76 |
| 5.3.6 Efecto de la adición de Ti-halidos en la cinética de absorción- desorción de hidrógeno en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 79 |
| 5.4 Aluminuro de litio: LiAlH_6 | 81 |
| 5.4.1 Difracción de rayos-x | 81 |
| 5.4.2 Cinética de absorción-desorción de hidrógeno | 83 |
| 5.4.3 Obtención de las presiones de equilibrio | 84 |

| | Página |
|---|---------------|
| VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 87 |
| 6.0 Sistema Mg-Ni | 87 |
| 6.1 Sistemas: Mg-Cu y Mg-Al-Fe | 89 |
| 6.2 Aluminuro de sodio y litio: $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 90 |
| 6.2.1 Curvas PCT y datos termodinámicos | 90 |
| 6.2.2 Cinética de absorción-desorción | 94 |
| 6.2.3 Efecto de la adición de catalizadores en la síntesis y descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 95 |
| 6.2.4 Efecto de la adición de catalizadores en la cinética de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 96 |
| 6.5 Mecanismo de catálisis en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ por adición de Ti-halidos | 98 |
| 6.3 Aluminuro de litio: LiAlH_6 | 99 |
| VII. CONCLUSIONES | 103 |
| VIII. REFERENCIAS | 106 |
| IX. APENDICE A | 111 |

RESUMEN

Se fabricaron aleaciones base magnesio (Mg_2M , $M=Ni, Cu$) y aluminuros alcalinos (Me_3AlH_6 , $Me=Na-Li$) empleando la técnica de aleado mecánico (AM). El intermetálico Mg_2Ni se obtuvo utilizando un equipo escalable a nivel industrial (Simoloyer) y empleando diferentes relaciones de peso bolas/polvo. El resto de las aleaciones fueron producidas con un molino tipo planetario (Fritsch P5), el cual tiene la posibilidad de moler hasta 4 sistemas diferentes al mismo tiempo. Las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno y las mediciones de presión-composición-temperatura (PCT), necesarias para determinar la presión de equilibrio de absorción y desorción, se llevaron a cabo mediante dos aparatos ("Titration") especialmente diseñados para tal efecto por Hidro Québec y HERA Hydrogen Storage Systems, ambas canadienses. En el intermetálico Mg_2Ni se obtuvo un contenido de 2.2 %peso de hidrógeno en 10 minutos a una temperatura de 300 °C. La absorción de hidrógeno en Mg_2Ni se mejoró con la adición de Pd (1 %mol) como catalizador. Por medio de molienda reactiva se obtuvo el compuesto hidruro de sodio y litio, Na_2LiAlH_6 . Las mediciones de absorción de hidrógeno en Na_2LiAlH_6 a condiciones ligeramente por arriba de equilibrio (presión y temperatura) mostraron que se alcanza un contenido de 2.4 y 1.9 %peso de hidrógeno a 230 y 180 °C, respectivamente. La absorción-desorción de hidrógeno en Na_2LiAlH_6 se mejoró por adición de catalizadores base titanio (TiO_2 y Ti-halógenos: F, Cl, Br) durante la molienda. En base a resultados experimentales, se propone que el alanato Na_2LiAlH_6 se descompone fácilmente por la adición del Ti-halógeno y se presenta sustitución de Na^+ por Ti^{3+} , formando con esto el compuesto $Ti_x(Na_{2-x}LiAlH_6)_3$ el cual favorece el proceso de absorción-desorción de hidrógeno. En la última parte de este trabajo de tesis, se presentan curvas de absorción-desorción de hidrógeno del alanato de litio, Li_3AlH_6 . La presión de equilibrio de desorción de Li_3AlH_6 a 180 °C es de 1 atm, lo cual es un dato de importancia en la termodinámica para propósitos en la aplicación de dichos materiales como medios de almacenamiento de hidrógeno.

ABSTRACT

Nanocrystalline intermetallic Mg_2Ni was produced from elemental powder blends by mechanical alloying (MA) in a batch scale using a high-energy rotor ball mill. Fast hydrogenation kinetics was obtained: 2.2 wt.% of hydrogen is absorbed within 10 minutes at 300 °C. However, hydrogen storage capacity was only 71% from real content considering purity of materials (3.4 wt.%) to produce Mg_2NiH_4 metal hydride. Hydrogen sorption kinetics was further improved by adding Pd (1mol%) powder as a catalyst. Crack formation and concomitant particle size reduction was observed by scanning electron microscopy (SEM) due to internal stresses by hydrogen cycling.

On the other hand, nanocrystalline sodium lithium alanate, namely Na_2LiAlH_6 was produced in a planetary ball mill. Raw materials were commercial powders of NaH and $LiAlH_4$. X-ray diffraction (XRD) patterns confirmed the presence of Na_2LiAlH_6 after milling. Differential scanning calorimeter (DSC) measurement carried out in a sample powder of Na_2LiAlH_6 demonstrates a single peak at 255°C and enthalpy value of 54.7 kJ/mol. Absorption-desorption kinetics at equilibrium conditions are slow but comparing with chemical synthesis of this alanate is acceptable.

Different Ti-based additives were together milled with starting materials in order to achieve improved hydrogen absorption kinetics. Among the as milled materials without catalyst, with TiO_2 and Ti-halides (F, Cl, Br) hydrogen absorption-desorption experiments shown that the material with $TiCl_3$ and TiF_3 had the fastest kinetics at the expenses of hydrogen capacity. This was attributed to the formation of Na-halides during milling.

In order to get data to propone a catalytic mechanism of Ti-halides in Na_2LiAlH_6 alanate $TiCl_3$ was used. First, alanate was prepared without catalyst.

After that, TiCl_3 catalyst was added and milled 120 minutes. Samples at different milling times were used to analyze the reaction in the absorption-desorption process and evaluate kinetic. Results revealed better catalytic effect than the material milled with the catalyst from the beginning. According to these results, is proposed a mechanism: Ti-halides eases decomposition of $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ and Ti^{3+} replaces Na^+ to form, during absorption, the alanate $\text{Ti}_x(\text{Na}_{2-x}\text{LiAlH}_6)_3$ which is the responsible of kinetic improvement.

In the last part of this research thesis lithium alanate, Li_3AlH_6 , was produced from commercial LiAlH_4 powder by means of reactive milling with TiO_2 as catalyst. Hydrogen absorption-desorption curves obtained in catalyzed lithium alanate, Li_3AlH_6 , are thus presented. Although kinetics recorded was quite slow, equilibrium hydrogen pressure from PCT experimental curves shows promising data since desorption equilibrium pressures at 200 °C, and even lower temperatures were attained. The only fact of obtaining PCT-curves already represents an important experimental value in this material. Of course, much more research work is necessary to do in order to improve kinetics by using different catalyst, and elucidate the catalytic mechanism, however first results are presented.

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Descripción | Página |
|--------|--|--------|
| 1 | Prototipos de vehículos con uso de hidrógeno como principal energético | 1 |
| 2 | Ejemplos de aplicaciones del hidrógeno en dispositivos electrónicos | 2 |
| 3 | Cambios en la energía potencial en la superficie metálica durante la adsorción de hidrógeno | 6 |
| 4 | Mecanismo propuesto por Rudman para la "hidruración" | 8 |
| 5 | Mecanismo propuesto por Rudman para la "deshidruración" | 9 |
| 6 | Curvas de la cinética de adsorción con respecto al tiempo: (a) reacción que involucra nucleación y crecimiento, (b) la reacción procede en la superficie de las partículas | 10 |
| 7 | Curva típica de presión-composición-temperatura | 12 |
| 8 | Curvas PCT a diferentes temperaturas y su relación Van 't Hoff | 12 |
| 9 | Molino de bolas horizontal | 16 |
| 10 | Molino horizontal de alta energía Simoloyer [®] y su esquema de operación | 17 |
| 11 | Molino de bolas tipo planetario y esquema de operación | 17 |
| 12 | Modelo del efecto del tamaño de grano sobre la reacción Mg-H | 20 |
| 13 | Modelo de formación del intermetálicos Mg ₂ Ni obtenido por AM | 20 |
| 14 | Formación del intermetálico Mg ₂ Ni por AM (a) 20h molienda, (b) 50h molienda | 21 |
| 15 | Diagrama de equilibrio del sistema Mg-Ni | 22 |
| 16 | Porta-muestras empleado para DRX en aluminuros | 33 |
| 17 | Porta-muestras de los equipos Titration | 35 |
| 18 | Equipos titration: (a) Hidro-Quebec, (b) HERA | 35 |

| | Página | |
|----|--|----|
| 19 | Morfología de los polvos iniciales, (a) Magnesio y (b) Níquel | 38 |
| 20 | Patrones de difracción a diferentes tiempos de molienda para la relación de carga de 100:1 | 39 |
| 21 | Patrones de difracción a diferentes tiempos de molienda, para la relación de peso 50:1 | 40 |
| 22 | Patrones de difracción a diferentes tiempos de molienda, relación de peso de 20:1 | 41 |
| 23 | Patrones de difracción a diferentes tiempos de molienda de la relación de peso de 10:1 | 42 |
| 24 | Efecto de la cantidad de polvo en la formación del intermetálico Mg ₂ Ni | 43 |
| 25 | Contenidos de hierro y oxígeno después de la molienda en el Simoloyer | 45 |
| 26 | Cinética de absorción-desorción de hidrógeno a 300°C/9 atm H ₂ en Mg ₂ Ni obtenido con diferentes relaciones de peso | 45 |
| 27 | Cinética de absorción-desorción de hidrógeno en Mg ₂ Ni a 25h de molienda a diferentes temperaturas | 47 |
| 28 | Curvas PCT de Mg ₂ Ni a 25h de molienda y relación 10:1 | 47 |
| 29 | Cinética de absorción-desorción de hidrógeno a diferentes temperaturas de Mg ₂ Ni+1%mol Pd a 25h de molienda (relación 10:1) | 49 |
| 30 | Fotografías de MEB del sistema Mg-Ni con relación de peso de 10:1. (a) y (c) 16 h, (b) y (d) 20 h | 50 |
| 31 | Polvos molidos a 25 horas (a) absorción ciclo 2, (b) desorción ciclo 6 | 51 |

| | Página |
|---|---------------|
| 32 Absorción de hidrógeno (300°C/9atm) en Mg ₂ Ni+Pd molido 25horas con una relación de peso de 10:1, con diferentes ciclos de absorción | 52 |
| 33 Efecto de la cinética de absorción con respecto al "tamaño de partícula" en una muestra de polvo Mg ₂ Ni+Pd molido 25horas | 53 |
| 34 Patrones de difracción de Mg-Cu a diferentes tiempos de molienda | 54 |
| 35 Cinética de absorción desorción de Mg ₂ Cu a diferentes temperaturas | 55 |
| 36 Patrones de difracción Mg-Al-Fe a diferentes tiempos de molienda | 56 |
| 37 Cinética de ab-desorción a 300 y 250°C para el sistema Mg-Al-Fe | 57 |
| 38 Curvas PCT del sistema Mg-Al-Fe a diferentes temperaturas | 58 |
| 39 Patrones de difracción de la transformación de Na ₂ LiAlH ₆ | 60 |
| 40 Curva obtenida por DSC del Na ₂ AlH ₆ molido 100h | 61 |
| 41 Curvas PCT a diferentes temperaturas para Na ₂ LiAlH ₆ | 62 |
| 42 Gráficas Vant Hoff calculadas para Na ₂ LiAlH ₆ | 63 |
| 43 Curvas de absorción de hidrógeno a condiciones de "equilibrio" (a) 230°C/22 atm, (b) 220°C/21 atm, (c) 200°C/14 atm, (d) 180°C/10 atm | 64 |
| 44 Curvas de absorción de hidrógeno de Na ₂ LiAlH ₆ a 230 °C y diferentes presiones de hidrógeno | 65 |
| 45 Efecto de la presión sobre la velocidad de absorción de hidrógeno a 230 °C en Na ₂ LiAlH ₆ | 67 |
| 46 Curvas de absorción de hidrógeno de Na ₂ LiAlH ₆ a 85 atm y diferentes temperaturas | 67 |

| | Página |
|--|---------------|
| 47 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de absorción de hidrógeno a 85 atm en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 69 |
| 48 Curvas de desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ a diferentes temperaturas | 69 |
| 49 Efecto de la temperatura sobre la velocidad desorción de hidrógeno y el tiempo final de desorción en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 70 |
| 50 Patrones de DRX a 100 horas de molienda de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin adición de catalizadores | 71 |
| 51 Curvas DSC de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ molido 100h con y sin catalizadores | 73 |
| 52 Curvas de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin catalizadores, (a) absorción a 230 °C/43 atm (b) desorción a 230 °C en vacío | 74 |
| 53 Curvas de desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5 %mol TiCl_3 a diferentes temperaturas | 75 |
| 54 Patrones de DRX de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5 %mol TiCl_3 a diferentes tiempos de molienda | 77 |
| 55 Curvas de (a) absorción de hidrógeno a 230 °C/60atm y (b) desorción a 230 °C; de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5%mol TiCl_3 a diferentes tiempos de molienda | 78 |
| 56 Curvas de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con Ti-halidos a 230 °C | 79 |
| 57 Patrones de difracción de $\text{LiAlH}_4+5\text{mol}\%\text{TiO}_2$ a diferentes tiempos de molienda | 82 |
| 58 Curvas de absorción-desorción de hidrógeno a 180 °C de $\text{LiAlH}_4+\text{TiO}_2$ molido 100 horas | 83 |
| 59 Curvas PCT a diferentes temperaturas para Li_3AlH_6 | 84 |
| 60 Gráficas Vant Hoff calculadas para $\text{Li}_3\text{AlH}_6+\text{TiO}_2$ | 86 |

| | Página |
|---|---------------|
| 61 Curvas PCT a 180 °C de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin catalizadores obtenidas con ambos equipos titration | 91 |
| 62 Descomposición del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | 93 |
| 63 Patrones de DRX de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$: (a) síntesis por AM, (b) descomposición y (c) absorción | 94 |
| 64 Descomposición del alanato Li_3AlH_6 | 99 |
| 65 Patrones de DRX de Li_3AlH_6 (a) síntesis por AM, (b) descomposición y (c) 15 ciclos de absorción | 100 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Descripción | Página |
|--------------|--|---------------|
| 1 | Entalpías de formación de hidruros metálicos binarios a 298 °C | 14 |
| 2 | Almacenamiento de hidrógeno en diferentes medios y materiales | 18 |
| 3 | Parámetros empleados en la molienda con el Simoloyer | 32 |
| 4 | Tamaño de cristalita (nm) por la molienda de Mg-Ni en el Simoloyer | 43 |
| 5 | Contenido de hierro y oxígeno al final de la molienda de Mg-Ni en el Simoloyer con diferentes relaciones de peso | 44 |
| 6 | Presiones de equilibrio a diferentes temperaturas para Mg ₂ Ni | 48 |
| 7 | Absorción de hidrógeno por Mg ₂ Ni con y sin catalizador a diferentes temperaturas | 50 |
| 8 | Resultados comparativos de absorción de aleaciones base Mg | 59 |
| 9 | Presiones experimentales de equilibrio de Na ₂ LiAlH ₆ | 63 |
| 10 | Velocidad de absorción a 230 °C en el compuesto Na ₂ LiAlH ₆ como función de la presión de hidrógeno | 66 |
| 11 | Velocidad de absorción a 85 atm de hidrógeno como función de la temperatura en Na ₂ LiAlH ₆ | 68 |
| 12 | Velocidad de desorción de hidrógeno como función de la temperatura en Na ₂ LiAlH ₆ | 70 |
| 13 | Temperaturas y entalpías de descomposición de Na ₂ LiAlH ₆ molido 100h | 72 |
| 14 | Resultados comparativos de absorción-desorción de Na ₂ LiAlH ₆ con y sin adición de Ti-catalizadores | 80 |
| 15 | Presiones de equilibrio experimentales de Li ₃ AlH ₆ | 85 |

I. INTRODUCCIÓN

Con el incremento de la población mundial surgen más necesidades energéticas, un ejemplo de ello ocurre en la transportación. Esto trae como consecuencia obvia el uso de combustibles, lo cual generará un incremento de la contaminación ambiental. De la misma forma, el uso de energéticos de origen fósil tiene un límite debido a que es un recurso no renovable. En vista de este grave problema, el desarrollo de nuevos modos de obtención de energía es esencial. Fuentes de energía renovables tales como la eólica, solar e hidroeléctrica han sido consideradas para la producción de energía primaria. Dentro de este contexto, el hidrógeno, por ser el elemento de mayor abundancia en el universo, y que al ser quemado no produce gases contaminantes (el subproducto es agua), puede ser la solución.

En particular, el hidrógeno ha sido visto por la industria de la transportación, como el combustible ideal para su uso como fuente de energía "limpia", esto se ve reflejado en el vehículo denominado "*cero emisión de contaminantes*" propuesto para un futuro próximo [1]. Daimler Benz ha desarrollado prototipos que emplean el hidrógeno como medio de energía primaria en automotores, en sus conocidos autos llamados "Necar", así como en autobuses de pasajeros como se muestra en la Figura 1.



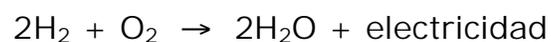
Figura 1. Prototipos de vehículos con uso de hidrógeno como principal energético.

Otras aplicaciones del hidrógeno en forma de hidruro metálico para generación de energía se da en dispositivos electrónicos tales como videocámaras, herramientas eléctricas, computadoras (laptop) y teléfonos celulares.

La aplicación del hidrógeno en la industria automotriz se lleva a cabo mediante la construcción de las denominadas "*celdas de combustible*". Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera electricidad y calor combinando hidrógeno y oxígeno sin ninguna combustión. Las celdas están compuestas por dos electrodos, un ánodo (-) y un cátodo (+), separados por un electrolito. Como en las baterías, las celdas de combustible se agrupan en pilas para obtener un voltaje aceptable así como cierta potencia de salida. En una celda de combustible típica, un combustible en estado gaseoso (hidrógeno), se suministra continuamente al compartimiento del ánodo. Por otro lado se suministra continuamente un oxidante (aire) en el compartimiento del cátodo. Una reacción electroquímica se produce entre los electrodos, donde se produce una corriente eléctrica. Dichas reacciones se pueden representar con la siguiente ecuación química:



En forma global:



de tal manera que el único subproducto de la reacción global es agua.

La aplicación directa del hidrógeno en automóviles está limitado por el problema del almacenamiento. Como gas, se requiere de cilindros de alta presión y de gran peso; como líquido, es necesario un equipo criogénico el cual, además de peligroso, resulta costoso. Por tal razón, se han examinado varias alternativas a este problema. Una de ellas es almacenar el hidrógeno en una aleación en forma de hidruro metálico.

En el presente trabajo se investigó la producción de aleaciones base magnesio (Mg_2-M , $M=Ni, Cu$) y aluminuros alcalinos (Me_3AlH_6 , $Me=Na-Li$) por AM en un molino de alta energía, Simoloyer[®], que puede ser escalado a nivel industrial. La factibilidad de escalar el equipo Simoloyer para la producción a nivel industrial de materiales nanocristalinos [2], representa la razón principal para la fabricación de aleaciones base magnesio con este equipo. Particularmente, el intermetálico Mg_2Ni se produjo utilizando diferentes parámetros relacionados al peso total del polvo (relación de peso entre las bolas y el polvo). Con objeto de comparar la producción de aleaciones base magnesio, se empleó un molino planetario (modelo Fritsch P5) que tiene la posibilidad de moler hasta 4 sistemas diferentes al mismo tiempo. Para la fabricación de aluminuros alcalinos se empleó solamente el molino planetario. Las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno y las mediciones de presión-composición-temperatura (PCT), necesarias para determinar la presión de equilibrio de absorción y desorción, se llevaron a cabo mediante dos aparatos ("*Titration*") especialmente diseñados para tal efecto por Hydro Québec y HERA Hydrogen Storage Systems, ambas canadienses.

II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Nuevas formas de combustibles son necesarias para satisfacer las necesidades energéticas de los automotores, la inevitable disminución de las fuentes naturales de combustible (petróleo y derivados) y el incremento en la contaminación. En este sentido, el hidrógeno es uno de los candidatos más importantes debido a su abundancia en el universo, ya que al combinarse con el oxígeno presenta un ciclo cerrado. Durante esta reacción ("*combustión*"), se genera agua y electricidad (en la celda de combustible), con lo cual el proceso se convierte en un ciclo completamente libre de contaminantes. La forma más segura y eficiente del uso del hidrógeno en celdas de combustible es en forma de hidruros metálicos. Comprender la reacción metal-hidrógeno es fundamental para la formación de los hidruros metálicos.

2.1 Reacción metal-hidrógeno.

Debido a su estructura electrónica (un electrón en el orbital 1s) el hidrógeno tiene la propiedad de formar compuestos con la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica. Con los metales forma *hidruros*. Dependiendo de la naturaleza del enlace químico los hidruros metálicos se clasifican en 3 tipos: (a) covalente, (b) iónico o salino y (c) metálico. De estos tres tipos, los hidruros de enlace metálico son los más importantes para el almacenamiento de hidrógeno debido a su contenido de hidrogeno relativo alto, facilidad de formación y de liberación de hidrógeno. El hidruro de magnesio el cual tiene enlace iónico, reúne características importantes (alta capacidad de hidrógeno, reversibilidad, bajo peso y costo) para ser empleado como material que almacena hidrógeno. Los hidruros de enlace covalente, formados por elementos de los grupos IB a VB, tienen bajos puntos de fusión y principalmente presentan alta toxicidad, de tal manera que no han sido considerados para el almacenamiento de hidrógeno.

Cuando el hidrógeno se pone en contacto con el metal que forma un hidruro (a cierta temperatura), las moléculas de hidrógeno son adsorbidas en la superficie del metal. Las moléculas se disocian en átomos ($H_2 \rightarrow 2H$) y entran en sitios intersticiales de la celda cristalina del metal [4]. Este proceso incrementa la cantidad de átomos de hidrógeno en el metal hasta formar una nueva fase: el hidruro metálico. En muchos hidruros metálicos, el número de átomos de hidrógeno en el cristal es aproximadamente el doble o el triple del número de átomos metálicos.

La reacción gas-metal ocurre al poner en contacto hidrógeno gaseoso (H_2)_g con el metal (M) [4]. Suponiendo que la reacción fuera reversible, se tendría, en el caso más simple:



en donde la dirección de esta reacción está determinada por la presión del gas hidrógeno a temperatura constante. Si la presión está justo arriba de cierto valor de equilibrio (P_{eq}), la reacción procede a formar MH_2 ; si se encuentra por debajo de tal valor, el hidruro se descompondrá en metal y gas.

La reacción entre el hidrógeno y el metal se lleva a cabo en dos pasos: "adsorción" y "solución" [5]. Existen a su vez dos tipos de adsorción de gas en la interfase metal-gas:

1. Adsorción física (fisisorción): se presenta cuando las moléculas de hidrógeno se encuentran adheridas a la superficie metálica por medio de fuerzas de Van der Waals, es reversible y tiene bajo calor de adsorción.
2. Quimisorción: se define como el enlace de las moléculas o átomos de hidrógeno a la superficie metálica a través del intercambio de electrones entre sí, es menos reversible y tiene alto calor de adsorción.

Los cambios de la energía potencial que ocurren durante la adsorción de

hidrógeno sobre la superficie de un metal se pueden esquematizar gráficamente en una curva de energía potencial contra distancia a la superficie del metal, mostrada en la Figura 2 [5]. La curva 1 representa las fuerzas de Van der Waals entre una molécula de hidrógeno y la superficie metálica, y la curva 2 muestra la quimisorción del hidrógeno en la superficie metálica.

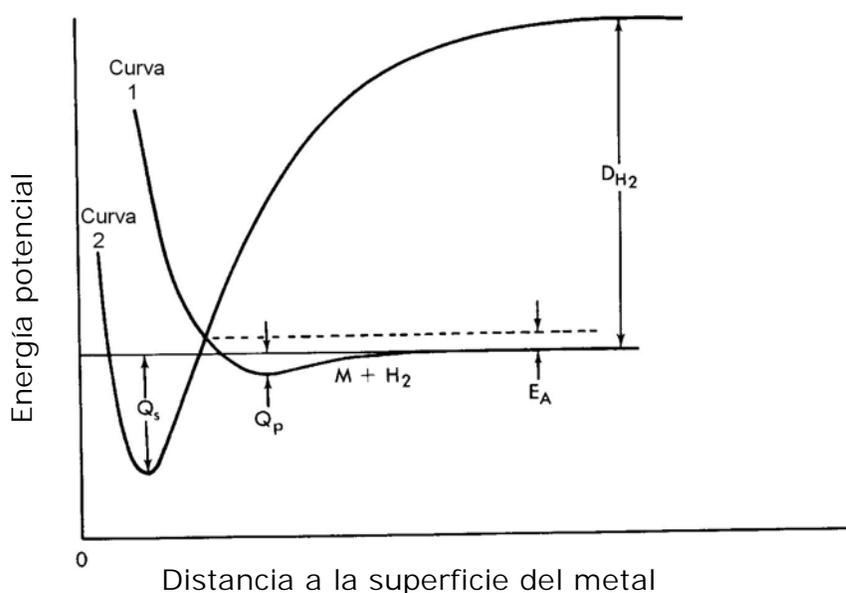


Figura 2. Cambios en la energía potencial en la superficie metálica durante la adsorción de hidrógeno [5].

La posición del mínimo de la curva 1 corresponde a la distancia entre la molécula de hidrógeno y la superficie metálica, siendo aproximadamente de 3 angstroms (\AA). La profundidad del mínimo y es igual al calor de adsorción física del hidrógeno, Q_p , con un valor de 2 kcal. La distancia de los átomos de hidrógeno con respecto a los átomos de la superficie metálica corresponden a un enlace químico, esto es, entre 0.5 a 1 \AA .

En otras palabras, el proceso de reacción entre el hidrógeno y el metal se puede describir de la manera siguiente: una molécula de hidrógeno se mueve a partir del lado derecho con la trayectoria de la curva 1. Si su energía cinética es menor a Q_p , es físicamente adsorbida y se mantiene a una distancia promedio,

correspondiente a la posición del mínimo Q_p de la superficie del metal. Si la molécula de hidrógeno tiene suficiente energía, esto es, mayor al valor E_A (energía de activación), se moverá de acuerdo con la trayectoria de la curva 1 hacia la curva 2 en la intercepción; y entonces se presentará la disociación del hidrógeno y sus átomos son "quimisorbidos" a la distancia de la superficie del metal correspondiente a la posición del mínimo Q_s de la curva 2.

2.2 Mecanismo de formación y descomposición de hidruros metálicos

La principal propiedad de interés de los hidruros metálicos para su aplicación como medios de almacenamiento de hidrógeno es la cinética de adsorción-desorción, la cual ha sido bien estudiada experimentalmente; sin embargo, las aproximaciones teóricas son escasas para entender este proceso. El mecanismo más aceptado para la síntesis fue propuesto por Flanagan y resumido por Sastri [7]. Las etapas consideradas para llevar a cabo la formación de hidruros metálicos son:

1. Transporte del hidrógeno hacia la superficie del metal (fisisorción).
2. Disociación y adsorción del hidrógeno (quimisorción): $H_2 \Rightarrow 2H_{ads}$.
3. Difusión del hidrógeno en el metal.
4. Nucleación del hidruro.
5. Crecimiento del hidruro metálico.

Otra alternativa teórica proporcionada por Rudman [8], establece que la formación y descomposición de hidruros metálicos ocurre por procesos de nucleación y crecimiento. En las Figuras 3 y 4 se presenta esquemáticamente el mecanismo de "hidruración" y "deshidruración" propuesto por Rudman.

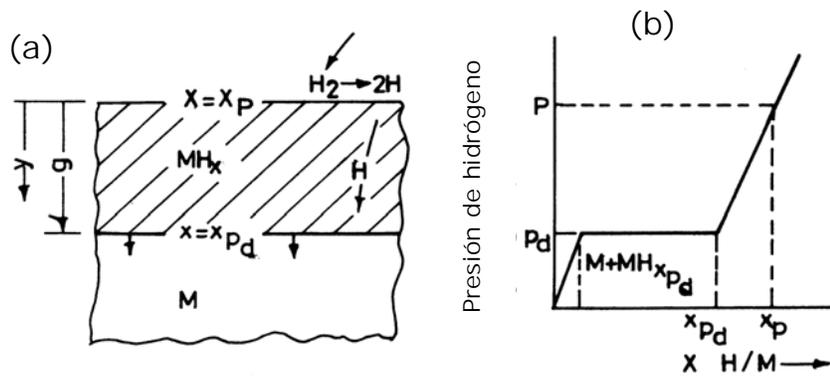


Figura 3. Mecanismo propuesto por Rudman para la "hidruración", (a) formación del hidruro, (b) gráfica de presión-concentración [8].

La formación del hidruro inicia en la superficie del metal (M) a una presión denominada como presión de disociación (P_d). Este proceso se lleva a presión constante hasta una concentración de hidrógeno (x) cercana a la cantidad máxima de hidrógeno que correspondiente al respectivo hidruro metálico (MH_x). La concentración de hidrógeno se define como la razón de átomos de hidrógeno con respecto a los átomos del metal, $x=H/M$. En la superficie, la concentración de hidrógeno del hidruro es x_p , determinada por la presión externa P . En la interfase metal-hidruro (g), la concentración de hidrógeno en el hidruro es x_{Pd} donde P_d es la presión de disociación del hidruro a la temperatura del experimento.

Durante el proceso inverso, la deshidruración, el mecanismo propuesto se muestra en la Figura 4. En este caso, la "capa metálica" crece dentro del grano del hidruro hacia la superficie (Figura 4a). La difusión de los átomos de hidrógeno se lleva a cabo a través del metal. El gradiente de concentración de hidrógeno en el metal es determinado por la isoterma mostrada en la Figura 4b. Aquí de nuevo, la concentración en la superficie es x_p y en la interfase hidruro/metal (g) es x_{Pd} , en la cual la relación H/M se refiere ahora a la composición de la fase metálica y no a la fase del hidruro.

Resumiendo, la hidruración se da por la difusión del hidrógeno a través de la fase hidrurada y la deshidruración se lleva a cabo a través del metal.

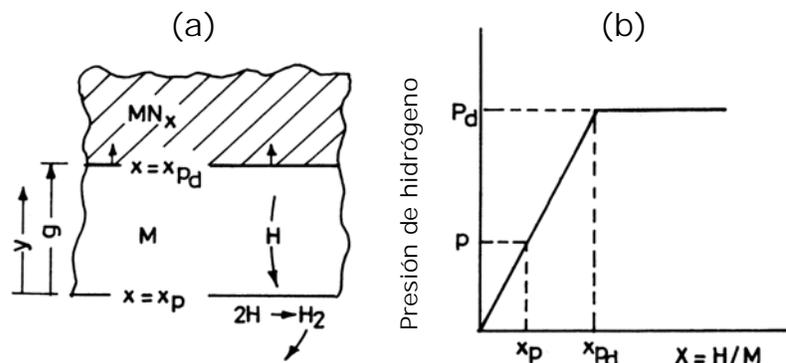


Figura 4. Mecanismo propuesto por Rudman para la "deshidruración"
(a) descomposición, (b) gráfica de presión-concentración [8].

2.2.1 Características cinéticas de hidruros metálicos.

La descripción general de las curvas experimentales obtenidas para la formación de hidruros metálicos, contempla la cantidad de hidrógeno que reacciona con el metal y la dependencia de dicha reacción en función de la presión de hidrógeno y la temperatura del proceso. Teóricamente, se podría deducir la cinética de reacción del metal con el hidrógeno del sistema en cuestión, mediante identificación de la etapa que limita al proceso tomando en cuenta lo siguiente:

- Comparación de la ecuación $f(\alpha) = kt$, la cual se relaciona con las curvas experimentales, con los modelos de nucleación y crecimiento (ecuación de Johnson-Mehl-Avrami).
- El valor de la energía de activación obtenida a partir de curvas de tipo Arrhenius: $\ln K = f(1/T)$.

Las curvas de cinética de formación de los hidruros metálicos dan diferente información: información cualitativa por la forma de la curva e información cuantitativa por la pendiente de la misma. Estos tipos de curvas se muestran en la Figura 5 [9]. En ambas curvas se grafica la fracción de hidrógeno, α , que es

absorbida por el metal para formar el hidruro, con respecto al tiempo que transcurre el experimento. Si el proceso de nucleación es lento, la curva tendrá una forma sigmoïdal, como se muestra en la Figura 5(a). En esta figura, la nucleación se presenta desde un tiempo cero hasta el tiempo de nucleación, t_i , el cual se obtiene por la intersección de la pendiente k_e (considerando la parte "lineal" de la curva) con el eje de las abscisas (t). Posteriormente, se presenta el crecimiento del hidruro (parte lineal de la curva) hasta llegar a la total formación (saturación) del hidruro metálico. Cuando se obtienen curvas en las que la pendiente disminuye con el incremento del tiempo, la nucleación procede rápidamente en la superficie de todas las partículas, dando lugar a la supresión del tiempo de nucleación, como se muestra en la Figura 5(b).

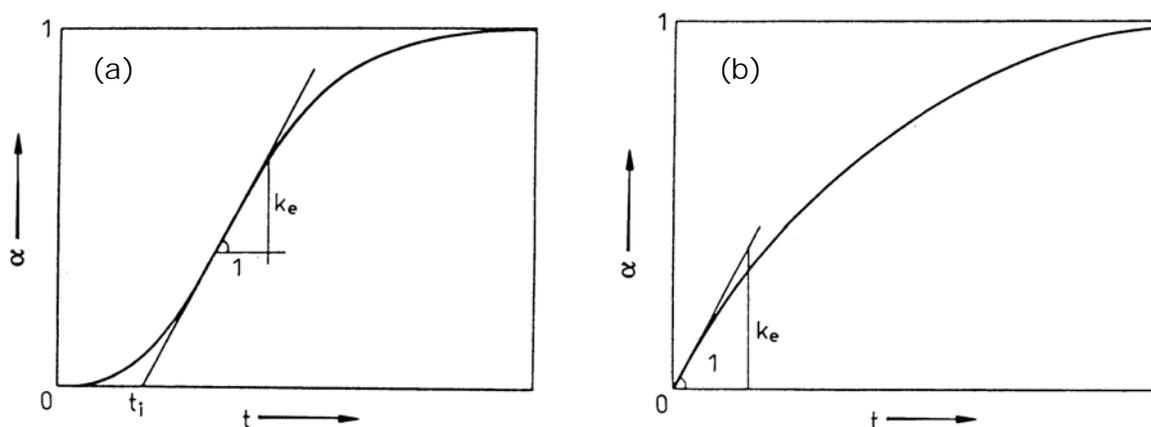


Figura 5. Curvas de la cinética de adsorción con respecto al tiempo: (a) reacción que involucra nucleación y crecimiento, (b) la reacción procede en la superficie de las partículas [9].

El desarrollo matemático de la descripción del mecanismo de nucleación y crecimiento de hidruros metálicos, se basa en la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA):

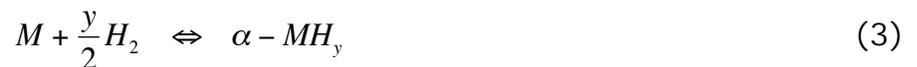
$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2)$$

donde α corresponde a la fracción de hidrógeno que transforma en hidruro metálico, n y k son constantes que se determinan a partir de datos experimentales y t es el tiempo transcurrido durante el experimento. El valor de n

y, la dependencia de k sobre la presión y temperatura, son parámetros que definen el proceso limitante. Los procesos que limitan el proceso en la hidruración son: un proceso controlado por difusión o transformación en la interfase. El método típico para la determinación de ambos valores, es realizar la regresión matemática de la ecuación de JMA empleando valores supuestos de n y k (de 0 a 3) y comparar la curva calculada con la obtenida experimentalmente.

2.3 Transformaciones de fase y relaciones termodinámicas.

Los hidruros metálicos son formados al exponer el metal en una atmósfera de hidrógeno en un sistema cerrado. Las moléculas de hidrógeno, se disuelven inicialmente en el metal para formar una solución sólida de hidrógeno en el metal (designada como fase α), la cual después de alcanzar un nivel de saturación transforma en el hidruro metálico o fase β mediante una reacción química con el hidrógeno. Los dos procesos, uno físico y otro químico constituyen el proceso total de reacción metal-hidrógeno y puede representarse por las ecuaciones siguientes:



en donde M representa al metal, y y x son las composiciones límite del hidruro respectivo.

La forma mas usual para determinar las propiedades termodinámicas de un sistema metal-hidrógeno, es monitoreando los cambios en la concentración de hidrógeno en el metal por efecto de la presión de hidrógeno a temperatura constante (curvas PCT). Para un sistema que forma una sola fase con el hidrógeno, la curva PCT típica se muestra en la Figura 6 [7]. La región comprendida en el segmento AB (inicio de curva hasta un valor y) corresponde al hidrógeno que esta en solución sólida (fase alfa, α). En el punto B, la fase α alcanza la saturación e iniciará su transformación a un sólido distinto (fase beta,

β) sin cambio en la presión de hidrógeno. El proceso termina en el punto C. Al incrementar la presión de hidrógeno en el sistema, se presenta la disolución de hidrógeno con la fase β (sobresaturación desde x hasta s); y se repite el proceso si el metal forma una segunda fase hidruada. La línea horizontal BC ("meseta") es el segmento más importante de la curva. El valor de la presión corresponde a la presión de equilibrio (P_{eq}) de hidrógeno con las fases metal-hidruro ($\alpha + \beta$), o en otras palabras, la presión de equilibrio del hidruro metálico, MH_x , a la temperatura correspondiente.

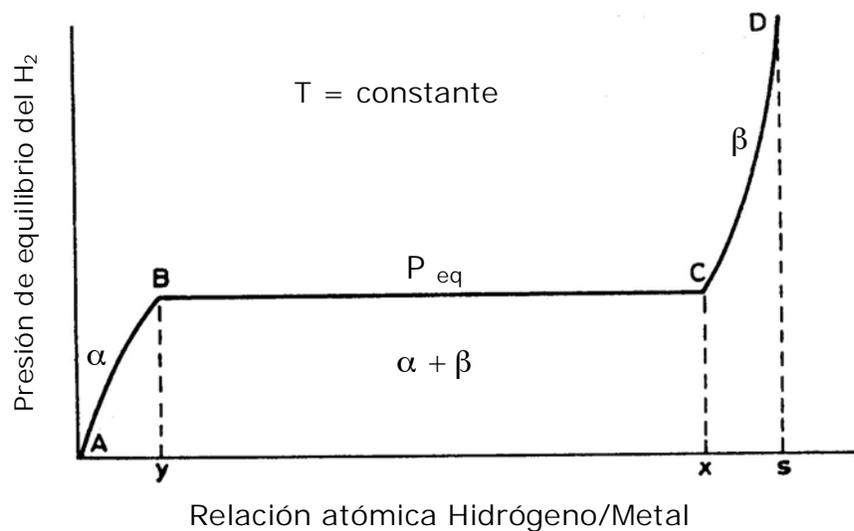


Figura 6. Curva típica de presión-composición-temperatura [7].

El efecto de la temperatura sobre las curvas PCT se muestra en la Figura 7(a). El incremento de la temperatura causa un aumento en la presión de equilibrio y al mismo tiempo reduce el ancho de la meseta, la cual representa la mezcla de las fases α y β . Este proceso continúa hasta una "temperatura crítica", T_c , en donde ya no se presenta mezcla de estas fases y la transformación de la fase α a la fase β se lleva a cabo de forma directa.

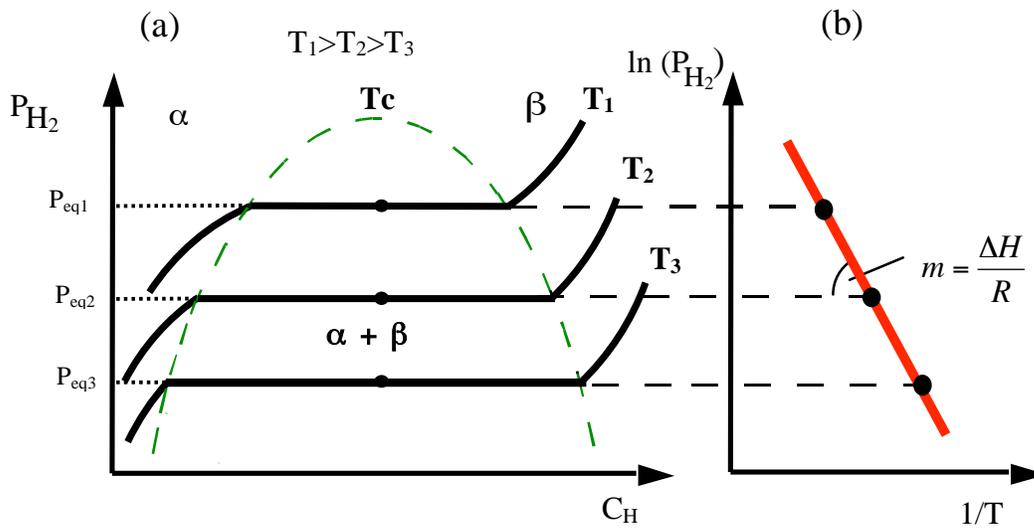


Figura 7. (a) Curvas PCT a diferentes temperaturas y (b) relación Van't Hoff.

Empleando el valor de la presión de equilibrio de las curvas PCT y graficando con respecto al inverso de la temperatura absoluta a la cual se realiza cada experimento, como se muestra en la Figura 7(b), se obtiene una línea que relaciona las propiedades termodinámicas de entalpía y entropía (relaciones Van't Hoff). Tales propiedades se derivan de la definición de energía libre de Gibbs de la siguiente forma:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (5)$$

$$\Delta G_f = RT \ln P \quad (6)$$

combinando las ecuaciones (5) y (6) se obtiene:

$$\ln(P_{H_2}) = \frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{\Delta S_f}{R} \quad (7a)$$

donde la ecuación (7a) puede describirse:

$$\ln(P_{H_2}) = \frac{\Delta H_f}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_f}{R} \quad (7b)$$

de tal forma que la expresión (7b) corresponde a la ecuación de una línea recta de la forma:

$$y = mx + b \quad (8)$$

por lo tanto, a diferentes temperaturas como se muestra esquemáticamente en la Figura 7a, se determina la entalpía (ΔH_f) a partir de la pendiente m obtenida con la regresión matemática que correlaciona las relaciones de Van 't Hoff, y el valor de la entropía (ΔS_f) se determina a partir del parámetro b de la misma ecuación.

En la Tabla 1 se muestran los valores de calor de formación (ΔH_f) de varios hidruros binarios [7]. El significado práctico del ΔH_f es un índice de la estabilidad termoquímica del hidruro metálico. Un valor alto de ΔH_f se traduce en un alto grado de estabilidad del hidruro, baja presión de disociación y el requerimiento de altas temperaturas de descomposición (liberación del hidrógeno). Un hidruro que presenta tales características es el compuesto LaH_2 mostrado en la Tabla 1. En el caso contrario, un valor bajo de ΔH_f , como el del hidruro PdH , representa justamente lo opuesto: bajo grado de estabilidad del hidruro, alta presión de disociación y bajas temperaturas de descomposición. Para una aplicación práctica de los hidruros metálicos, se considera entonces que la síntesis y descomposición del hidruro se lleve a cabo con relativa facilidad, esto es, a temperaturas máximas de 300 °C, sin el sacrificio de estabilidad bajo condiciones normales. Por lo tanto, hidruros metálicos con moderados valores de ΔH_f son los más usuales para su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 1. Entalpías de formación de hidruros metálicos binarios a 298 K.

| Hidruro metálico | ΔH_f (Kcal/mol H_2) |
|------------------|---------------------------------------|
| LiH | -42 |
| NaH | -28 |
| KH | -28 |
| MgH_2 | -18 |
| CaH_2 | -42 |
| LaH_2 | -50 |
| TiH_2 | -30 |
| ZrH_2 | -39 |

| | |
|-----|-----|
| VH | -14 |
| NbH | -19 |
| PdH | -8 |

Otras características más importantes [7] que requieren los hidruros metálicos para aplicaciones comerciales son: gran estabilidad termodinámica por debajo de su temperatura de disociación; ya que la disociación del hidruro metálico es una reacción endotérmica, el efecto de auto-enfriamiento (en ausencia de calentamiento externo) limitará la liberación de hidrógeno, en el caso de cualquier fuga que se presente accidentalmente en el tanque de almacenamiento. Por lo tanto, no se requieren tanques con características especiales. Además, los hidruros metálicos tienen alta capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno: contienen 60% más de hidrógeno por volumen comparado con contenedores de hidrógeno líquido.

2.4 Aleación Mecánica.

La aleación mecánica (AM) ha sido ampliamente utilizada para la obtención de nuevos materiales con microestructura y tamaño de grano fino y controlado [10-13]. La reactividad de sólidos metálicos debida a la energía mecánica aplicada por efecto de la AM, se aprovecha para formar materiales compuestos y nuevas fases (intermetálicos por ejemplo). De igual forma, esta técnica se ha utilizado para la síntesis de materiales en estado sólido, por lo que en muchas ocasiones se le denomina como "molienda reactiva". Las características o atributos más importantes de la AM son [12]:

- Producción de partículas finas (usualmente óxidos)
- Extensión de los límites de solubilidad sólida
- Refinamiento del tamaño de grano a escala nanométrica
- Síntesis de fases cristalinas y cuasicristalinas
- Producción de intermetálicos

- Posibilidad de aleación de materiales que no son solubles al estado sólido en condiciones de equilibrio
- Inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas

El empleo de esta tecnología de procesamiento para la fabricación de hidruros metálicos se ha investigado desde hace varios años [14-17]. Entre los sistemas más estudiados experimentalmente, se encuentran Mg_2Ni , $LaNi_5$, Mg_2NiCu y $FeTi$. Estos materiales presentan un extenso campo de aplicaciones a parte del almacenamiento de hidrógeno; se pueden utilizar como generadores de calor y como baterías (caso típico: Ni-H).

2.4.1 Aleación mecánica en molinos de bolas horizontales.

El molino de bolas horizontal fue el primer equipo usado para la obtención de sistemas metaestables y favorecer la disolución de metales que presentan inmiscibilidad. La Figura 8 muestra esquemáticamente este dispositivo de molienda. Este molino se monta sobre rodillos giratorios, por medio de los cuales se puede controlar la velocidad de rotación. Utiliza bolas de acero inoxidable que durante la rotación del molino “arrastran” al polvo y al chocar entre sí deforman y fracturan a las partículas metálicas, siendo este el principio básico de la AM. Este equipo es considerado de baja energía, y se requieren tiempos largos de molienda para llevar a cabo las reacciones al estado sólido.

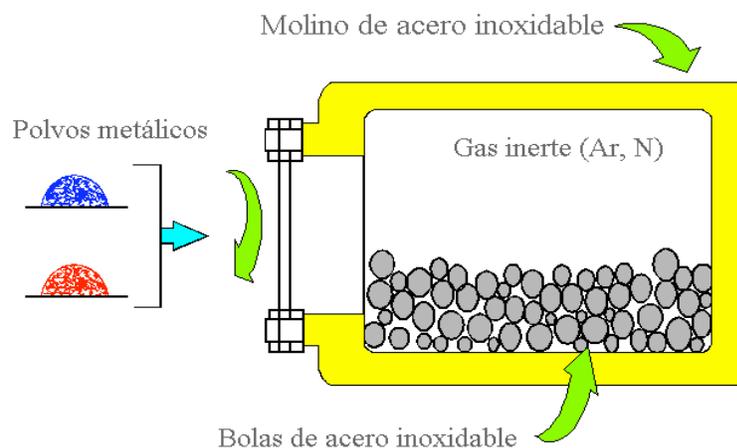


Figura 8. Molino de bolas horizontal.

2.4.2 Molino horizontal rotatorio de alta energía (Simoloyer).

Este equipo es fabricado por Zoz GmbH-Alemania [2] y denominado como molino Simoloyer (Figura 9). La alta eficiencia de molienda se debe a la disminución en un 90% de las "zonas muertas", es decir, prácticamente todo el polvo se encuentra en colisión con las bolas, como se muestra en el esquema de la Figura 9, y las paredes de la cámara del molino. Este equipo de nivel laboratorio tiene la posibilidad de escalar los parámetros para producción industrial, debido a la existencia de modelos similares con capacidad de molienda semicontinua hasta de 600 kg/día [18]. Este equipo tiene la posibilidad de operación bajo condiciones de atmósfera controlada de vacío o de gas inerte incluyendo carga y descarga de polvos.

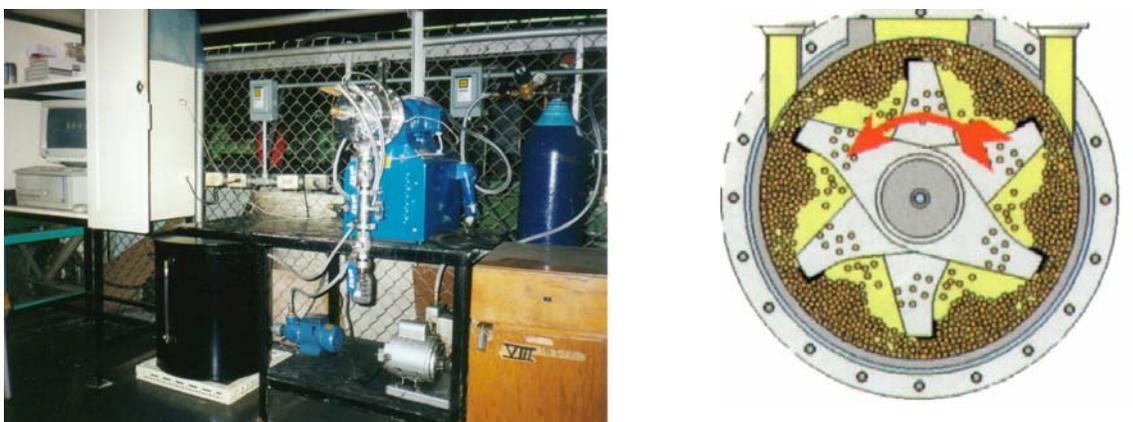


Figura 9. Molino de alta energía Simoloyer® y su esquema de operación.

2.4.3 Molino tipo planetario.

La Figura 10 muestra un equipo de molienda tipo planetario y su esquema de operación. Este equipo utiliza un disco rotatorio en donde se encuentran fijados los dispositivos para colocar los recipientes que contienen las bolas y el material a moler ("viales"). Los viales giran en sentido contrario al disco que los soporta, generando por consecuencia fuerzas tangenciales que actúan en sentidos opuestos: dirección de la "platina" (Ω) y del vial (ω) para generar los choques de las bolas en las paredes de los mismos. Con este molino se extiende la posibilidad de procesar 2 o 4 composiciones al mismo tiempo.

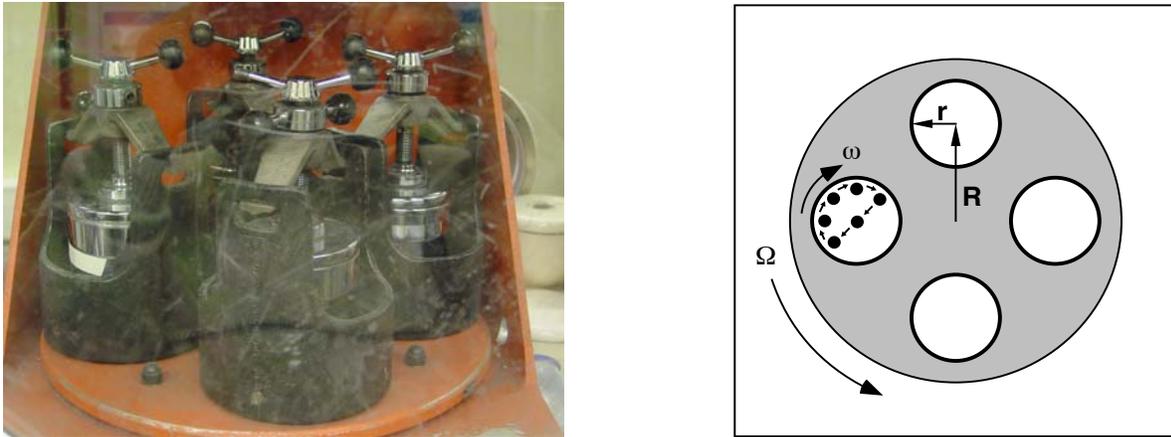


Figura 10. Molino de bolas tipo planetario y esquema de operación.

2.5 Hidruros metálicos nanocristalinos.

Los hidruros metálicos son una nueva clase de materiales en los cuales la absorción y desorción de hidrógeno pueden realizarse bajo condiciones apropiadas para su aplicación. Sus propiedades termodinámicas y cinéticas son el resultado de la combinación de muchos factores: composición de la aleación, propiedades de superficie, tamaño de grano, etc. Los tamaños de grano muy pequeños afectan favorablemente las propiedades de hidrogenación. En forma general, la hidrogenación de estos materiales depende esencialmente de su microestructura, y ésta a su vez puede ser controlada por el proceso de AM cambiando las condiciones de molienda. De igual forma, el proceso de hidrogenación es muy sensitivo a imperfecciones y defectos en la red. En los materiales obtenidos por AM se originan muchos defectos (dislocaciones, deformación plástica, esfuerzos reticulares), los cuales aceleran los procesos de difusión del hidrógeno.

En la Tabla 2 se presenta una comparación de la capacidad y la temperatura de almacenamiento de hidrógeno de algunos hidruros metálicos que han sido investigados en la última década [14-17].

Tabla 2. Almacenamiento de hidrógeno en diferentes medios y materiales.

| Modo de almacenamiento | | Contenido de hidrógeno | | Temperatura | | Referencia |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------|-------------|-----------|------------|
| | | | | Absorción | Desorción | |
| | | [mol/cm ³] | [%-peso] | (p=1 bar) | (p=1 bar) | |
| H ₂ -Gas a 100 bar | | 0.81 | 100 | ----- | ----- | |
| H ₂ -Líquido | | 7.0 | 100 | -253 °C | -253 °C | |
| Hidruros metálicos | MgH ₂ | 11.1 | 7.6 | 300 °C | 300 °C | 15 |
| | Mg ₂ NiH ₄ | 9.8 | 3.6 | 240 °C | 240 °C | 14 |
| | FeTiH _{1.9} | 10.0 | 1.8 | 25 °C | 25 °C | 17 |
| | LaNi ₅ H ₆ | 12.6 | 1.5 | 25 °C | 25 °C | 16 |

Como se puede observar en esta tabla, las características termodinámicas para la absorción-desorción de los hidruros metálicos varían considerablemente. Mientras que para las aleaciones FeTi y LaNi₅ la formación y descomposición de sus respectivos hidruros se lleva a temperatura ambiente, para el caso del Mg se requiere una temperatura de 300 °C. Por lo tanto, el Mg es un buen candidato para considerarse como medio de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, su temperatura de absorción-desorción es relativamente alta. De tal manera que otro candidato importante es el intermetálico Mg₂Ni, ya que la absorción de hidrógeno se obtiene a 240 °C, con un contenido estequiométrico de hidrógeno que se considera favorable.

2.6 Aleaciones base magnesio.

Por su bajo peso, abundancia y alta capacidad de almacenamiento, el magnesio ha sido considerado como un buen candidato para la formación de hidruros metálicos (MgH₂ en el caso más simple), para su aplicación en la industria automotriz como fuente de energía en las celdas de combustible en automotores [1,10]. Sin embargo, un inconveniente es su alta temperatura de liberación de hidrógeno (300 °C), considerando que la requerida para dicha aplicación es de 180 °C.

Investigaciones anteriores [10,19] han demostrado que debido a la gran fracción de volumen de límites de grano, los materiales nanocrystalinos exhiben propiedades favorables con respecto a su uso potencial para el almacenamiento de hidrógeno. La Figura 11 muestra un modelo propuesto por Oelerich [20] basado en resultados experimentales de hidrogenación de Mg a una presión de 9 bar de hidrógeno y una temperatura de 300 °C, y en el cual se muestra esquemáticamente el efecto del tamaño de grano en la reacción de Mg-H.

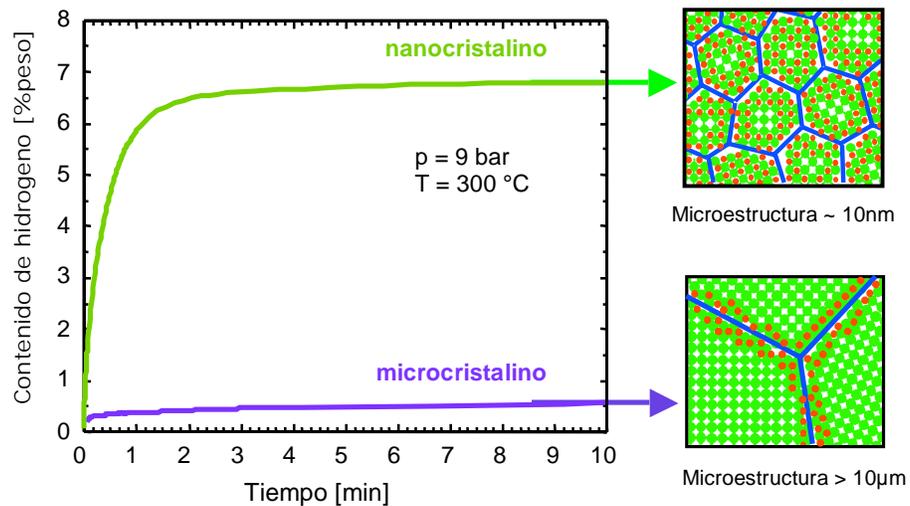


Figura 11. Modelo del efecto del tamaño de grano sobre la reacción Mg-H [20].

Por otro lado, algunos investigadores [21-24] han reportado que el compuesto intermetálico Mg_2Ni obtenido por AM presenta buenas propiedades de almacenamiento de hidrógeno y que actúa como un catalizador cuando se tiene junto con MgH_2 . Por lo tanto, las propiedades termodinámicas del intermetálico Mg_2Ni lo hacen un buen candidato para su aplicación como medio de almacenamiento de hidrógeno.

2.6.1 Aleación Mecánica del sistema Mg-Ni.

Un modelo propuesto por Ivanov [25] para la formación del intermetálico Mg_2Ni por medio de AM se muestra en la Figura 12.

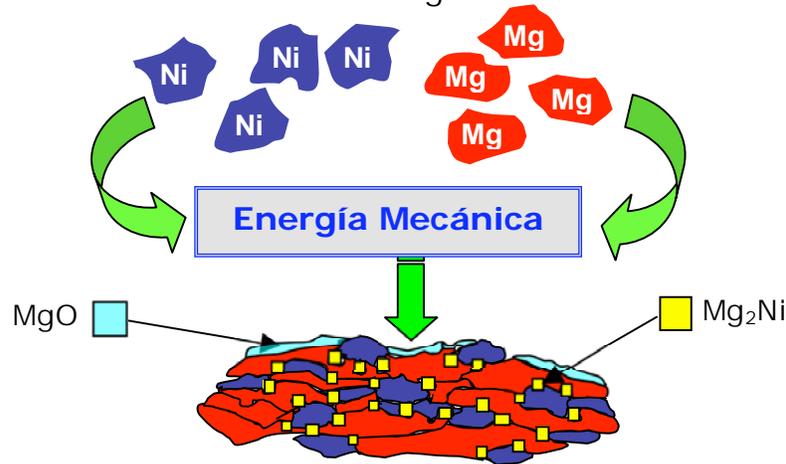


Figura 12. Modelo de formación del intermetálicos Mg_2Ni obtenido por AM [25].

El intermetálico Mg_2Ni inicia su formación en los límites entre las partículas de Mg y Ni. Experimentalmente, la formación de este compuesto fue mostrada por Klassen y colaboradores [10] como se muestra en la Figura 13.

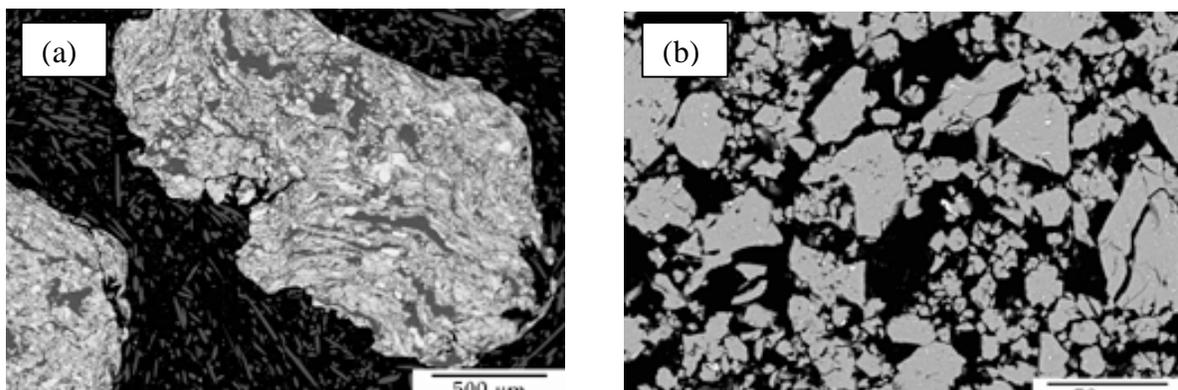


Figura 13. Formación del intermetálico Mg_2Ni por AM
(a) 20 h molienda, (b) 50 h molienda [10].

Como se puede apreciar en la Figura 13a, en los polvos molidos a 20 horas (en un molino tipo planetario) se observan dos áreas: una brillante y una oscura, las cuales corresponden a Ni y Mg, respectivamente. Después de 50 horas de molienda (Figura 13b) predomina una región gris, la cual fue identificada por Klassen y colaboradores [10] como el intermetálico Mg_2Ni . Un parámetro más de

control es la atmósfera dentro de los medios de molienda. El magnesio tiene gran afinidad por el oxígeno y forma una capa de óxido en la superficie de las partículas (MgO), la cual inhibe la cinética de absorción de hidrógeno. Por lo tanto, se requiere durante la molienda una atmósfera libre de oxígeno.

El diagrama de equilibrio del sistema Mg-Ni [26] mostrado en la Figura 15, presenta prácticamente total insolubilidad al estado sólido entre ambos metales. La composición del intermetálico Mg_2Ni de interés para este trabajo de investigación es Mg-33.25% atómico Ni (Mg-54.6 % peso Ni). De tal manera que para obtener dicho intermetálico una alternativa es emplear la técnica de AM.

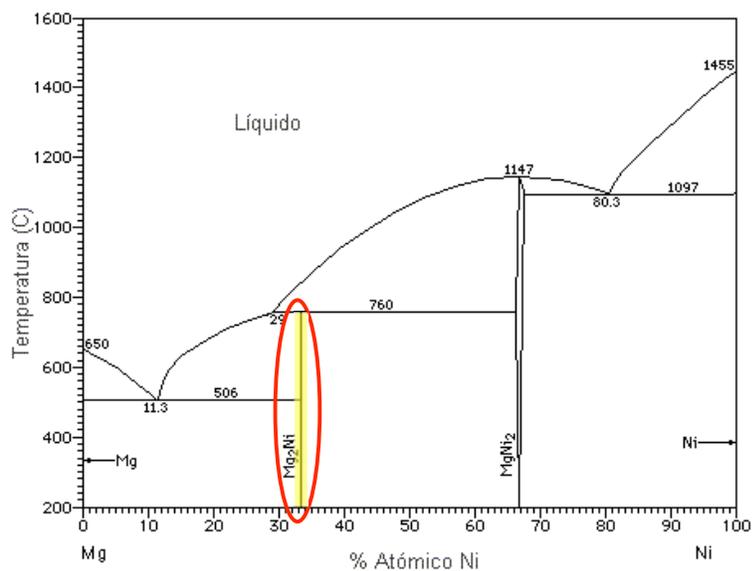


Figura 15. Diagrama de equilibrio del sistema Mg-Ni.

Por otro lado, resultados experimentales [27-29] han mostrado que la cinética de absorción-desorción de hidrógeno en polvos metálicos se puede mejorar agregando elementos catalizadores, como por ejemplo paladio en el sistema Mg-Ni. De la misma forma, en la búsqueda de nuevos materiales catalizadores, se observó experimentalmente que la adición de óxidos metálicos tales como Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 [30-32] durante la molienda de magnesio, arroja mejores resultados en la cinética de absorción-desorción de hidrógeno

comparada con catalizadores de elementos puros (Pd, V, Ni). El resultado más importante de uso de óxidos metálicos como catalizadores, fue la reducción de la temperatura de absorción de hidrógeno en magnesio. Aunque el mecanismo que explica como funcionan los catalizadores no se ha establecido teóricamente, los resultados experimentales muestran que los elementos con varios números de valencia, y sobre todo con números altos, presentan una mejor cinética de absorción-desorción.

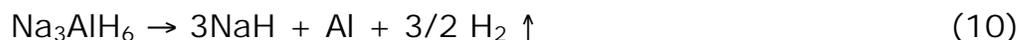
2.7 Aluminuros alcalinos.

Los hidruros de metales ligeros presentan un gran potencial como medio de almacenamiento de hidrógeno en forma segura. El bajo peso de dichas aleaciones es deseable principalmente para la aplicación en autos. En este sentido los compuestos complejos base aluminio, específicamente aluminuros alcalinos (Me_3AlH_6 , $\text{Me}=\text{Na}, \text{Li}, \text{K}, \text{B}$), comúnmente conocidos como "*alanatos*" han sido considerados en los últimos 5 años [33-35] como materiales almacenadores de hidrógeno. El alto contenido de hidrogeno es un motivo importante para que estos materiales sean candidatos para su uso como medios de almacenamiento de hidrógeno. Por ejemplo, los compuestos comerciales NaAlH_4 (alanato de sodio) y LiAlH_4 (alanato de litio) contienen 7.4 y 10.5 % peso de hidrógeno, respectivamente [36,37]. Otras características atractivas de estos materiales son su bajo peso y bajas temperaturas de operación.

2.7.1 Alanatos de sodio (NaAlH_4).

Los hidruros complejos de aluminio y sodio, NaAlH_4 y Na_3AlH_6 , son conocidos desde hace décadas como agentes reductores en química orgánica. El compuesto NaAlH_4 fue primero sintetizado empleando métodos químicos por Finholt y colaboradores [38], y el compuesto Na_3AlH_6 fue obtenido 15 años después, también por vía química, por Zakharkin y Gavrilenko [39]. Los contenidos totales de hidrógeno de estos compuestos son 7.4 y 5.55 % peso, respectivamente. La liberación total del hidrógeno de estos compuestos se realiza

en varias etapas:



La reacción (9) libera 3.7 % peso de hidrógeno y se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 185 y 230 °C. La reacción (10) ocurre a 260 °C con una liberación de 1.85 % peso de hidrógeno, y la descomposición del NaH (reacción 1) ocurre a 425 °C (dato obtenido en producto del proveedor Merck), liberando 1.85 % peso de hidrógeno. Por lo tanto, se consideran solamente las reacciones 9 y 10 para su la aplicación como medios de almacenamiento de hidrógeno.

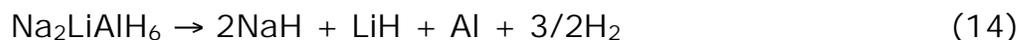
El pionero en la síntesis de estos materiales empleando métodos químicos, con el objetivo de usarlos como medios de almacenamiento de hidrógeno fue Bogdanovic y colaboradores [33-35]. No obstante, la obtención de dichos materiales empleando la vía química no es fácil. Por ejemplo, Zakharkin y colaboradores [39] obtuvieron el alanato Na_3AlH_6 por reacción de $\text{NaH} + \text{NaAlH}_4$ en heptano a 140 bar de hidrógeno y 160 °C. De igual forma, la síntesis del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ realizada por Claudy y colaboradores [40] fue realizada a partir de $\text{NaH} + \text{LiAlH}_4$ en tolueno a una presión de hidrógeno de 300 bar y una temperatura de 160 °C. Adicionalmente, estos métodos requieren de operaciones como purificado, filtrado y secado tanto de materia prima como de productos, lo cual hace un proceso sumamente difícil y delicado.

Otra alternativa de síntesis de los alanatos es vía reacciones al estado sólido mediante AM mostrada por Huot [41] y Zaluski [42]. Este proceso fue realizado en un molino de bolas de alta energía (Spex 8000) a temperatura ambiente para obtener los alanatos Na_3AlH_6 y $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$. Las reacciones efectuadas al estado sólido fueron las siguientes:



Por otro lado, la combinación de elementos alcalinos (Na, Li, K, B) para la elaboración de alanatos complejos resulta en una disminución de la presión de equilibrio. Por ejemplo, Zaluski y colaboradores [42] reportaron que las presiones de equilibrio a 220 °C de los compuestos Na_3AlH_6 y $\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{1.3}\text{AlH}_6$ son de 25 y 10 bar, respectivamente. De aquí se visualiza, por lo tanto, la extensión de posibilidades para producir alanatos complejos con mayor facilidad y con características termodinámicas más favorables para su aplicación como medios de almacenamiento de hidrógeno.

La descomposición del alanato obtenido por la reacción (13) se lleva a cabo de la siguiente manera:



en donde el contenido estequiométrico de hidrógeno que se libera en esta reacción es de 3.5 % peso.

Por lo tanto, la facilidad de síntesis del compuesto $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ mediante AM, sus bajas presiones de equilibrio esperadas y el contenido relativamente alto de hidrógeno liberado durante la descomposición, lo hacen un fuerte candidato para su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno.

2.7.2 Alanatos de litio (LiAlH_4).

Los hidruros de aluminio y litio (alanatos de litio), LiAlH_4 se descomponen en diferentes etapas a temperaturas entre 160 y 200 °C [42]. Una característica más de este compuesto, es que tiene una alta presión de equilibrio de hidrógeno, incluso a temperatura ambiente. A pesar de que se descompone fácilmente, no puede ser re-hidrogenado. Bogdanovic y colaboradores [33-35] desarrollaron un

método de síntesis química de alanatos de sodio con catalizadores base titanio, y mostraron que la hidrogenación cíclica (reversibilidad) sí era posible. Sin embargo, las reacciones requerían muchas horas y altas presiones de hidrógeno para completarse. Así como ocurre para las reacciones de descomposición del alanato de sodio (NaAlH_4), el alanato de litio (LiAlH_4) se descompone en varias etapas:

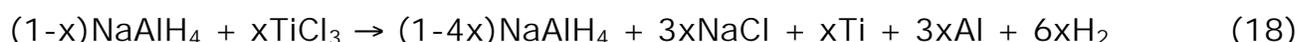


Los contenidos de hidrógeno liberado por las reacciones (15) y (16) son 5.3 y 2.65 % peso a 160 y 200 °C, respectivamente. La reacción (17) se lleva a cabo a una temperatura de 680 °C logrando una liberación de 2.65 % peso de hidrógeno. Por cuestiones prácticas, solamente las reacciones (15) y (16) se emplean para la aplicación de este material como medio de almacenamiento de hidrógeno.

2.8 Cinética y catálisis de absorción de hidrógeno en alanatos.

Respecto a la cinética de reacción con el hidrógeno, los alanatos en general presentan temperaturas de absorción en un intervalo de 100 a 250 °C, las cuales son más bajas comparadas con los hidruros base magnesio. Sin embargo, la desventaja que presentan es su lenta cinética en el proceso de absorción-desorción, comparada con las aleaciones base magnesio, así como las altas presiones de hidrógeno (70-180 bar) para el proceso de absorción. De tal manera que la búsqueda de catalizadores para acelerar la cinética de reacción es de gran importancia. Algunos resultados reportados por Bogdanovic y colaboradores [34] muestran el efecto de catalizadores en el uso de estos materiales, por ejemplo el sistema Na_3AlH_6 almacena 2.6 % peso de hidrógeno a 200 °C en un tiempo de 20 horas; y al adicionar TiO_2 como catalizador se alcanza el mismo contenido de hidrogeno después de 1 hora a la misma temperatura. De igual forma, se

muestra que la adición de TiCl_3 favorece la cinética de formación de los alanatos a su vez que se presenta reversibilidad en las reacciones, por lo que concluye que dicho material funciona perfectamente como un catalizador. Por su parte, en las investigaciones realizadas por Sandrock y colaboradores [43] se muestra el efecto catalítico de compuestos base Ti sobre el proceso de absorción-desorción de hidrógeno del alanato Na_3AlH_6 . Sin embargo, el mecanismo que acelera la cinética de absorción-desorción de hidrógeno aún se desconoce, aunque se tienen resultados experimentales que sugieren la acción de los catalizadores. Uno de los mecanismos más aceptados fue propuesto por Sandrock y colaboradores [43], quienes sugieren la siguiente reacción durante la molienda del alanato NaAlH_4 con TiCl_3 como catalizador:



donde x es la fracción mol de TiCl_3 . De aquí, Sandrock sugiere que el compuesto TiCl_3 actúa como precursor y que el catalizador es, de acuerdo a esta reacción, el Ti metálico (valencia cero). No obstante, si la reacción (18) no se lleva a cabo, se pueden formar compuestos Al_xTi_y o TiH_x , en donde Sandrock considera al compuesto Al_xTi_y como el posible catalizador. Por otro lado, Sun y colaboradores [47] emplearon los compuestos n-butóxido ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) y zirconio n-propóxido ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$) como catalizadores en NaAlH_4 . De acuerdo a sus resultados, suponen que se presenta la sustitución de Ti y Zr por cationes de sodio, lo cual sería el efecto catalítico.

Como se puede notar, el efecto de catálisis no está bien establecido, motivo por el cual es necesario realizar estudios sistemáticos de la aplicación de catalizadores durante la preparación de alanatos, y por supuesto, en la caracterización de las propiedades de la cinética de reacción con el hidrógeno.

III. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

Aunque el hidrógeno es uno de los combustibles más atractivos para el uso en celdas de combustible, su aplicación presenta el problema del almacenamiento. Como gas, se requiere de cilindros a alta presión y de gran peso; como líquido, es necesario un equipo criogénico que además de peligroso, resulta costoso. Una alternativa [3] innovadora es almacenar el hidrógeno en una aleación en forma de hidruro metálico. Las ventajas principales que se obtienen al emplear esta forma de almacenar el hidrógeno son:

1. Incremento en la capacidad de almacenamiento por unidad de volumen.
2. Reversibilidad en la formación-descomposición del hidruro.
3. Liberación endotérmica del hidrógeno por los hidruros metálicos (no se presentan problemas por seguridad).
4. Gama amplia de operación de temperaturas y presiones.
5. No se requiere de cilindros especiales para el almacenamiento.

De acuerdo con estas ventajas de los materiales que forman hidruros, los aspectos más importantes a considerar son sus propiedades termodinámicas y la cinética de reacción metal-hidrógeno.

En el presente trabajo se investigaron aleaciones base magnesio (Mg-M, M=Ni, Cu, V) y aluminuros alcalinos (Me_3AlH_6 , Me=Na-Li). Se empleó la técnica de AM por medio de molienda de alta energía, usando un equipo Simoloyer[®], el cual puede ser escalado a nivel industrial. Esto representa la razón principal para la fabricación de aleaciones base magnesio con este equipo. Particularmente, el intermetálico Mg_2Ni se produjo utilizando diferentes parámetros relacionados al peso total del polvo (relación de peso entre las bolas y el polvo). Con objeto de comparar la producción de aleaciones base magnesio, se empleó un molino tipo planetario (Fritsch P5) con el que se tiene la posibilidad de moler hasta 4 sistemas diferentes al mismo tiempo. Para la fabricación de aluminuros alcalinos,

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales.

Los materiales empleados en el presente trabajo, se reportan en la Tabla 3. Se incluyen los catalizadores empleados. Es importante mencionar que todos los materiales se almacenaron en una caja de guantes con atmósfera de argón para disminuir la oxidación.

Tabla 3. Lista de los materiales empleados.

| Material | Pureza [%] | Productor |
|--------------------|------------|----------------------------|
| Mg | 99.8 | AlfaAesar |
| MgH ₂ | 99.96 | Goldschmit |
| Ni | 99.8 | Sigma-Aldrich |
| Cu | 99.0 | Goodfellow, Nauheim |
| Al | 99.0 | AlfaAesar |
| Fe | 98.0 | AlfaAesar |
| NaH | 95.0 | Sigma-Aldrich |
| LiAlH ₄ | 95.0 | Sigma-Aldrich |
| Pd | 99.9 | AlfaAesar |
| TiO ₂ | 99.995 | Johnson Matthey, Karlsruhe |
| TiCl ₃ | 99.999 | Sigma-Aldrich |
| TiF ₃ | 99.999 | Sigma-Aldrich |
| TiBr ₄ | 99.99 | Sigma-Aldrich |

4.1.1 Aleaciones base magnesio.

Se mezclaron diferentes cantidades Mg-X para obtener las aleaciones base magnesio. En la Tabla 4 se reportan las mezclas de polvos base magnesio, así como el equipo de molienda empleado en cada caso. Se utilizó la composición estequiométrica correspondiente al intermetálico Mg₂Ni (Mg-54.6 % peso Ni) con diferentes cantidades totales de mezcla de polvos, de tal manera que se tengan

diferentes relaciones de peso bolas/polvo. Las diferentes relaciones de peso empleadas en el Simoloyer se indican entre paréntesis. Los primeros resultados de molienda del sistema Mg-Cu empleando el molino planetario, mostraron sinterización de las partículas y se formaron aglomerados. Por lo tanto, se empleó MgH₂ en los sistema Mg-Cu y Mg-Al-Fe.

Tabla 4. Composiciones de mezclas de polvos base Mg.

| Sistema | Peso de polvo [g] | Equipo de molienda |
|----------|--|--------------------|
| Mg-Ni | (100:1) Mg=54.6, Ni=45.4 | Molino horizontal |
| | (100:1) Mg=6.81, Ni=8.19 | Simoloyer |
| | (50:1) Mg=13.62, Ni=16.38 | Simoloyer |
| | (20:1) Mg=34.05, Ni=40.95 | Simoloyer |
| | (10:1) Mg=68.1, Ni=81.9 | Simoloyer |
| | (10:1) Mg=10.762, Ni=13, Pd=0.238 | Simoloyer |
| Mg-Cu | MgH ₂ =18.119, Cu=21.887 | Planetario |
| Mg-Al-Fe | MgH ₂ =11.114, Al=17.097, Fe=11.925 | Planetario |

Los tamaños de partícula promedio de los polvos de Mg, Ni y Cu son de 45, 50 y 10 μm, respectivamente. El tamaño promedio de partícula de los polvos de Fe y Al son de 30 y 60 μm, respectivamente.

4.1.2 Aluminuros alcalinos (alanatos).

El aluminuro de sodio y litio (Na₂LiAlH₆) fue seleccionado para su obtención mediante molienda reactiva. Para obtener dicho compuesto se utilizaron polvos de NaH y LiAlH₄, los cuales fueron mezclados estequiométricamente de acuerdo a la reacción:



Se adicionaron diferentes catalizadores base titanio durante la molienda para modificar las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno. En la Tabla 5 se reportan los contenidos de catalizadores empleados.

De igual manera, se llevó a cabo la molienda del aluminuro de litio (LiAlH_4) el cual es un polvo comercial, con y sin adición de TiO_2 como agente catalizador. En este caso, el compuesto a obtener por AM es el Li_3AlH_6 . Este alanato se obtuvo por la descomposición del LiAlH_4 mostrado en los antecedentes teóricos como reacción (15): $3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$. En la Tabla 5 se reportan las composiciones empleadas para la molienda de los alanatos. Los subíndices fuera de los paréntesis indican la composición en % mol.

Tabla 5. Composiciones de catalizadores en los alanatos de litio y sodio.

| Sistema | Composición (% mol) |
|--|---|
| $(2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4)_{100-x}$ | $(2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4)_{100}$ |
| | $(2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4)_{95} + (\text{TiO}_2)_5$ |
| | $(2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4)_{95} + (\text{TiCl}_3)_5$ |
| | $(2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4)_{95} + (\text{TiF}_3)_5$ |
| | $(2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4)_{98} + (\text{TiBr}_4)_2$ |
| $(\text{LiAlH}_4)_{100-x}$ | $(\text{LiAlH}_4)_{100}$ |
| | $(\text{LiAlH}_4)_{95} + (\text{TiO}_2)_5$ |

4.2 Molienda de polvos.

Las equipos que se emplearon en el presente trabajo fueron: molino de bolas convencional (Figura 8), molino de alta energía, Simoloyer (Figura 9) y molino planetario (Figura 10).

4.2.1 Molino de bolas convencional.

Debido a que este equipo es considerado de baja energía, la molienda se realizó hasta completar 100 horas empleando una relación de peso bolas/polvo de 100:1. La carga y descarga de polvos se realizó dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón.

4.2.2 Molino simoloyer.

En este equipo se llevó a cabo la molienda del sistema Mg-Ni con las diferentes relaciones de peso de bolas/polvo reportadas en la Tabla 4. El objetivo de emplear diferentes relaciones de peso son: es un equipo nuevo en el procesamiento de polvos y no hay muchas referencias de trabajos realizados con este equipo; y porque los resultados obtenidos pueden ser de interés para una posible producción a nivel industrial. Este equipo tiene la posibilidad de operación bajo condiciones de atmósfera controlada de vacío o de argón. Se utilizó un flujo de agua en el cabezal (vial) para evitar el calentamiento del mismo. Los parámetros de molienda se muestran en la Tabla 6. El sistema fue evacuado y llenado con argón varias veces previo a la carga de la mezcla de polvos. A su vez, el aditamento del Simoloyer donde se mezclaron los polvos fue tratado de la misma manera en una caja de guantes. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de molienda y se analizaron por difracción de rayos-X. Cada molienda se finalizó hasta que se obtuvo el compuesto intermetálico Mg₂Ni. Al finalizar la molienda, los polvos se almacenaron en frascos con atmósfera de argón (aproximadamente 1 atm), previo a la medición de las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno.

Tabla 6. Parámetros empleados en la molienda con el Simoloyer.

| | |
|----------------------------------|---|
| Simoloyer: | Modelo CM01 2-I |
| Bolas de molienda: | Acero inoxidable |
| Diámetro de las bolas: | 5.15 mm |
| Peso total de bolas: | 1500 g |
| Relación de peso bolas/polvo: | 100:1, 50:1, 20:1, 10:1 |
| Peso de polvos: | 15, 30, 75, 150 g (correspondiente a la relación de peso bolas/polvo) |
| Velocidad de rotación: | 800 rpm (13 minutos)/400 rpm (2 minutos) |
| Atmósfera: | Argón (<1 atm) 99.5% |

4.2.3 Molino tipo planetario.

Este equipo se utilizó para la molienda de todos los aluminuros alcalinos y de algunas aleaciones base magnesio, tal como se muestra en la Tabla 4. El molino se encuentra dentro de una caja de guantes con flujo continuo de argón (humedad y oxígeno < 30ppm). En todos los sistemas molidos con este equipo se empleó una base de 40 g de mezcla de polvos y 400 g de bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro. Se empleó una velocidad de rotación constante de 230 rpm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de molienda hasta completar 100 horas de procesamiento.

4.3 Caracterización.

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con esta técnica se caracterizó la morfología y tamaño del sistema Mg-Ni a diferentes tiempos de molienda. Se hicieron de igual manera observaciones del sistema Mg-Ni después de haber sometido los polvos al proceso de absorción y desorción de hidrógeno de los mismos. El equipo empleado fue un JEOL JSM-35CF.

4.3.2 Difracción de rayos-X (DRX).

La caracterización estructural de los polvos de Mg-Ni provenientes del Simoloyer, se llevó a cabo en un difractómetro de rayos-X (DRX) Siemens modelo D500 y se empleó una radiación Cu K α . El resto de las aleaciones base Mg y los aluminuros, se caracterizaron en un difractómetro Bruker D8 Advance empleando el mismo tipo de radiación que en el Siemens. Se tomaron muestras de polvos a diferentes intervalos de tiempo de molienda para monitorear los cambios estructurales y/o reacciones al estado sólido. Para identificar los picos y calcular el tamaño de cristalita de las fases presentes, se utilizó el programa "Topas 2" (herramienta de análisis del DRX) que tiene la capacidad de identificar picos y determinar el ancho medio de los mismos, cuando estos se encuentran a ángulos (2θ) muy cercanos. Debido a la alta reactividad de los aluminuros después de la

molienda (se hidratan fácilmente en aire), se diseñó un portamuestras en el cual se emplea un plástico que cubre al polvo y así realizar las mediciones de DRX. En la Figura 15 se muestra el portamuestras con una muestra de polvos de alanatos y su colocación en el difractómetro.



Figura 15. Portamuestras empleado para DRX de los aluminuros.

Para calcular el tamaño de cristalita respectivo, se utilizó el programa "Topas 2" (herramienta de análisis del DRX) que tiene la capacidad de determinar el ancho medio de los mismos cuando éstos se encuentran a ángulos (2θ) muy cercanos. Estos datos se emplearon para el cálculo respectivo utilizando la ecuación de Scherrer [44].

4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, siglas en inglés) permite caracterizar las temperaturas a las que se presentan eventos energéticos, tales como transformaciones de fase y oxidación o pérdida en peso; así como se puede determinar directamente el calor de descomposición de las reacciones que se presenten durante el calentamiento. En este trabajo se analizó la descomposición de los alanatos para obtener el valor correspondiente de entalpía de forma directa y las respectivas temperaturas de descomposición de los mismos. El equipo empleado fue un NETZSCH STA 409C y se encuentra localizado dentro de una caja de guantes con un flujo constante de argón (contenido de oxígeno <30 ppm). La velocidad de calentamiento empleada en todos los experimentos fue de 5 °C/minuto.

4.3.4 Absorción-desorción de hidrógeno y propiedades termodinámicas de hidruros metálicos.

Las pruebas de absorción-desorción de hidrógeno y las mediciones de presión-composición-temperatura (PCT) se llevaron a cabo en dos equipos conocidos como "titration" o "PCT": Hidro-Quebec [45] y HERA-Hydrogen systems [46], ambos canadienses. El programa que emplean estos equipos para medir el contenido de hidrógeno se basa en la ley de Sieverts, la cual se describe brevemente en el Apéndice A. Los portamuestras empleados por ambos equipos, se colocaron dentro de la caja de guantes y se pesaron las muestras de polvo correspondientes. En la Figura 16 se muestran las partes de los portamuestras de dichos equipos.



Figura 16. Portamuestras de los equipos titration.

Una vez pesada la muestra, se cierra el contenedor con una "tapa-malla", la cual sella perfectamente y al centro tiene una malla (apertura de 0.5 micras) cerámica que permite el paso del gas hidrógeno, y por su tamaño de malla no permite la salida del polvo. Una vez preparado el portamuestra, se saca de la caja de guantes y se conecta a la máquina titration. Como es evidente, es necesario realizar la evacuación de todo el sistema principalmente en la primera medición, de tal manera que se elimine el aire de los tubos y el argón del tubo del portamuestras. En la Figura 17 se muestran los equipos empleados.

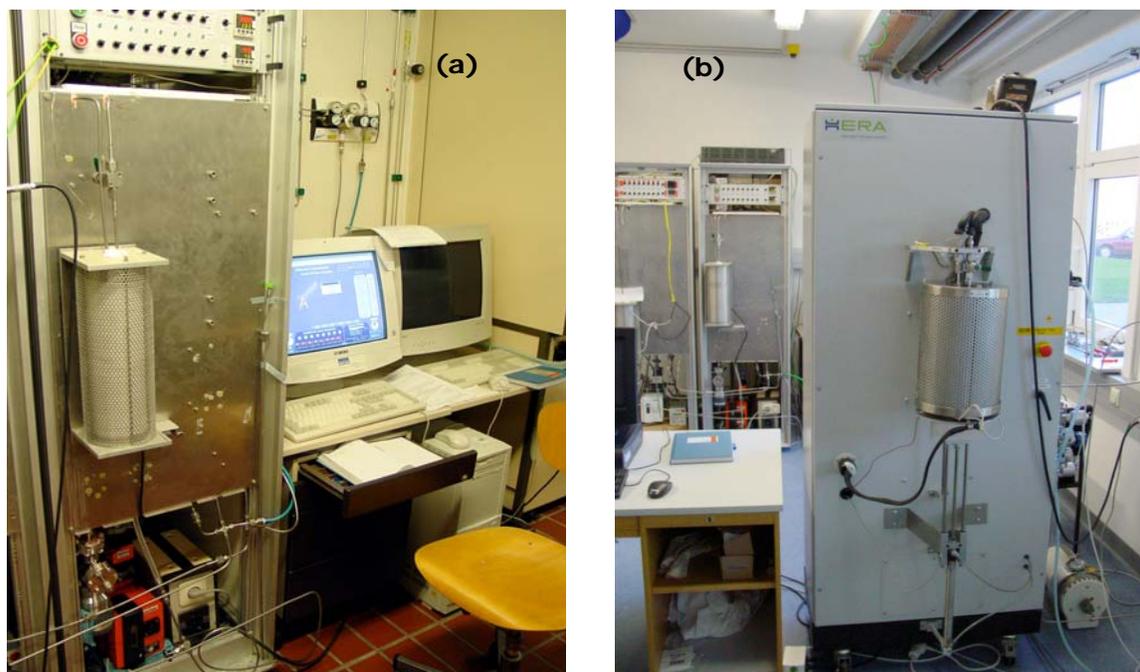


Figura 17. Equipos titration: (a) Hydro-Quebec, (b) HERA.

4.3.4.1 Aleaciones base magnesio.

El equipo utilizado fue el titration-Hidro-Quebec (Figura 17a), debido a que presenta una mayor exactitud a presiones relativamente bajas (capacidad máxima del equipo: 40 atm). Se empleó una presión de absorción de hidrógeno constante de 9 atm para todos los experimentos. La temperatura fue el parámetro variable. Se empleó una cantidad de muestra de polvo entre 120 y 160 mg. El proceso de desorción en todas las mediciones se llevó a cabo a 10^{-3} atm.

4.3.4.2 Alanatos de sodio y litio: $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Las mediciones de absorción de hidrógeno se llevaron a cabo con el equipo titration-HERA (Figura 17b), debido a que tiene mayor precisión a altas presiones. La cantidad de muestra tomada en todos los experimentos fue aproximadamente de 600 mg. Se realizaron primero las mediciones PCT del aluminuro de sodio litio ($\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$) para determinar las presiones de equilibrio. Dicho procedimiento se

realiza calentando la muestra hasta la temperatura fijada (intervalo de temperaturas seleccionadas de 180 hasta 230 °C) e incrementando la presión de hidrógeno hasta valores mayores de la presión de equilibrio ("mesetas"), con el objeto de verificar que no haya más mesetas. Con estos datos se determinan las gráficas de Van't Hoff y se calcula el valor de entalpía de absorción y descomposición. El análisis de la absorción de hidrógeno se llevó a cabo tomando en cuenta diversos factores, tales como:

1. En condiciones de equilibrio de presión y temperatura
2. A temperatura constante y diferentes presiones de hidrógeno
3. A presión constante y diferentes temperaturas

En los experimentos a presión constante se empleó la presión que mejor cinética presentó a temperatura constante.

Se realizaron los experimentos de absorción-desorción de hidrógeno del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con los catalizadores mostrados en la Tabla 5 empleando temperaturas desde 180 hasta 230 °C y presiones de hidrógeno desde 43 hasta 85 atm.

4.3.4.3 Alanatos de litio: LiAlH_4 .

Como se menciona en los antecedentes teóricos, el alanato de litio (LiAlH_4) se descompone en varias reacciones (etapas), las cuales, para ser reversibles, requieren altas presiones de hidrógeno y tiempos largos. La reacción al estado sólido obtenida en este trabajo mediante AM corresponde a la reacción (15) mostrada en los antecedentes: $3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$. En el material inicial (LiAlH_4) se adicionó el catalizador TiO_2 (5 %mol) y se utilizó el molino tipo planetario. Las mediciones de absorción-desorción de hidrógeno en este material y las correspondientes curvas PCT fueron obtenidas con el equipo titration Hydro-Quebec, en condiciones de baja presión. El motivo es que no se contaba aún con el equipo que opera a altas presiones HERA-Hydrogen Systems.

V. RESULTADOS

5.0 Sistema Mg-Ni.

5.0.1 Caracterización de materiales.

En la Figura 18 se muestra la forma y tamaño de los polvos de Mg y Ni originales. La forma de las partículas de Mg corresponden a hojuelas de un tamaño medio entre 40 y 50 μm . Las partículas de Ni son casi esferas porosas también del mismo orden de tamaño medio.

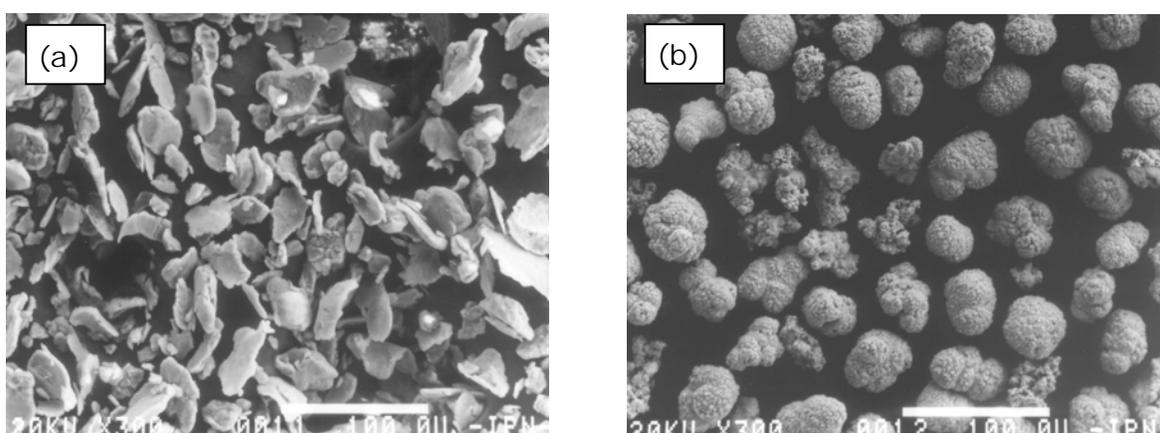


Figura 18. Morfología de los polvos iniciales, (a) Magnesio y (b) Níquel.

5.0.2 Difracción de rayos-X.

5.0.2.1 Molino de bolas convencional.

Los patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda hasta 100 horas, no mostraron la formación de Mg_2Ni . De tal manera que se emplearon otras relaciones de peso (200:1 y 300:1), y se tomaron muestras a diferentes tiempos de molienda, dando los mismos resultados negativos. Por lo tanto, se descarta este equipo para la fabricación de estos materiales en este trabajo.

5.0.2.2 Molino Simoloyer.

Con este equipo se realizó un tipo de molienda cíclica variando la velocidad de rotación como se describe en la Tabla 6. Se emplearon diferentes relaciones de peso bolas/polvo para determinar las condiciones óptimas de molienda para la

obtención del intermetálico Mg_2Ni . La Figura 19 muestra los resultados obtenidos para una relación de peso 100:1.

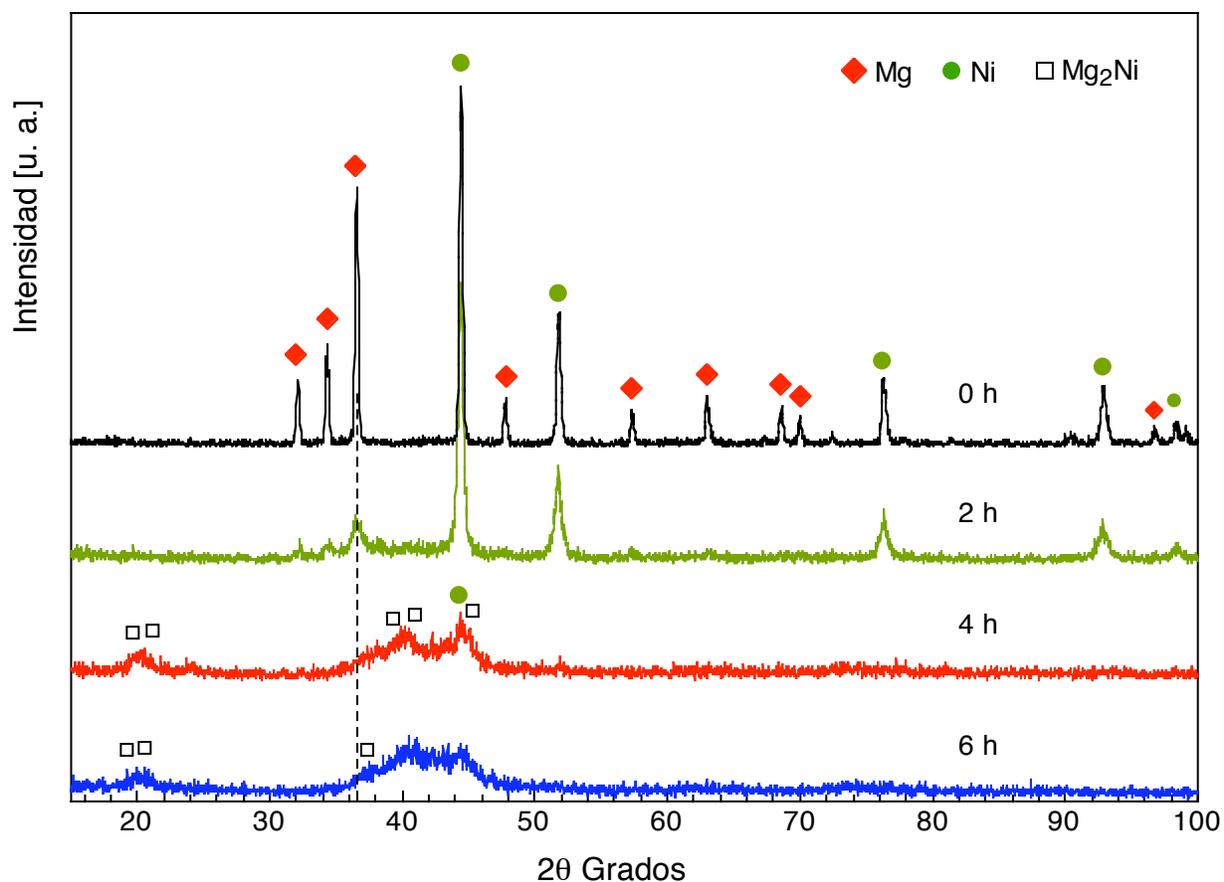


Figura 19. Patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda en el Simoloyer para la relación de peso de 100:1.

Como se puede observar, la desaparición de picos de Mg y Ni se presenta a 4 horas de molienda y aparecen picos identificados como el intermetálico Mg_2Ni . A 6 horas de molienda se presenta ensanchamiento de picos, lo cual es indicativo de refinamiento de grano. La línea discontinua es un auxiliar para observar la evolución del pico de Mg de mayor intensidad. El tamaño de cristalita calculado se muestra en la Tabla 7. Para este cálculo, se utilizó el programa "Topas 2" que tiene la capacidad de determinar el ancho medio de los mismos cuando estos se encuentran muy juntos, tal como se observa en la Figura 19 a tiempos de molienda de 4 y 6 horas.

La Figura 20 muestra los patrones de DRX obtenidos de los polvos molidos con el Simoloyer para la relación de peso 50:1. Con esta relación de peso, la obtención del intermetálico Mg_2Ni inicia a partir de 6 horas de molienda. Se presentan también picos de Ni a altos ángulos de difracción, los cuales desaparecen a 10 horas de molienda.

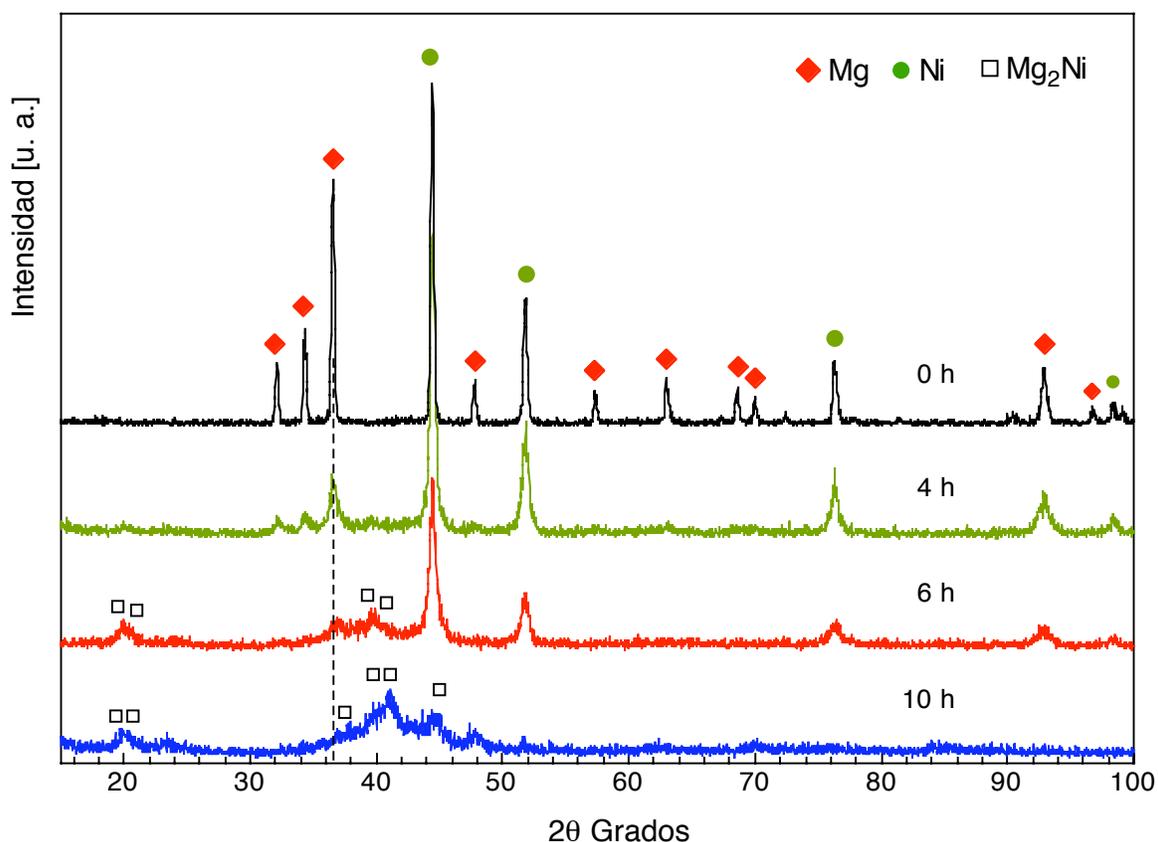


Figura 20. Patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda en el Simoloyer para la relación de peso de 50: 1.

La Figura 21 muestra los resultados de DRX obtenidos a diferentes tiempos de molienda en el Simoloyer para la relación de peso de 20:1. La transformación del Mg y Ni para obtener el intermetálico Mg_2Ni inicia a partir de 12 horas de molienda. Se presentan trazas de Ni a 16 horas. Los tamaños de cristallita calculados a 16 horas de molienda se reporta en la Tabla 7.

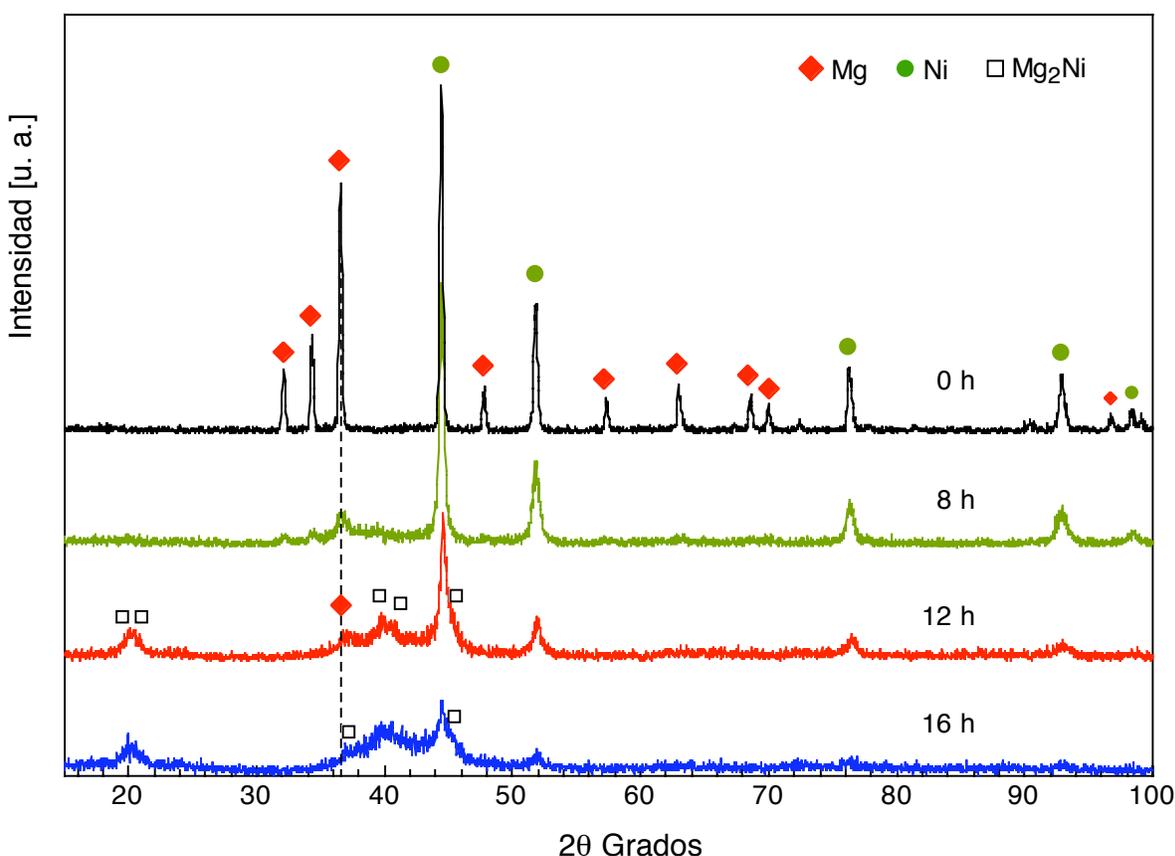


Figura 21. Patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda en el Simoloyer para la relación de peso de 20: 1.

La Figura 22 muestra los resultados de DRX obtenidos a diferentes tiempos de molienda en el Simoloyer para la relación de peso de 10:1. Con esta relación de peso, la reacción entre el Mg y Ni para la formación del intermetálico Mg_2Ni se presenta a partir de 20 horas de molienda. Sin embargo, a este tiempo se presentan aún picos que corresponden a Ni. Aparentemente se presentan trazas de Mg a 25 horas de molienda, como se observa mediante la línea discontinua para observar la evolución del pico de mayor intensidad del Mg. Sin embargo, picos de Mg_2Ni están presentes y el programa Topas identificó estos últimos picos. El ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos observados a partir de 25 horas de molienda, son característicos de los materiales nanocristalinos.

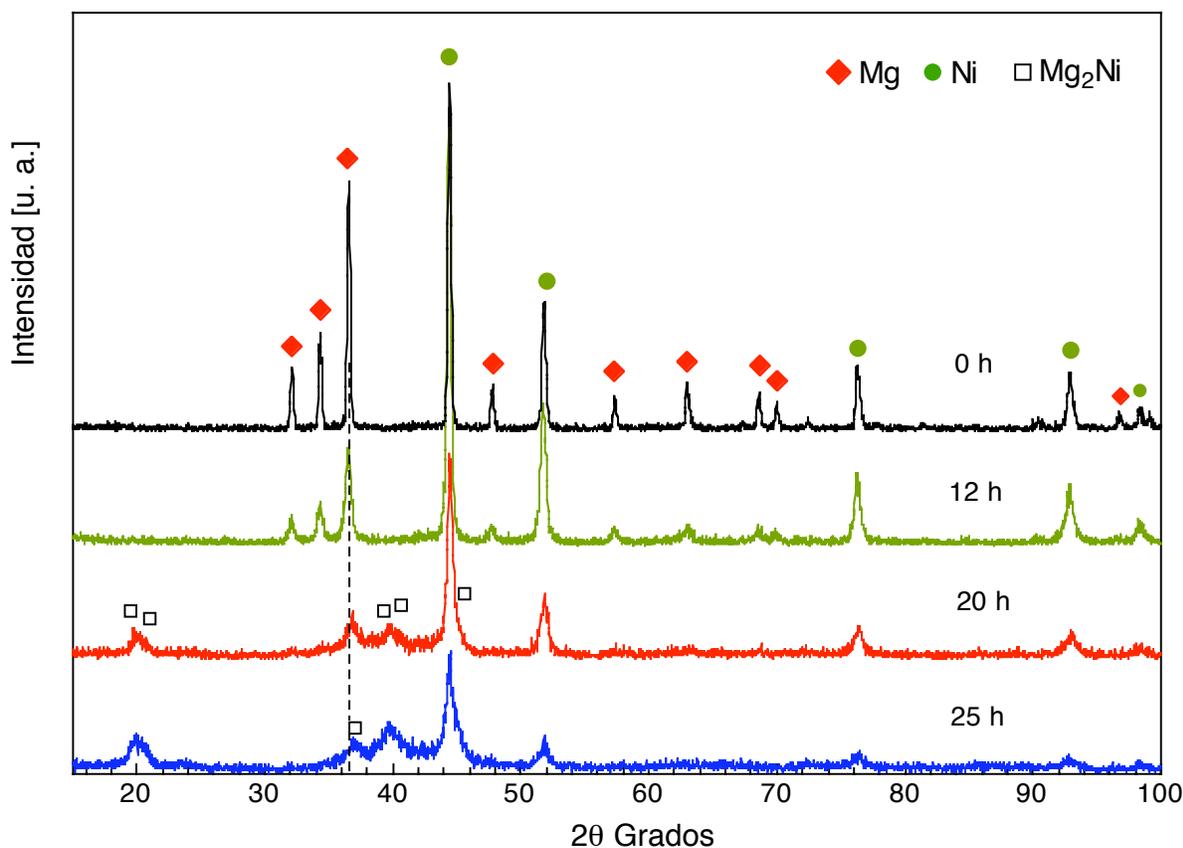


Figura 22. Patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda en el Simoloyer para la relación de peso de 10: 1.

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos del cálculo del tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer para el sistema Mg-Ni con todas las relaciones de peso de bolas/polvo empleadas. Los números entre los paréntesis representan el tiempo de molienda final.

Tabla 7. Tamaño de cristalita (nm) por la molienda de Mg-Ni en el Simoloyer.

| Fase / Relación | 10:1(25h) | 20:1(16h) | 50:1(10h) | 100:1(6h) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Mg ₂ Ni | 6 | 6 | 11 | 4 |
| Ni | 29 | 18 | 13 | 3 |
| Mg | ---- | ---- | 14 | ---- |

Los resultados del cálculo de cristalita muestran que se obtienen tamaños nanométricos por efecto de la molienda en el Simoloyer. El programa Topas identificó un pico que corresponde a Mg en la muestra de polvo con relación de peso de 50:1.

Considerando el tiempo final de molienda en cada relación de peso, se observa claramente en la Figura 23 que el tiempo para la obtención del intermetálico Mg_2Ni incrementa con la disminución de la relación de peso. De acuerdo con la cantidad de polvos que se pesó en cada caso (Tabla 4), se tiene mayor probabilidad de que el desgaste natural de las bolas y paredes del molino durante la molienda, genere mayor contaminación por hierro con una relación de peso de 100:1.

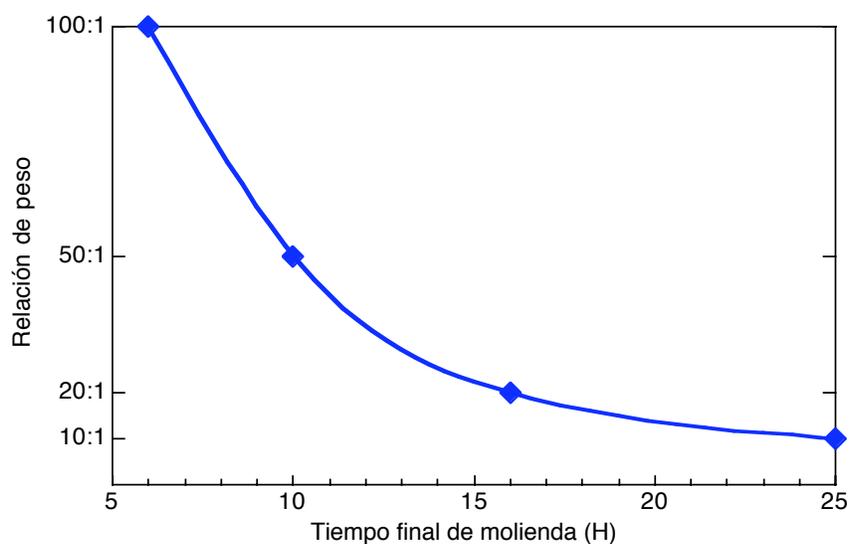


Figura 23. Efecto de la relación de peso en la formación del intermetálico Mg_2Ni .

Se midió la contaminación por hierro y oxígeno por medio del microanálisis por análisis por dispersión de energía (EDS) en el MEB. Los resultados obtenidos para las muestras molidas con las diferentes relaciones de peso empleadas se muestran en la Tabla 8. Dicho análisis fue realizado a las muestras en las cuales la presencia del intermetálico Mg_2Ni es evidente. Los números entre paréntesis indican el tiempo final de molienda.

Tabla 8. Contenido de hierro y oxígeno al final de la molienda de Mg-Ni en el Simoloyer con diferentes relaciones de peso.

| Relación de peso | Promedio Fe [%peso] | Promedio O ₂ [%peso] |
|------------------|---------------------|---------------------------------|
| 100:1 (6h) | 1.6 ± 0.20 | 5.1 ± 0.10 |
| 50:1 (10h) | 0.8 ± 0.20 | 4.3 ± 0.05 |
| 20:1 (16h) | 0.4 ± 0.15 | 5.6 ± 0.06 |
| 10:1 (25h) | 0.4 ± 0.20 | 4.9 ± 0.10 |

La Figura 24 muestra los contenidos de hierro y oxígeno como efecto de la relación bolas/polvo. Como se observa, el contenido de Fe incrementa con la relación de peso. Debido a que las condiciones de operación del Simoloyer fueron las mismas en todas las moliendas, es de esperarse mayor posibilidad de contaminación por Fe en el material con la relación de peso de 100:1. En el caso del oxígeno, no se presenta ninguna tendencia en su contenido como función de la relación de peso.

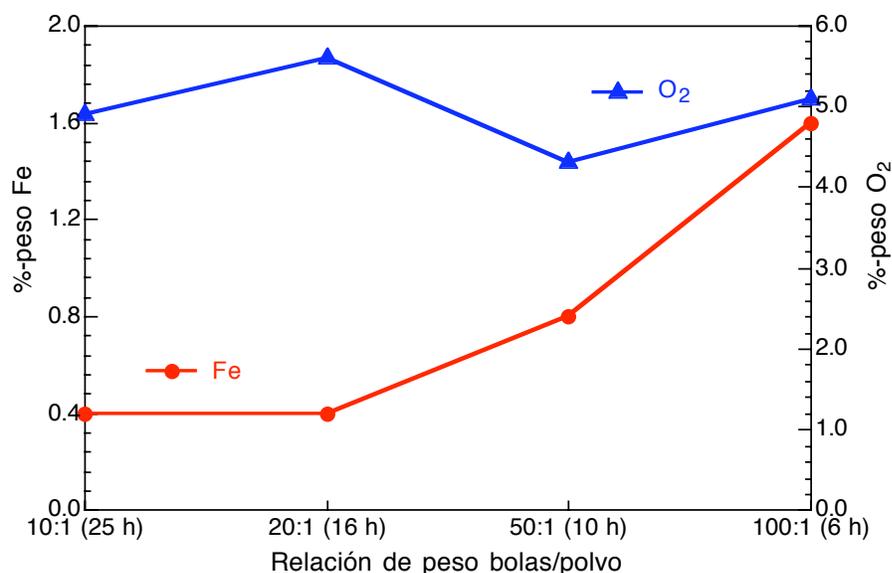


Figura 24. Contenidos de hierro y oxígeno después la molienda en el Simoloyer.

5.0.3 Cinética de absorción de hidrógeno.

En la Figura 25, se muestran las curvas de absorción-desorción de hidrógeno de las muestras en las cuales se obtuvo el intermetálico Mg₂Ni en todas

las relaciones de peso bolas/polvo. El tiempo de molienda de las muestras que se tomaron para estos experimentos se indica entre paréntesis. La temperatura y presión de hidrógeno para la absorción fueron 300 °C y 9 atm, la desorción se llevó a cabo a la misma temperatura en todos los experimentos en vacío. Los símbolos rellenos y vacíos corresponden a la absorción y desorción, respectivamente.

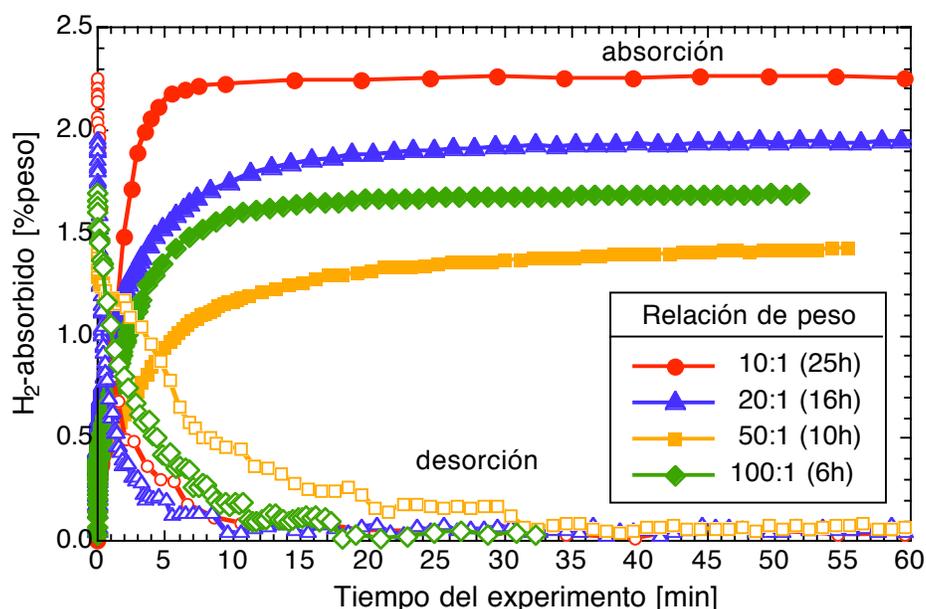


Figura 25. Cinética de absorción-desorción de hidrógeno a 300°C/9 atm H₂ en Mg₂Ni obtenido con diferentes relaciones de peso.

Se observa que la máxima y mínima capacidad de almacenamiento de hidrógeno se presenta en las muestras con las relaciones de peso 10:1 y 50:1, respectivamente. La presencia de Fe en el Mg₂Ni es considerado como impureza para la reacción con el hidrógeno. De acuerdo al contenido de Fe detectado por EDS después de la molienda (Tabla 8), se esperaría que la absorción de hidrógeno en la muestra con la relación de peso de 100:1, fuera menor con respecto al resto de las muestras. No obstante, en la muestra con la relación de peso 50:1 se observa la presencia de trazas de Mg (Tabla 7), de lo cual se concluye que Mg "libre" reacciona con el oxígeno para formar MgO el cual inhibe la reacción con el hidrógeno.

Por otro lado, el contenido estequiométrico de hidrógeno en la reacción de hidruración del intermetálico Mg_2Ni



es de 3.6 % peso, y el máximo obtenido fue de 2.4 % peso (en la relación de peso de 10:1). Sin embargo, como se observa en la Tabla 7 para esta relación de peso se presentan trazas de Ni, lo cual es indicativo que la transformación del intermetálico Mg_2Ni no se realizó completamente, y por lo tanto, el hidrógeno absorbido no alcanza la cantidad estequiométrica de la reacción 20.

Respecto a la desorción, no se observan diferencias importantes en las relaciones de peso de 10:1 y 20:1, en las que se obtiene la completa liberación de hidrógeno justo después de 10 minutos. Con la relación de peso de 100:1 y 50:1 el proceso de desorción se realizó después de 17 y 32 minutos, respectivamente. La lenta liberación de hidrógeno por la muestra con la relación de peso de 50:1 se atribuye a la posible formación de MgO en la superficie de las partículas durante la molienda.

A partir de estos resultados, el material con la relación de peso de 10:1 es de mayor interés debido a su mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno y su rapidez para absorber y liberar hidrógeno.

La Figura 26 muestra las curvas de absorción-desorción de hidrógeno para el polvo con relación de peso de 10:1 con 25 horas de molienda, a diferentes temperaturas y una presión de hidrógeno de 9 atm. Los símbolos rellenos y vacíos corresponden a la absorción y desorción, respectivamente.

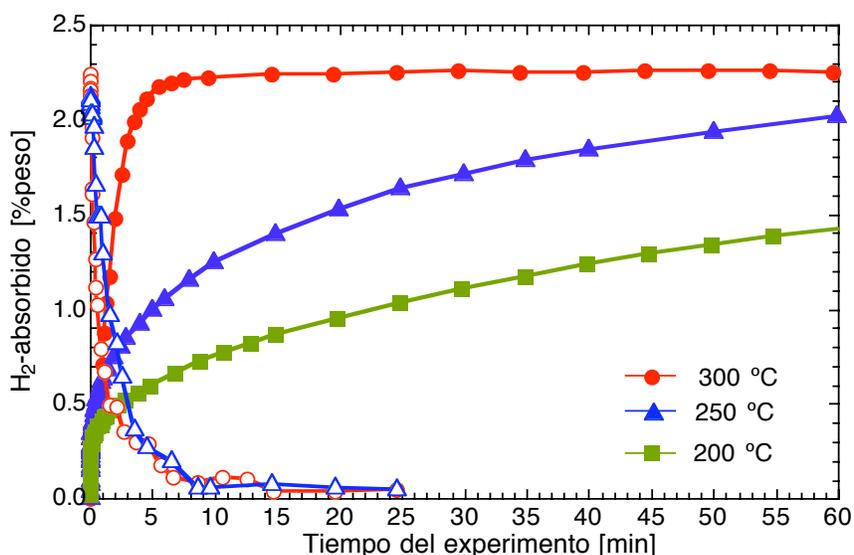


Figura 26. Absorción-desorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en Mg_2Ni producido en 25h de molienda en el Simoloyer para una relación de peso de 10:1.

La velocidad de absorción de hidrógeno es favorecida por el incremento de la temperatura. A 300 °C se alcanza la capacidad máxima del material después de 10 minutos. La desorción es similar a 250 y 300 °C obteniéndose prácticamente la liberación de hidrógeno después de 10 minutos. Sin embargo, no se detectó la desorción a 200 °C. Para analizar estos resultados, se realizaron mediciones de PCT. La Figura 27 muestra las curvas PCT correspondientes.

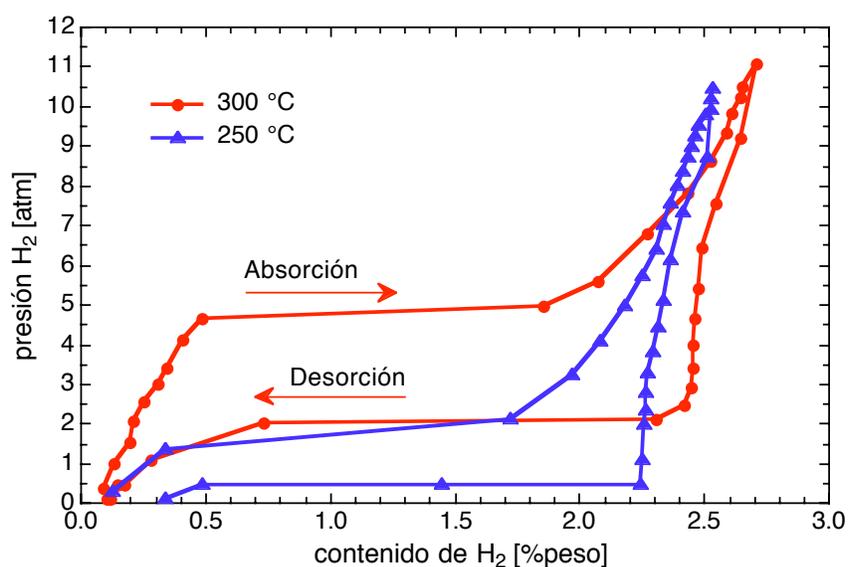


Figura 27. Curvas PCT de Mg_2Ni a 25h de molienda y relación 10:1.

Se observa que las presiones de equilibrio (“mesetas”) para la absorción y desorción disminuyen con la temperatura. Las presiones de equilibrio de absorción ($P_{\text{eq-abs}}$) y desorción ($P_{\text{eq-des}}$) obtenidas experimentalmente se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Presiones de equilibrio a diferentes temperaturas para Mg_2Ni .

| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | $P_{\text{eq-abs}}$ (atm) | $P_{\text{eq-des}}$ (atm) |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 300 | 5 | 2 |
| 250 | 1.8 | 0.5 |

Estos resultados indican que la formación del hidruro metálico Mg_2NiH_4 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene a una presión mínima de hidrógeno de 5 atm, y su descomposición (liberación de hidrógeno) se puede obtener máximo a 2 atm. Al disminuir la temperatura, las presiones de equilibrio disminuyen de la misma manera como se muestra en la literatura (ver Figura 7). Se observa que la desorción es lenta cuando la presión de equilibrio es pequeña (menor a 1 atm). Por lo tanto, es de esperarse que la presión de equilibrio a temperaturas menores de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sea tan pequeña que el equipo no la pueda detectar. Esto explica perfectamente porque no se obtuvo la curva de desorción a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en este material, como se observa en la Figura 26.

Para mejorar la cinética de absorción-desorción de hidrógeno de los polvos molidos con una relación de peso de 10:1, se agregó polvo de Pd (1% mol) como catalizador, y se realizó la molienda respectiva hasta completar 25 horas. Los resultados mostraron una mejora considerable en la capacidad de almacenamiento como se observa en la Figura 28. La absorción se llevó a cabo a una presión de hidrógeno de 9 atm y la desorción se llevó a cabo en vacío.

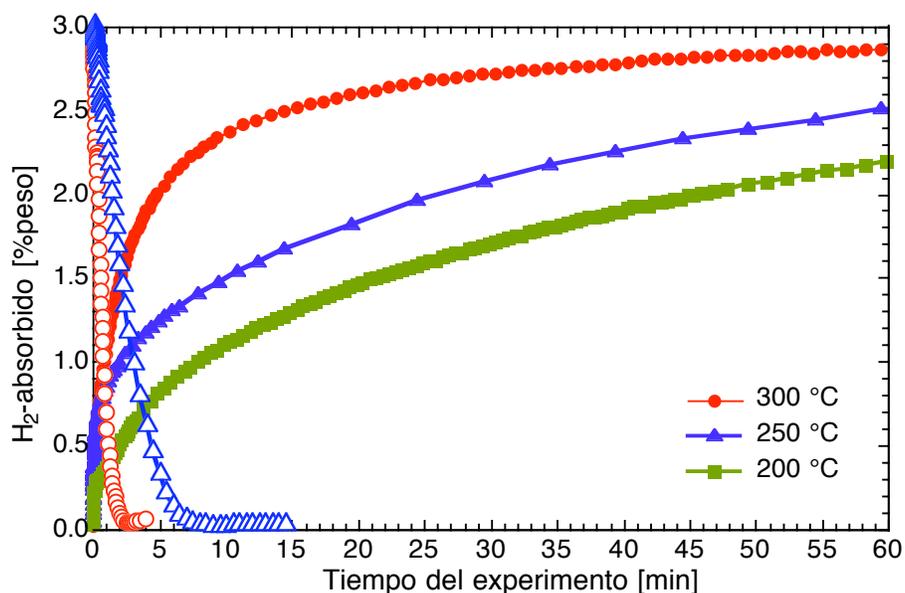


Figura 28. Curvas de absorción-desorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en Mg₂Ni+1%mol Pd a 25h de molienda (relación 10:1).

Como se puede ver en la Figura 28, se obtuvo un contenido de 2.9 % en peso de hidrógeno a 300 °C en 60 minutos. Se muestra también que la absorción disminuye con la disminución de la temperatura. De igual forma, la velocidad de desorción se mejoró obteniéndose una total liberación de hidrógeno a una temperatura de 300 °C en 3 minutos. No se observó experimentalmente la desorción a 200 °C.

En la Tabla 10 se presentan los resultados de absorción de hidrógeno a diferentes temperaturas y 60 minutos de transcurrido el experimento, para el intermetálico Mg₂Ni molido en el Simoloyer con y sin la adición de Pd como catalizador. Se comparan solamente los materiales que se obtuvieron con los mismos parámetros de molienda, esto es, con una relación de peso de 10:1 y 25 horas de molienda. Como se puede notar en la Tabla 10, la adición del Pd como catalizador tiene un efecto favorable en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Esta influencia se analiza en la sección de discusión de resultados.

Tabla 10. Absorción de hidrógeno por Mg_2Ni con y sin catalizador a diferentes temperaturas.

| Intermetálico | Hidrógeno absorbido (%-peso) | | |
|---------------|------------------------------|----------|----------|
| | a 300 °C | a 250 °C | a 200 °C |
| Mg_2Ni | 2.3 | 2.0 | 1.4 |
| $Mg_2Ni + Pd$ | 2.9 | 2.5 | 2.2 |

5.0.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La Figura 29 muestra las fotografías de MEB del sistema Mg-Ni a diferentes tiempos de molienda para la relación de peso de 10:1. Se emplearon dos técnicas de observación: electrones secundarios (29a, 29b) y electrones retrodispersados (29c, 29d).

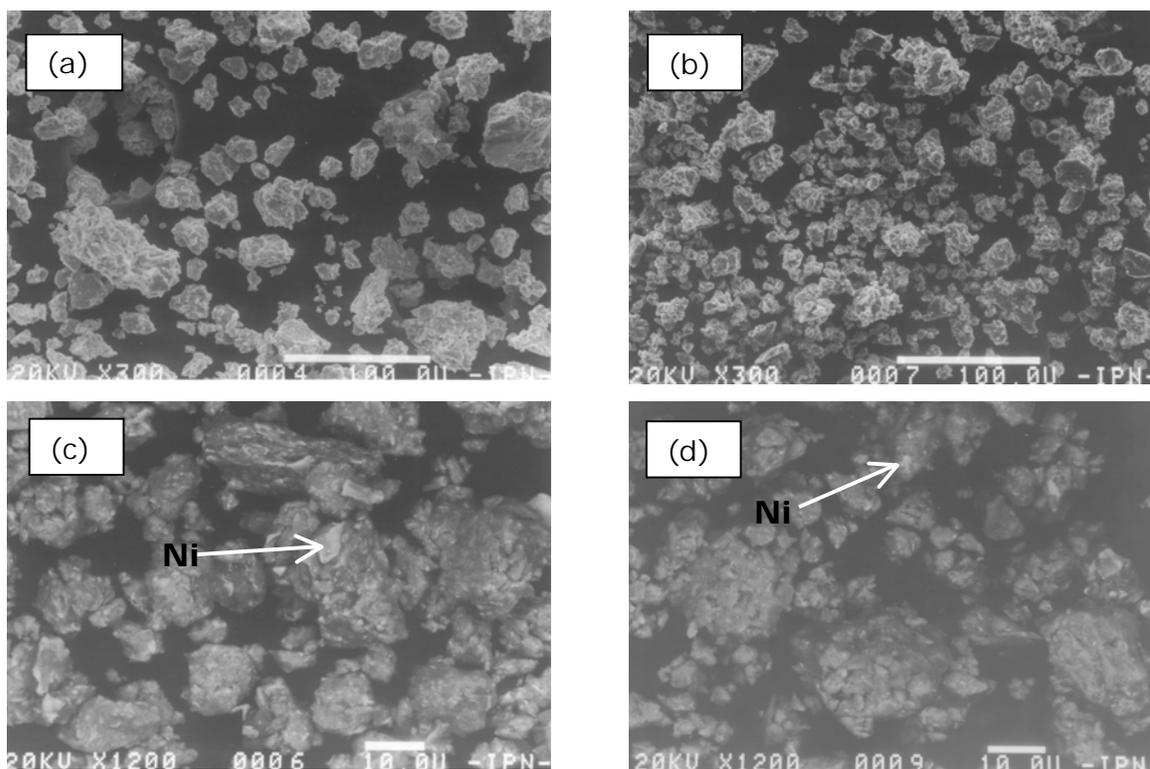


Figura 29. Fotografías de MEB del sistema Mg-Ni con relación de peso de 10:1 y diferentes tiempos de molienda: (a) y (c) 16 h, (b) y (d) 20 h.

Un efecto de la molienda en los polvos, es la disminución del tamaño de partícula con el incremento en el tiempo de procesamiento. De igual manera, otro efecto es la aglomeración de las partículas más pequeñas. El primer efecto es común a cortos intervalos de tiempo de molienda (menor a 25 horas), y el segundo es más probable a periodos largos de molienda (mayor a 25 horas), tal como reportan Arvind [21] y Aoyagi [22] para ambos casos. En las fotografías de MEB se aprecian aglomerados de pequeñas partículas y disminución de las mismas por efecto del tiempo de molienda.

Las regiones que parecen más brillantes (indicadas por las flechas como ejemplo) de las fotografías obtenidas con electrones retrodispersados (29c, 29d), corresponden a Ni. A 20 horas de molienda las partículas muestran una tonalidad gris con pequeñas regiones brillantes, lo cual se relaciona a una mezcla Mg_2Ni+Ni . Dicha aseveración se basa en que los patrones de DRX de la Figura 22, se identifican picos de tales fases.

Por otro lado, se observó que después de los experimentos de absorción-desorción se presentó agrietamiento y fractura de las partículas. Para observar experimentalmente este efecto, se llevaron a cabo 2 ciclos de absorción en una muestra del polvo molido 25 horas correspondiente a la relación de peso de 10:1, y en otra se realizaron 6 ciclos de absorción-desorción de una muestra del mismo polvo. La Figura 30 muestra las fotografías obtenidas en el MEB para ambas muestras. En la Figura 30(a) se observan claramente las grietas iniciales debido al primer ciclo de absorción-desorción, así como regiones de la partícula completamente fracturada. En el caso de la muestra que fue sometida a 6 ciclos, es evidente la fractura de la partícula mostrada en la fotografía, como se observa en la Figura 30(b).

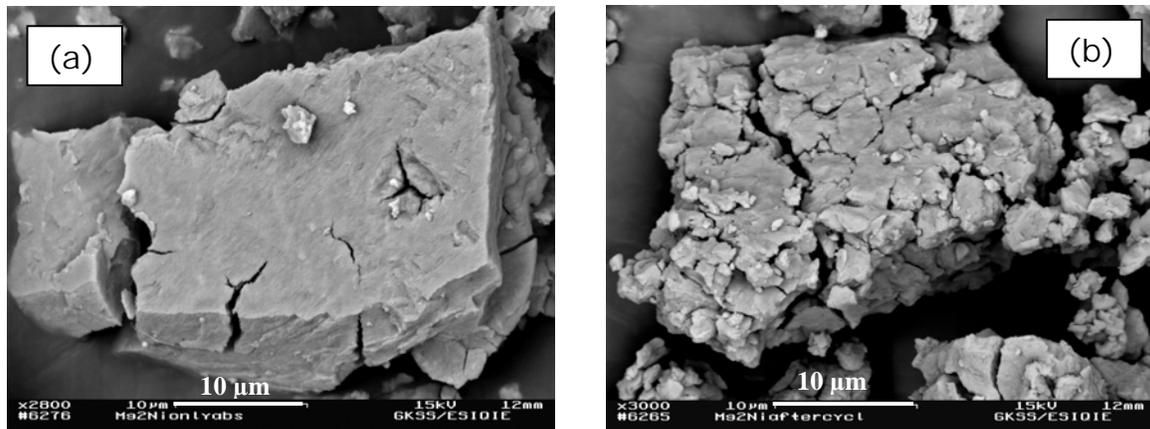


Figura 30. Polvos molidos a 25 horas: (a) absorción ciclo 2, (b) desorción ciclo 6.

Al llevarse a cabo la fractura de partículas por efecto de los ciclos de absorción-desorción, se espera una disminución en el tamaño de las mismas, y como consecuencia el área superficial del polvo incrementa. Por lo tanto, con el incremento en el área superficial de las partículas la velocidad de absorción de hidrógeno incrementa [20,22]. Para observar este efecto, se llevó a cabo la absorción de hidrógeno en una muestra de $Mg_2Ni+1\%mol Pd$ obtenida en 25 horas de molienda a temperatura y presión de $300\text{ }^\circ C$ y 9 atm , respectivamente. La Figura 31 muestra los resultados obtenidos para 1, 6 y 12 ciclos de absorción.

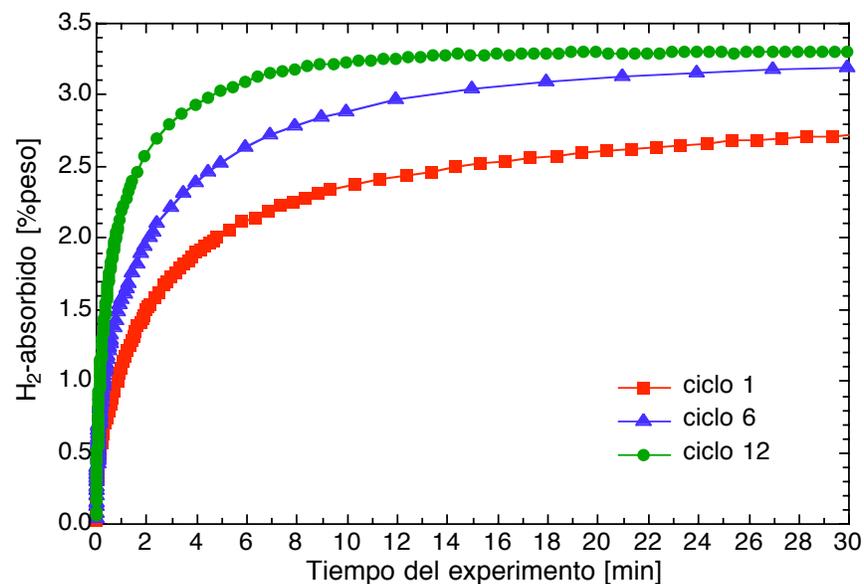


Figura 31. Absorción de hidrógeno ($300^\circ C/9atm$) en Mg_2Ni+Pd molido 25horas con una relación de peso de 10:1, con diferentes con ciclos de absorción.

Como se puede observar, la velocidad de absorción y la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno aumenta con los ciclos de absorción-desorción. Este efecto se atribuye a que existen mayores sitios de reacción del metal con el hidrógeno debido a que el agrietamiento produce mayor área superficial de las partículas. A 12 ciclos, se obtiene un contenido de hidrógeno de 3.3 %-peso después de 14 minutos, siendo este valor cercano al contenido estequiométrico del hidruro Mg_2NiH_4 , el cual corresponde a 3.6 %-peso. Si se considera el tiempo al cual se obtiene el contenido máximo que el material puede absorber (Figura 31), se define un *"tiempo de saturación"*. Graficando los ciclos de absorción-desorción de hidrógeno con respecto al tiempo de saturación (Figura 32), se puede visualizar claramente que el tiempo de saturación disminuye con el número de ciclos de absorción-desorción. Se supone por lo tanto, que la velocidad de reacción del hidrógeno en la superficie de las partículas es mayor.

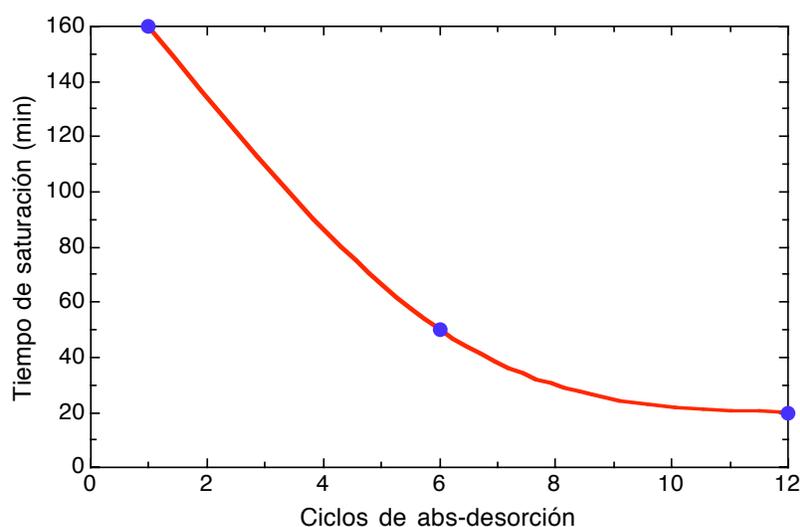


Figura 32. Efecto de la cinética de absorción con respecto al "tamaño de partícula" en una muestra de polvo Mg_2Ni+Pd molido 25 horas.

Las fotografías de MEB (Figura 30) y la disminución en el tiempo de saturación (Figura 32) debido a los ciclos de absorción-desorción de hidrógeno, muestran que se presenta fractura en partículas y que los aglomerados producidos durante la molienda desaparecen, con lo cual se generan mas superficies de reacción metal-hidrógeno.

5.1 Sistema Mg-Cu.

5.1.1 Difracción de rayos-x.

Con este sistema se utilizó el molino planetario para llevar a cabo la AM. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de molienda hasta completar 100 horas, siendo éstas muestras las que se utilizaron para el análisis de las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno. En la Figura 33 se muestran los patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda.

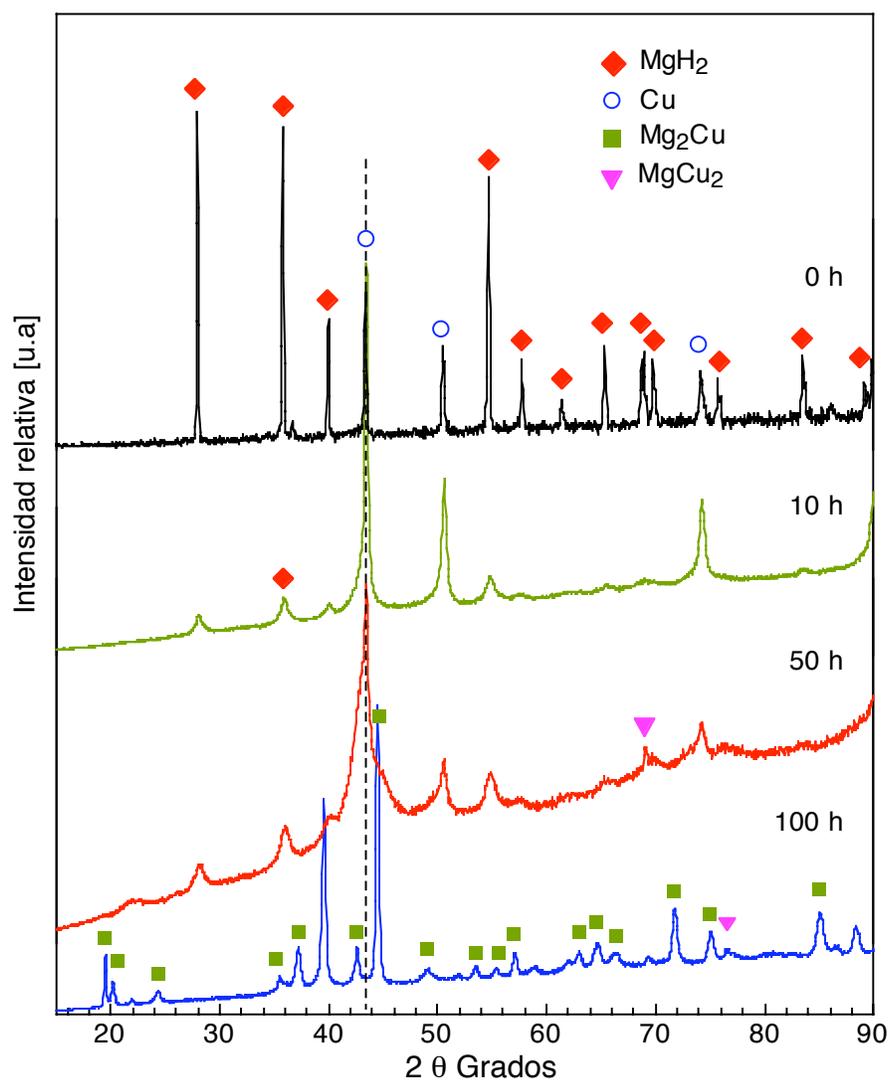


Figura 33. Patrones de difracción de del sistema 2Mg-Cu (atómico) a diferentes tiempos de molienda.

Los resultados de molienda muestran que la formación del intermetálico Mg_2Cu a partir de 50 horas de molienda. A 100 horas de molienda se observan principalmente picos correspondientes al intermetálico Mg_2Cu . Sin embargo, se presenta un pico a $39.XXX^\circ 2\theta$ que no se ha identificado y el cual se localiza cerca de un ángulo que corresponde a MgH_2 .

5.1.2 Curvas de absorción-desorción de hidrógeno.

La Figura 34 muestra los resultados obtenidos de absorción-desorción para el sistema Mg_2Cu molido durante 100 horas, a una presión de hidrógeno de 9 atm y diferentes temperaturas de operación. Los experimentos la desorción se realizaron en vacío. Los símbolos rellenos corresponden al proceso de absorción y los vacíos a la desorción.

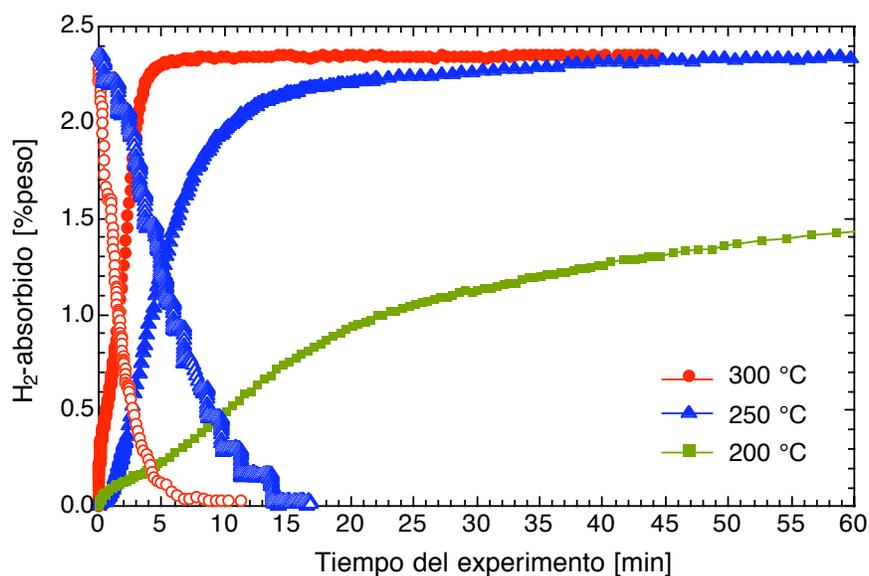


Figura 34. Curvas de absorción-desorción de Mg_2Cu a diferentes temperaturas de una muestra molido 100 horas.

La absorción del hidrógeno en el compuesto Mg_2Cu es rápida a 300 °C, obteniéndose un contenido de 2.4 % peso de hidrógeno después de 7 minutos. A 250 °C se absorbe 2.1 % de hidrógeno en 12 minutos. A 200 °C solo se logra un contenido de hidrógeno de 1.4 % peso en 60 minutos. La velocidad de desorción

se incrementó con la temperatura, logrando una total desorción después de 6 y 15 minutos a 300 y 250 °C, respectivamente. No se registró desorción a 200 °C.

5.2 Sistema Mg-Al-Fe.

5.2.1 Difracción de rayos-X.

Con el objetivo de favorecer la reacción Mg-H, se llevó a cabo la molienda del sistema Mg-Al-Fe con las cantidades reportadas en el desarrollo experimental. La Figura 36 muestra los patrones de difracción para dicho sistema obtenidos a diferentes tiempos de molienda usando el molino planetario.

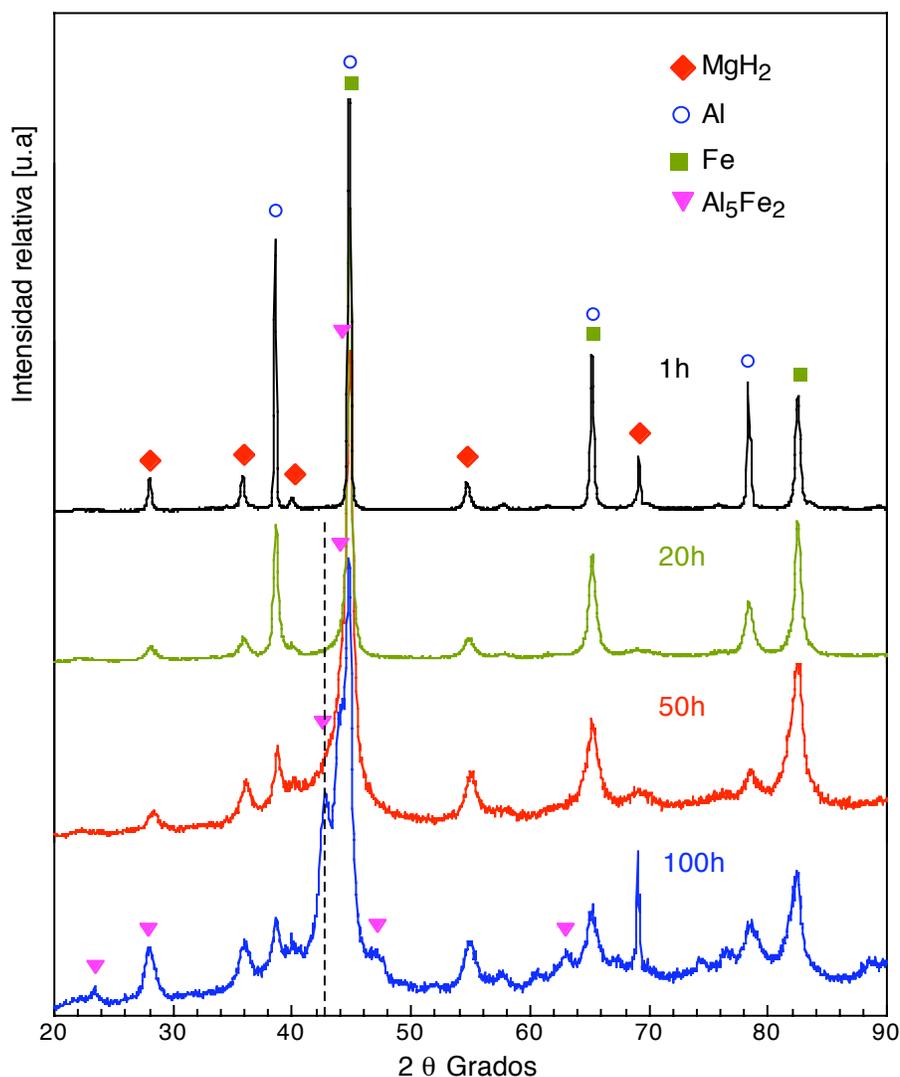


Figura 36. Patrones de difracción Mg-Al-Fe a diferentes tiempos de molienda.

En el sistema que contiene Fe, se observa la formación del compuesto Al_5Fe_2 a partir de 50 horas de molienda (41 a 44 grados). A 100 horas de molienda, se observa la aparición de nuevos picos a 24 y 28 grados, identificados de igual manera como Al_5Fe_2 . No obstante, a este tiempo de molienda aún se presentan picos relacionados a Mg, Al y Fe, lo cual indica que la reacción entre dichos elementos no se ha llevado a cabo completamente.

5.2.2 Cinética de absorción-desorción: Mg-Al-Fe.

En la Figura 37, se muestra la cinética de absorción-desorción de hidrógeno a 300 y 250 °C del sistema Mg-Al-Fe, el cual fue molido a 100 horas. Las presiones de absorción en todas las mediciones fueron de 9 atm.

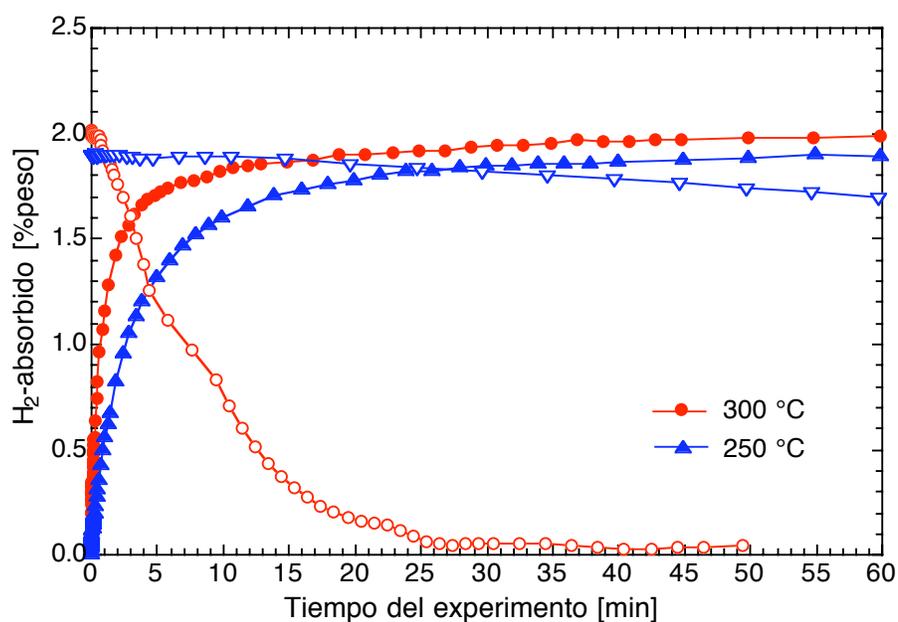


Figura 37. Curvas de absorción-desorción a 300 y 250°C para el sistema Mg-Al-Fe.

La cinética de absorción muestra pequeñas diferencias con respecto a la temperatura. El 90% de la máxima capacidad de absorción se obtiene a 10 y 15 minutos a 300 y 250 °C, respectivamente. La total desorción a 300 °C se obtiene

después de 25 minutos, la cual es lenta comparada con el sistema $\text{Mg}_2\text{Ni}+\text{Pd}$ como catalizador, en donde esta reacción es obtenida después de 4 minutos a la misma temperatura (Figura 29). A una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ se liberan 0.2% peso de hidrogeno transcurridos 60 minutos. Estos resultados hacen suponer que las presiones de equilibrio de desorción tienen valores más bajos comparados con las aleaciones binarias. Para verificar dichas presiones, se llevaron a cabo las correspondientes mediciones PCT a las temperaturas de 250 y $300\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 38 muestra los resultados obtenidos de las mediciones PCT del sistema Mg-Al-Fe.

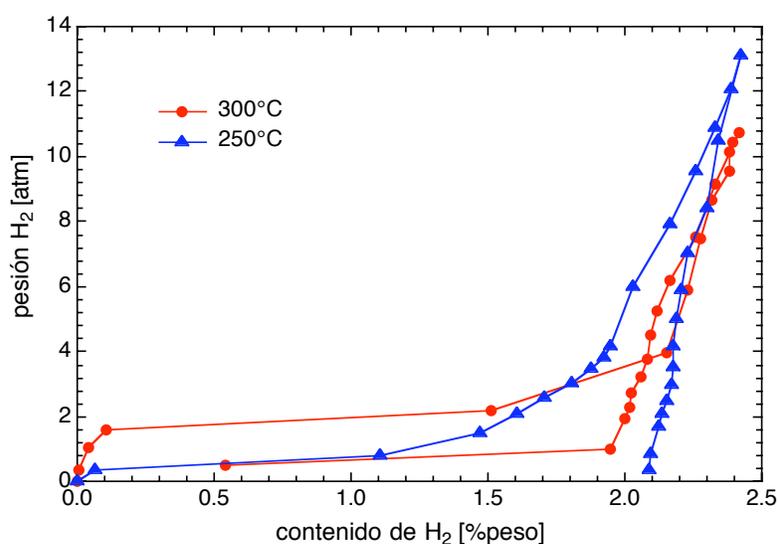


Figura 38. Curvas PCT del sistema Mg-Al-Fe a diferentes temperaturas.

Las presiones de absorción de equilibrio tienen valores de 2 y 0.8 atm a 300 y $250\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Comparando con los valores obtenidos en Mg_2Ni , corresponden a menos de la mitad a las mismas temperaturas (ver Tabla 6). A $250\text{ }^\circ\text{C}$ no se observó la meseta de desorción, lo cual explica la lenta cinética de liberación de hidrógeno a esta temperatura.

Para visualizar las características más importantes en el proceso de absorción de las aleaciones base magnesio, se compara (Tabla 8) el contenido de hidrógeno absorbido después de 10 minutos, el tiempo al cual se obtiene la

máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno (tiempo de saturación, t_{sat}) y el contenido máximo de hidrógeno absorbido, el cual corresponde al tiempo de saturación. Todos los experimentos de absorción se realizaron con los mismos parámetros de operación: presión de hidrógeno de 9 atm y una temperatura de 300 °C. Comparando los datos de la Tabla 8, se observa perfectamente que la cantidad de hidrógeno absorbido después de 10 minutos es mayor al 2%-peso de hidrógeno, excepto en la aleación Mg-Al-Fe. Este contenido es bueno considerando que el tiempo al cual se obtuvo es de 10 minutos.

Tabla 8. Resultados comparativos de absorción de aleaciones base Mg.

| Sistema | H ₂ abs. en 10 min (%-peso) | t_{sat} (min) | H ₂ abs. máximo (%-peso) |
|------------------------|---|------------------------|--|
| Mg-Ni | 2.2 | 15 | 2.3 |
| Mg-Ni+Pd | 2.4 | 180 | 3.0 |
| Mg-Ni+Pd (12ciclos) | 3.2 | 25 | 3.3 |
| Mg-Cu | 2.3 | 15 | 2.4 |
| Mg-Al-Fe | 1.8 | ≈120 | 2.0 |

El contenido máximo de hidrógeno absorbido es aún bajo, excepto en la aleación Mg-Ni con Pd como catalizador, en donde el 3 % en peso de hidrógeno absorbido representa un 83 % del estequiométrico para esta aleación. Sin embargo, el tiempo de saturación es largo (180 minutos) para este material. No obstante esto no representa ningún problema, ya que con los ciclos de absorción-desorción de hidrógeno se redujo a 25 minutos y además se alcanzó un contenido de hidrógeno del 3.3 % peso correspondiente a un 91 % del estequiométrico.

5.3 Aluminuro de sodio y litio: $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

5.3.1 Difracción de rayos-x.

Como se mencionó en el desarrollo experimental, el alanato de sodio y litio se obtuvo por molienda en el molino tipo planetario de acuerdo a la reacción: $2\text{NaH} + \text{LiAlH}_4$. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de molienda para observar los cambios estructurales por medio de DRX y verificar la transformación de fase. La Figura 39 muestra los patrones de DRX para dichas muestras.

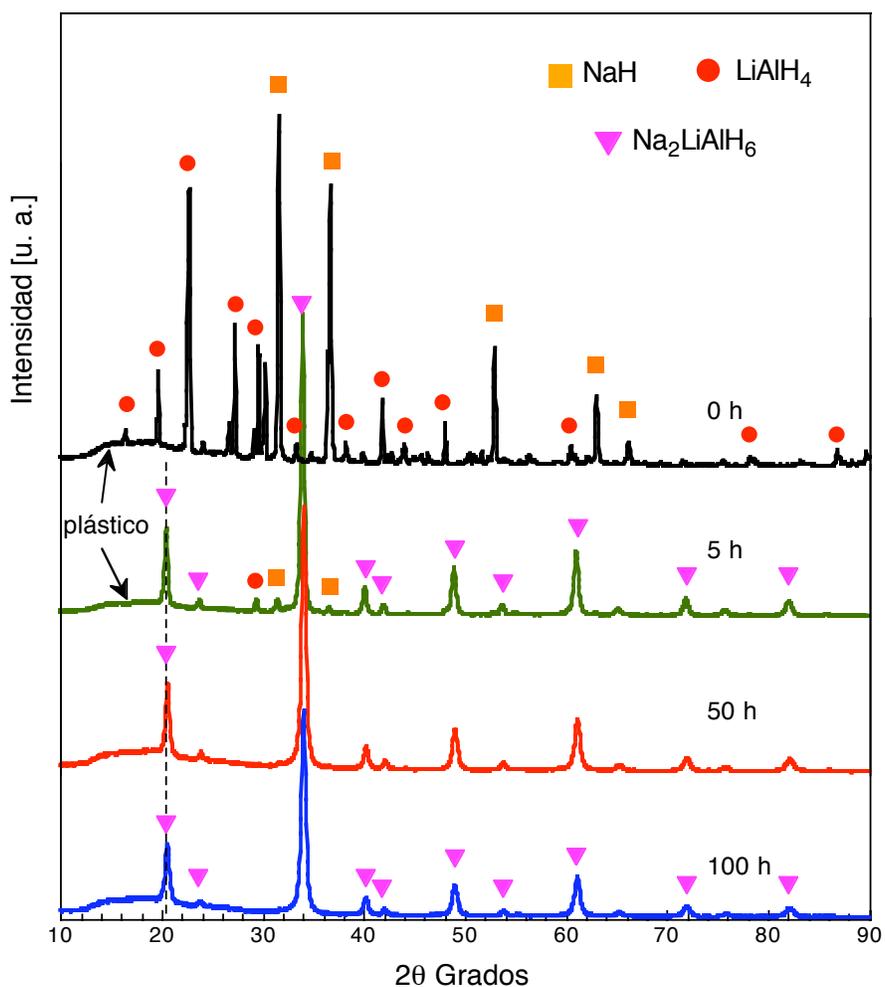


Figura 39. Patrones de difracción de la transformación de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Se observa que la transformación de fase para obtener el compuesto $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ se presenta a partir de 5 horas de molienda. A 100 horas de molienda solo se observan picos correspondientes al alanato de sodio y litio. El cálculo del

tamaño de cristalita a 100 horas de molienda empleando la ecuación de Scherrer [44] fue de 24 nm. Este material molido a 100 horas, se empleó para realizar los respectivos análisis de absorción-desorción de hidrógeno, siguiendo el procedimiento descrito en el desarrollo experimental.

5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Figura 40 se presenta un pico endotérmico entre 225 y 290 °C, el cual corresponde a la descomposición del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ molido 100 horas. Dicha descomposición se lleva a cabo de acuerdo a la reacción (15) mostrada en los antecedentes teóricos, lo cual se mostrará más adelante con resultados de difracción del material posterior a la descomposición. La temperatura y entalpía de este evento térmico fueron 255 °C y 54.7 kJ/mol, respectivamente. Otros investigadores han obtenido valores similares al realizar la descomposición del mismo material y empleando de igual manera el DSC, por ejemplo Claudy [40] y Huot [41] reportan valores de entalpía de 62.8 y 52.3 kJ/mol, respectivamente. De este resultado, se selecciona la temperatura de 230 °C, temperatura a la cual se asegura la descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, para llevar a cabo la serie de experimentos de absorción-desorción de hidrógeno.

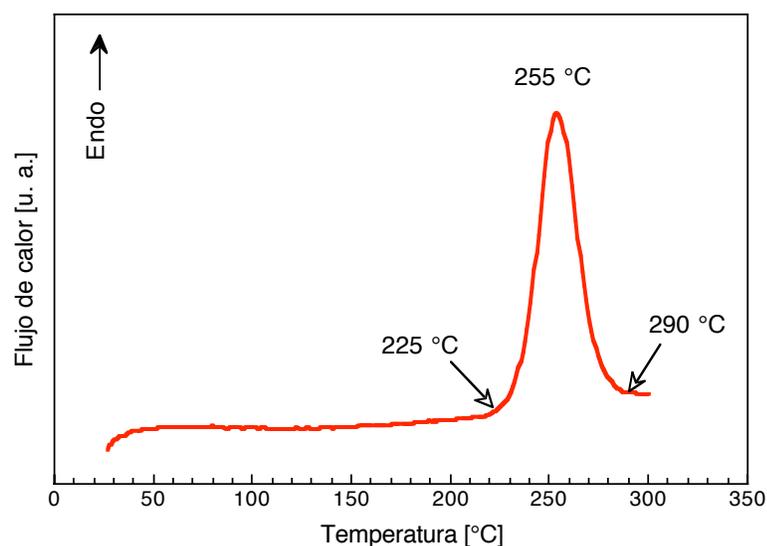


Figura 40. Curva obtenida por DSC del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ molido 100 h.

En esta Figura 40 se confirma la descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ en una sola etapa en un rango de 225 a 290 °C. Ya que una de las ventajas del empleo de alanatos como medios de almacenamiento de hidrógeno es su baja temperatura de descomposición, se seleccionó un rango de temperatura de 180 a 230 °C para realizar las mediciones PCT necesarias para identificar las presiones de equilibrio.

5.3.3 Obtención de las presiones de equilibrio para $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Para obtener las presiones de equilibrio, y el correspondiente cálculo de las propiedades termodinámicas, se realizan las mediciones PCT a diferentes temperaturas. En la Figura 41 se muestran solamente las curvas a 230 y 200 °C. Se observa que el contenido de hidrógeno a 230 °C es de 4 %peso, el cual es mayor al estequiométrico, 3.5 %peso, de acuerdo a la reacción (15). De igual manera, la primer parte de la curva justo antes de la presión de equilibrio, presenta un valor de 1.5 %peso, lo cual indicaría la presencia de una solución sólida (fase α), la que de acuerdo a las reacciones mostradas en la literatura no se esperaría. Este efecto es menor en la curva a 200 °C y un contenido máximo de 3.4 %peso parece ser congruente, no obstante, se tiene un contenido en la primer parte de la curva (posible fase α) de 0.6 %peso de hidrógeno. Estas características en las curvas PCT son analizadas en la sección de discusión de resultados, una vez que se hayan realizado los experimentos de cinética de absorción-desorción de hidrógeno correspondientes.

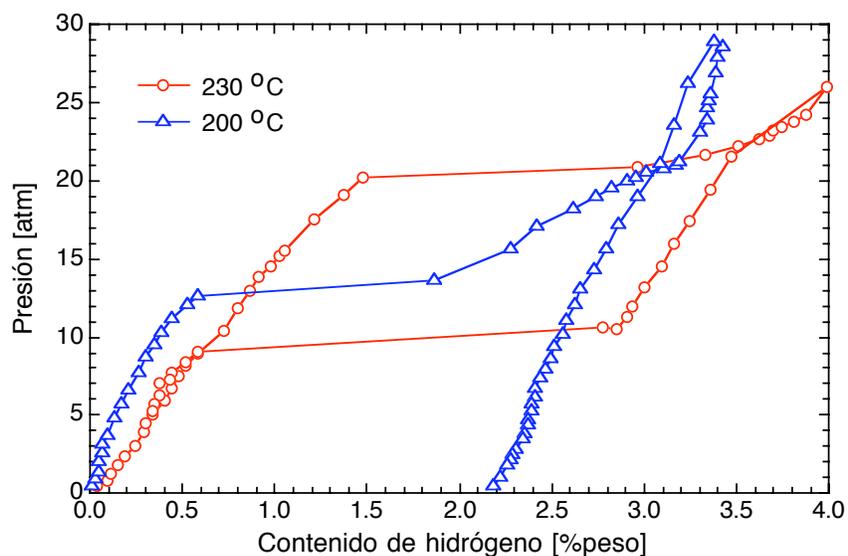


Figura 41. Curvas PCT a diferentes temperaturas para $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

En la Tabla 9 se muestran los resultados de presión de equilibrio de absorción (P_{abs}) y desorción (P_{des}) correspondientes a las mediciones PCT de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ en el intervalo de 180 a 230 °C. Experimentalmente, solo se pudieron observar las presiones de equilibrio de desorción a 230 y 220 °C.

Tabla 9. Presiones experimentales de equilibrio de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

| Temperatura (°C) | P_{abs} (atm) | P_{des} (atm) |
|------------------|------------------------|------------------------|
| 180 | 9 | ----- |
| 200 | 13 | ----- |
| 220 | 20 | 6 |
| 230 | 21 | 10 |

Con los datos de presión de equilibrio se determinaron las curvas de Vant Hoff mediante la regresión correspondiente (ecuación 7b) para obtener el valor de entalpía de los procesos de absorción y desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$. En la Figura 42 se muestran las gráficas Vant Hoff calculadas.

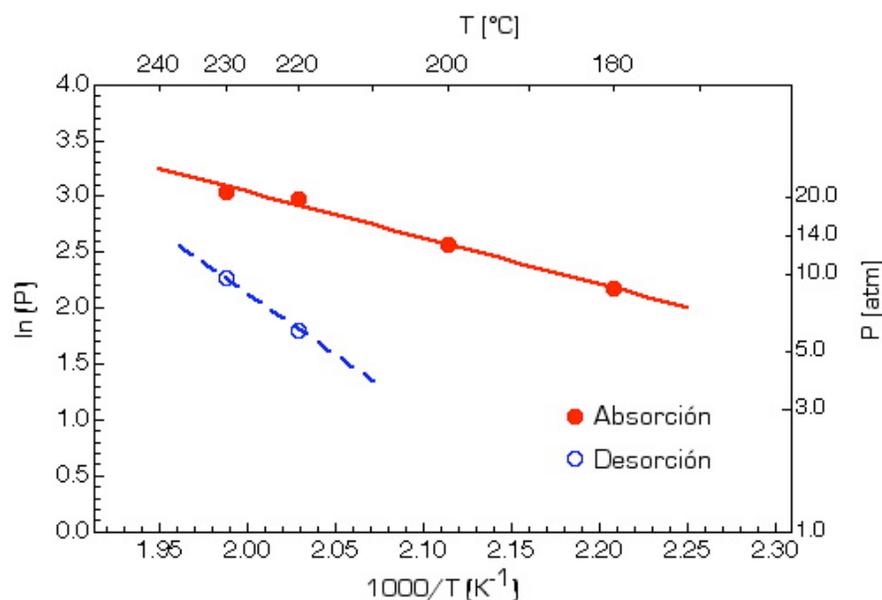


Figura 42. Gráficas Vant Hoff calculadas para $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Los valores de entalpía de absorción (ΔH_{abs}) y desorción (ΔH_{des}) calculadas con los datos experimentales de PCT fueron 23 y 66.7 kJ/mol, respectivamente. Comparando la entalpía de desorción obtenida por la descomposición de este material en el equipo de DSC (54.7 kJ/mol), con la calculada empleando las presiones de equilibrio (66.7 kJ/mol), se tiene una variación del 18%. Esta variación se debe a diversos factores, tales como que el cálculo se realiza con valores experimentales, los cuales son menos confiables que realizar una medición directa (en el DSC). Sin embargo, este valor es muy cercano al obtenido vía DSC por Claudy y colaboradores, el cual corresponde a 62.8 kJ/mol.

5.3.4 Cinética de absorción de hidrógeno para $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Una vez obtenidas las condiciones de presión de equilibrio a diferentes temperaturas de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, se realizó la cinética de absorción de hidrógeno a presiones ligeramente mayor (1 atm) a las respectivas de equilibrio mostradas en la Tabla 9, tal como se describe en el procedimiento experimental.

En la Figura 43 se muestran las curvas de absorción de hidrógeno a condiciones de "equilibrio" de temperatura y presión.

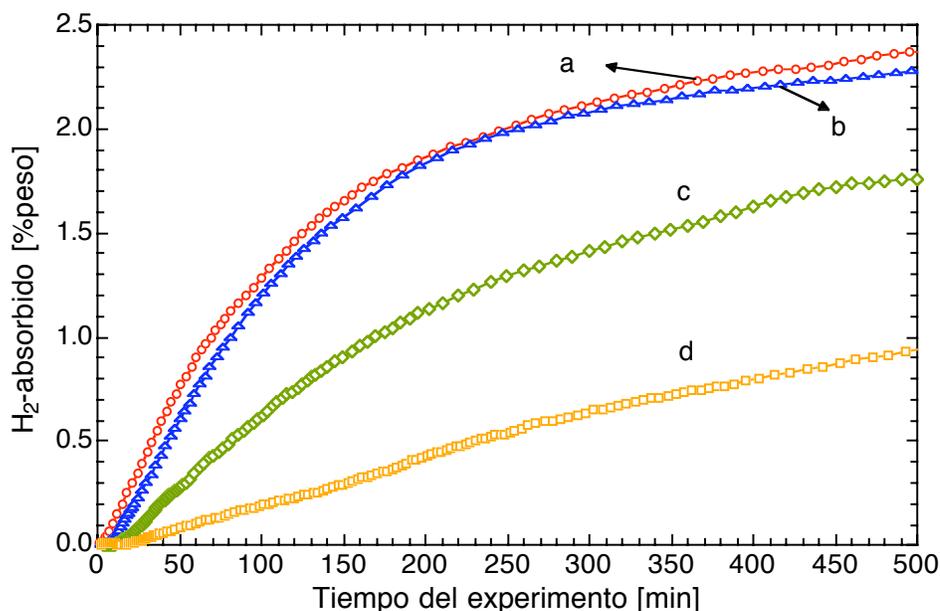


Figura 43. Curvas de absorción de hidrógeno en condiciones de "equilibrio" (a) 230°C/22 atm, (b) 220°C/21 atm, (c) 200°C/14 atm, (d) 180°C/10 atm.

Se puede observar que la absorción de hidrógeno en condiciones de equilibrio son lentas. Un contenido de hidrógeno de 2.4 %peso (69 % del estequiométrico) se logra almacenar a 230 °C/22 atm de presión de hidrógeno en 500 minutos de duración del proceso. No se observa gran diferencia a una temperatura de 220 °C/21 atm, lo cual se debe a la diferencia mínima en la presión de equilibrio (Tabla 9). La absorción es mucho más lenta a temperaturas y presiones menores, como se observa a 180 °C/10 atm, en la que se almacena 0.9 %peso de hidrógeno en 500 minutos. Comparando con los procesos químicos empleados por diferentes investigadores [33-34,39-40] para la fabricación de alanatos, se tiene un buen avance puesto que éstos requieren el uso de altas presiones de hidrógeno y varias horas de reacción y en nuestros resultados se usaron presiones bajas.

Por lo tanto, para acelerar el proceso de absorción es necesario modificar los parámetros de temperatura y presión de hidrógeno. En la Figura 44 se muestra el efecto de la presión sobre la absorción de hidrógeno a una temperatura de 230 °C.

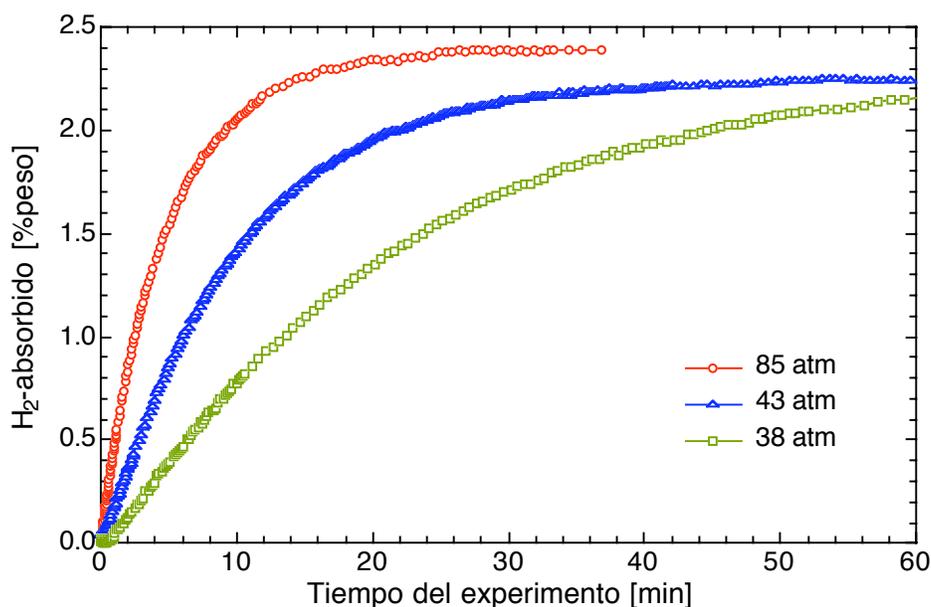


Figura 44. Curvas de absorción de hidrógeno de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ a 230 °C y diferentes presiones de hidrógeno.

Como se observa en la Figura 44, el tiempo para alcanzar la saturación de hidrógeno, es decir, el contenido máximo de absorción, disminuye con la presión de absorción. Esto se traduce en un incremento en la fuerza motriz para llevar a cabo la transformación de fase. Comparando resultados entre la máxima y mínima presión utilizada, un contenido de 2.3 y 1.1 %peso se obtiene en 15 minutos de absorción, respectivamente. A su vez, al comparar los resultados de absorción a 230 °C y presión de hidrógeno de 22 atm (Figura 43) con respecto a 85 atm (Figura 44), un contenido de hidrógeno de 2.4 %peso se obtiene después de 500 y 30 minutos, respectivamente. Para observar claramente el efecto de la presión de hidrógeno en la absorción, se grafica la velocidad de absorción (V_{abs}) con respecto a la presión de hidrógeno empleada. La velocidad de absorción, se determina empleando datos del contenido de hidrógeno y tiempo,

correspondientes al 20 y 80 % del valor máximo almacenado por el material. Considerando entonces las curvas respectivas se hacen las regresiones lineales, y la pendiente de cada una de ellas representa el valor de V_{abs} . En la Tabla 10 se reportan los resultados obtenidos de las pendientes (V_{abs}) en función de la presión de hidrógeno en los experimentos de absorción a 230 °C del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Tabla 10. Velocidad de absorción a 230 °C en el compuesto $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ como función de la presión de hidrógeno.

| Presión de H_2 (atm) | V_{abs} (%peso/min) |
|-------------------------------|------------------------------|
| 38 | 0.0542 |
| 43 | 0.1473 |
| 85 | 0.2494 |

En la Figura 45 se observa claramente que la velocidad de absorción es mayor con el incremento en la presión de hidrógeno a 230 °C en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

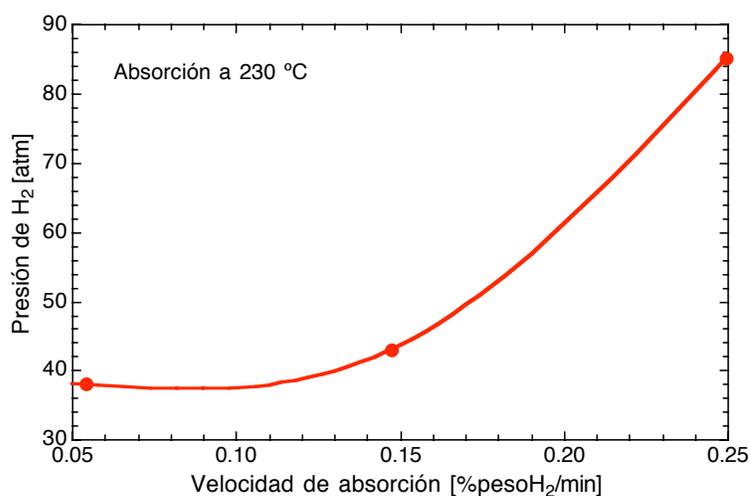


Figura 45. Efecto de la presión sobre la velocidad de absorción de hidrógeno a 230 °C en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Por otro lado, se llevó a cabo la absorción de hidrógeno tomando ahora como parámetro constante una presión de hidrógeno de 85 atm, y variando la

temperatura. En la Figura 46 se muestra por lo tanto, el efecto de la temperatura sobre la absorción en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ a presión constante.

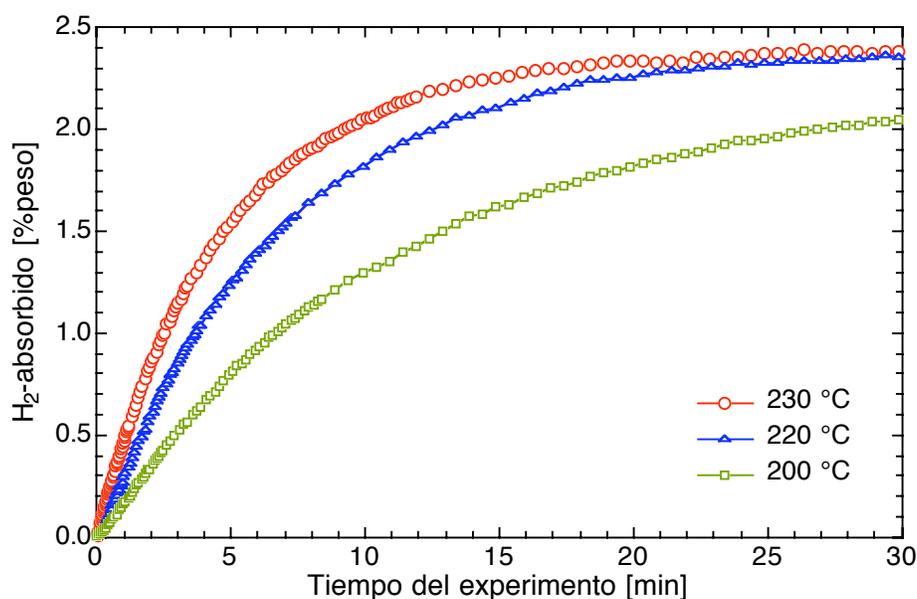


Figura 46. Curvas de absorción de hidrógeno de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ a 85 atm y diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura 46, la absorción de hidrógeno incrementa con la temperatura. Las curvas de absorción de hidrógeno a 230 °C y 220 °C son muy similares, lo cual se debe a que las presiones de equilibrio de absorción reportadas en la Tabla 9 presentan una variación de solo 1 atm. Comparando resultados a una temperatura de 200 °C y dos presiones de hidrógeno diferentes: 14 atm (condiciones de equilibrio, Figura 43) con 85 atm (Figura 46), se tiene que un contenido de 1.5 %peso es obtenido en 340 y 13 minutos, respectivamente. Estos resultados muestran que al incrementar 6 veces la presión de hidrógeno con respecto a la del equilibrio (85/14 atm a 200 °C), el proceso de absorción se incrementa en un factor de 26.

También en este caso se determina la velocidad de absorción, pero ahora en función de la temperatura. Se consideraron los datos del contenido de hidrógeno absorbido y tiempo transcurrido, correspondientes al 20 y 80 % del

valor máximo almacenado por el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$. Los valores de las pendientes obtenidas por las regresiones lineales se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Velocidad de absorción a 85 atm de hidrógeno como función de la temperatura en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$

| Temperatura (°C) | V_{abs} (%peso/min) |
|------------------|------------------------------|
| 200 | 0.0949 |
| 220 | 0.1910 |
| 230 | 0.2494 |

Con estos resultados se construye una gráfica (Figura 47) en la que se muestra claramente que la cinética o velocidad de absorción, incrementa con la temperatura a la cual se realiza el proceso de absorción de hidrógeno en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ a presión constante.

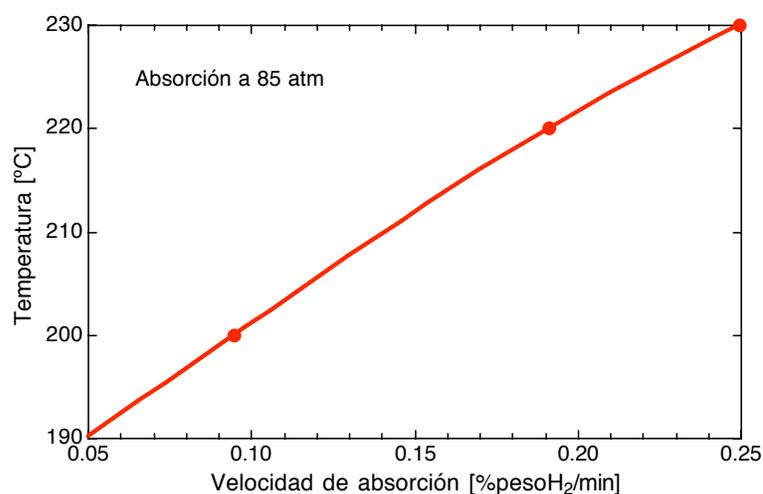


Figura 47. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de absorción de hidrógeno a 85 atm en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Por otro lado, para mostrar el proceso de desorción a diferentes temperaturas, se tomaron las respectivas curvas de desorción, provenientes de los experimentos de absorción a presión constante de 85 atm (Figura 46). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 48.

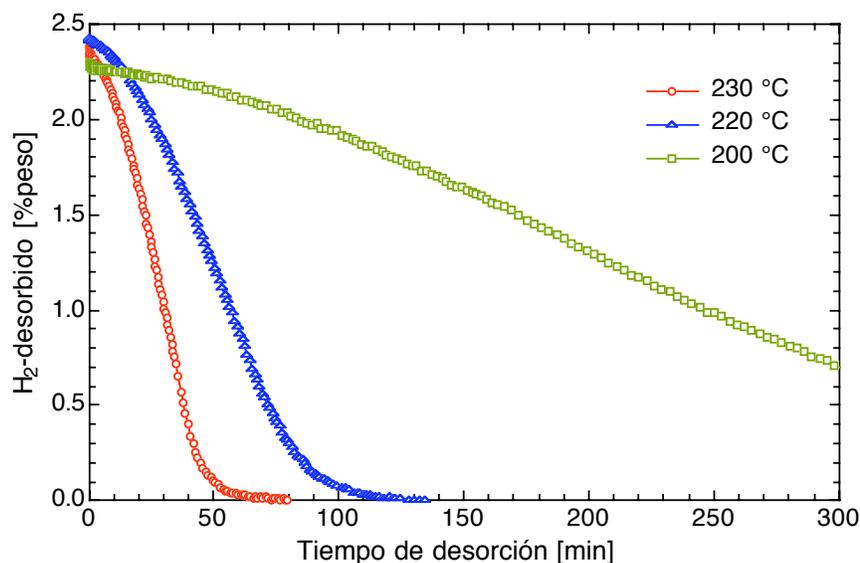


Figura 48. Curvas de desorción de Na₂LiAlH₆ a diferentes temperaturas.

Como se observa, la desorción incrementa con la temperatura, esto es, completa liberación de hidrógeno a las temperaturas máxima y mínima empleadas (230 y 200 °C) se obtiene en 1 y 10 horas, respectivamente. Se determina la velocidad de desorción tomando como datos para la regresión lineal los valores de contenido de hidrógeno y tiempo de las curvas correspondientes entre el 20 y 80%. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Velocidad de desorción de hidrógeno como función de la temperatura en Na₂LiAlH₆.

| Temperatura (°C) | V _{des} (%peso/min) |
|------------------|------------------------------|
| 200 | 0.0949 |
| 220 | 0.1910 |
| 230 | 0.2494 |

En la Figura 49 se observa claramente que el incremento en la temperatura en el proceso de desorción favorece la cinética de liberación de hidrógeno, al

mismo tiempo que el tiempo para llevar a cabo este proceso disminuye con la temperatura.

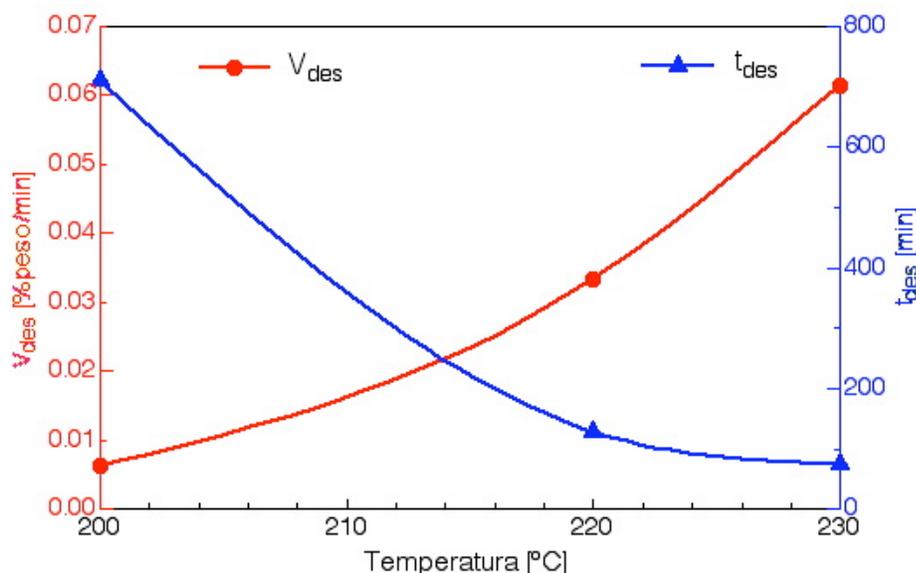


Figura 49. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de desorción de hidrógeno y el tiempo final de desorción en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

5.3.5 Efecto de la adición de TiO_2 y TiCl_3 como catalizadores en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

5.3.5.1 Difracción de rayos-x.

La adición de catalizadores tiene como objetivo acelerar la cinética del proceso de absorción-desorción de hidrógeno, en este caso del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$. En la literatura [43,48] se reporta que el intervalo de 4 a 8 % mol en contenidos de catalizadores base titanio, presentan un efecto positivo en la cinética de absorción en Na_3AlH_6 . De tal manera que se seleccionó un contenido de 5 %mol de catalizadores base titanio, específicamente TiO_2 y TiCl_3 .

En la Figura 50 se muestran los patrones de DRX de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ obtenidos por molienda a 100 horas con la adición de TiO_2 y TiCl_3 como catalizadores, y se comparan con el material molido durante el mismo tiempo sin catalizador.

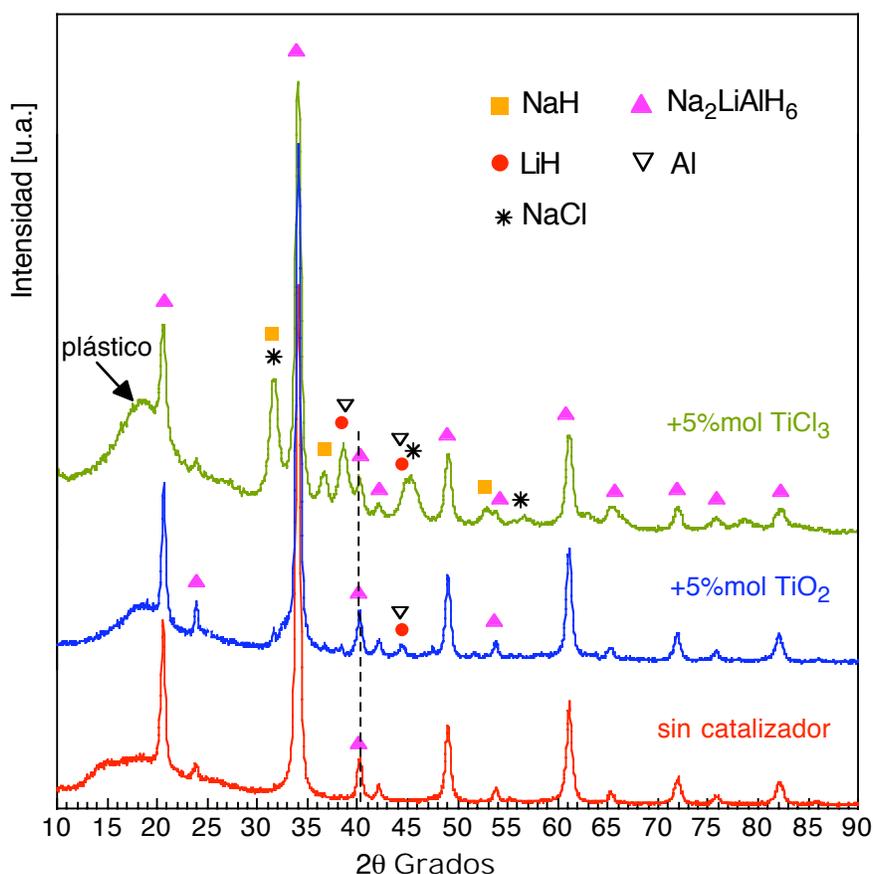


Figura 50. Patrones de DRX a 100 horas de molienda de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin adición de catalizadores.

Como se observa en los patrones de DRX, la formación de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ resultó exitosa. No obstante, con la adición de TiO_2 se presentan trazas de Al y probablemente de LiH, ya que ambas fases difractan casi a los mismos ángulos. Por otro lado, con la adición de TiCl_3 se detectó en el patrón de DRX correspondiente, la presencia de NaCl. Debido a que el contenido de los catalizadores es muy pequeño para ser observado por DRX, Ti y posibles compuestos Ti_xAl_y que pudieran formarse por la descomposición del TiCl_3 y trazas de Al no fueron detectados. Aunque no se muestra en los patrones de DRX de la Figura 50, la formación de NaCl por adición de TiCl_3 como catalizador, se presenta desde las 2 horas de molienda, lo cual confirma su fuerte efecto en la descomposición e influencia en los alanatos de sodio en general.

5.3.5.2 Calorimetría diferencial de barrido.

Como se ha mencionado en la literatura, el TiCl_3 incrementa las propiedades cinéticas de absorción-desorción de hidrógeno en alanatos de sodio (Na_3AlH_6). En el caso del alanato de sodio y litio ($\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$) parece tener el mismo efecto. En este caso se realizó en primera instancia, la descomposición de dicho compuesto obtenido por molienda con los dos catalizadores usados. En la Figura 51 se muestran por lo tanto, las curvas de DSC obtenidas por la descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con la adición de catalizadores. Las temperaturas y entalpías de descomposición registradas por el DSC se reportan en la Tabla 13.

Tabla 13. Temperaturas y entalpías de descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ molido 100h.

| $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | ΔH (kJ/mol) |
|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Sin catalizador | 255 | 54.7 |
| + 5%mol TiO_2 | 254 | 49.7 |
| + 5%mol TiCl_3 | 202 | 32.0 |

Como se puede ver en la Figura 51, el alanato sin catalizador presenta un solo pico endotérmico a una temperatura de $255\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con la adición de TiO_2 el pico endotérmico de descomposición se presenta a $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor al material sin catalizador, esto es a $254\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observa también un pequeño pico endotérmico a una temperatura de $284\text{ }^{\circ}\text{C}$, el cual se atribuye a la posible formación de algún compuesto Ti_xAl_y que no pudo detectarse por DRX. La entalpía de descomposición del pico mayor es 5 kJ/mol menor al alanato sin catalizador, lo cual representa una disminución del 9%.

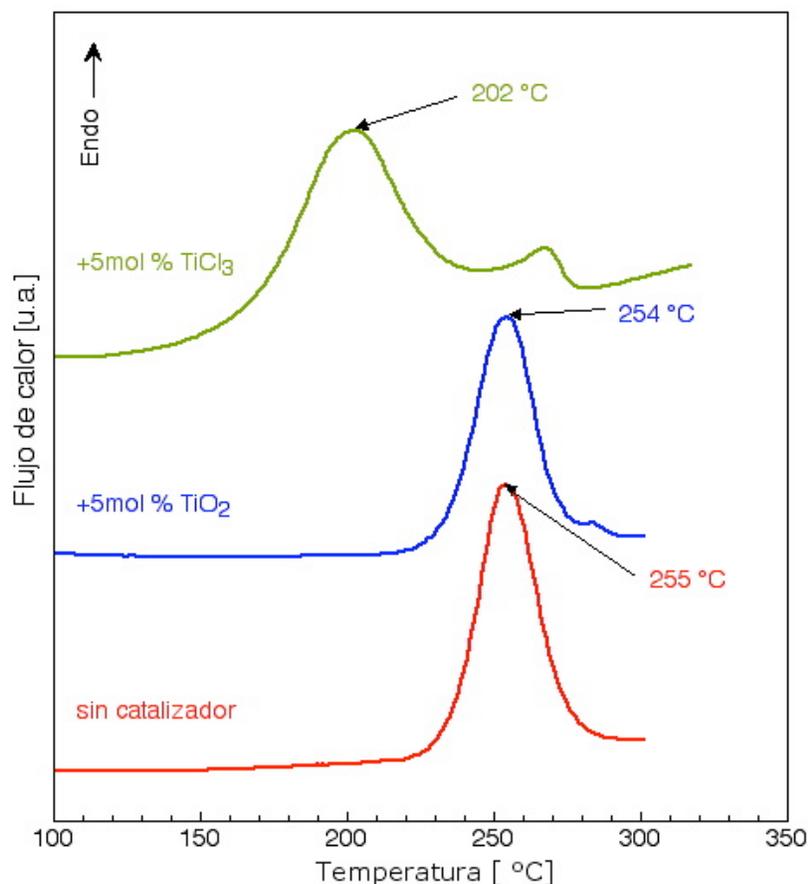


Figura 51. Curvas DSC de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ molido 100h con y sin catalizadores.

Por otro lado, el efecto del TiCl_3 muestra mayores diferencias tanto en el aspecto de la curva DSC como en los valores de temperatura y entalpía. En primer instancia, se observan 2 picos endotérmicos a 202 y 267 °C, de los cuales el primer pico se relaciona a la descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$; el segundo pico se atribuye a la formación de algún compuesto Ti_xAl_y , esto debido a que debido a la formación de NaCl , el Ti se encuentra “libre” y reacciona con trazas de Al que también se encuentran en el material. El primer pico endotérmico se presenta a 53 °C (ver Tabla 13) menor comparando con el pico del material sin catalizador, a su vez la entalpía de descomposición es 22.7 kJ/mol menor (ver Tabla 13), la cual representa una disminución del 42 %. Estos resultados confirman la inestabilidad de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ por adición de TiCl_3 durante la molienda, por lo que promueven y/o facilitan su descomposición.

5.3.5.3 Cinética de absorción-desorción de hidrógeno.

La propiedades de absorción-desorción de hidrógeno del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin la adición de TiO_2 y TiCl_3 como catalizadores se muestra en la Figura 52.

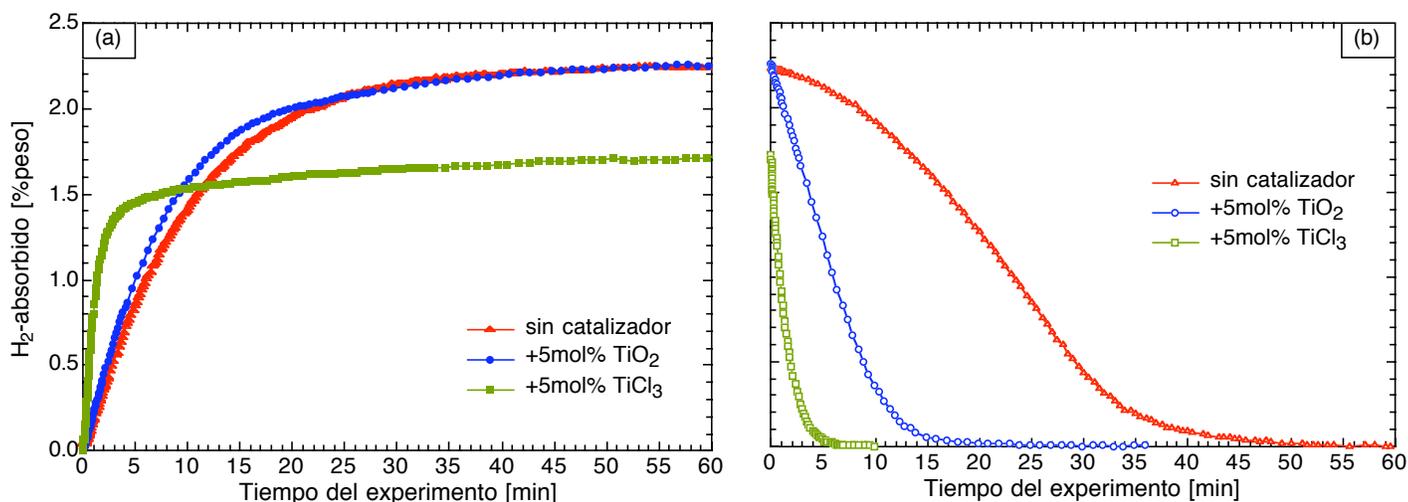


Figura 52. Curvas de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin catalizadores, (a) absorción a 230 °C/43 atm (b) desorción a 230 °C en vacío.

Como se puede observar en la Figura 52(a), no se presenta prácticamente ningún efecto catalítico en la absorción de hidrógeno con el catalizador TiO_2 , y un contenido de aproximadamente 2.3 %peso de hidrógeno es almacenado después de 60 minutos con y sin adición de TiO_2 . No obstante, el proceso de desorción mostrado en la Figura 52(b), se mejora considerablemente de tal manera que la completa liberación de hidrógeno se presenta después de 17 y 50 minutos con TiO_2 y sin la adición del catalizador, respectivamente. Por su parte, con la adición de TiCl_3 se obtiene un fuerte efecto catalítico en el proceso de absorción-desorción de hidrógeno en este alanato. Por ejemplo, en 5 minutos se almacena un contenido de 1.45 y 1.0 %peso de hidrógeno con la adición de TiCl_3 y TiO_2 , respectivamente. Sin embargo, la capacidad total de almacenamiento del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con adición de TiCl_3 como catalizador disminuye, y un contenido máximo de 1.7 %peso de hidrógeno es almacenado en 60 minutos. Comparando la desorción en todos los materiales, se tiene que el material con adición de TiCl_3 presenta mejor cinética. Comparando entonces se tiene que la total liberación de

hidrógeno en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin adición de estos catalizadores se obtiene en 6, 17 y 50 minutos empleando TiCl_3 , TiO_2 y sin catalizador, respectivamente.

Una vez observado el efecto catalítico del TiCl_3 en el proceso de absorción-desorción de hidrógeno en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, resulta de interés caracterizar las propiedades de cinética de desorción a temperaturas menores de $230\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 53 se muestran las curvas de desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5 %mol TiCl_3 a diferentes temperaturas.

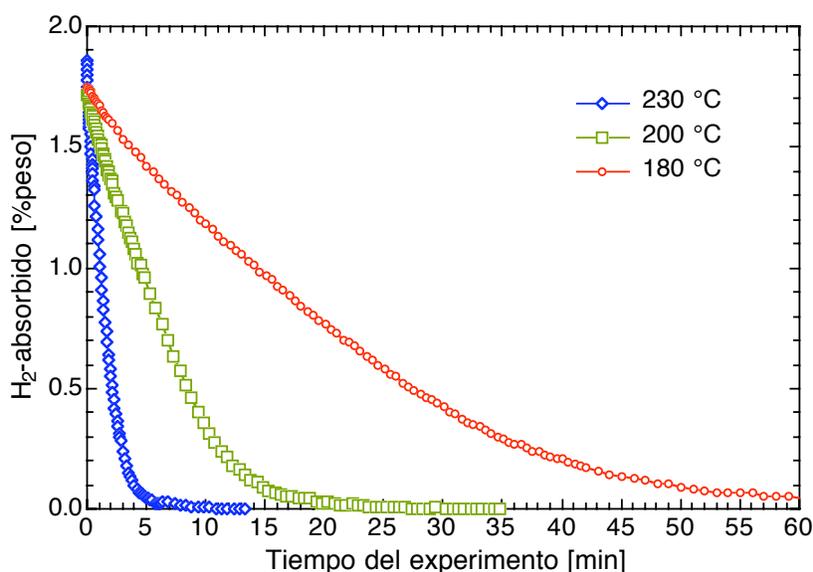


Figura 53. Curvas de desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5 %mol TiCl_3 a diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura 53, la desorción de hidrógeno disminuye con la disminución de la temperatura. Comparando resultados, se observa que la desorción con la adición de TiCl_3 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ es muy similar con lo obtenido empleando TiO_2 a una temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 52b), en donde se obtuvo total liberación de hidrógeno después de 20 minutos. De la misma manera, al comparar la desorción de este material catalizado con TiCl_3 con el material sin catalizador (Figura 52b) se obtiene total liberación de hidrógeno después de 60 minutos a temperaturas de 180 y $230\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Con estos resultados, se observan los avances en el uso de estos catalizadores para incrementar la

cinética de absorción-desorción de hidrógeno, particularmente en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

5.3.5.4 Efecto del tiempo de molienda de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con TiCl_3 sobre la cinética de absorción-desorción de hidrógeno.

Los resultados experimentales muestran el efecto catalítico de TiCl_3 , el cual fue adicionado con los polvos iniciales para la molienda. En este trabajo se analizó la influencia de la adición de TiCl_3 al alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ caracterizando el efecto de este catalizador a tiempos cortos de molienda. Para llevar a cabo este análisis, se procedió a obtener el compuesto mencionado (con 100 horas de molienda), posteriormente se adicionó el catalizador TiCl_3 (5 %mol) y se tomaron muestras desde 5 minutos hasta 2 horas.

En la Figura 54 se muestran los patrones de DRX del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con la adición de TiCl_3 molido a diferentes tiempos. Se incluye en esta figura, el patrón de DRX correspondiente al material molido 100 horas con el catalizador al inicio de la molienda (Figura 50).

Como se puede observar en la Figura 54, el compuesto NaCl originada por la reacción del Na^+ proveniente del alanato con el Cl^- del catalizador es evidente. Los resultados de molienda verifican que la descomposición del TiCl_3 en el $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ es muy rápida, ya que se alcanza a observar un pequeño pico de difracción a 32 grados después de 5 minutos de molienda, y el cual se identificó como NaCl . Dicho pico crece considerablemente al incrementar el tiempo de molienda, y es perfectamente visible en la muestra que fue molida 100 horas. Esto genera una descompensación en la composición del alanato durante las reacciones al estado sólido, con el resultado de la aparición de picos correspondientes a Al y/o LiH.

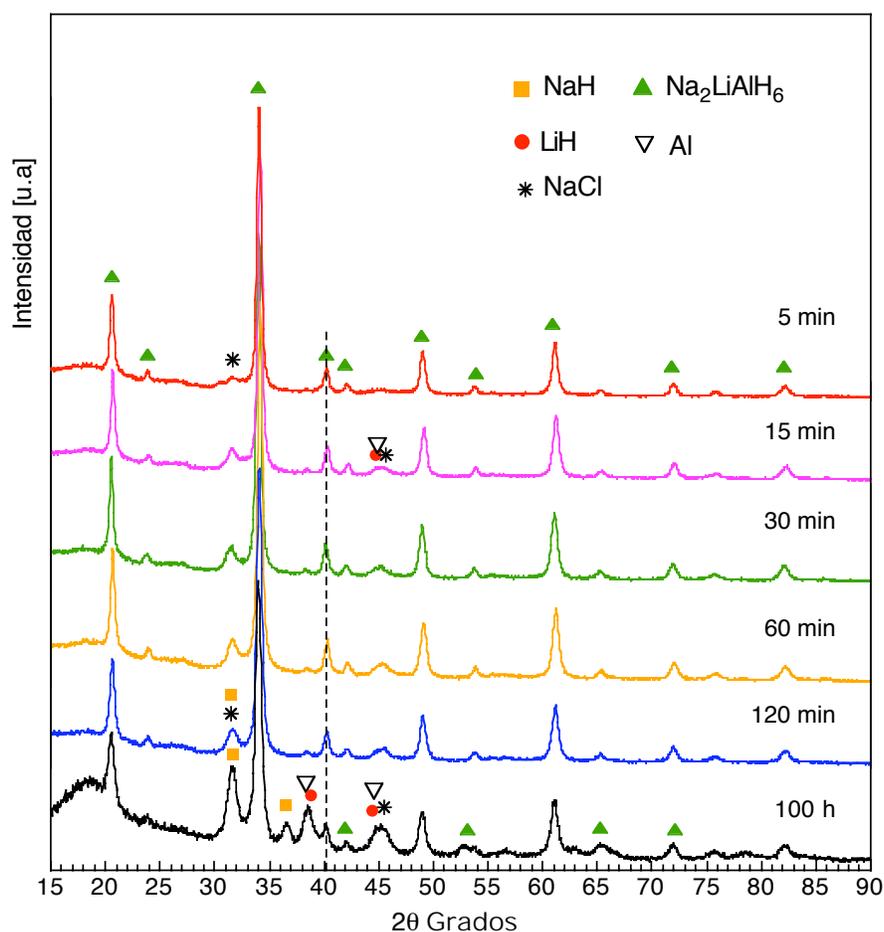


Figura 54. Patrones de DRX de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5 %mol TiCl_3 a diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 55 se muestran las curvas de absorción de hidrógeno a 230 °C/60 atm de presión y sus respectivas curvas de desorción a 230 °C, de las muestras con el catalizador TiCl_3 a diferentes tiempos de molienda.

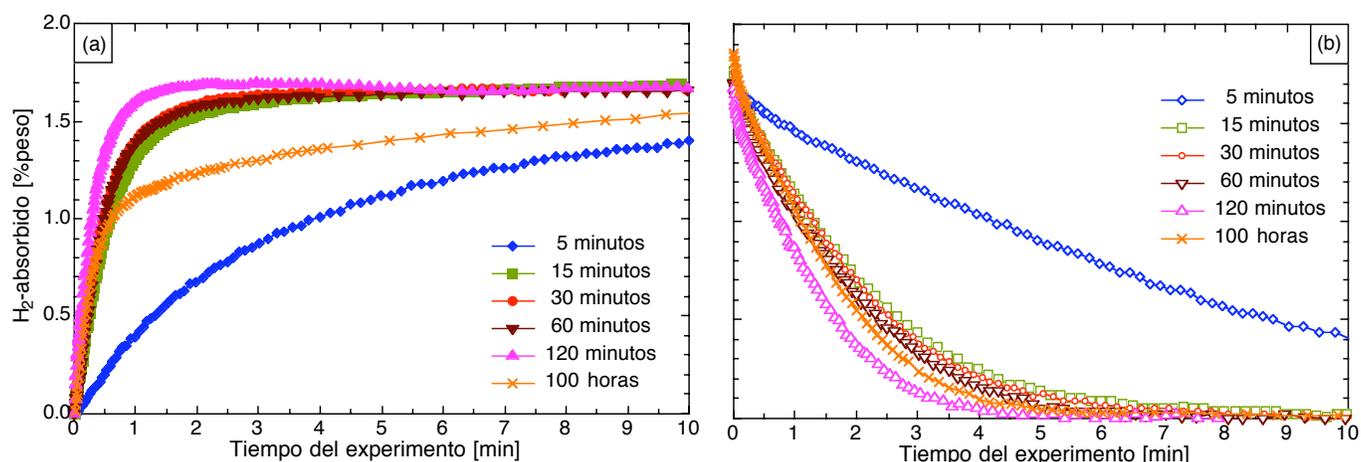


Figura 55. Curvas de (a) absorción de hidrógeno a 230 °C/60atm y (b) desorción a 230 °C; de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con 5 %mol TiCl_3 a diferentes tiempos de molienda.

Se observa que la cinética de absorción del material molido por 5 minutos, es muy similar al material sin la adición del catalizador (Figura 52a), ya que un contenido de 1.4 %peso de hidrógeno es obtenido en 10 minutos, no obstante la diferencia de presiones empleada es de 17 atm. A mayores tiempos de molienda, se observa un pequeño incremento en la cinética de la muestra molida a 2 horas. Comparando con la muestra molida a 100 horas junto con el catalizador, si hay cambios apreciables: la región lineal de las curvas del material que fue molido por arriba de 15 minutos, alcanzan un valor de 1.6 %peso de hidrógeno absorbido; y en el caso del material que fue molido 100 horas el contenido de hidrógeno de la parte lineal de su respectiva curva es de 1.0 %peso de hidrógeno. En este punto cambia su pendiente mostrando con esto un proceso de absorción mas lento comparado con las curvas de los materiales molidos a partir de 15 minutos. Este efecto se atribuye a la presencia de NaCl formada durante la molienda. La capacidad de almacenamiento después de 30 minutos fue prácticamente la misma en todas las muestras.

El proceso de desorción mostrado en la Figura 55b, muestra las mismas características cinéticas que en el caso de la absorción. La cinética mas lenta se presenta con el material molido por 5 minutos, en donde desorción total se

obtuvo en 30 minutos. Comparando este material con el que no se adicionó catalizador (ver Figura 52b, en donde se obtiene total desorción en 50 minutos), se observa desde sus inicios el efecto catalítico del TiCl_3 al disminuir el tiempo de desorción (a $230\text{ }^\circ\text{C}$) en 20 minutos. Se aprecia un ligero incremento en la cinética de desorción con el incremento del tiempo de molienda. De igual manera que en la absorción, el material molido por 2 horas presenta la cinética mas rápida, logrando total desorción después de 4 minutos.

5.3.6 Efecto de la adición de Ti-halidos en la cinética de absorción-desorción de hidrógeno en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

La adición de TiCl_3 al $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ favorece la cinética de absorción-desorción de hidrógeno. Con el objetivo de obtener datos experimentales para proponer un mecanismo de catálisis en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ se emplearon catalizadores conocidos como Ti-halidos (compuestos con elementos del grupo 7A de la tabla periódica); concretamente se emplearon TiCl_3 , TiF_3 y TiBr_4 . En la Figura 56 se muestran las curvas de absorción-desorción de hidrógeno de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con la adición de Ti-halidos, a una temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$ y 43 atm de presión de hidrógeno en el caso de la absorción, y en vacío para la desorción.

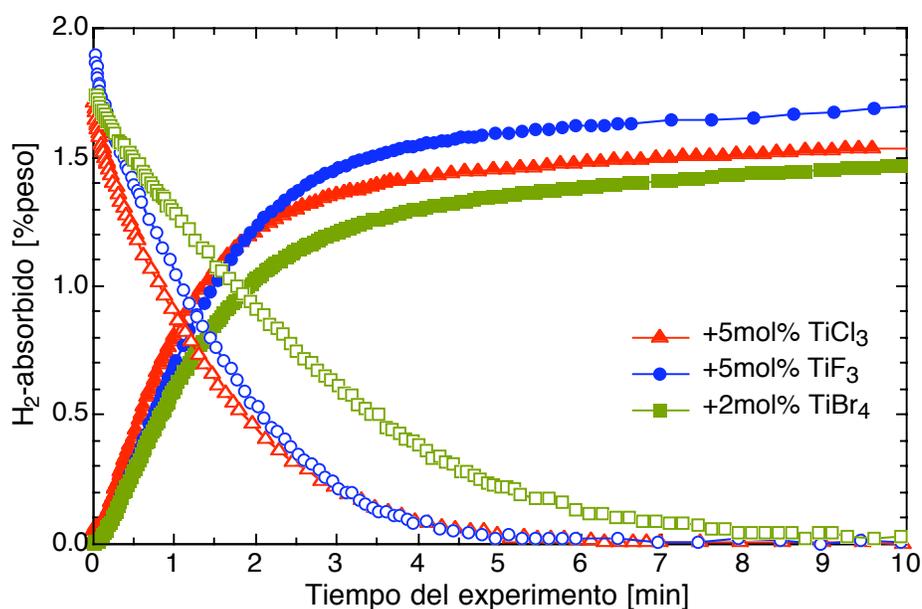


Figura 56. Curvas de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con Ti-halidos a $230\text{ }^\circ\text{C}$.

Los símbolos rellenos se refieren al proceso de absorción y los símbolos vacíos a la desorción. Se observa que la absorción de hidrógeno es muy similar con el empleo de estos Ti-halidos. Solo se presentan pequeñas diferencias respecto a la capacidad de almacenamiento. Con el empleo de TiF_3 la capacidad de almacenamiento es de 1.9 %peso de hidrógeno y con TiCl_3 y TiBr_4 es de 1.7 %peso aproximadamente. Estas pequeñas variaciones se atribuyen a las diferencias en peso molecular de los diferentes catalizadores. Por otro lado, como se observó en los patrones de DRX de la Figura 50, la adición de TiCl_3 favorece la formación de NaCl . Por lo tanto, es de esperarse que con la adición de estos halidos se obtengan los diferentes compuestos de sodio, Na-halidos, después de la molienda.

En la Tabla 14 se muestran las características más importantes en el proceso de absorción-desorción de hidrógeno del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin adición de catalizadores. Se compara el contenido de hidrógeno absorbido después de 5 minutos, el tiempo al cual se obtiene la máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno (tiempo de saturación, t_{sat}), el contenido máximo de hidrógeno absorbido y el tiempo para obtener la total desorción. Todos los experimentos de absorción se llevaron a cabo con los mismos parámetros de operación: presión de hidrógeno de 43 atm y una temperatura de 230 °C.

Tabla 14. Resultados comparativos de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin adición de Ti-catalizadores.

| $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ | H_2 abs. en 5 min (%-peso) | t_{sat} (min) | H_2 abs. máximo (%-peso) | t_{des} total (min) |
|-----------------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Sin catalizador | 0.9 | 54 | 2.3 | 50 |
| +5%mol TiO_2 | 1.0 | 54 | 2.3 | 17 |
| +5%mol TiCl_3 | 1.45 | 30 | 1.7 | 6 |
| +5%mol TiF_3 | 1.6 | 22 | 1.9 | 6 |
| +2%mol TiBr_3 | 1.35 | 30 | 1.7 | 9 |

Comparando los datos de la Tabla 14, se observa perfectamente que la cantidad de hidrógeno absorbido máximo es evidentemente en el material sin adición de catalizador (2.3 %-peso). Sin embargo, las propiedades cinéticas son menores con respecto a los materiales con adición de Ti-halidos. Se presenta también que la capacidad de almacenamiento del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ disminuyó al ser empleados dichos catalizadores. Finalmente se observa que el catalizador que provee las mejores características cinéticas al alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ es el TiF_3 sin dejar de lado que el TiCl_3 presenta casi las mismas características.

5.4 Aluminuro de litio: LiAlH_4 .

Como se menciona en los antecedentes teóricos, el aluminuro de litio (LiAlH_4) o también conocido como alanato de litio, se descompone en varias reacciones (etapas), las cuales para ser reversibles se requieren procesos a altas presiones de hidrógeno y tiempos de largos de absorción-desorción. Dicha reversibilidad a condiciones de operación moderadas solo se logra con la adición de catalizadores [37]. A pesar de tales desventajas, estos materiales se han considerado como materiales que almacenan hidrógeno debido a que presentan temperaturas de descomposición bajas (entre 160 y 200 °C) y por su alto contenido de hidrógeno.

5.4.1 Difracción de rayos-x.

La reacción al estado sólido obtenida mediante AM corresponde a la reacción (16) mostrada en los antecedentes: $3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$. En el material inicial (LiAlH_4) se adicionó el catalizador TiO_2 (5 %mol). Se tomaron muestras a diferentes tiempos de molienda para observar los cambios estructurales por medio de DRX y verificar la transformación de fase del material empleado. La Figura 57 muestra los patrones de difracción de DRX del LiAlH_4 con la adición del catalizador TiO_2 a diferentes tiempos de molienda.

Como se puede observar en la Figura 57, se obtiene el alanato Li_3AlH_6 mediante la AM empleando como material inicial polvo comercial LiAlH_4 . A 5 horas de molienda se presentan dos pequeños picos a 24 y 25 grados como identificados como compuestos Al_xTi_y . La formación de estos compuestos se atribuye a la reacción (también durante el proceso de molienda) del Ti proveniente del catalizador con el Al proveniente de la reacción de transformación del alanato LiAlH_4 en Li_3AlH_6 .

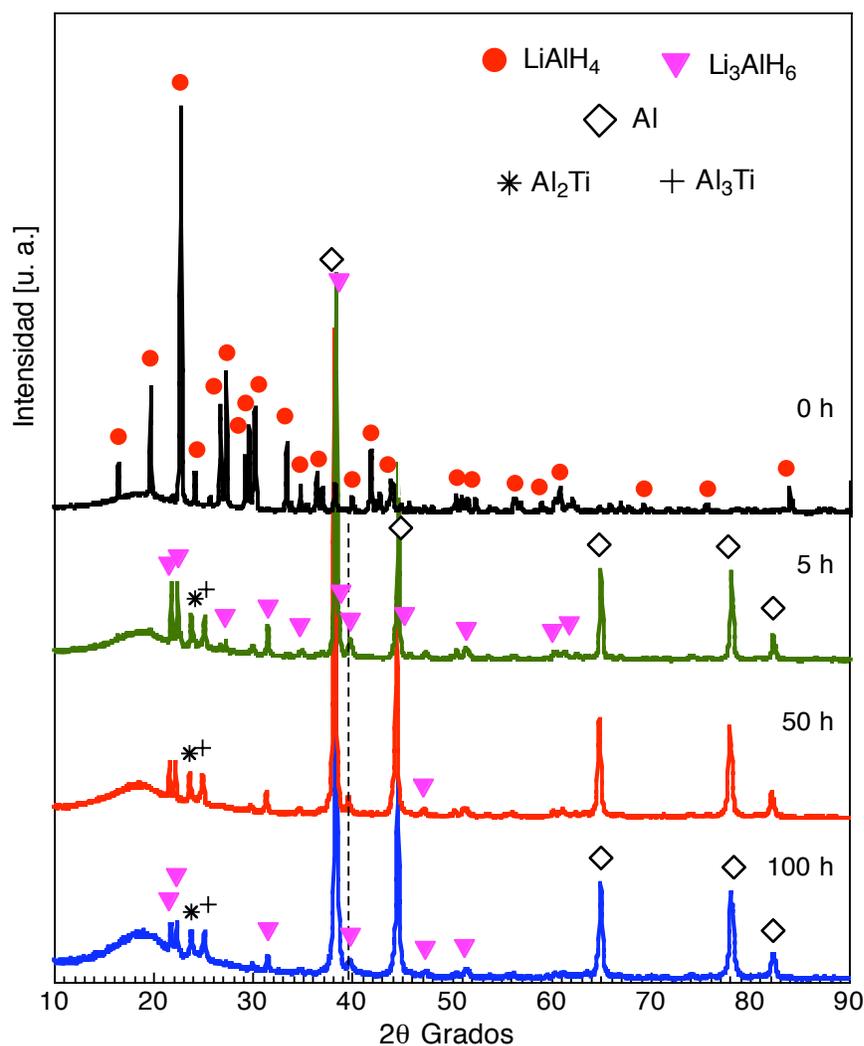


Figura 57. Patrones de difracción de $\text{LiAlH}_4 + 5\text{mol}\%\text{TiO}_2$ a diferentes tiempos de molienda.

5.4.2 Cinética de absorción-desorción de hidrógeno.

Las mediciones de absorción-desorción de hidrógeno del material LiAlH_4 sin catalizador no fueron exitosas en condiciones de baja presión, incluso se realizaron 15 ciclos y no se obtuvieron curvas respectivas. De tal manera que no se muestran tales experimentos en este trabajo. En el caso de las muestras molidas la adición de TiO_2 como catalizador, si fue posible observar las curvas de absorción-desorción de este material solo hasta después de haber realizado 12 ciclos. Los experimentos fueron realizados a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ y bajas presiones de hidrógeno. En la Figura 58 se muestran los resultados a 12 y 15 atm de presión y después de 12 y 13 ciclos previos de absorción-desorción, respectivamente.

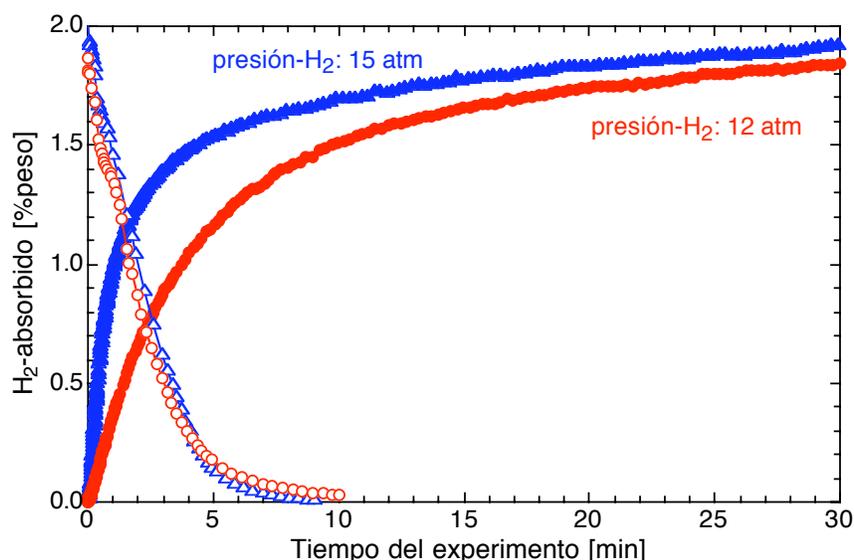


Figura 58. Curvas de absorción-desorción de hidrógeno a $180\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{LiAlH}_4+\text{TiO}_2$ molido 100 horas.

El proceso de absorción-desorción de hidrógeno en este material, el cual se refiere a la segunda reacción de descomposición del alanato de litio (LiAlH_4) : $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$, presentan características de absorción –desorción de hidrógeno lenta, de tal manera que la gráfica se expresa en horas, y no en minutos como en las demás gráficas relativas a este proceso. El contenido estequiométrico de hidrógeno de la descomposición de este material (Li_3AlH_6) es

2.65 %peso. Aunque no se finalizó el experimento, es decir, hasta obtener la meseta (máximo), la tendencia de las curvas hace suponer que los resultados son congruentes. Los contenidos de hidrógeno almacenado en el material al emplear una presión de 12 y 15 atm corresponden a 1.8 y 1.9 %, respectivamente. Se observa también que la absorción incrementa con la presión de hidrógeno en las primeras horas del proceso, por ejemplo un contenido de 1.5 %peso de hidrógeno es almacenado en 4 y 9 horas con presiones de 15 y 12 atm, respectivamente.

5.4.3 Obtención de las presiones de equilibrio.

Se realizaron las mediciones PCT a diferentes temperaturas para obtener las presiones de equilibrio de absorción y desorción. Cabe mencionar que tales curvas no han sido a la fecha reportadas por ningún grupo de investigación, debido a que presentan una cinética de absorción-desorción lenta. El tiempo promedio de los experimentos fue de 72 horas y al menos un experimento falló. Por lo tanto, el haber obtenido estas curvas se considera un logro y un resultado completamente nuevo. La Figura 59 muestra las curvas PCT a diferentes temperaturas de Li_3AlH_6 proveniente de la descomposición de $\text{LiAlH}_4 + \text{TiO}_2$ molido 100 horas.

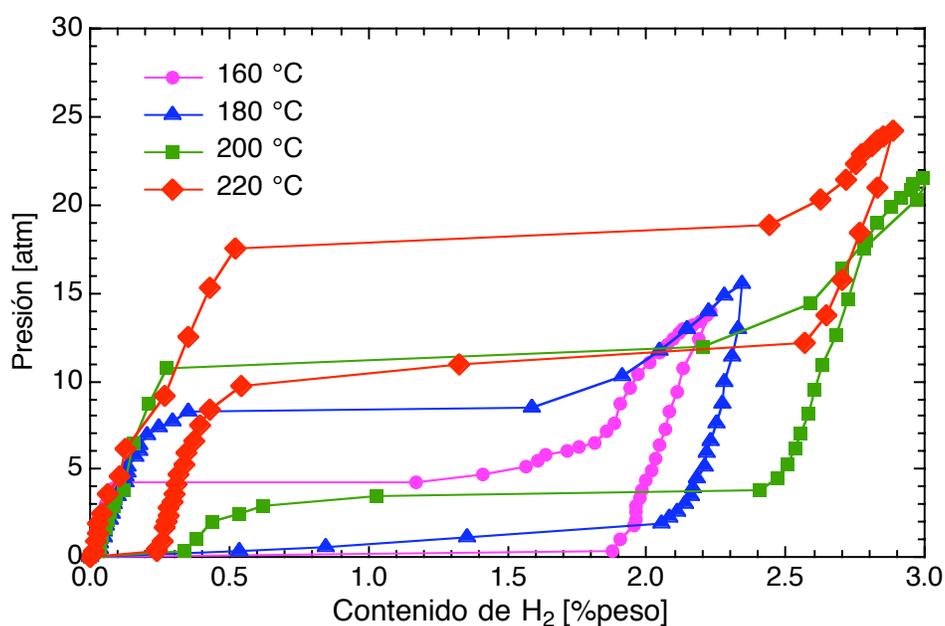


Figura 59. Curvas PCT a diferentes temperaturas para Li_3AlH_6 .

Se observa que en la Figura 59 que los contenidos máximos obtenidos a 220 y 200 °C (2.9 y 3 % peso de hidrógeno, respectivamente) no son consistentes con el valor estequiométrico de la reacción $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$, el cual es de 2.65 % peso de hidrógeno. Considerando la curva a 220 °C se tiene una capacidad máxima de 2.9 % peso de hidrógeno, no obstante la región de la curva antes de alcanzar la presión de equilibrio tiene un valor de 0.5 %. Al igual que el alanato de sodio y litio, este material no presenta ninguna fase α correspondiente a una solución sólida, por lo tanto se considera como un error en la sensibilidad de medición del equipo y el contenido de hidrógeno absorbido por el material debe ser 2.4 % peso como máximo, siendo este valor consistente con el estequiométrico.

En la Tabla 15 se muestran los resultados de presión de equilibrio de absorción (P_{abs}) y desorción (P_{des}) correspondientes a las mediciones PCT de la Figura 59.

Tabla 15. Presiones de equilibrio experimentales de Li_3AlH_6 .

| Temperatura (°C) | P_{abs} (atm) | P_{des} (atm) |
|------------------|------------------------|------------------------|
| 160 | 4 | ----- |
| 180 | 8 | 1 |
| 200 | 11 | 4 |
| 220 | 18 | 11 |

Con estos datos se determinaron las curvas de Vant Hoff mediante la regresión lineal correspondiente a la ecuación (7b) mostrada en los antecedentes teóricos. De aquí se calculó el valor de entalpía de los procesos de absorción y desorción de Li_3AlH_6 . En la Figura 60 se muestran las gráficas Vant Hoff calculadas.

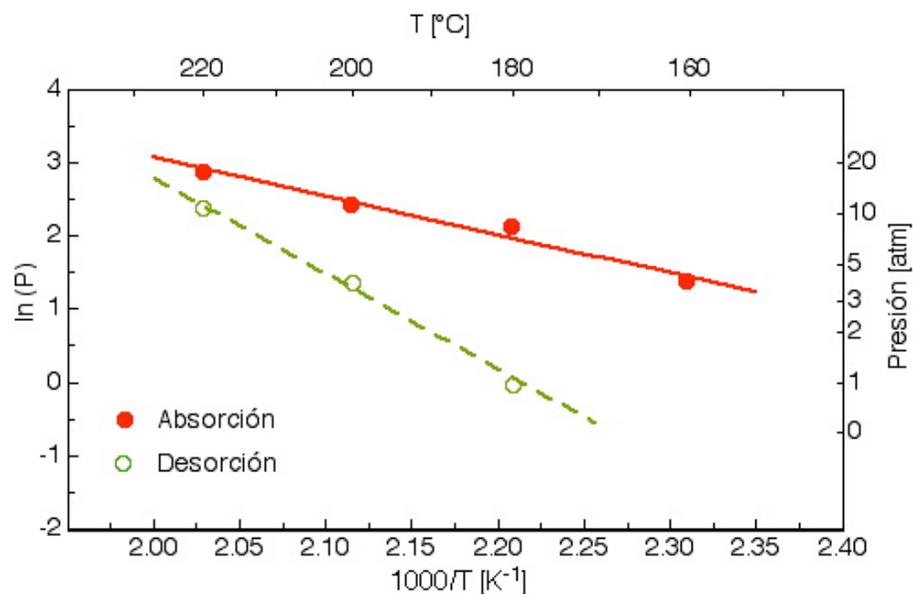


Figura 60. Gráficas Vant Hoff calculadas para Li₃AlH₆+TiO₂.

Los valores de entalpía de absorción (ΔH_{abs}) y desorción (ΔH_{des}) calculadas con los datos experimentales PCT fueron 43.7 y 97 kJ/mol, respectivamente. Ya que no hay resultados experimentales reportados en la literatura, no hay forma de comparar. Por lo tanto, estos resultados son hasta el momento únicos y nuevos. La temperatura de desorción a 1 atm es de 180 °C, de tal manera que esto satisface uno de los objetivos planteados en este trabajo. En esta gráfica al igual que en la obtenida para alanato de litio y sodio, los puntos marcados corresponden a los datos experimentales y las líneas son el resultado del cálculo empleando la regresión lineal correspondiente.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.0 Sistema Mg-Ni.

Los patrones de DRX muestran en todas las relaciones de peso que la intensidad de los picos de Mg y Ni disminuye con el incremento en el tiempo de molienda. A su vez, nuevos picos aparecen (entre 20° - 22° y 40° - 45°) lo cual indica que la reacción al estado sólido $2\text{Mg} + \text{Ni} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni}$ se obtuvo exitosamente. El ensanchamiento de los picos indica refinamiento microestructural. El tamaño de cristalita del intermetálico Mg_2Ni se evaluó sin tomar en cuenta microdeformación, teniendo valores entre 4 y 11 nm (Tabla 4) dependiendo de la relación de peso. Al usar una relación de peso alta (ver Figura 24), o menor cantidad de polvo (con cantidad de bolas constante) se reduce el tiempo para la síntesis del Mg_2Ni de 25 a 4 horas, como se obtuvo con las relaciones de 10:1 y 100:1, respectivamente. Por otro lado, Klassen y colaboradores [49] reportan la formación del mismo intermetálico, con la relación de peso de 10:1, en un tiempo de 100 horas empleando el molino planetario. Comparando ambos resultados, se tiene que con el Simoloyer la obtención del intermetálico Mg_2Ni es 4 veces más rápido para, y sumado a que este equipo puede procesar grandes cantidades de material, se tiene un buen prospecto para la producción a nivel industrial. Un aspecto importante en la producción industrial, es la cantidad de material que se recupera después de la molienda, y en los experimentos con el Simoloyer se logró obtener una eficiencia mayor del 94%, lo cual hace aun más atractivo el empleo de dicho equipo para la producción a nivel industrial.

De acuerdo con los resultados de absorción de hidrógeno con las diferentes relaciones de peso (Figura 26), se observa que la presencia de trazas de Mg en la relación de peso de 50:1 (Tabla 4) después de la molienda, y con el oxígeno presente, la formación de MgO es evidente (aunque no se pudo detectar por DRX) e influye negativamente en las propiedades de almacenamiento de hidrógeno.

La capacidad de almacenamiento en el mejor de los casos experimentales (relación de peso de 10:1) es inferior en un 29% de la estequiométrica, pero la cinética es buena, ya que se obtuvo el máximo contenido de hidrógeno que el material pudo almacenar en 10 minutos (a 300 °C), este resultado se considera bueno ya que los polvos se almacenaron durante varios meses previo a las mediciones de absorción de hidrógeno.

Las curvas de absorción-desorción de hidrógeno con la adición del Pd (Figura 29) muestran una capacidad de almacenamiento de 2.9 %peso de hidrógeno en 60 minutos. La adición del Pd al intermetálico Mg_2Ni no muestra grandes variaciones en la cinética de absorción con respecto al material sin catalizador. Pero si hay un cambio considerable en la cinética de desorción de los materiales sin y con la adición del Pd, como se puede observar al comparar las Figuras 27 y 29, respectivamente. Comparando la desorción, se tiene que este proceso es aproximadamente 3 veces más rápido con el uso del catalizador. El mecanismo que explica el efecto catalítico del Pd, propuesto por Zaluski [27] hace referencia a la naturaleza disociativa de este elemento sobre la molécula de hidrógeno, y que al tenerse como finas partículas (del orden de nanómetros) distribuidas homogéneamente en la matriz favorecen la migración de los átomos de hidrógeno en el metal. Sin embargo, estos resultados se obtuvieron empleando un equipo de laboratorio (Spex 8000) y la aportación de este trabajo, es la obtención de materiales con características de cinética de absorción-desorción muy similares producidos en un equipo de molienda a nivel intermedio con la producción industrial.

Por otro lado, la diferencia en las capacidades de almacenamiento de hidrógeno es notoria en los polvos sin Pd con respecto a los que se les adicionó dicho catalizador. Esto se atribuye a que las muestras con Pd fueron almacenadas menos tiempo que las que no se molieron sin catalizador, lo que genera menor cantidad de posibles óxidos en la superficie de las partículas.

La transformación de fase Mg_2Ni (hexagonal) \Leftrightarrow Mg_2NiH_4 (cúbico centrado en las caras) debido al proceso de absorción-desorción de hidrógeno, genera distorsiones reticulares que se traducen en esfuerzos internos en las partículas y produce agrietamientos, y por consecuencia la fractura de las mismas (Figura 31). Esto genera una disminución de tamaño de las partículas y a su vez el incremento en el área superficial. Con esto, las distancias que recorre el hidrógeno en las partículas disminuye y el proceso de absorción se acelera considerablemente, como se observa claramente en la Figura 32: a 12 ciclos de absorción-desorción se obtiene un contenido de hidrógeno de 3.3 %peso después de 14 minutos, siendo este valor muy cercano al estequiométrico del hidruro Mg_2NiH_4 , el cual corresponde a 3.4 %peso.

6.1 Sistemas: Mg-Cu y Mg-Al-Fe.

Con el objetivo de modificar las propiedades termodinámicas de la reacción del Mg con el hidrógeno se producen intermetálicos, tal es el caso del Mg_2Ni . Un sistema muy similar es el Mg_2Cu . Se intentó fabricar un sistema más complejo al mezclar Mg-Al-Fe. Sin embargo, la molienda no revela transformación completa de los polvos elementales empleados, ni aún en el caso del sistema Mg-Cu. Como se muestra en los patrones de DRX, se empleó el compuesto MgH_2 en lugar de Mg, ya que empleando el molino planetario, se presenta aglomeración excesiva de los polvos al usar Mg con Cu, Al, Fe. Solamente para verificar que hay aglomeración, realizó la molienda con este equipo el sistema Mg-Ni, pero se obtuvieron los mismos resultados.

La idea de tener mezcla de fases, fue modificar las propiedades termodinámicas de la reacción Mg-H presiones de equilibrio y disminuir la temperatura de absorción. A este respecto algunos investigadores [23,24,28] reportan mezclas tales como Mg- Mg_2Ni -Ni que favorecen el incremento en el contenido de hidrógeno con respecto al Mg_2Ni y presentan diferentes etapas de formación de los hidruros respectivos. Los resultados de PCT obtenidos en el

sistema Mg-Al-Fe, no revela la presencia de diferentes presiones equilibrio relacionadas con la reacción del hidrógeno y los respectivos compuestos obtenidos después del proceso de molienda. Las presiones de equilibrio de absorción-desorción a 300 °C en Mg-Ni (curvas PCT, Figura 28) son de 5 y 2 atm y la del sistema Mg-Al-Fe son 2 y 0.8 atm (curvas PCT, Figura 38) a la misma temperatura. Estos resultados nos indican que la formación del hidruro metálico en el sistema Mg-Al-Fe es más fácil, pero la liberación del hidrógeno no se puede llevar a cabo a temperaturas por debajo de 300 °C. De tal manera que efectivamente la termodinámica cambia, pero no es favorecida para su uso a temperaturas menores de 300 °C (condiciones establecidas en los objetivos de este trabajo).

6.2 Aluminuro de sodio y litio: $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

La preparación del compuesto $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ por medio de molienda fue exitosa, además se muestra que la reacción es relativamente rápida ya que a 5 horas de molienda se observa este compuesto (Figura 39).

6.2.1 Curvas PCT y datos termodinámicos.

Las mediciones PCT (Figura 41) muestran incongruencias con la teoría, ya que el incremento en la presión no debe generar una "solución sólida" (fase α), lo cuales presentan contenidos de hidrógeno de 1.5 y 0,6 % peso a 230 y 200 °C, respectivamente. Los contenidos máximos que muestran estas curvas a tales temperaturas, son de 4.0 y 3.4 % peso. Si se desprecian los valores del contenido de hidrógeno de la "solución sólida" se tendrían contenidos de 2.5 y 2.8 % en peso a 230 y 200 °C, respectivamente. Comparando con los resultados de absorción a diferentes condiciones, como se observa en las Figuras 43, 44 y 46 se tiene un contenido de hidrógeno absorbido de 2.4 % peso. Esto nos indica que efectivamente, la primera región de las curvas PCT mostrada en la Figura 41 no corresponde a una solución sólida, sino que corresponde a un error de medición

de la maquina. Esto se corroboró con mediciones PCT realizadas en ambas maquinas. La siguiente Figura 61 muestra las curvas PCT a 180 °C del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin la adición de TiO_2 y TiCl_3 como catalizadores.

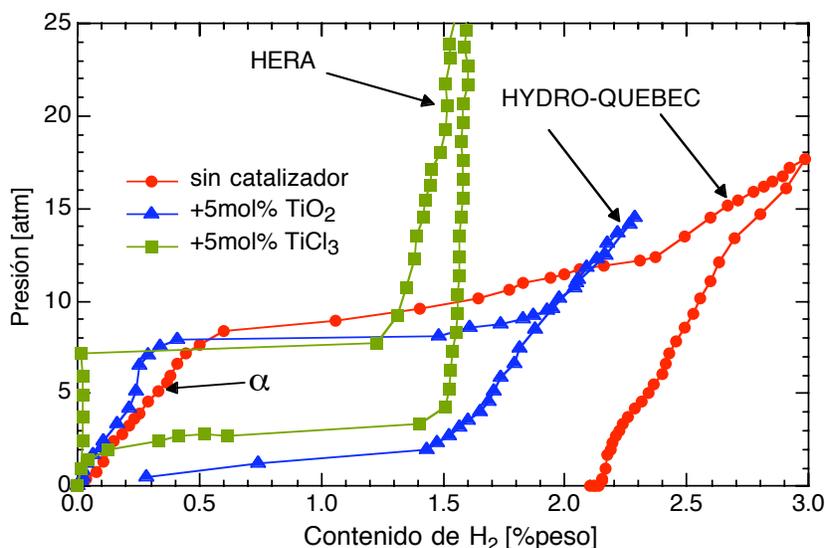


Figura 61. Curvas PCT a 180 °C de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin catalizadores obtenidas con ambos equipos titration.

En esta Figura, se observa claramente que las curvas obtenidas con el equipo HYDRO-QUEBEC presentan una fase α (solución sólida) con contenidos de hidrógeno de 0.4 y 0.6 %peso de hidrógeno con TiO_2 y sin catalizador, respectivamente. Sin embargo, la curva obtenida con el equipo HERA dicha fase tiene un contenido de hidrógeno prácticamente cero, por lo que si existiera una fase α , habría mayor posibilidad de observarla en este material ya que la adición del TiCl_3 promueve la formación de compuestos (Ti_xAl_y) que podrían reaccionar con el hidrógeno, no obstante a una temperatura de 180 °C no se presenta una reacción $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{-H}_2$. Por lo tanto, se verifica que no existe una fase α o solución sólida antes de alcanzar las presiones de equilibrio.

Referente a la entalpías de desorción (ΔH_{des}) del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, calculada con los datos experimentales de las mediciones PCT (Tabla 9) que fue de 66.7 kJ/mol, y comparando con lo obtenido por DSC que fue 54.7 kJ/mol, se tiene una

pequeña diferencia, sin embargo resultados similares fueron obtenidos por Claudy [40] y Huot [41] quienes reportan entalpías de 62.8 y 52.3 kJ/mol, respectivamente; con lo que se verifica que los equipos usados en el presente trabajo (DSC y titration) presenta valores comparables con otros equipos y por lo tanto confiables.

No obstante, se sugiere el siguiente procedimiento para medir y comparar con mayor precisión la entalpía de desorción, calculada con las presiones de equilibrio obtenidas experimentalmente de las curvas PCT, con el resultado también experimental obtenido por DSC:

1. Realizar la descomposición del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ en el equipo titration.
2. En la misma muestra, realizar solamente el proceso de absorción de hidrógeno en el equipo titration.
3. Realizar la descomposición de este material en el DSC.

Por otro lado, los resultados de absorción en condiciones de equilibrio y variando presión y temperatura muestran contenidos máximos de 2.4 %peso de hidrógeno, el cual representa un 69 % del estequiométrico (3.5 %peso) que se calcula en la reacción (15): $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 \rightarrow 2\text{NaH} + \text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$. Para analizar este fenómeno, se verifica que efectivamente el contenido de hidrógeno liberado por la descomposición del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ corresponda, o sea similar al calculado. Para esto, se llevó a cabo la descomposición del alanato dentro del equipo titration, iniciando a temperatura ambiente y finalizando a 230 °C. La curva obtenida se muestra en la Figura 62. En esta Figura se muestran valores negativos en el eje y, lo cual se refiere al hidrógeno liberado durante la descomposición de este material.

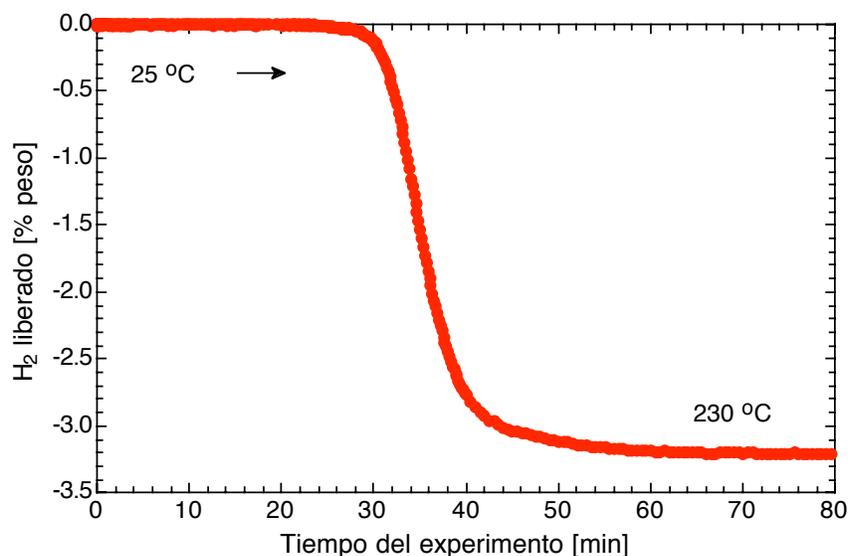


Figura 62. Descomposición del alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

El equipo registra un contenido de hidrógeno liberado de aproximadamente 3.2 %peso a una temperatura de 230 °C. Este valor es muy similar con el estequiométrico, 3.5 %peso. Esto significa por lo tanto, que la reacción (15) no fue totalmente reversible aún a condiciones de presión relativamente alta, 85 atm/230 °C como lo muestra la Figura 44. Considerando entonces que la capacidad real es de 3.2 %peso de hidrógeno, se tiene que se logra el 75% de dicha capacidad, siendo un contenido relativamente bajo.

Por otro lado, se analizó vía DRX los diferentes procesos que se presentan:

- síntesis del alanato por vía AM (Figura 39)
- descomposición del material en el DSC (Figura 62)
- absorción de hidrógeno a 85 atm/230°C (Figura 44).

La Figura 63 muestra los patrones de DRX de tales procesos. De acuerdo a los resultados se tiene la siguiente secuencia de reacciones:



y se propone la siguiente reacción reversible para el proceso de absorción-desorción de hidrógeno:

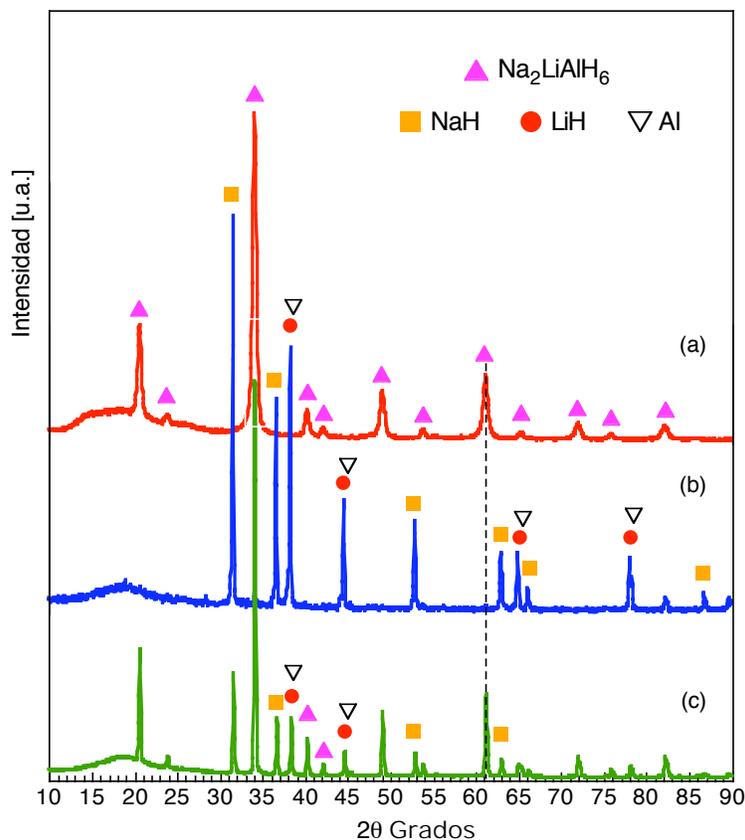


Figura 63. Patrones de DRX de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$: (a) síntesis por AM, (b) descomposición por DSC (c) absorción en equipo titration.

De la reacción (22) el hidrógeno estequiométrico corresponde al que se adiciona y libera durante el proceso de absorción-desorción, y el cálculo representa un valor de 2.75 %peso. Comparando este valor calculado de la reacción propuesta con el obtenido, 2.4 %peso, se tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno en el material del 87%.

6.2.2 Cinética de absorción-desorción.

Las curvas de absorción-desorción de hidrógeno del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ en condiciones de equilibrio de presión y temperatura mostraron resultados de absorción y

liberación de hidrógeno lentas. Se observa que se presentan mínimas diferencias en la absorción de hidrógeno (en equilibrio) a 230 y 220 °C (Figura 43). Este resultado se explica de la siguiente manera: la diferencia en las presiones de equilibrio de absorción es solamente de 1 atm (Tabla 9), y como se observa en su comportamiento durante la absorción (Figura 43), la cinética es prácticamente la misma.

6.2.3 Efecto de la adición de catalizadores en la síntesis y descomposición de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

La adición de catalizadores presentó diferentes cambios tanto en la síntesis vía AM del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ como en las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno. Como se muestra en la Figura 50, con la adición de TiO_2 se presentan trazas de Al y LiH, lo cual puede llevar a una descompensación en la estequiometría para la formación de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ y por lo tanto habría también trazas de NaH sin reaccionar. Por otro lado, con la adición de TiCl_3 , el proceso de reacción al estado sólido es más complejo, ya que se suma la formación de NaCl proveniente de la descomposición del TiCl_3 . En este caso, la presencia de las fases antes mencionadas, se hace evidente a 100 horas de molienda y se pueden identificar perfectamente. La descompensación o desvío de la estequiometría para formar el $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ es aún mayor. Debido a que el contenido de los catalizadores es muy pequeño para ser observado por DRX, Ti y posibles compuestos base Ti no fueron detectados. La reacción del TiCl_3 con el $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ es muy rápida ya que se observa un pequeño pico identificado como NaCl después de 5 minutos de molienda como se observa en la Figura 54, el cual crece y se aprecia perfectamente con el incremento en el tiempo de molienda. Este resultado confirma el fuerte efecto que tiene el TiCl_3 en los alanatos de sodio.

La descomposición vía DSC de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con la adición de TiO_2 y TiCl_3 mostrada en la Figura 51, y los datos obtenidos en este proceso (Tabla 10),

muestran claramente que los catalizadores actúan favorablemente llevando a una disminución en las temperaturas y entalpías de descomposición.

Con la adición de TiO_2 la entalpía de descomposición es 9% menor comparando con el material sin catalizador. Este resultado muestra una cierta influencia del TiO_2 en el proceso de descomposición (desorción). Por su parte, el efecto del TiCl_3 muestra mayores diferencias en la descomposición (Figura 51 y Tabla 10). La descomposición de este material se presenta a 53 °C y una entalpía 42% menores comparando con el material sin catalizador. Se espera por lo tanto, que el material al cual se agregó TiCl_3 presente mejores propiedades de absorción-desorción de hidrógeno. Sin embargo, la descompensación estequiométrica es mayor y la formación de NaCl es evidente.

6.2.4 Efecto de la adición de catalizadores en la cinética de absorción-desorción de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Como se puede observar en la Figura 52, la adición de TiO_2 al alanto $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ muestra un efecto catalítico solamente en el proceso de desorción. Dicho efecto catalítico puede ser explicado considerando la teoría de Rudman [8] en donde el proceso de “deshidratación” se relaciona con los cambios en las presiones de equilibrio. Empleando los resultados de PCT a 180 °C obtenidos con y sin la adición de catalizadores, la presión de equilibrio de desorción con la adición de catalizadores se incrementa como se muestra en la Figura 61, en este caso se tienen presiones de equilibrio de desorción de 3 y 1 atm empleando TiCl_3 y TiO_2 , respectivamente. A esta temperatura el equipo (Hidro-Quebec) no pudo detectar la presión de equilibrio del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ sin catalizador. Dicha variación en las presiones de equilibrio de desorción resulta por lo tanto, en una mayor fuerza motriz durante dicho proceso, siendo mayor en la muestra catalizada con TiCl_3 . Por otro lado, se observa que la entalpía obtenido por el DSC durante la descomposición del $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ con y sin adición de TiO_2 y TiCl_3 (Tabla 10)

disminuye en ese orden, lo cual se ajusta perfectamente a los resultados de desorción de la Figura 52.

La mayoría de los investigadores [43,47,48] emplean diferentes contenidos de catalizadores para evaluar el efecto catalítico calculando la energía de activación. Sin embargo, no se ha reportado como afecta el catalizador en la cinética de absorción de hidrógeno, cuando éste inicia la reacción con el alanato durante la molienda.

En nuestros resultados se muestra como afecta el tiempo de molienda sobre la acción catalítica del TiCl_3 en la absorción-desorción de hidrógeno (Figura 55). La cinética de absorción es muy similar en el $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ sin catalizador comparada con el material al cual se adición el TiCl_3 con 5 minutos de molienda. Con el incremento en el tiempo de molienda, el efecto catalítico se hace evidente y se mejora la cinética de absorción-desorción de hidrógeno, aun comparando con el material en el que uso el mismo catalizador y se molió 100 horas. Sin embargo, la capacidad de almacenamiento de este material es menor comparada con el material sin la adición del catalizador. Esta disminución en la capacidad de hidrógeno reversible puede ser explicada por la descompensación estequiométrica para transformar el $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ por la formación de NaCl , sumado a NaH aún presente durante la molienda.

Se encontró que con la adición de catalizadores Ti-halidos en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, se obtienen resultados muy favorables en la cinética de absorción-desorción de hidrógeno, tal como se muestra en la Figura 56.

6.2.5 Mecanismo de catálisis en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ por adición de Ti-halidos.

De acuerdo a los resultados experimentales del proceso de absorción-desorción de hidrógeno en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ el mecanismo de catálisis por adición de Ti-halidos en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ que se propone como aportación de este trabajo es el siguiente:

- 1) El catalizador se descompone fácilmente en el alanato de sodio y se forman Na-halidos, por lo tanto los lugares que deja vacío el Na^{1+} son ocupados por el Ti^{3+} formándose un complejo de la forma $\text{Ti}_x(\text{Na}_{2-x}\text{LiAlH}_6)_3$. En donde x corresponde a la fracción en mol del catalizador base Ti utilizado. Sin embargo, esta reacción genera descompensación estequiométrica del alanato por la formación de Na-halidos traduciéndose en una disminución en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.
- 2) Este mecanismo de catálisis propuesto es soportado no solo con el haber obtenido mejoramiento en el proceso de absorción-desorción de hidrógeno en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$; sino también con los resultados obtenidos con el uso de TiO_2 (Figuras 50 y 52), ya que durante la molienda del alanato con este catalizador no se forman Na-halidos y por consiguiente no se presenta sustitución de Na por Ti.
- 3) De acuerdo con los resultados, se observa que el peso molecular del catalizador juega un papel importante en la capacidad de almacenamiento. Por ejemplo, el TiF_3 que tiene el peso molecular menor que el resto de los Ti-halidos, y por lo tanto se obtienen mayores contenidos de hidrógeno en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ (Figura 56) y esto puede ser considerado de igual manera para los alanatos de sodio (Na_xAlH_y). Esto nos lleva a la conclusión de que se debe considerar la valencia de los Ti-halidos (TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 , TiBr_3 , TiF_4 , por ejemplo) para su empleo como catalizadores en los procesos de absorción-desorción de hidrógeno de los alanatos de sodio. De aquí se deja por lo tanto como trabajo futuro la evaluación de la cinética con todos los diferentes Ti-halidos en sus diferentes presentaciones ya que no todos ellos son compuestos comerciales.

6.3 Aluminuro de litio: Li_3AlH_6 .

Los resultados de absorción-desorción de hidrógeno en el alanato de litio, Li_3AlH_6 , muestran que este proceso es lento. No obstante estos resultados, se considera un avance en la preparación de los mismos, ya que absolutamente nada se ha publicado referente a las curvas de absorción-desorción de hidrógeno, y sobre todo las curvas PCT de donde se obtienen las presiones de equilibrio (Figura 53). A su vez se muestran resultados de reversibilidad en la formación del Li_3AlH_6 . Las curvas de absorción obtenidas, muestran una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 1.9 %peso de hidrógeno (Figura 58). Comparando este resultado con el contenido estequiométrico de la descomposición de Li_3AlH_6 en $\text{LiH}+\text{Al}+\text{H}_2$ es 2.65 %peso, parece ser congruente debido a que dichas curvas aun no llegan a la saturación. Una forma de evaluar el contenido de hidrógeno de dicha transformación, es realizar la descomposición en el equipo titration iniciando a 25 °C e incrementar lentamente la temperatura hasta un valor mayor a la temperatura de descomposición (200 °C). Para este experimento se calentó hasta 230 °C. La Figura 64, muestra la curva de descomposición del Li_3AlH_6 .

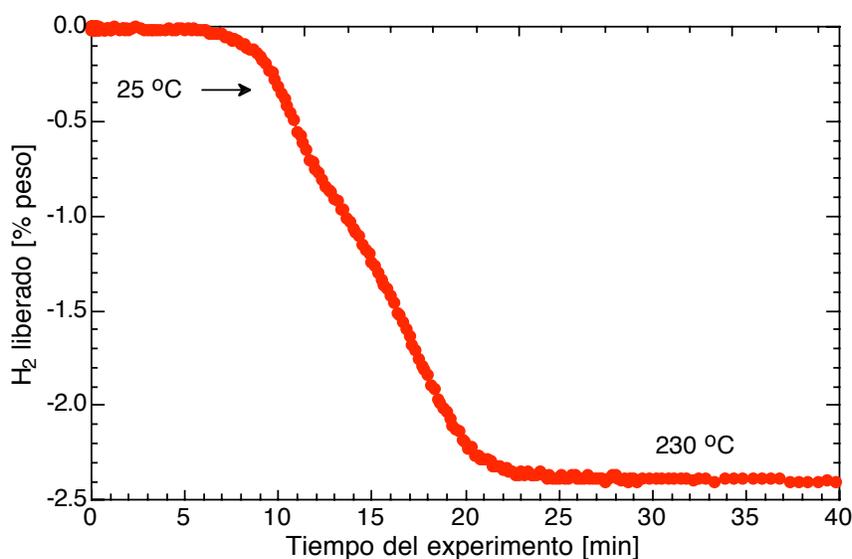


Figura 64. Descomposición de alanato Li_3AlH_6 .

La Figura 64 muestra valores negativos en el eje y , lo cual se refiere al hidrógeno liberado. La descomposición presenta una liberación de 2.4 %peso de hidrógeno a 230 °C. Este contenido es similar al estequiométrico, 2.65 %peso, de la reacción (17) mostrada en los antecedentes teóricos. Para analizar la reversibilidad de almacenamiento de hidrógeno por medio de DRX, de la reacción (17): $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$, se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) Se llevó a cabo la descomposición de una muestra en el equipo titration.
- 2) En otra muestra se realizó la descomposición, 15 ciclos de absorción.
- 3) Se realizó DRX en ambas muestras y se comparó con la síntesis via AM.

En la Figura 65 se muestran los resultados obtenidos en estos procesos en este procedimiento.

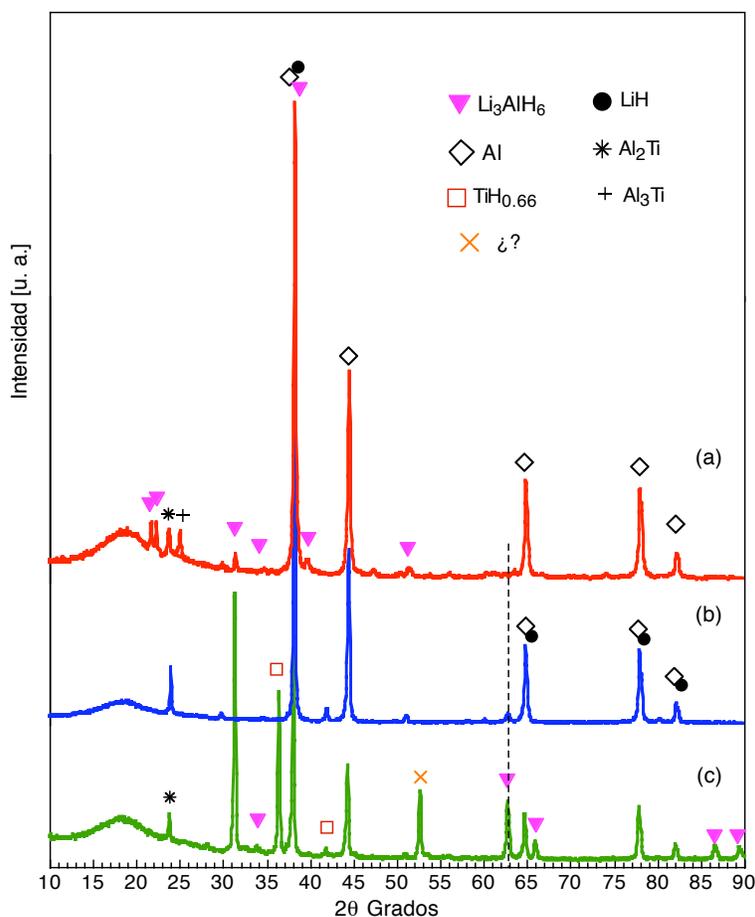


Figura 65. Patrones de DRX de Li_3AlH_6 (a) síntesis por AM, (b) descomposición y (c) 15 ciclos de absorción.

Los patrones de DRX muestran que la transformación de LiAlH_4 a Li_3AlH_6 por medio de AM (Figura 65a), se llevó a cabo de acuerdo con la bibliografía al identificarse el alanato Li_3AlH_6 y picos identificados como Al, por lo tanto, sí es posible dicha transformación via AM del polvo comercial LiAlH_4 . Se identificaron dos picos correspondientes a Al_xTi_y formados por el Al de la transformación del alanato y el Ti del catalizador. Durante la descomposición (Figura 65b) se presentó la desaparición del pico a 25° (Al_3Ti). Después del proceso de absorción mostrado en la Figura 65c, se identifican picos de Li_3AlH_6 correspondientes a la reacción reversible $3\text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{AlH}_6$, un pico a 36° de hidruro de titanio, $\text{Ti}_{0.66}$, el cual se debe a la reacción del hidrógeno con el Ti proveniente de la descomposición de Al_3Ti y un pico a 53° que no fue identificado.

No obstante la complejidad para explicar el porque de las fases producto de la acción del catalizador, en los diferentes procesos que se presentan en la síntesis, descomposición y formación de hidruros, se logra mostrar reversibilidad en el almacenamiento de hidrógeno en condiciones moderadas de temperatura y presión de hidrógeno, lo cual no ha sido aún obtenido y/o publicado en las revistas internacionales de divulgación científica.

Por lo tanto, otro aporte de este trabajo de tesis es mostrar curvas de absorción-desorción de hidrógeno en este alanato, y lo mas importante, resultados termodinámicos calculados con las presiones de equilibrio obtenidas experimentalmente (Figura 59).

Por otro lado, las curvas de absorción-desorción de hidrógeno (Figura 58) revelan congruencia con datos estequiométricos, ya que se logran contenidos hasta de 1.9 %peso de hidrógeno comparado con el valor estequiométrico de 2.65 %peso . Las curvas muestran que la cinética es lenta, pero se intuye alcanzaran un valor cercano al estequiométrico.

De tal manera que somos los pioneros en mostrar resultados experimentales que muestran factibilidad de uso de estos materiales como medios de almacenamiento. Sin embargo, hay mucho por hacer para mejorar la cinética de formación de los hidruros correspondientes de este material mediante nuevas formas de preparación y buscar nuevos catalizadores que mejoren dichas propiedades.

VII. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y la discusión presentada, se llega a las siguientes conclusiones de este trabajo:

- Se obtuvo exitosamente el intermetálico Mg_2Ni mediante el equipo de molienda de alta energía, comercialmente conocido como Simoloyer modelo CM01 2-I, del cual los parámetros son escalables para la producción a nivel industrial. La recuperación del polvo al finalizar la molienda fue del 94% con lo que se verifica que es un proceso eficiente.
- La cinética de absorción desorción de hidrógeno en el intermetálico Mg_2Ni presentó buenas propiedades, aun cuando dichos polvos se almacenaron durante varios meses antes de realizar las mediciones correspondientes. Sin embargo, la capacidad de almacenamiento fue del 71 % del contenido estequiométrico.
- La adición del Pd al intermetálico Mg_2Ni presentó mejores propiedades de cinética en el proceso de desorción comparando con el material sin catalizador, en donde se incrementó en un factor de 3.
- La transformación de fase del intermetálico Mg_2Ni para formar su hidruro (Mg_2NiH_4) genera esfuerzos internos y por consecuencia la fractura de las partículas (Figura 31). Con esto se obtiene una disminución en el tamaño de las partículas y por consecuencia se acelera el proceso de absorción de hidrógeno (Figura 32). En el polvo Mg_2Ni con adición del Pd, y menor tiempo de almacenamiento del mismo en frascos, se obtuvo un contenido de hidrógeno de 3.3 %peso, el cual es similar estequiométrico (3.6%peso).

- La modificación de las propiedades termodinámicas de la reacción del Mg con el hidrógeno por adición de Cu, Al y Fe, mostró resultados desfavorables para su aplicación como materiales que almacenan hidrógeno tecnológicamente aplicables, tal como se establece en los objetivos de este trabajo.
- El proceso de molienda produjo exitosamente la transformación al estado sólido del alanato de sodio y litio ($\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$), empleando compuestos comerciales de NaH y LiAlH_4 , así como el alanato de litio (Li_3AlH_6) proveniente del polvo comercial LiAlH_4 .
- El proceso de absorción-desorción de hidrógeno de $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ es muy lento en condiciones de equilibrio de presión de hidrógeno y temperatura del proceso. El incremento en estos parámetros se refleja en aumento en la cinética, tal como se muestra al comparar la absorción a 230 °C con presiones de hidrógeno de 22 y 85 atm (Figuras 43 y 44), en donde se obtiene 2.4 %peso de hidrógeno en 500 y 30 minutos respectivamente.
- La adición de catalizadores durante la molienda de alanatos, muestra que las reacciones al estado sólido se favorecen. Uno de los catalizadores más efectivos que promueven dicha reacción es el TiCl_3 . Sin embargo, se forma el compuesto NaCl y genera una descompensación estequiométrica del alanato.
- La cinética de absorción-desorción de hidrógeno en el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ se incrementó en forma considerable con el uso de catalizadores base Titanio, específicamente los Ti-halidos. Sin embargo, la formación de nuevas fases (Na-halidos) lleva a una disminución en la capacidad total de almacenamiento de hidrógeno. Se encontró que el mejor catalizador de los Ti-halidos es aquel que tiene menor peso molecular, y los resultados mostraron que fue el TiF_3 .

- El tiempo de molienda y por lo tanto, la reacción del catalizador TiCl_3 con el alanato $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ produce un incremento en la cinética de absorción-desorción de hidrógeno (Figura 55). Este proceso se lleva a cabo con la disminución en la capacidad de almacenamiento por efectos de formación de NaCl .
- Con la adición de catalizadores base Titanio se logró obtener presiones de equilibrio de desorción de 1 atm a temperaturas menores a 200 C, el cual es un objetivo de este trabajo.
- Se concluye que el mecanismo de catálisis en $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ y en alanatos de sodio en general, se presenta por la sustitución de los cationes Na del alanato por los del Ti del catalizador.
- El proceso de absorción-desorción de hidrógeno del alanato de litio (Li_3AlH_6) es muy lenta (Figura 58), aún cuando se utilizó TiO_2 como catalizador. Sin embargo, se logró reversibilidad de este compuesto. De tal manera que hay mucho por hacer para mejorar la cinética mediante nuevas formas de preparación y uso de catalizadores.
- Se lograron obtener las presiones de equilibrio de absorción y desorción (curvas PCT, Figura 59) a diferentes temperaturas a pesar de que la cinética ha sido muy lenta, y de que el equipo empleado (Hydro-Quebec) presenta error de medición en la primer etapa de la curva. Se obtuvieron temperaturas de desorción con presiones de equilibrio de desorción a 1 atm menores a 200 °C en los alanatos de sodio-litio y en el alanato de litio, ambos con adición de catalizadores base titanio.

VIII. REFERENCIAS

- 1) Daimler-Benz AG, Komunication, 70546 Stuttgart K/UT 1121, April 1998.
- 2) H. Zoz, D. Ernst, H. Weiss, M. Magini, C. Powel, C. Suryanarayana, F. H. Froes; (1996), "*Mechanical alloying of Ti-24Al-11Nb using the Simoloyer*" METALL Vol. 50, pp. 575-579.
- 3) R.B . Schwarz (1999); "*Hydrogen Storage in Magnesium-Based Alloys*", MRS Bulletin, pags. 40-44.
- 4) J. J. Reilly, Gary. D. Sandrock (1995); "*Hydrogen storage in metal hydrides*", MRS Bulletin, pags. 98-104.
- 5) Rudolph Speiser, (1968); "*Metal hydrides*", Academic Press New York and London, Chapter 3, pp. 51-53.
- 6) Michel L. Trudeau (1999); "*Advanced Materials for Energy Storage*", MRS Bulletin, pags. 23-24.
- 7) M. V. Sastri, B. Wiswanathan, R. S. Achyuthlal (1998); "*Metal hydrides fundamentals and applications*", Springer Verlag, Narosa publishing House, pags. 2-54.
- 8) P. S. Rudman (1983); "*Hydriding and dehydriding kinetics*", J. Less common Metals, Vol. 89, pag. 93.
- 9) N. Gérard, S. Ono (1968); "*Hydrogen in Intermetallic Compounds II*", Springer Verlag, Cahpter 4, pags. 165-193.
- 10) T. Klassen, W. Oelerich, K. Zeng, R. Bormann, Institute for Materials Research, GKSS Research Centre Geesthacht (Germany), J. Huot, Institut de Recherche d'Hydro-Quebec, Varennes (Canada): "*Magnesium Alloys and their Applications*", ed. by B.L. Mordike, and K.U. Kainer, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt (1998), 307-311.
- 11) C. C. Koch: "*Material Synthesis by Mechanical Alloying*"; Annual Review of Materials Science, V.19 (1989); pp. 121.
- 12) C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling*", Progress in Materials Science, 46 (2001) 1-184.

- 13) J. Guerrero-Paz and D. Jaramillo Viguera; "*Nanometric grain formation in ductile powders by low-energy ball milling*", NanoStructured Materials. Vol. 11, No. 8, pp. 1123-1132, 1999.
- 14) L. Zaluski, A. Zaluzka, J. Ström-Olsen: "*Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg₂Ni formed by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds, 217(1995) 245-249.
- 15) W. Oelerich, T. Klassen, N. Eigen, R. Bormann: "*Nanocrystalline Metal Hydrides for hydrogen storage*", Institute for Materials Research, GKSS Research Centre Geesthacht, Germany, Published in "Functional Materials" Ed. K. Grassie, E. Teukhoff, G. Wegner, J. Hausel y H. Hanselka, Wiley-VCH Weinheim 2000, EUROMAT tomo 13, pags. 141-149.
- 16) C. N. Park, J. Y. Lee: "*A study on the kinetics of hydriding of the LaNi₅ system*" J. Less common metals, 87(1982)149.
- 17) J. Y. Lee, S. M. Byum, C. N. Park, J. K. Park: "*A study on the hydriding kinetics of the TiFe and its alloys*" J. Less-Common Metals, 83(1982)39.
- 18) H. Zoz, D. Ernst, T. Mizutani, H. Okoguchi; (1997), "*Simoloyer CM100s, semicontinuously mechanical alloying in a production scale using cycle operation-Part I*" Fachzeitschrift METALL Vol. 51, pp. 568-572.
- 19) J. Huot, E. Akiba, T. Takada: "*Mechanical alloying of Mg-Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere*"; Journal of Alloys and Compounds, 231 (1995) pp. 815 - 819.
- 20) Wolfgang Oelerich, "*Sorptionseigenschaften von nanokristallinen Metallhydriden fuer die Wasserstoffspeicherung*", Tesis de doctorado, Universidad Técnica de Hamburg-Harburg (TUHH), GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, Alemania, 2000.
- 21) Arvind. K. Singh, Ajay K. Singh, O. N. Srivastava: "*On the synthesis of the Mg₂Ni alloy by mechanical alloying*", Journal of Alloys and Compounds, 227 (1995) pp. 63 -68.

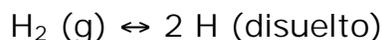
- 22) H. Aoyagi, K. Aoki, T. Masumoto: "*Effect of ball milling on the absorption properties of TiFe, Mg₂Ni, and LaNi₅*", Journal of Alloys and Compounds, 321 (1995) pp. 804 -809.
- 23) H. Imamura, N. Sakasai: "*Hydriding characteristics of Mg-based composites prepared using a ball mill*"; Journal of Alloys and Compounds, 231 (1995) pp. 810 - 814.
- 24) T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann: "*Nanocrystalline Mg-based Hydrides*", Materials Science Forum, Vols. 360-362 (2001), pp. 603-608.
- 25) E. Ivanov (1993); Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying, Canada.
- 26) Binary Alloys and Phase Diagrams, (1992); Second Edition, V. 2, pp. 2137.
- 27) L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Ström-Olsen, R. Schulz;; "*Catalitic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanical alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi*"; Journal of Alloys and Compounds, 217 (1995) pp. 295 - 300.
- 28) Borislav Bogdanovic, Harald Hofmann, Axel Neuy, Alexander Reiser, Klaus Schlichte, Bernd Spliethoff, Stefan Wessel: "*Ni-doped versus undoped Mg-MgH₂ materials for high temperature heat or hydrogen storage*", Journal of Alloys and Compounds, 292 (1995) pp. 57-71.
- 29) A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen: "*Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*"; Journal of Alloys and Compounds, 288 (1999) 217 - 225.
- 30) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann: "*Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg*", Journal of Alloys and Compounds, 322 (2001) L5-L9.
- 31) M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, E. Yu Ivanov: "*On the hydriding and dehydriding kinetics of magnesium with a titanium dioxide admixture*", Mat. Res. Bull., Vol. 22, pp. 405-412, 1987.
- 32) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann: "*Hydrogen sorption of nanocrystalline Mg at reduced temperatures by metal-oxide catalysts*", Adv. Eng. Mat. 2001, 3, No. 7, pp. 487-490.

- 33) Borislav Bogdanovic, Richard A. Brandt, Ankica Marjanovic, Manfred Schwickardi, Joachim Tölle: "*Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials*" Journal of Alloy and Compounds, 302 (2000) 36-58.
- 34) Borislav Bogdanovic and Manfred Schwickardi: "*Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*", Journal of Alloy and Compounds, 253-254 (1997) 1-9.
- 35) B. Bogdanovic, German patent 19526434, (1995).
- 36) A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen: "*Sodium alanates for reversible hydrogen storage*", Journal of Alloy and Compounds, 298 (2000) 125-134.
- 37) V. P. Balema, V. K. Pecharsky, K.W. Dennis: "*Solid state phase transformations in LiAlH₄ during high-energy ball milling*", Journal of Alloy and Compounds, 313 (2000) 69-74.
- 38) A. E. Finholt, A. C. Bond and H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 1199.
- 39) L. I. Zakharkin, V.V. Gavrilenko, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 145 (1962) 793.
- 40) P. Claudy, B. Bonetot, J.P. Bastide, J.M. Létoffé; (1982): "*Reactions of lithium and sodium aluminum hydride with sodium or lithium hydride*", Mat. Res. Bull., Vol. 17, pags. 1499-1504.
- 41) J. Huot, S. Boily, V. Güther and R. Schultz: "*Synthesis of Na₃AlH₆ and Na₂LiAlH₆ by mechanical alloying*", Journal of Alloys and Compounds, 383 (1999) 304-306.
- 42) L. Zaluski, A. Zaluska P. Tessier, J. O. Ström-Olsen: "*Hydrogenation properties of complex alkali metal hydrides fabricated by mechano-chemical synthesis*", Journal of Alloy and Compounds, 290 (1999) 71-78.
- 43) G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas: "*Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates*", Journal of Alloys and Compounds, 339 (2002) 299-308.
- 44) B. D. Cullity: *Elements of X-ray diffraction*, 2nd. Ed. Adisson-Wesley Publishing Company, USA 1978.

- 45) B. Bogdanovic, German patent 19526434, (1995).
- 46) HERA-Hydrogen Storage Systems, 577 Le Breton, Longueuil, Quebec Canada.
- 47) D. Sun, T. Kiyobayashi, H. T. Takeshita, N. Kuriyama, C.M. Jensen: "*X-ray diffraction studies of titanium and zirconium doped NaAlH₄*", Journal of Alloy and Compounds, 337 (2002) L8-L11.
- 48) K. J. Gross, G. J. Thomas, C. M. Jensen: "*Catalyzed alanates for hydrogen storage*", Journal of Alloy and Compounds, 330-332 (2002) 683-690.
- 49) T. Klassen, M. Oehring, R. Bormann: Journal of Materials Research, 9 (1994), pag. 47.

APENDICE A

Los equipos titration empleados en este trabajo emplean la ley de Sieverts, la cual emplea el concepto de la ley de Henry de disociación de un soluto. Cuando un gas se disuelve en un metal, éste se disocia de la manera:



En condiciones de equilibrio la constante se escribe de la forma:

$$K_a = \frac{a_H^2}{a_{\text{H}_2}}$$

donde a_H es la actividad del gas monoatómico disuelto en el metal y a_{H_2} es la actividad del hidrógeno molecular en la fase gaseosa. Esta ecuación puede reescribirse como:

$$K_a = \frac{[H]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

despejando se tiene que:

$$[H] = K_a^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

donde la ley de Sieverts establece que la cantidad de gas diatómico disuelto en el metal es proporcional a la raíz cuadrada de su presión. Estas unidades pueden cambiar, por lo que para expresar esta ley de otra forma se tiene que:

$$[H/M] = (K_a')^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

donde $[H/M]$ es la relación entre átomos de hidrógeno (H) y los átomos del metal (M), K_a' es la constante de la ley de Sieverts y P es la presión del gas hidrógeno (diatómico).