

---

**UNPA**  
Universidad del Papaloapan  
*Terra Ulterima, Mens Aperta*

---

## UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

División de estudios de posgrado

TESIS

***Efecto de la molienda mecánica en compuestos base  
Mg con impurificaciones de  $MnO_2$  y B como posibles  
materiales almacenadores de hidrógeno.***

QUE PRESENTA ALFREDO MARTÍNEZ GARCÍA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

***MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS.***

Asesor: Dr. Erick Adrián Juárez Arellano

Coasesor: Dr. Miguel Ávalos Borja

San Juan Bautista Tuxtepec, OAXACA, Diciembre 2014



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN  
CAMPUS TUXTEPEC

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Tuxtepec, Oaxaca a 28 de Octubre de 2014

I. Q. Alfredo Martínez García  
Estudiante de la Maestría en Ciencias Químicas  
Universidad del Papaloapan


Por este medio le informo que el jurado para su examen para obtener el grado en Maestro en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores

Dr. Roberto Suárez Orduña	UNPA	Presidente
Dr. Edilso Reguera Ruiz	CICATA	Vocal
Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez	UNPA	Secretario
Dr. Mario Valera Zaragoza	UNPA	1er Suplente
Dra. Ana Karin Navarro Martinez	UNPA	2o Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente



  
Dr. Guillermo Ramírez Galicia  
Jefe de la División de Estudios de  
Posgrado

DIVISION DE  
ESTUDIOS DE  
POSGRADO

Ccp Dr. Erick Adrián Juárez Arellano, Asesor  
Ccp Dr. Miguel Ávalos Borja, Co-asesor  
Ccp Archivo



  
M en C. Héctor López Arjona  
Vice-rector Académico  
VoBo

VICE-RECTORIA  
ACADEMICA

CAMPUS TUXTEPEC

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

CAMPUS LOMA BONITA

C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.  
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax. Tel. 01(287)8759240

Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel. 01(281)8729230

## *Agradecimientos*

*Agradezco en primer lugar a mi familia quienes por ellos soy lo que soy.*

*Al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano y el Dr. Miguel Avalos Borja por su asesoramiento y orientación en mi formación profesional.*

*A todas las personas que me apoyaron durante el desarrollo de este trabajo.*

*Al personal técnico de los equipos de caracterización que se emplearon a lo largo de todo el trabajo de investigación.*

*Agradezco el apoyo institucional de la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec (UNPA), del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) y del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaríá, IPN (CICATA).*

*Agradezco a CONACyT por la beca otorgada y el financiamiento del proyecto CB-2009-01-129934 para concluir el trabajo.*

*¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón?*

*Agua -respondió Pencroft-. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionará una fuente inagotable de luz y calor.*

*El agua será el carbón del futuro.*

*Julio Verne*

*“La isla misteriosa” (1874)*

# CONTENIDO

Índice de Tablas.....	<i>i</i>
Índice de Figuras .....	<i>i</i>
RESUMEN.....	<i>v</i>
I.- INTRODUCCIÓN.....	<b>1</b>
1. El hidrógeno como combustible.....	<b>2</b>
1.1. Estado actual de las tecnologías del hidrógeno.....	<b>3</b>
1.1.1. Hidrógeno comprimido.....	<b>4</b>
1.1.2. Hidrógeno líquido.....	<b>5</b>
1.1.3. Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido.....	<b>6</b>
II.-ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	<b>7</b>
2.1. Generalidades de los hidruros.....	<b>7</b>
2.1.1. Hidruros salinos.....	<b>8</b>
2.1.2. Hidruros moleculares o covalentes.....	<b>8</b>
2.1.3. Hidruros metálicos.....	<b>9</b>
2.2. Propiedades relevantes de los hidruros metálicos.....	<b>10</b>
2.2.1. Activación.....	<b>10</b>
2.2.2. Capacidad de almacenamiento.....	<b>11</b>
2.2.3. Reversibilidad.....	<b>12</b>

2.2.4. Cinética.....	12
2.2.5. Estabilidad térmica.....	13
2.3. Hidruros metálicos compuestos de magnesio.....	14
2.3.1. Sistemas de magnesio metálico.....	15
2.3.2. Sistemas Mg-intermetálicos.....	15
2.3.3. Sistemas Mg-cerámica.....	16
2.4. Métodos de síntesis de hidruros.....	16
2.4.1. Molienda mecánica.....	17
2.4.1.1. Variables en los procesos de molienda.....	17
2.4.2. Procesos mecanoquímicos.....	18
2.4.2.1. Aleación mecánica.....	18
2.4.2.2. Amorfización.....	19
2.5. Modelado matemático y mapas de molienda mecánica.....	19
2.5.1. Modelado.....	20
2.5.2. Mapas de molienda.....	21
III. JUSTIFICACIÓN.....	23
IV. HIPÓTESIS.....	24
V. OBJETIVO.....	25
5.1. Objetivo general.....	25
5.2. Objetivo específicos.....	25

VI. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	<b>26</b>
6.1. Difracción de rayos X.....	<b>26</b>
6.2. Análisis térmico.....	<b>29</b>
6.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG).....	<b>29</b>
6.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	<b>30</b>
6.2.3. Caracterización de muestras tratadas molienda mecánica usando ATG y CDB.....	<b>31</b>
6.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	<b>33</b>
6.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	<b>33</b>
6.5. Área superficial.....	<b>34</b>
6.5.1. Porosidad de las partículas.....	<b>35</b>
6.5.2. La teoría BET y su aplicabilidad. ....	<b>35</b>
6.6. Isotermas composición-presión.....	<b>36</b>
6.7. Espectroscopia de infrarrojo de Transformada de Fourier.....	<b>38</b>
VII. METODOLOGÍA.....	<b>40</b>
7.1. Selección de los materiales de partida.....	<b>40</b>
7.2. Preparación de las muestras.....	<b>41</b>
7.2.1. Molienda mecánica de la materia prima (Mg-Mg(OH) <sub>2</sub> ).....	<b>42</b>
7.2.2. Molienda mecánica de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> y MgO-MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>43</b>
7.3. Caracterización de los productos de molienda.....	<b>44</b>
7.3.1. Difracción de rayos X.....	<b>44</b>
7.3.2. Análisis térmicos.....	<b>44</b>

7.3.3. Microscopia electrónica.....	44
7.3.4. Análisis de área superficial (BET).....	45
7.3.5. Isotermas Presión-Composición.....	45
7.3.6. Espectroscopia de infrarrojo de Transformada de Fourier.....	45
VIII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	46
8. Materia Prima.....	46
8.1. Análisis de la estabilidad química y estructural de la materia prima.....	46
8.1.1. Difracción de Rayos X de la materia prima.....	47
8.1.2. Análisis térmico de la materia prima: Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....	55
8.1.3. Microscopia electrónica de la materia prima: Microscopia Electrónica de barrido (MEB).....	59 64
8.1.4. Análisis de área superficial BET de los productos de molienda.....	
8.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la materia prima.....	67
8.1.6. Mapas de energía acumulada durante la molienda mecánica de la materia prima utilizando un modelo de predicción para un molino planetario de bolas.....	68
8.2. Análisis de las mezclas.....	74
8.2.1. Reactivos.....	74
8.2.1.1. Difracción de Rayos X de los reactivos.....	75
8.2.1.2. Análisis térmico de los reactivos: Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....	76
8.2.1.3. Microscopia Electrónica de barrido (MEB) de los reactivos.....	78
8.2.2. Análisis de la mezcla: MgO(600rpm_160 min)-MnO <sub>2</sub> .....	79

8.2.2.1. Difracción de Rayos X de los productos de molienda de la mezcla MgO(600rpm_160 min)-MnO <sub>2</sub> .....	<b>79</b>
8.2.2.2. Análisis térmico de la mezcla MgO(600rpm_160 min)-MnO <sub>2</sub> : Análisis Temo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....	<b>81</b>
8.2.2.3. Microscopia Electrónica (MEB) de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> .....	<b>86</b>
8.2.2.4. Análisis de área superficial BET de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> .....	<b>88</b>
8.2.2.5. Isotermas Presión-Composición de H <sub>2</sub> de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> ..	<b>90</b>
8.2.2.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> .....	<b>92</b>
8.2.3. Análisis de la Mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>94</b>
8.2.3.1. Difracción de Rayos X de los productos de molienda de la Mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>94</b>
8.2.3.2. Análisis térmico de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B: Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)...	<b>95</b>
8.2.3.3. Microscopia electrónica de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B: Microscopia Electrónica de barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	<b>97</b>
8.2.3.4. Análisis de área superficial (BET) de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>100</b>
8.2.3.5. Isotermas Composición-Presión de H <sub>2</sub> de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>101</b>
8.2.3.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>102</b>
 CONCLUSIONES.....	 <b>103</b>
 RECOMENDACIONES.....	 <b>104</b>

BIBLIOGRAFÍA..... **105**

ANEXOS A..... **109**

ANEXOS B..... **112**

ANEXOS C..... **113**

## Índice de tablas.

Tabla. 1.	Condiciones de molienda del magnesio (Mg).....	42
Tabla. 2.	Composiciones de las mezclas en % p/p.....	43
Tabla. 3.	Condiciones de molienda de las mezclas.....	43
Tabla. 4.	Parámetros de la celda de hidromagnesita.....	52
Tabla. 5.	Parámetros de la celda de hidróxido de magnesio.....	53
Tabla. 6.	Parámetros de la celda de magnesio metálico.....	53

## Índice de figuras.

Figura 1.	Visión general de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno por diferentes métodos, las líneas sólidas son las metas del departamento de energía de los Estados Unidos.....	4
Figura 2.	Tabla periódica que muestra la clasificación de los hidruros en función al tipo de enlace que presentan.....	7
Figura 3.	Etapas del proceso de adsorción del hidrógeno sobre la superficie de un material.....	9
Figura 4.	a) Aleación $MNi_{4.7}Al_{0.3}$ sin activar. b) Aleación $MNi_{4.7}Al_{0.3}$ activada (M= mezcla de lantánidos).....	11
Figura 5.	Esquema de distintas curvas cinéticas.....	13
Figura 6.	Esquema de la difracción de rayos X producido por los planos de un cristal.....	27
Figura 7.	Esquema de un termograma convencional a) y diferencial b).....	30
Figura 8.	Esquema de una curva de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) característica de una transición exotérmica.....	32
Figura 9.	Esquema de una curva de CDB que muestra las diferentes etapas durante la cristalización de una fase amorfa.....	32
Figura 10.	Isotermas presión-composición de un hidruro típico.....	37
Figura 11.	Materia prima.....	46
Figura 12.	Productos de molienda de la materia prima.....	47
Figura 13.	Difractograma indexado de la materia prima.....	48
Figura 14.	Difractograma de la materia prima ajustado por el método de Le Bail.....	49
Figura 15.	Difractogramas de los productos de molienda a 200 rpm.....	50
Figura 16.	Difractogramas de los productos de molienda a 400 rpm.....	51
Figura 17.	Difractogramas de los productos de molienda a 600 rpm.....	52
Figura 18.	Ajuste Le Bail del patrón de difracción de la materia prima a 600 rpm y 160min.....	55
Figura 19.	Curvas de ATG y CDB de la materia prima con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}C/ min$ y un flujo de $N_2$ .....	56
Figura 20.	Curvas de ATG y CDB de la materia prima y el producto de molienda con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}C/ min$ y un flujo de $N_2$ .....	57
Figura 21.	Diagrama de la estabilidad química y estructural de las distintas	

	especies a diferentes condiciones de molienda.....	<b>58</b>
Figura 22.	Micrografías por electrones secundarios del Mg granular (a) y Mg(OH) <sub>2</sub> (b).....	<b>59</b>
Figura 23.	Micrografías por electrones secundarios de la materia prima.....	<b>60</b>
Figura 24.	Micrografías por electrones secundarios de los productos de molienda de la materia prima.....	<b>61</b>
Figura 25.	Micrografías por electrones secundarios de la materia prima a 600 rpm y 160 minutos de molienda.....	<b>62</b>
Figura 26.	Micrografías por electrones retrodispersados y espectros de rayos X por energía dispersiva de la materia prima y el producto de molienda a 600 rpm y 160 min de molienda.....	<b>63</b>
Figura 27.	Isotermas de adsorción de la materia prima a temperatura de nitrógeno líquido (-195.8 °C, 77.35 K).....	<b>65</b>
Figura 28.	Análisis de área superficial de la materia prima por el método BET.....	<b>66</b>
Figura 29.	Espectro infrarrojo del producto de molienda a 600 rpm y 160 min.....	<b>67</b>
Figura 30.	Mapa de energía acumulada de la materia prima bajo diferentes condiciones de molienda.....	<b>69</b>
Figura 31.	Mapa de energía acumulada durante la molienda mecánica a 200 .....	<b>70</b>
Figura 32.	Mapa de energía acumulada durante la molienda mecánica a 400 rpm.....	<b>71</b>
Figura 33.	Mapa de energía acumulada durante la molienda mecánica a 600 rpm.....	<b>72</b>
Figura 34.	Mapa de la energía normalizada acumulada durante la molienda mecánica y la correlación de la energía de impacto de las bolas.....	<b>73</b>
Figura 35.	Fotografías de los reactivos.....	<b>74</b>
Figura 36.	Difractogramas de los reactivos.....	<b>76</b>
Figura 37.	Curvas de ATG de los reactivos con una rampa de calentamiento de 10°C/ min y flujo de N <sub>2</sub> .....	<b>76</b>
Figura 38.	Curvas de CDB de los reactivos con una rampa de calentamiento de 10°C/ min y flujo de N <sub>2</sub> .....	<b>77</b>
Figura 39.	Micrografías por electrones secundarios de los reactivos.....	<b>78</b>
Figura 40.	Productos de molienda de las mezclas a 400 rpm bajo diferentes condiciones.....	<b>79</b>
Figura 41.	Difractogramas de los productos de molienda de la mezcla tratados a 600 rpm con WC.....	<b>80</b>
Figura 42.	Difractogramas de los productos de molienda de las mezclas tratados a 400 rpm con carburos de tungsteno como material de molienda.....	<b>81</b>
Figura 43.	Difractograma de los productos de molienda de las mezclas MgO-MnO <sub>2</sub> a diferentes composiciones en por ciento peso utilizando carburo de tungsteno.....	<b>82</b>
Figura 44.	Curvas ATG de la mezcla MgO-MnO <sub>2</sub> a 640 minutos de molienda con una rampa de calentamiento de 10°C min <sup>-1</sup> y un flujo de N <sub>2</sub> .....	<b>83</b>

Figura 45. Curvas DSC de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos de molienda con una rampa de calentamiento de 10°C min <sup>-1</sup> y un flujo de N <sub>2</sub> .....	<b>84</b>
Figura 46. Curvas normalizadas CDB de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos de molienda con una rampa de calentamiento de 10°C min <sup>-1</sup> y un flujo de N <sub>2</sub> .....	<b>85</b>
Figura 47. Micrografías por electrones retrodispersos y espectros de rayos X por energía dispersiva de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> tratadas a 600 rpm durante 640 minutos de molienda.....	<b>86</b>
Figura 48. Micrografías por electrones secundarios de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> tratadas a 400 rpm durante 640 minutos de molienda con carburo de tungsteno.....	<b>87</b>
Figura 49. Isotermas a temperatura de N <sub>2</sub> líquido (77 K) de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos de molienda.....	<b>88</b>
Figura 50. Análisis de área superficial de los productos de molienda de las mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> .....	<b>89</b>
Figura 51. Isotermas Composición-Presión de H <sub>2</sub> de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos de molienda.....	<b>90</b>
Figura 52. Capacidades volumétricas y gravimétricas de algunos materiales almacenadores de hidrógeno.....	<b>91</b>
Figura 53. Espectro infrarrojo de los productos de molienda de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos.....	<b>92</b>
Figura 54. Espectro infrarrojo de los productos de molienda de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos después del cargado de H <sub>2</sub> .....	<b>93</b>
Figura 55. Productos de molienda de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> y MgO–MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>94</b>
Figura 56. Difractogramas de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> -B y MgO–MnO <sub>2</sub> .....	<b>95</b>
Figura 57. Comparación de las curvas ATG-CDB, de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> -B y MgO–MnO <sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 10°C y un flujo de N <sub>2</sub> .....	<b>96</b>
Figura 58. Comparación de las micrografías por electrones secundarios de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> -B y MgO–MnO <sub>2</sub> a 640 minutos de molienda.....	<b>97</b>
Figura 59. Micrografías por electrones retrodispersos y su correspondiente espectros de rayos X por energía dispersiva de los productos de molienda de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>98</b>
Figura 60. Micrografías por transmisión de electrones y patrón de difracción de los productos de molienda de la mezcla MgO–MnO <sub>2</sub> -B.....	<b>99</b>
Figura 61. Comparación de las isotermas de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> -B y MgO–MnO <sub>2</sub> a temperatura de N <sub>2</sub> líquido (-196°C).....	<b>100</b>
Figura 62. Isotermas Composición-Presión de H <sub>2</sub> de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO <sub>2</sub> -B a temperatura de nitrógeno líquido (-196°C).....	<b>101</b>

Figura 63. Espectro infrarrojo de los productos de molienda de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos después del cargado de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de activación..... **102**

## RESUMEN.

La presente tesis está enfocada a evaluar el efecto de la molienda mecánica de alta energía en compuestos base magnesio con impurificaciones de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y boro (B) y su posible aplicación como materiales almacenadores de hidrógeno. Para lograr esto, primero se evaluó la estabilidad de las especies químicas de la materia prima durante el proceso de la molienda mecánica. La materia prima consistió en una mezcla de magnesio metálico, hidróxido de magnesio e hidromagnesita. Se siguió la evolución de las distintas especies químicas y se identificó que el  $\text{MgO}$  es la especie química más estable. Por la gran estabilidad mostrada se tomó al  $\text{MgO}$  como material de partida para formar compuestos impurificados de manganeso y boro, con el fin de conocer el efecto de las impurezas en las propiedades de almacenamiento de hidrógeno.

La evaluación del efecto de la molienda mecánica de alta energía en la materia prima y en los compuestos de magnesio con impurezas de dióxido de manganeso y boro se realizó por difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), calorimetría diferencial de barrido (CDB), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), análisis de área superficial por el método BET, isothermas presión-composición (IPC) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (EITF).

El análisis experimental del efecto de la molienda mecánica en la materia prima reveló la síntesis de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) durante la molienda. Por otro lado, los resultados experimentales fueron utilizados para estimar la energía suministrada por el molino durante la molienda mediante un modelo matemático y como las distintas condiciones de molienda afectan dicha energía.

Los resultados del análisis experimental de los compuestos de magnesio determinaron que el compuesto 50%  $\text{MgO}$ -50%  $\text{MnO}_2$  presenta la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno observada en este estudio y que el boro afecta de manera positiva el almacenamiento de hidrógeno.

Considerando las condiciones de almacenamiento del hidrógeno dentro de los compuestos de magnesio y los beneficios de la molienda mecánica de alta energía y los aditivos (dióxido de manganeso y boro) en la cinética y capacidad de almacenamiento de hidrógeno, los compuestos de  $\text{MgO-MnO}_2\text{-B}$  tienen potencial aplicación como materiales almacenadores de hidrógeno.

# I.-INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la energía utilizada a nivel mundial proviene de los combustibles fósiles. Este tipo de combustibles además de ser la mayor fuente de contaminación, debido a las emisiones de CO<sub>2</sub> y óxidos de nitrógeno que se generan durante la combustión, provoca problemas ambientales como el efecto invernadero y el adelgazamiento de la capa de ozono. Los combustibles fósiles son un recurso no renovable y su abasto se limita a unas cuantas décadas de uso.

Tanto el desabasto de los recursos naturales no renovables utilizados en la generación de energía, como la contaminación que éstos producen obligan a la búsqueda de alternativas para la producción de energía que puedan ser utilizadas en el futuro cercano. La alternativa es el uso de fuentes de energías renovables, dentro de las más estudiadas están: la energía solar, eólica, biomasa, geotérmica, hidráulica, mareomotriz y la generación de energía por medio del hidrógeno.

El hidrógeno es considerado como un posible candidato para remplazar los sistemas energéticos basados en combustibles fósiles. Sin embargo, tal como sucede con otras formas de obtener energía, la utilización de hidrógeno tiene algunas ventajas y desventajas. Entre sus ventajas podemos mencionar que es un tipo de energía limpia, sin emisiones del tipo efecto invernadero, es un combustible con reservas prácticamente ilimitadas, tiene gran densidad energética y alta eficiencia en su uso en celdas de combustibles. Entre sus desventajas se encuentran que al no ser una fuente de energía primaria la obtención de hidrógeno requiere un gasto energético que es superior a la energía que puede extraérsele posteriormente. Además por el momento presenta elevados costos de almacenamiento, distribución y suministro. Sin embargo, existen planificaciones a largo plazo para que a nivel mundial mejore esta situación. Si bien existe la iniciativa para adoptar la utilización de hidrógeno con el fin de reducir el uso de combustibles fósiles, el principal problema que enfrenta su implementación es el adecuado almacenamiento. Actualmente el hidrógeno es almacenado y transportado como gas a alta presión o en fase líquida a baja temperatura. En vista de este gran reto, es necesario disponer de sistemas de almacenamiento de hidrógeno con mayor seguridad, más eficientes y en condiciones tales que faciliten su recuperación cuando sea requerido. Por ello, existe una tercera opción, la cual consiste en reducir el volumen del contenedor, almacenando el hidrógeno en una matriz sólida (hidruros metálicos). Sin embargo, actualmente los hidruros metálicos enfrentan problemas en su capacidad de almacenamiento y en la cinética de absorción y desorción de hidrógeno. Por esta razón, las nuevas técnicas de preparación y caracterización de nuevos materiales están recibiendo gran atención en recientes investigaciones. Durante la última década la síntesis mecanoquímica se ha convertido en uno de los métodos más utilizados para la

preparación de esta clase de materiales. Durante la segunda mitad de la década de los 80s, varios grupos de investigación iniciaron el uso de métodos de activación mecánica para la síntesis de hidruros. Esto permitió un segundo enfoque en el estudio de la modificación de la microestructura de las aleaciones sobre la termodinámica y cinética de hidrogenación. La molienda mecánica demostró un gran éxito en la mejora de la cinética de hidrogenación y la incorporación simultánea de aditivos durante el proceso de molienda.

Recientemente, aleaciones BCC (Body Centred Cubic) base magnesio se han explorado con el fin de lograr una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, esta investigación se centra en el efecto de la molienda mecánica de alta energía en la microestructura del magnesio metálico (Mg) y los sistemas intermetálicos  $(\text{MgO})_{1-x}(\text{MnO}_2)_x$  y  $(\text{MgO})_{1-y-z}(\text{MnO}_2)_y\text{B}_z$  con el fin de mejorar sus propiedades de hidrogenación.

## **1. El hidrógeno como combustible.**

El hidrógeno es el elemento más ligero de la naturaleza, el más abundante en el universo, totalizando más del 70%, aunque la mayor parte de él se encuentra formando diversos compuestos químicos. Presenta muy baja solubilidad en líquidos pero una alta solubilidad en metales, especialmente en paladio. Al solubilizarse en metales da lugar a compuestos con relación estequiométrica o no estequiométrica. El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido, altamente inflamable y no es tóxico. El hidrógeno se quema en el aire formando una llama azul pálido casi invisible.

El hidrógeno es el más ligero de los gases conocidos. Por esta razón, su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. El hidrógeno es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular (peso molecular = 2.016 g/mol). Es un combustible con un alto contenido energético, que proporciona 28.6696 kcal/g, frente a 11.953 kcal/g del gas natural, 10.780 kcal/g de la gasolina, 10.932 kcal/g del butano y 10.0792 kcal/g del propano. El hidrógeno es el tercer elemento más común (en la Tierra) después del oxígeno y el silicio. Como hidrógeno libre, se le puede hallar en las emisiones volcánicas, en el gas natural y en la estructura de ciertas rocas, pero como elemento químicamente combinado se halla presente en el agua (que es la sustancia más abundante de la corteza terrestre).

## 1.1. Estado actual de la tecnología para el almacenamiento de hidrógeno.

El almacenamiento y el suministro efectivo de hidrógeno, producido de fuentes diversas y destinadas a usos diversos, son elementos clave de la economía del hidrógeno. El uso del hidrógeno como vector de energía requiere de un medio de almacenamiento y transporte adecuado. Sin embargo, transportar, cargar y descargar hidrógeno almacenado desde el punto de producción al de consumo es uno de los mayores impedimentos para su uso a gran escala. El almacenamiento de hidrógeno presenta retos muy variados pues se necesitan sistemas y materiales cuya interacción con el hidrógeno varíe desde una interacción fuerte hasta una prácticamente nula.

El problema del almacenamiento de hidrógeno es alcanzar la densidad volumétrica más alta del hidrógeno usando poco material adicional como sea posible. A temperatura y presión ambiente, 1 kilogramo de hidrógeno tiene un volumen de 11 m<sup>3</sup>. Para aumentar la densidad volumétrica se tiene que comprimir el gas a una temperatura por debajo de la temperatura crítica. Otro problema es la reversibilidad de absorción y desorción de hidrógeno. La reversibilidad descarta todos los compuestos covalentes del carbón-hidrógeno ya que en estos materiales la liberación del hidrógeno ocurre debido a la descomposición en temperaturas altas o a la oxidación del carbón haciendo imposible la reversibilidad.

Algunos de los métodos convencionales de almacenamiento de hidrógeno son (1) cilindros de gas a alta presión y (2) recipientes para hidrógeno líquido. Adicionalmente a estos métodos se tienen otros que son en estado sólido y cuya factibilidad sigue en estado de evaluación e investigación: (3) hidruros metálicos, (4) estructuras metal-orgánicas (MOF), (5) hidruros complejos y (6) compuestos orgánicos. El objetivo fundamental de todos los métodos de almacenamiento es “compactar” el hidrógeno lo más posible, esto es, lograr la mayor densidad volumétrica posible usando la menor cantidad de otros materiales (“contenedores”) en el almacenamiento (Figura 1).

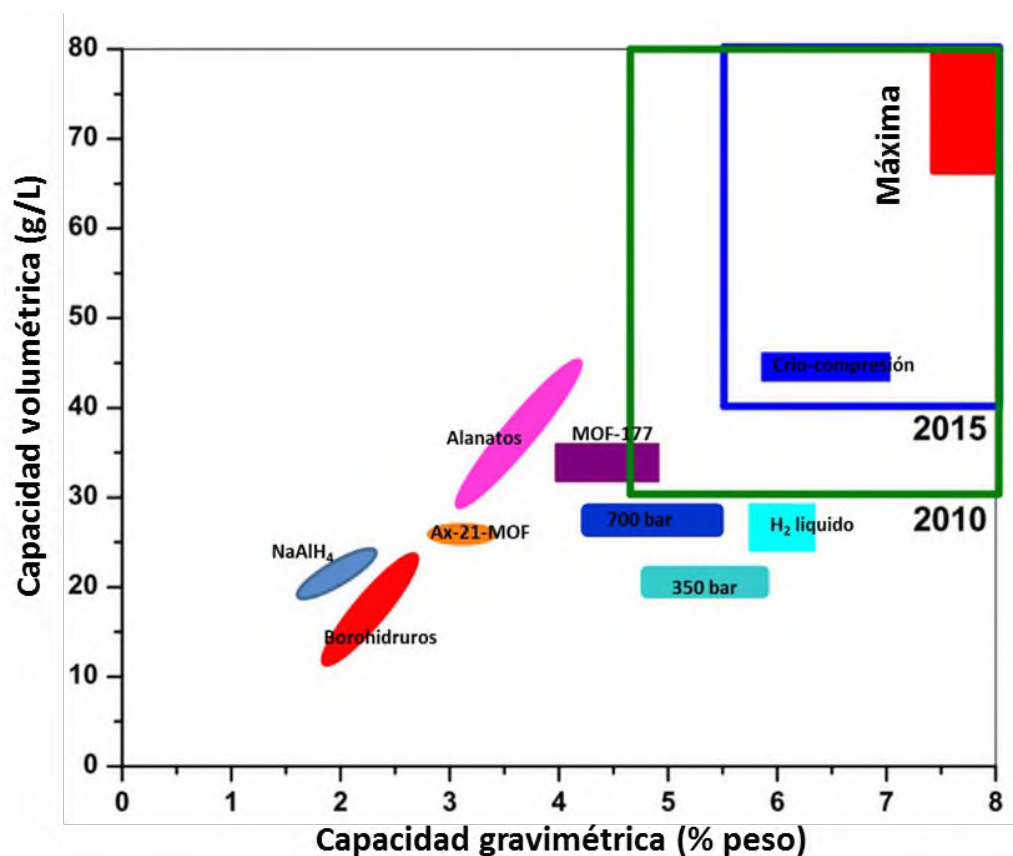


Figura 1. Visión general de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno por diferentes métodos, las líneas sólidas son las metas del departamento de energía de los Estados Unidos [1].

### 1.1.1. Hidrógeno comprimido.

Por más de 100 años el hidrógeno ha sido almacenado y transportado tradicionalmente en fase gaseosa en tanques de alta presión. En 1898, el hidrógeno fue enviado por primera vez en un cilindro de acero con una capacidad de 43 litros, que soportaba el gas a una presión de 140 bar. En 1916, los cilindros de los primeros tiempos eran a prueba de presión, estos cilindros tradicionales eran baratos, pero muy pesados y por lo tanto tenían una baja densidad de almacenamiento de hidrógeno. Los cilindros de acero pueden alcanzar un densidad gravimétrica de aproximadamente 1.1 % en peso de hidrógeno almacenado.

Hoy en día, los tanques modernos de almacenamiento se pueden hacer con materiales compuestos de fibra de carbón, que son ultraligeros con un revestimiento resistente a la

permeación y un recubrimiento reforzado resistente a los impactos. Esto los hace hasta diez veces más fuertes que el acero, lo que les permite almacenar hidrógeno a presiones de 350 bar. Además, pueden ser utilizados con seguridad durante más de 100,000 ciclos de recarga y soportar temperaturas en la superficie por encima de los 800°C [3]. Sin embargo, incluso a estas presiones, el depósito requerido para almacenar la cantidad de hidrógeno que comercialmente lo haga factible sería aún demasiado grande. En la actualidad, los prototipos de tanques más avanzados pueden contener hidrógeno a presiones de hasta 700 bar para dispositivos móviles, 825 bar para dispositivos estacionarios y se han llegado a probar tanques hasta 2130 bar [4]. Sin embargo, los riesgos potenciales asociados con los sistemas de muy alta presión, y más aún el riesgoso procedimiento de compresión de hidrógeno plantean importantes problemas prácticos que deben ser resueltos.

### **1.1.2. Hidrógeno líquido.**

El hidrógeno líquido se ha utilizado como el sistema de almacenamiento de energía de combustible para los viajes espaciales desde la década de 1960. El hidrógeno líquido es seguro en relación con otros líquidos, tiene una densidad de más de 800 veces que la del estado gaseoso y no necesita alta presión, por lo que tiene menos riesgos potenciales. La desventaja es que el hidrógeno tiene una temperatura de licuefacción de -253.15°C (20 K) a 0.1 bar. Por lo que el sistema de almacenamiento requiere de aislamiento térmico muy eficiente con el fin de minimizar la transferencia de calor y reducir la pérdida de hidrógeno a través de la evaporación.

La energía requerida para licuar hidrógeno es de aproximadamente 40 MJkg<sup>-1</sup>, que es aproximadamente 28 % del contenido de energía de hidrógeno. Este costo de energía es uno de los principales problemas con el almacenamiento de hidrógeno como líquido, pero el gasto es compensado por la alta densidad volumétrica de 25.9 % en peso alcanzado por el hidrógeno líquido.

Otro problema con este método de almacenamiento es causado por el enorme gradiente térmico entre el interior y el exterior del recipiente de almacenamiento que requiere avanzadas técnicas de aislamiento con el fin de mantener la temperatura del líquido. Aun así, la pérdida de hidrógeno por el alto gradiente térmico debido a la evaporación varía de 0.06% por día a partir de grandes contenedores estáticos hasta 3% por día en los tanques de tamaño adecuado para su uso en dispositivos móviles.

Recientes investigaciones están tratando de encontrar mejores métodos de enfriamiento y aislamiento. Sin embargo, la evaporación de hidrógeno, el alto costo de las sofisticadas técnicas de aislamiento requeridas para el mantenimiento de las bajas

temperaturas, y el alto costo inicial de energía para producir hidrógeno líquido hace que este método de almacenamiento sea poco práctico para su uso en vehículos impulsados por celdas de combustible.

### **1.1.3. Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido.**

Además de los métodos de almacenamiento antes mencionados, existe una serie de métodos “alternativos” de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, aunque la gran mayoría se encuentra todavía en fase de investigación y desarrollo. Entre ellos encontramos los hidruros metálicos, aleaciones, borohidruros, hidruros complejos, clúster metálicos, matrices sólidas como estructuras de carbón y materiales con gran área superficial (MOFs) donde el hidrógeno es una especie adsorbida. Cada uno de los diferentes tipos de materiales enfrenta desafíos particulares en el almacenamiento de hidrógeno. Por ejemplo, los hidruros metálicos son reversibles en condiciones ambientales, pero son demasiado pesados; los hidruros químicos simples son reversibles, pero a muy alta presión y temperatura; o los hidruros químicos complejos tienen alta densidad de hidrógeno, pero sufren de mala reversibilidad. Cálculos teóricos han predicho una gran capacidad de almacenamiento de muchos materiales basados en clúster pero resultan muy difíciles de sintetizar.

## II. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.

Anteriormente se explicó que existen varios métodos de almacenamiento de hidrógeno, pero el interés de esta investigación se centra en el almacenamiento en estado sólido, específicamente en los hidruros metálicos. Los hidruros que se abordarán en esta sección son hidruros de magnesio (Mg). A continuación se describirán las generalidades de los hidruros metálicos y otros aspectos importantes que estos presentan.

### 2.1 Generalidades de los hidruros.

La molécula de hidrógeno no es particularmente reactiva debido a su alta energía de enlace H-H. Sin embargo, el hidrógeno se combina con la mayoría de los elementos de la tabla periódica para formar hidruros binarios de fórmula  $MH_x$  o  $M_mH_n$ , excepto con los gases nobles (Figura 2).

Dentro de los hidruros existen tres grupos representativos: hidruros salinos, hidruros moleculares e hidruros metálicos.

El diagrama muestra la tabla periódica con los elementos coloreados y etiquetados para clasificar los hidruros que forman:

- hidruros iónicos:** Elementos de los grupos 1 y 2 (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).
- hidruros intermedios:** Elementos de los grupos 10, 11 y 12 (Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg).
- hidruros covalentes:** Elementos de los grupos 13, 14, 15, 16 y 17 (B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, As, Se, Br, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At).
- hidruros metálicos:** Elementos de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118.

Figura 2. Tabla periódica que muestra la clasificación de los hidruros en función al tipo de enlace que presentan.

### 2.1.1. Hidruros salinos.

Son combinaciones de hidrógeno con los elementos más electropositivos de la tabla periódica (elementos alcalinos y alcalinotérreos, con excepción del Be cuyo enlace con el hidrógeno es covalente). Son compuestos iónicos, no volátiles, no conductores en estado sólido y cristalino.

Los hidruros salinos se caracterizan formalmente por contener al hidrógeno en estado de oxidación  $-1$ , y existen sólo para los metales más electropositivos. Los hidruros de los elementos alcalinos presentan estructura tipo NaCl, mientras que las de los hidruros de los elementos alcalinotérreos son similares a las de los haluros de metales pesados como el  $\text{PbCl}_2$  (excepto el  $\text{MgH}_2$  que presenta estructura tipo rutilo,  $\text{TiO}_2$ ). De ahí la denominación de hidruros salinos. El radio iónico del ión  $\text{H}^-$  varía entre  $1.26 \text{ \AA}$  en el  $\text{LiH}$  y  $1.54 \text{ \AA}$  en el  $\text{CsH}$ . Esta variación se explica en función de la dificultad para el único protón nuclear para atraer a los dos electrones, lo que hace que esta especie sea fácilmente deformable o compresible (es un especie blanda).

Los hidruros salinos son insolubles en disoluciones no acuosas, con excepción de los haluros alcalinos fundidos, donde son muy solubles. La electrólisis de los hidruros fundidos origina  $\text{H}_2$  en el ánodo, lo que es consistente con la presencia de iones  $\text{H}^-$ . Otros hidruros tienden a descomponerse antes de fundirse.

Los hidruros salinos, generalmente sólidos blancos o grises, se obtienen mediante la reacción directa del metal con hidrógeno a altas temperaturas.

### 2.1.2. Hidruros moleculares o covalentes.

Son combinaciones del hidrógeno con los elementos no metálicos de los grupos p. Son sustancias volátiles y presentan enlace covalente.

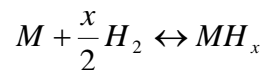
Se pueden dividir en tres categorías:

- i) *Compuestos deficientes de electrones*: aquellos que poseen un número menor de electrones que de enlaces. Un ejemplo de este tipo de hidruros es el diborano.
- ii) *Compuestos ricos en electrones*: aquellos donde hay más pares de electrones que enlaces. Un ejemplo de este tipo es el amoníaco.

iii) Entre los compuestos deficientes y los ricos en electrones se encuentran aquellos donde el número de pares de electrones es el mismo que el de enlaces. Por ejemplo el CH<sub>4</sub>.

### 2.1.3. Hidruros metálicos.

Muchos metales y aleaciones son capaces de absorber cantidades considerables de hidrógeno de acuerdo con la reacción:



donde “M” es un metal, una solución sólida o un compuesto intermetálico y MH<sub>x</sub> es un hidruro (x es la relación hidrógeno-metal). En la mayoría de los casos esta reacción es exotérmica y reversible. El calentamiento de los hidruros provoca desorción de hidrógeno. La carga se puede hacer utilizando hidrógeno molecular o iones de hidrógeno de un electrolito. Si el hidrógeno se carga desde la fase gaseosa, se producirían varias etapas de reacción de hidrógeno con el metal, como se muestra en la Figura 3.

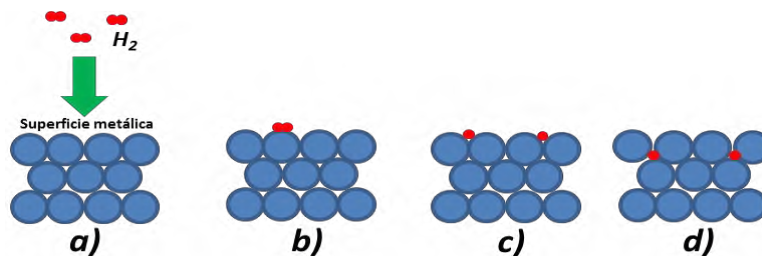


Figura 3. Etapas del proceso de adsorción del hidrógeno sobre la superficie de un material.

El metal esta, por lo general, en forma de polvo y puede ser amorfo o cristalino. Repetidos tratamientos térmicos durante la absorción y desorción de hidrógeno causa cambios estructurales en los metales amorfos y en los compuestos intermetálicos, lo que conduce a la cristalización.

Los hidruros metálicos se dividen en tres categorías generales en función del tipo de enlace: iónicos, metálicos y covalentes. Los distintos grupos de hidruros candidatos al almacenamiento de hidrógeno se denominan: AB, AB<sub>5</sub> y A<sub>2</sub>B. En donde A forma el hidruro estable y B cumple con varias funciones tales como la de catalizar la formación

y descomposición del hidruro, alterar las presiones de equilibrio de hidrógeno durante la absorción/desorción y actuar como estabilizante de las aleaciones debido a que los componentes A son fácilmente oxidables. Cada grupo tiene características especiales. Por ejemplo, los AB son los de menor costo, los  $A_2B$  son los más ligeros y los  $AB_5$  muestran poca histéresis, gran tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación. Tanto los tipo AB como los  $AB_5$  tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta los  $100^\circ\text{C}$ .

## **2.2. Propiedades relevantes de los hidruros metálicos.**

Algunos hidruros metálicos presentan presiones y temperaturas de equilibrio en el intervalo de las condiciones ambiente. El almacenamiento por absorción en materiales sólidos tiene ciertas ventajas desde el punto de vista de seguridad, ya que en general se necesita invertir energía para liberar el hidrógeno contenido [2].

### **2.2.1. Activación.**

La formación de óxido o hidróxido en la superficie de los hidruros dificulta la difusión de hidrógeno, ya que estos forman una barrera que impide su penetración, afectando con esto la cinética. Este inconveniente se puede solucionar por dos medios: (1) rompiendo la barrera mediante un tratamiento térmico que aprovecha la diferencia entre el coeficiente de expansión del hidruro y el de su óxido (o hidróxido) para fracturarlo, o (2) por medio del uso de catalizadores como Pd, V, Ni, Zr y Ti. La cinética de un hidruro puede cambiar notablemente durante los primeros 5 a 10 ciclos de carga-descarga de hidrógeno. Superada esa etapa inicial y en condiciones isotérmicas, la cinética tiende al valor aparente del material. En la Figura 4 se muestra la microestructura de un hidruro intermetálico antes y después de ser sometido a ciclos de presión de hidrógeno y vacío a temperatura ambiente. En la Figura se observa una clara disminución del tamaño de partícula debido a que la expansión de la red atómica genera suficiente tensión interna en la red cristalina y en los bordes de grano para romper en pequeñas partículas el material base. Este proceso fractura el material y ocasionando su consecuente activación. Al resquebrajarse, el material ofrece superficies libres de óxidos superficiales con lo que se acelera la formación del hidruro.

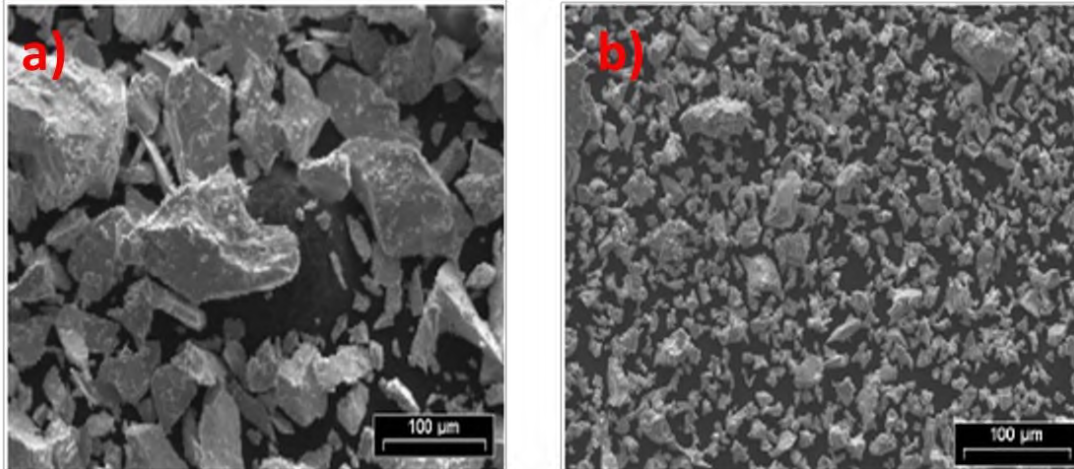


Figura 4 a) Aleación  $MNi_{4.7}Al_{0.3}$  sin activar. b) Aleación  $MNi_{4.7}Al_{0.3}$  activada (M= mezcla de lantánidos) [3].

### 2.2.2 Capacidad de almacenamiento.

Es una propiedad termodinámica del material que se define como el máximo contenido de hidrógeno en estado de equilibrio. Depende de la composición del material y generalmente tiende a disminuir con el número de ciclos, una vez superada la etapa de activación. El contenido o concentración de hidrógeno se indica típicamente en unidades de porcentaje en masa, o wt.%.

$$wt.\% = \frac{m_H}{m_{HM} + m_H} \cdot 100$$

Esta unidad tiene sentido práctico para expresar la capacidad de almacenamiento, ya que indica cuánto hidrógeno se puede entregar a partir de una cierta masa de hidruro.

Otra forma de expresar la concentración de hidrógeno de uso común es H/M, que representa la cantidad de átomos de hidrógeno que pueden ser almacenados por átomo del material formador de hidruro. Debido a que también se suele utilizar una notación similar para indicar los átomos de hidrógeno que pueden ser almacenados por unidad fórmula, por lo que es conveniente explicitar si M se refiere a átomo de metal o a unidades fórmula.

Se debe discriminar entre el valor teórico de la capacidad de almacenamiento de una aleación y su valor real o efectivo. Una forma de cuantificar esta diferencia es

determinando un rendimiento de la aleación. Fenómenos de contaminación, composiciones no estequiométricas o segregación de fases que no forman hidruros pueden derivar en una reducción en la capacidad de almacenamiento lo que lleva a un valor real de almacenamiento. En general, cuando se expresa un valor de capacidad de almacenamiento se sobreentiende que se trata de la capacidad real. En el caso de hidruros que utilizan un catalizador para mejorar la velocidad de reacción se da una relación de compromiso al momento de definir la cantidad de catalizador, dado que el aumento de este parámetro lleva a una mejora en la cinética, a costo de una reducción en la capacidad del material.

### **2.2.3. Reversibilidad.**

La capacidad de soportar ciclos de carga y descarga de hidrógeno sin alterar sus propiedades es una de las características más buscadas en un hidruro. Se aplica a hidruros reversibles, como por ejemplo hidruros metálicos, hidruros complejos y materiales fisorbentes. La degradación por ciclado de una aleación se define como la disminución de la capacidad de almacenamiento con el aumento en el número de ciclos. La degradación se puede dar por factores intrínsecos, tales como crecimiento de grano o por factores extrínsecos como incorporación de impurezas aportadas por el flujo de hidrógeno. La combinación de los factores intrínsecos y extrínsecos determina la vida útil de un sistema en una aplicación práctica. La cinética de reacción también se puede ver afectada con el número de ciclos. Los valores reportados con mayor frecuencia en la literatura se encuentran alrededor de los 1000 ciclos, mostrando en general poca variación en la capacidad durante estos ciclos [4,5]. Equipos comerciales indican una capacidad de ciclado de hasta 100,000 ciclos.

### **2.2.4. Cinética.**

Las mediciones cinéticas indican la velocidad a la que se producen las reacciones de hidruración y deshidruración. Caracterizan cómo el material se acerca al equilibrio termodinámico. Una cinética muy lenta puede afectar la capacidad de almacenamiento real de un material aunque tenga una alta capacidad teórica.

Hay factores tanto intrínsecos como extrínsecos que pueden resultar limitantes. Intrínsecos: interacción con la superficie, fenómenos de transportes, mecanismos de almacenamiento y cambios de fase. Extrínsecos: el tamaño de la muestra, temperatura (producto del flujo de calor del sistema), presión del sistema y uso de catalizadores [6].

La cinética de reacción se puede mejorar incorporando a los materiales almacenadores catalizadores que facilitan la disociación de la molécula de hidrógeno y permiten una difusión más rápida del hidrógeno en el interior del material. La síntesis de elementos en forma de partículas nanométricas tiene ventajas en cuanto a la cinética ya que estos compuestos cuentan con altos valores de superficie específica, lo que permite caminos de difusión más cortos y mejor acceso del hidrógeno al interior del material. Las comparaciones en cinética pueden ser complicadas para los distintos materiales y las distintas condiciones experimentales. La tasa de cinética promedio se puede definir como el tiempo erogado en reaccionar al 95 % de la capacidad. Sin embargo se pueden obtener iguales tiempos para curvas de cinéticas muy diferentes, como se indica en el esquema de la Figura 5, por lo que la forma de la curva también es importante [6].

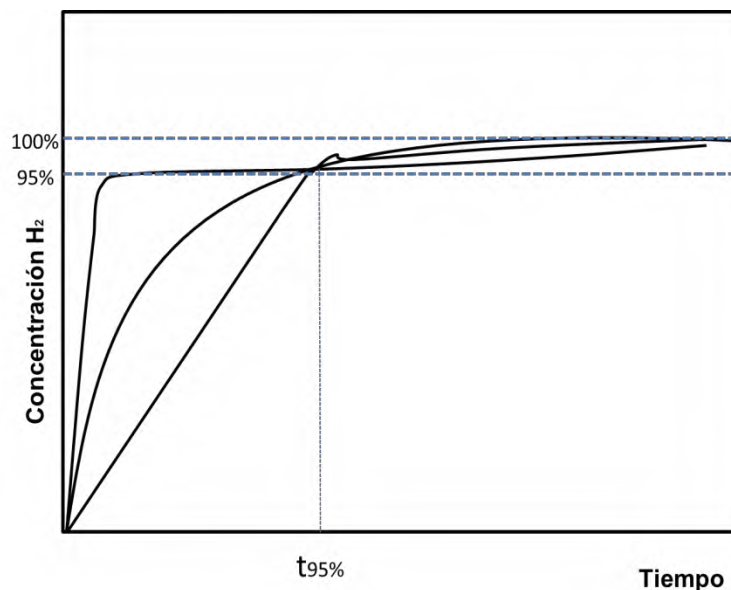


Figura 5. Esquema de distintas curvas cinéticas.

### 2.2.5. Estabilidad termodinámica.

En las reacciones de absorción y desorción de hidruros los efectos térmicos requieren especial atención. Por un lado, la presión de equilibrio y la cinética del hidruro dependen fuertemente de la temperatura. Por otro lado, la baja conductividad térmica de un material en particular dificulta la transferencia del calor generado durante la reacción con hidrógeno. De esta manera para lograr condiciones isotérmicas, evitando así cambios locales en la temperatura, se deben diseñar correctamente el equipo de medición y el protocolo experimental. Además la disminución del tamaño de grano

durante los ciclados, producto del almacenamiento, puede alterar la conductividad efectiva del hidruro.

### **2.3. Hidruros metálicos, compuestos de magnesio.**

Las propiedades requeridas por los materiales de almacenadores de hidrógeno para aplicaciones comerciales son: alta reversibilidad en la capacidad de almacenamiento, bajas temperaturas de absorción/desorción, veloces cinéticas de hidrogenación/deshidrogenación, nula o baja variabilidad entre ciclos, baja densidad y bajo costo.

Entre los diversos sistemas de metal-hidrógeno que han sido investigados, las aleaciones de magnesio y base-magnesio están consideradas entre los materiales más atractivos para el almacenamiento de hidrógeno debido a su bajo costo y alta capacidad de almacenamiento. El magnesio puede formar hidruro de  $MgH_2$  con un valor nominal de 7.6% en peso de hidrógeno. En complejos, como es el caso del hidruro de  $Mg_2FeH_6$ , alcanza una densidad volumétrica de hidrógeno de  $150 \text{ kg/m}^3$  (7% en peso) la más alta conocida (más del doble de la del hidrógeno líquido [7]), y la del  $Mg(BH_4)_2$  con una muy alta capacidad teórica que esta sobre el 14.8% en peso de hidrógeno.

Sin embargo, los materiales de magnesio-hidrógeno tienen aplicaciones prácticas limitadas hasta el momento debido a varios factores. En primer lugar debido a las elevadas temperaturas de hidrogenación/deshidrogenación del Mg y de las aleaciones base Mg, alrededor de los  $300^\circ\text{C}$ . En segundo lugar, la cinética del proceso de hidrogenación/deshidrogenación es demasiado lento y algunas aleaciones necesitan una activación especial debido a la formación de una capa de óxido en la superficie.

Debido a las características indeseables arriba mencionadas, las aleaciones base Mg no se han considerado adecuadas para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, el principal reto en este campo es el desarrollo de materiales con alta capacidad de absorción de hidrógeno y que el proceso de hidrogenación/deshidrogenación se realice a baja presión y a temperatura ambiente.

En materiales nanocristalinos la difusión es mucho más rápida debido al gran volumen de fronteras de granos presentes en ellos [8, 9]. De igual forma, la cinética de absorción/desorción de hidrógeno se puede mejorar al reducir el tamaño de grano hasta dimensiones nanométricas [10]. Al realizar la disminución en el tamaño de partícula se produce una mayor área superficial, es decir, hay más sitios de nucleación para la formación de la fase de hidruro [11, 12]. Se ha demostrado que la reacción global de la

formación de hidruro y su descomposición consta de varios pasos. Esto incluye la disociación de hidrógeno, la quimisorción sobre la superficie, la difusión de hidrógeno en la fase A o B, la nucleación de la fase A o B y el movimiento de la interfaz A / B.

También se ha reportado que los nanocompuestos de  $MgH_2$  con un metal (Ag, Al, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mo, Nb, Ni, Ti, V, Y, o Zr) o un óxido metálico ( $Al_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $NiO$ ,  $TiO_2$  o  $V_2O_5$ ), o algunos compuestos intermetálicos ( $LaNi_5$ ,  $MmNi_5$ ,  $FeTi$ ) tienen una muy buena cinética de adsorción/desorción de hidrógeno [13, 14].

### **2.3.1. Sistemas de Mg metálicos.**

En recientes investigaciones, las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en nanocompuestos de  $MgH_2$ -V han mostrado una buena cinética y una disminución de la temperatura a la cual se inicia el proceso de adsorción/desorción [14].

Las propiedades de rehidrogenación de los nanocompuestos son mucho mejores que los sistemas nanocristalinos de  $MgH_2$ . Se ha reportado que el 2% en peso de hidrógeno se absorbe en 1000 s a temperatura ambiente, el 4 %p. en 100 s a  $100^\circ C$ , y el 5.6 %p. en 250 s a  $200^\circ C$  y a 1 MPa de presión de hidrógeno. Se ha encontrado que la presencia de vanadio como catalizador es crucial para obtener una buena cinética de adsorción a bajas temperaturas [15]. El Nb presenta un comportamiento similar al vanadio [16]. Los catalizadores (Ti y V) mejoran significativamente los tres procesos: 1) la cinética del proceso, particularmente a temperaturas por debajo de los  $300^\circ C$ ; 2) aumentan la capacidad de absorción de hidrógeno entre  $100$ - $300^\circ C$ ; y 3) mejoran la desorción de hidrógeno debido a las características de las interfaces sólidos/gas como resultado de la formación de hidruros metálicos [17].

### **2.3.2. Sistemas de Mg-intermetálicos.**

El efecto de los aditivos (Ag, Al, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mo, Nb, Ni, Ti, V, Y, o Zr) en el magnesio tienen un efecto catalizador en el comportamiento de hidruración y en las temperaturas de absorción de hidrógeno de los compuestos [18].

Los polvos de  $Mg-MNi_5$  (donde M representa Lantano) sintetizados vía molienda mecánica presentan una variedad de fases metaestables durante el proceso de molienda. Algunos ejemplos son:  $Mg_2Ni$ ,  $LaNi_5$ ,  $LaNi_3$ ,  $MgH_2$ ,  $Mg_2NiH_4$ , y otros en

función de las condiciones de molienda. Se ha observado que la lenta cinética de hidruración/deshidruración de todos los compuestos del Mg es debido al tamaño de grano y la estabilidad de las nanoestructuras. El compuesto  $\text{LaNi}_5$  no se descompone completamente durante la molienda y posterior hidruración, teniendo un efecto positivo en la hidrogenación a baja temperatura [19].

### **2.3.3. Sistemas Mg-cerámica.**

Una gran cantidad de compuestos cerámicos se han añadido como catalizadores a los sistemas basados en Mg. Entre éstos se incluyen  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiC}$  y  $\text{TiO}_2$ . En cuanto a la cinética de desorción, los materiales compuestos que contienen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mostraron una mejor cinética seguido de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  [20].

Recientes investigaciones en el comportamiento de la aleación Mg-2Ni-2Cu con la adición de 1% en peso de  $\text{CrCl}_3$  por molienda mecánica, se encontró cinéticas favorables en la hidrogenación y deshidrogenación con gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno [21]. El mecanismo del efecto catalítico del  $\text{CrCl}_3$  es muy complejo y aún no es claro. En otro caso, los nanocompuestos de Mg- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintetizados por molienda mecánica revelaron que la cinética mejoró alcanzando su máximo con un 15% en peso del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , principalmente en el proceso de absorción [22]. El comportamiento de absorción de hidrógeno de nanocristales de  $\text{MgH}_2$  y  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  en presencia de óxidos ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) mostró una enorme aceleración de los procesos catalíticos de absorción de hidrógeno en comparación con los materiales nanocristalinos puros [23]. Las aleaciones base Mg con adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  han demostrado que un óxido con múltiples estados de valencia son catalizadores eficientes aunque poco estables [24].

### **2.4. Métodos de síntesis de hidruros.**

Existe una gran variedad de métodos de síntesis de hidruros tales como el sol-gel, arco eléctrico, entre otros. Sin embargo, en este trabajo solo nos enfocaremos en la molienda mecánica ya que es una de las técnicas que no involucra el manejo de solventes que puedan afectar las propiedades de nuestros materiales o altas temperaturas que tengan un gasto energético enorme. Además de que actualmente es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de materiales almacenadores de

hidrógeno. Por este método de síntesis se pueden preparar primero las aleaciones o soluciones sólidas de los precursores y posteriormente hacer el cargado de hidrógeno o hacer una reacción en el molino solido-gas.

La molienda mecánica se puede clasificar en dos grupos principales: la molienda de baja energía que consiste en la reducción de tamaño o modificación de la morfología del material (polvo), o la molienda de alta energía que involucra procesos mecanoquímicos tales como la transformación de la estructura del polvo o reacciones químicas.

Hay una enorme variedad de equipos de molienda mecánica. Entre ellos se encuentran los molinos de martillos, de rodillos, de discos, de bolas, entre otros. Los molinos de bolas (agitación, atritor y planetario) son considerados molinos de alta energía. Para esta investigación solo consideraremos los molinos planetarios de bolas.

#### **2.4.1. Molienda mecánica.**

Cuando los polvos de composición uniforme (a menudo estequiométricos tales como metales puros, intermetálicos o polvos prealeados) se muelen en un molino de bolas de alta energía y la transferencia de material no es necesaria para la homogeneización, el proceso se denomina molienda mecánica. Si un metal puro o intermetálico es procesado sólo para reducir el tamaño de partícula (o grano) y aumentar la superficie, entonces a esto también se le denomina molienda mecánica, debido a que la transferencia de material no está involucrada. Pero, si la destrucción del ordenamiento cristalino produce una solución sólida o una fase amorfa a esto se refiere como desorden mecánico [25].

##### **2.4.1.1. Variables en los procesos de molienda.**

La molienda mecánica es un proceso complejo que implica la optimización de un número de variables de proceso para poder alcanzar la fase de producto deseado. Algunas de las variables más importantes y que tienen un gran efecto en el producto final son:

- Tipo de molino.
- Contenedores de molienda.

- Velocidad y energía de molienda.
- Tiempo de molienda.
- Tipo, tamaño y distribución de tamaño del medio de trituración.
- Relación de peso de las bolas y el polvo.
- Grado de llenado del envase.
- Atmósfera de molienda.
- Temperatura de molienda.
- Naturaleza y composición de la mezcla.

Estas variables de proceso no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo de molienda óptimo depende del tipo de molino, del tamaño del medio de molienda, de la temperatura de la molienda, de la relación de peso bolas/polvo, etc. Además, la energía de molienda podría variarse dependiendo de la velocidad de giro del molino o de la densidad del material de molienda. De manera similar, se podría demostrar que algunos de los otros parámetros son también interdependientes.

#### **2.4.2. Procesos mecanoquímicos.**

Los procesos mecanoquímicos o síntesis mecanoquímica es el término aplicado al procesamiento de polvos en el que reacciones químicas y transformaciones de fase tienen lugar durante la molienda generadas por la energía mecánica aplicada [26-28]. Una característica importante del proceso es que la deformación plástica y los procesos químicos se producen casi simultáneamente. Las reacciones mecanoquímicas suelen promover la síntesis de nuevos materiales, procesos de óxido/reducción, reacciones de intercambio, la descomposición de los compuestos, así como transformaciones de fase en sólidos orgánicos e inorgánicos. Los materiales producidos de esta manera ya han encontrado aplicaciones en áreas tales como materiales de almacenamiento de hidrógeno, sensores de gas, fertilizantes y catalizadores. El tamaño de las partículas obtenidas por este método está en el intervalo de unos pocos nanómetros y es similar a la obtenida por el método sol-gel.

##### **2.4.2.1. Aleación mecánica.**

La aleación mecánica es el término genérico para el procesamiento de polvos metálicos en molinos de bolas de alta energía. Sin embargo, dependiendo del estado de la mezcla del polvo de partida y de las etapas de tratamiento implicadas, se usan diferentes términos en la literatura. Los términos comúnmente utilizados en la literatura

para describir el tratamiento de las partículas de polvos en los molinos planetarios de bolas de alta energía son: la aleación mecánica y la molienda mecánica. La aleación mecánica describe el proceso de mezclado de polvos (de diferentes metales, aleaciones o compuestos) que se muelen juntos. Entonces, si los polvos de metales puros A y B se muelen juntos para producir una solución sólida (ya sea en equilibrio o sobresaturada), un intermetálico, o fases amorfas, el proceso se conoce como aleado mecánico. La molienda mecánica es sólo la etapa en la que la homogenización y la reducción de partículas de A y B se llevan a cabo.

#### **2.4.2.2. Amorfización.**

La amorfización bajo fuerzas motrices mecánicas puede definirse en dos categorías [29]. La primera categoría consiste en compuestos intermetálicos que puede sufrir transformación polimórfica por deformación. En este proceso la introducción de defectos por molienda aumenta la energía libre de la aleación de tal manera que el equilibrio pasa por encima de la energía libre del estado amorfo. Por lo tanto, la fase amorfa se convierte en el estado de menor energía libre y la aleación se vuelve amorfa.

La segunda categoría de aleaciones amorfas está formada por el entremezclado de los elementos individuales que tienen una energía negativa de mezclado. En este caso, la deformación disminuye la energía a través de la interdifusión [29]. Se ha demostrado que el tamaño de grano alcanzado por molienda depende de la estructura cristalina del material que se está moliendo [30]. Por lo general, los materiales con empaquetamiento BCC tienden a llegar a los tamaños más pequeños, los materiales tipo HCP presentan tamaños de grano un poco más grandes, y los materiales con empaquetamiento FCC tienden a producir los mayores tamaños de grano. Además, la molienda conduce a la formación de fases cristalinas y/o amorfas en función del tiempo de molienda, la contaminación y el efecto de la temperatura.

#### **2.5. Modelado matemático y mapas de molienda mecánica.**

La molienda mecánica es un proceso estocástico que implica un gran número de variables independientes y dependientes tales como: el tipo de molino, la velocidad de molienda, la frecuencia de los impactos, la transferencia de energía, el tipo de medio de molienda, la relación peso bolas-polvo, el ambiente bajo el cual se muele el polvo, el tiempo de molienda y la temperatura de la molienda. Todas estas variables tienen un

efecto significativo en los productos de molienda. Incluso en un punto local, la naturaleza de los impactos entre dos bolas, la frecuencia de impactos y la cantidad de polvo atrapado entre dos bolas durante una colisión puede variar de un punto a otro. Por lo tanto, el modelado del proceso de molienda mecánica es una tarea muy difícil pero no imposible.

A pesar de los retos que enfrenta el modelado, se han hecho algunos intentos en los últimos tiempos logrando un éxito considerable en la física y mecánica del proceso de molienda mecánica. Este éxito en el modelado se ha logrado a partir de los experimentos llevados a cabo. Además, se han hecho intentos de correlacionar las fases formadas con los parámetros del proceso durante la molienda y se han construido mapas de energía de molienda. Aunque todavía estamos lejos de predecir la constitución química final de los productos de molienda.

Al igual que en todo proceso, el modelado de la molienda mecánica también se lleva a cabo para identificar los factores más destacados en el proceso y establecer así la instrumentación de control de los procesos.

### **2.5.1. Modelado.**

El modelado del proceso de molienda mecánica o aleación mecánica ha sido llevado a cabo por varios grupos en los últimos años. El primer intento de estimar el tiempo requerido para que se produzca la aleación mecánica fue modelada por Benjamín y Volin [31]. Ellos sugirieron que la tasa de refinamiento estructural era dependiente de la tasa de entrada de energía mecánica al proceso. Además de que para desarrollar una estructura dada, en cualquier sistema, ésta está en función del tamaño de partícula inicial, de las características de los materiales de partida, así como de los parámetros del equipo. Posteriormente, el modelado se hizo más riguroso. Los trabajos más importantes donde se han reportado modelos son Courtney [31-34], Gaffet [35], Magini [36], Koch [37], and Watanabe [38].

El modelado del proceso de molienda mecánica ha sido clasificado en dos categorías: modelos locales y globales. Una colisión que implica polvo atrapado entre dos medios de molienda se considera "modelado local". En donde la velocidad y frecuencia de impacto se consideran constantes, y la relación peso bola-polvo y las características mecánicas del polvo son específicas. Con estas limitaciones, se puede calcular (a) la deformación de las partículas, (b) la probabilidad de una coalescencia de las partículas y (c) la probabilidad de fractura de las partículas. En el modelado "global" se busca la frecuencia media específica de impacto considerando la velocidad de colisión, la frecuencia y el espesor de recubrimiento de polvo en el material de molienda. Aikin y

Courtney [39, 40] desarrollaron posteriormente una descripción lógica del fenómeno del proceso basado en los principios cinéticos. Con este modelo fueron capaces de estimar la deformación plástica, la velocidad de deformación, el aumento de la temperatura local debido a una colisión, la frecuencia y la velocidad de impacto. Abdellaoui y Gaffet [41] calcularon la velocidad de la bola, la energía cinética por impacto, la frecuencia y potencia de choque para diferentes tipos de molinos. Es importante remarcar que estos modelos no pueden proporcionar información sobre todos los aspectos del proceso. Tal como Courtney y Maurice [42] citaron: es importante tener en cuenta lo que puede esperarse de los modelos pero las predicciones absolutas son poco probables; esto se agrava en el caso de la molienda mecánica, debido a su naturaleza intrínsecamente estocástica. Por lo tanto, la finalidad del modelado es la de predecir correctamente las tendencias generales, incluso predecir las propiedades/dimensiones dentro de un orden de magnitud. El beneficio de los modelos no radica en su capacidad para predecir los resultados, pero si en ayudar a identificar cuáles son los procesos críticos, las variables del material y en reducir la cantidad de pruebas necesarias para la optimización de los procesos.

### **2.5.2. Mapas de molienda.**

Los modelos propuestos anteriores no han sido capaces de tener en cuenta el tipo de fase formada bajo diferentes condiciones de molienda. La capacidad de predecir la naturaleza de la fase formada es una gran ventaja en el diseño de la microestructura y la constitución de la aleación. En estas investigaciones, la energía calculada es comparada con la composición de las fases obtenidas experimentalmente. Abdellaoui y Gaffet [43, 44] estudiaron el comportamiento de la amorfización de  $Ni_{10}Zr_7$  en diferentes tipos de molinos evaluando la potencia de choque que se transmite al polvo. La frecuencia de los golpes y la energía del choque fu calculada independientemente del tipo de molino que se utilizaba para llevar a cabo el proceso de molienda. Este hecho demostró que la energía de choque suministrada al sistema es el único parámetro físico que rige la transformación de las fases.

Debido a que las transformaciones de fase en polvos aleados mecánicamente se producen por la energía transferida desde el medio de molienda al polvo, es útil calcular la energía transferida. Esta energía depende del tipo de molino y de los parámetros de funcionamiento del mismo. Se ha demostrado que la energía disipada por golpe durante la molienda aumenta al aumentar la velocidad de rotación y el tamaño de las bolas de molienda [45]. Estas investigaciones asumen que las colisiones son perfectamente inelástica. Aunque, se ha visto que los movimientos de las bolas son más bien diferentes de lo esperado y que hay que considerar un factor de deslizamiento

que tome en cuenta los fenómenos de deslizamiento entre bolas y la pared del recipiente [46].

### III. JUSTIFICACIÓN.

A lo largo de la Historia de la Humanidad, la posibilidad de desarrollo de los pueblos ha estado directamente relacionada con su capacidad de disponer de recursos energéticos. El descubrimiento y evolución de una fuente de energía define el progreso de la población en los siguientes años y probablemente siglos. Las revoluciones industriales han sido también revoluciones energéticas y éstas son una causa principal de dichas revoluciones. Las fuentes de energía usadas marcan la época en la que ha estado la humanidad: el carbón en el siglo XIX o el petróleo en el siglo XX y parte del XXI son ejemplos recientes de esto.

Durante la evolución de la Humanidad se ha observado que la capacidad de desarrollo de los pueblos ha estado directamente relacionada con su capacidad de disponer, de forma continua, de recursos energéticos. La principal fuente de energía actual, el petróleo y sus derivados, no tiene una vida ilimitada. Se prevé que en unos 40 o 50 años las reservas conocidas quedarán agotadas.

La demanda mundial de energía está creciendo a ritmos alarmantes. Según el estudio europeo "World Energy Technology and Climate Policy Outlook" realizado en 2003, se prevé un crecimiento medio del 1.8% anual durante el período 2000-2030 en demanda mundial de energía primaria. Este incremento se viene afrontando fundamentalmente con reservas de combustibles fósiles, lo cual contribuye a su progresiva disminución.

Otro problema de los combustibles derivados del petróleo es que sus reservas se encuentran muy localizadas geográficamente, es decir, que el petróleo se encuentra concentrado en un pequeño número de naciones agrupadas en la O.P.E.P. (Organización de Países Exportadores de Petróleo) aunque no todos los productores forman parte de este organismo. Dicha organización ya dio un toque de atención a la comunidad internacional con la crisis del petróleo durante la década de los 70. Además, en la mayoría de casos el suministro de crudo viene influenciado por aspectos políticos, sociales y económicos; por lo que existe una alta dependencia de terceros y una alta variabilidad en los precios de los suministros. Sin mencionar los problemas inherentes de la contaminación. Algunos de los contaminantes generados con la combustión de los hidrocarburos son responsables de numerosas enfermedades pulmonares, mientras que otros en altas concentraciones, como el monóxido de carbono, aumentan la probabilidad de sufrir un infarto. Estos contaminantes no sólo afectan directamente al ser humano, sino que también lo están haciendo de forma indirecta debido al efecto invernadero (del que ya se están empezando a notar sus efectos en el clima global por los huracanes, sequías, tifones, inundaciones, etc.).

Por último, nos encontramos con el problema de que a medida que se vayan agotando las reservas de petróleo, el precio del mismo irá aumentando. Por lo que las energías renovables y a los combustibles ecológicos serán fundamentales. Es cierto que ya existen varias iniciativas en la generación de energía renovable desde hace varios años, pero se han visto limitadas por los intereses creados en torno a la industria del petróleo. Así pues, el desarrollo sostenible de energía renovable es ahora el gran reto del siglo XXI. El despilfarro cometido con los recursos fósiles y su impacto en el medio ambiente obligan a los países desarrollados a plantearse acciones encaminadas a abrir el camino a un sistema energético limpio. Es precisamente el hidrógeno una de las diversas opciones del futuro para sustituir al petróleo como fuente de energía. Además, el hidrógeno o mejor dicho su fuente principal “el agua” se encuentra repartida a lo largo y ancho del planeta. Esta abundancia y distribución actuaría como elemento estabilizador del mercado geopolítico ya que diversificaría la fuente de energía.

#### **IV. HIPÓTESIS**

La reducción del tamaño de partícula, deformación de la estructura, síntesis de fases metaestables, una alta concentración de defectos en la estructura cristalina y la incorporación de aditivos a los compuestos de magnesio, mediante la molienda mecánica son la combinación necesaria para obtener un material almacenador de hidrógeno con una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, una buena cinética de hidruración-deshidruración, una reacción del hidrógeno en condiciones de presión y temperatura próximas a la ambiente, una baja degradación por ciclado de carga-descarga y un bajo costo económico.

## V. OBJETIVO

### 5.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la molienda mecánica en sistemas base-Magnesio (Mg) con impurificaciones de óxido de Manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y Boro (B) como posibles materiales almacenadores de hidrógeno.

### 5.2. Objetivos específicos

- Determinar la fase más estable de Mg durante la molienda mecánica.
- Explorar el efecto de la molienda en la formación de los sistemas  $\text{MgO}_{1-x}$  ( $\text{MnO}_2$ )<sub>x</sub>,  $\text{MgO}_{1-x-y}$ ( $\text{MnO}_2$ )<sub>x</sub>B<sub>y</sub>.
- Caracterización estructural, morfológica, microestructural y termodinámica de los compuestos obtenidos por molienda mecánica.
- Explorar el efecto de los aditivos ( $\text{MnO}_2$  y B) en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.
- Establecer las condiciones óptimas de síntesis por medio de un mapa de energía.

## VI. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Los polvos obtenidos después de la molienda mecánica deben ser caracterizados por su tamaño, forma, superficie, estabilidad, constitución de fases y características microestructurales. Para ello se utilizaron técnicas generales como lo son: difracción de rayos X (DRX), análisis térmico, área superficial por el método BET, microscopia electrónica de barrido, y microscopia electrónica de transmisión.

### 6.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica muy importante que ha sido usada en las tareas relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos; incluyendo geometría, constantes de red, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales obtenidos por molienda mecánica.

La región de los rayos X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada entre 0.01 – 10 nm (0.1 -100 Å). La producción de estos ocurre cuando un haz altamente energético de electrones choca con un blanco metálico. Para difracción, cualquier tubo de rayos X debe contar con:

1. Una fuente de electrones.
2. Un voltaje de aceleración.
3. Un blanco metálico.

Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico) el cual está normalmente aterrizado, y un cátodo mantenido a un potencial negativo alto del orden de 30 a 50 kV.

Dentro de las propiedades de los rayos X se encuentra la difracción. La interacción entre la radiación X da lugar al fenómeno de la dispersión, al igual que con otros tipos de radiación electromagnética. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados ya que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de esto es la difracción. Para que ocurra difracción de rayos X es necesario que el espaciamiento de las capas atómicas sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación (0.01 - 0.1 nm) y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular.

En los patrones de difracción de DRX, la posición angular y la intensidad de los picos son característicos de cada material. Por tanto, comparando los patrones de difracción experimentales con la información contenida en diversas bases de datos de compuestos reportados en la literatura (estables y metaestables) se puede identificar la fase o las fases presentes en determinada muestra. En la figura 6 se muestra un haz de radiación incidiendo sobre la superficie de un cristal a un ángulo  $\theta$ .

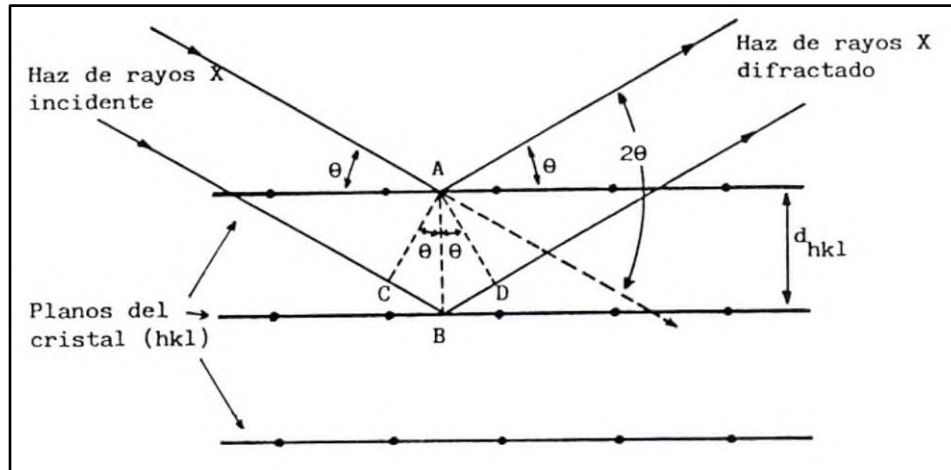


Figura 6. Esquema de la difracción de rayos X producido por los planos de un cristal [47].

La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los planos A y B si la distancia  $CB + BD$  es igual a  $n\lambda$ , donde  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación. Pero para que la radiación dispersada este en fase  $CB = BD$  y  $\text{sen}\theta = CB/d$ , donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Lo anterior da origen a la siguiente ecuación:

$$CB = BD = d \text{sen}\theta$$

La condición para interferencia constructiva del haz con ángulo  $\theta$  se representa finalmente con la llamada ecuación de Bragg

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

Donde

$\lambda$ : es la longitud de onda del haz de rayos X.

$d_{hkl}$ : es la distancia interplanar de los planos cristalinos con los índices Miller (hkl).

$\theta$ : es el ángulo de difracción.

Así, la difracción puede ocurrir siempre que se satisfaga la ley de Bragg. Esta ecuación pone condiciones muy rigurosas en  $\lambda$  y  $\theta$  para cualquier cristal. De aquí, lo que se debe determinar es el sistema cristalino, el tipo de red de Bravais y los parámetros de red. Para lograr esto, lo que se tiene que hacer es hallar la celda unidad del material bajo estudio, mediante la indexación del difractograma (asignación de índices de Miller a las reflexiones de Bragg). Una asignación de índices exitosa implica escoger una celda unidad con parámetros reticulares  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  tal que cada reflexión de Bragg con índices  $hkl$  satisfaga la ecuación:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

Para buscar el conjunto de valores  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  y  $d_{hkl}$  resulta conveniente reescribir y simplificar la fórmula anterior de acuerdo con el sistema cristalino a indexar. Por ejemplo, si se trata de una estructura cristalina cúbica  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , por lo que la fórmula queda reducida a:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Usando una radiación de rayos X monocromática, los métodos con las que se pueden caracterizar los materiales son básicamente tres.

1. El método de Laue. Consiste en hacer incidir en un cristal un espectro continuo de rayos X, de tal manera que existirá difracción con cada longitud de onda que satisfaga la ley de Bragg para los diferentes puntos de la red recíproca. Esto posibilita medir todas o casi todas las reflexiones sin cambiar la orientación del cristal. Existen dos variantes del método de Laue: transmisión y reflexión. En el método de Laue por transmisión, el cristal se emplaza entre la fuente de rayos X y el detector. En método de reflexión, el detector se encuentra entre la fuente y el cristal, para detectar los haces difractados hacia atrás de onda diferente.

2. El método del cristal rotante. El método del cristal rotante consiste en un cristal montado con uno de sus ejes normal al haz de rayos X monocromático y el cristal se rota alrededor de la dirección fija. A medida que el cristal rota, un conjunto particular de planos de la red satisfecerá, por un instante dado, las condiciones de la ecuación de Bragg y difratará. Los haces difractados están localizados sobre conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación.

3. El método de polvos. En el método de polvos o de Debye-Scherrer el cristal a ser examinado es reducido a un polvo muy fino de tal manera que forme un conjunto de microcristales en todas las orientaciones posibles. El polvo es irradiado con un haz monocromático de rayos X. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción, consistente en un círculo para cada reflexión.

## **6.2. Análisis térmico.**

La definición de análisis térmico generalmente aceptada abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia o de un material en función de la temperatura mientras se le somete a un programa controlado de temperatura. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas, minerales, metales, aleaciones y polímeros.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (CDB). Así, por ejemplo, la termogravimetría describe cuándo y cuánto peso pierde o gana una muestra, mientras que el ATD y el CDB señalan si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Estas técnicas nos permitirán conocer la estabilidad de los productos de molienda.

### **6.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG).**

En un análisis termogravimétrico [48] se registra de manera continua la masa de una muestra en función de la temperatura o en función del tiempo. El análisis se puede realizar bajo atmósfera controlada. En un experimento dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada y lineal con el tiempo. En un experimento isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la variación de masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de

descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o al tiempo. Puede ser dinámico o isotérmico. En la Figura 7 se representan dos tipos de termogramas: a) convencional y b) diferencial.

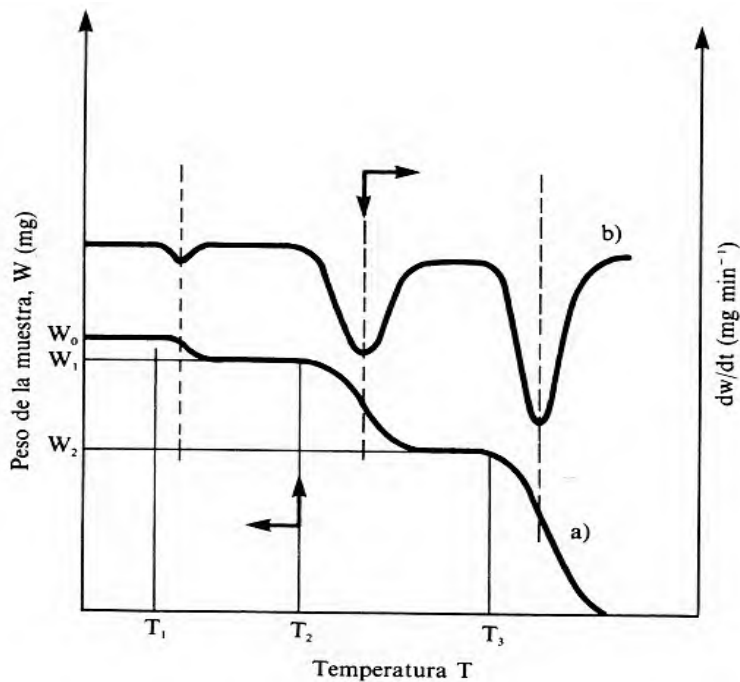


Figura 7 Esquema de un termograma convencional a) y diferencial b).

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de:

- i) Una balanza analítica sensible.
- ii) Un horno.
- iii) Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o reactiva).
- iv) Un microprocesador para el control del instrumento, la adquisición y la visualización de datos.

### 6.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (CDB).

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, la CDB puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la

temperatura de nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio del “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor) se adiciona energía térmica ya sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medida calorimétrica directa de la energía de la transición.

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica similar al ATD y suministra información semejante. La diferencia entre el ATD y la CDB estriba en que el CDB en lugar de medir una diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia (sustancia que no sufre ninguna transición o transformación en el intervalo de temperaturas en el que se mida) mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a la misma temperatura que la de la referencia [49].

### **6.2.3. Caracterización de muestras tratadas por molienda mecánica usando ATG y CDB.**

Los polvos mecánicamente modificados por lo general tienen tamaños de grano muy pequeños, alcanzando hasta niveles nanométricos, y contienen una significativa cantidad de tensión cristalina. Estos efectos hacen que el material sea altamente metaestable. Dos de las técnicas más útiles para estudiar el comportamiento y las posibles transformaciones de muestras aleadas/molidas, especialmente de las fases metaestables, son el ATD o CDB. En estos métodos, una pequeña cantidad de muestra en polvo se calienta a una velocidad constante a altas temperaturas en condiciones de vacío o en una atmósfera inerte. Las transformaciones de las fases que implican la absorción o desprendimiento de calor se observan en los picos endotérmicos o exotérmicos en el ATD/CBD como se muestra en la Figura 8. Por ejemplo, un pico endotérmico se observa en el momento de la fusión de un material; mientras que durante el enfriamiento la fase del producto volverá a la fase original. Sin embargo, tales transformaciones no son siempre reversibles como es el caso de la recristalización de fases amorfas o metaestables. Las fases metaestables, que son fases más energéticas que las correspondientes fases en equilibrio, a menudo presentan picos exotérmicos en los graficas de ATD/CDB.

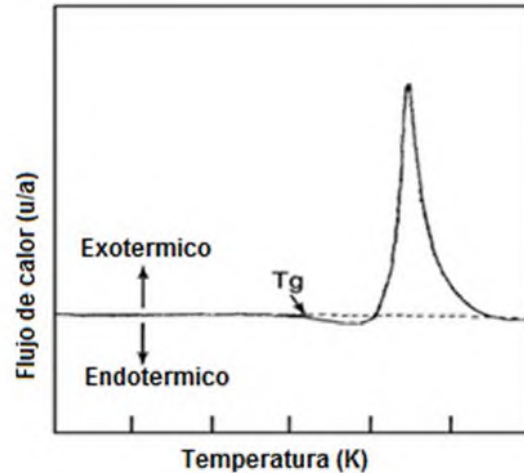


Figura 8. Esquema de una curva de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) característica de una transición exotérmica [50].

Del análisis ATD/CDB se pueden obtener las temperaturas a las que las transformaciones se están produciendo, así como las magnitudes de calor liberado o absorbido. Por ejemplo, si se calienta un polvo de aleación amorfa a temperaturas altas, uno espera observar una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y una temperatura de cristalización ( $T_x$ ) a una temperatura mayor. Sin embargo, es posible que la cristalización completa tome lugar en diferentes etapas, por lo que más de un pico exotérmico estará presente en la curva ATD/CDB y cada pico corresponderá a una etapa de la cristalización. Un ejemplo de lo anterior se muestra en la Figura 9.

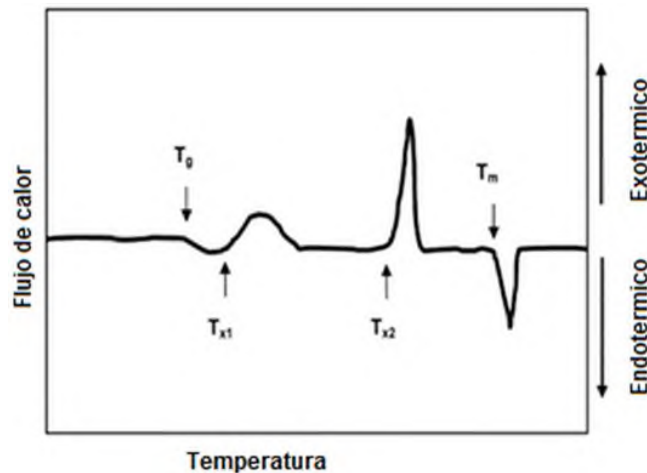


Figura 9. Esquema de una curva de CDB que muestra las diferentes etapas durante la cristalización de una fase amorfa [50].

### **6.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. Se obtiene información morfológica del material analizado.

Las principales ventajas de la MEB son la alta resolución comparado con la resolución de un microscopio óptico ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que da apariencia tridimensional en las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. El microscopio electrónico puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI: Secondary Electron Image), el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI: Backscattered Electron Image), y el detector de espectroscopia de energía dispersada (EDS) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas y no pulidas. Con el método de EDS la región completa de longitudes de onda es medida y desplegada simultáneamente como un espectro de intensidad contra longitud de onda o energía. Esto es conseguido mediante el uso de un detector de estado sólido, que produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos son clasificados, medidos y contados por una electrónica complicada, cuya salida es desplegada como el espectro final. La señal de cualquiera de los picos espectrales puede ser usada para modular la imagen, dando así una gráfica de la distribución de cualquier elemento. En este análisis existen dificultades técnicas para la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda larga. El EDS es semi-cuantitativo y requiere de estándares calibrados para hacer un análisis exacto [51].

### **6.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET).**

A diferencia de los microscopios anteriormente mencionados, el microscopio electrónico de transmisión no explora superficies y consiste en un haz de electrones acelerados que atraviesa la muestra o espécimen. La sombra generada es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna o por medio de una computadora.

En microscopios electrónicos se han usado lentes electrostáticas y magnéticas. Sin embargo, actualmente la mayor parte de los microscopios electrónicos usan lentes magnéticas. Algunos instrumentos no poseen lente condensadora, otros en cambio tienen dos, mientras otro grupo de aparatos posee solamente una lente proyectora.

Aunque los detalles de construcción varíen de un tipo a otro, se puede obtener una visión cualitativa del conjunto de sistema óptico.

La fuente de electrones está constituida por un hilo de tungsteno en forma de horquilla, rodeado por una pantalla cilíndrica polarizada negativamente respecto al filamento. Después de atravesar el ánodo conectado a tierra, la mayor parte de los electrones del haz se pierden en las paredes y aberturas excepto en un estrecho cono que atraviesa el diafragma del condensador.

La lente condensadora se usa tanto para controlar la intensidad luminosa, como para variar la abertura de iluminación relativa en el objeto. Los diámetros de los diafragmas del condensador varían según el tipo de instrumento, pero suelen estar comprendidos entre 0.1 y 0.5 mm. Después de atravesar el objeto, donde muchos electrones se esparcen, el haz penetra en el campo de la lente objetivo que produce una imagen aumentada del objeto. En el objetivo se suele colocar un diafragma de 10 a 100  $\mu$  de diámetro para interceptar los electrones esparcidos, pero generalmente esta precaución se omite en el estudio de muestras muy delgadas en las que el esparcimiento no es excesivo. Puesto que para las distancias usuales entre lente e imagen, el aumento obtenido con la lente objetivo es del orden de 100 a 300 aumentos, es necesario el uso de una o más lentes protectoras que vuelvan a aumentar la imagen primaria. Algunos instrumentos llevan incorporada una pantalla intermedia para facilitar la alineación, pero no poseen en cambio este accesorio aquellos aparatos dotados de dos lentes proyectoras. La imagen final se observa en una pantalla fluorescente, y separando esta pantalla del camino del haz, se impresiona una placa fotográfica con dicha imagen. Las dimensiones más usuales para un microscopio de transmisión suelen ser: 15 cm del filamento a la lente condensadora, y otro tanto de esta última al objeto, mientras que del objetivo a la pantalla que recoge la imagen final pueden haber unos 100 cm. El sistema completo deberá ser rígido y capaz de alcanzar un vacío de 0.0001 mm de Hg con ayudas de bombas de difusión rápidas en serie con bombas rotatorias. Otras partes importantes del aparato que no han sido mencionadas son la fuente de alimentación para crear un potencial del haz, fuentes de alimentación para las lentes magnéticas, medidores de vacío, tornillos de alineación, válvulas de vacío, controles de aumento y enfoque, etc. [52].

## 6.5. Área superficial.

Se denomina superficie específica al área de la superficie por unidad de masa ( $m^2/g$ ). Constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material [53]. La superficie de las partículas presenta una alta reactividad físico-química con el medio, lo que implica la existencia de fenómenos como la

adsorción de cationes y moléculas de agua o variación de la carga eléctrica y de las fuerzas de atracción-repulsión entre partículas. La fuerte dependencia que presentan estos fenómenos en función de la superficie específica, hace que este parámetro tenga una importancia decisiva en el comportamiento físico-químico y mecánico de los materiales almacenadores de hidrógeno. La superficie específica depende de dos factores:

1) La morfología de las partículas: la superficie específica aumenta cuanto más se aleja la morfología de la equidimensionalidad, esto es una morfología mínima en la esfera y máxima en morfologías fibrosas y laminares.

2) El tamaño de las partículas: la superficie específica aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

De esta forma es posible calcular la superficie específica teórica de cualquier material, conociendo su densidad seca aparente, su peso específico relativo y sus dimensiones.

#### **6.5.1. Porosidad de las partículas.**

Dentro del estudio de la superficie de las partículas se encuentra necesariamente incluido el estudio de los poros accesibles dentro de un rango muy concreto de tamaños de poro. Ello es debido a que el mismo fenómeno de adsorción de nitrógeno que tiene lugar en las superficies externas de las partículas, tiene lugar en las superficies de las paredes de los poros que entran en contacto con este gas. Cuando se realiza un análisis de adsorción de nitrógeno, se pone en contacto las partículas del material a analizar con el gas nitrógeno. La presión se va incrementando poco a poco mediante dosis programadas y las moléculas de nitrógeno responden al incremento de presión fijándose a la superficie de las partículas y de las paredes de los poros accesibles. Una vez que se ha cubierto la totalidad de la superficie con moléculas de nitrógeno, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño y finalmente puede tener lugar (o no) el fenómeno de la condensación capilar, transformando el gas en líquido en el interior de los poros en condiciones de presión cercanas a la presión de saturación [53].

### 6.5.2. La teoría BET y su aplicabilidad.

La adsorción de los gases en la superficie y en los poros de los sólidos es un fenómeno en el que intervienen la masa, la energía y los cambios de fase. La adsorción física de gases aumenta con la disminución de la temperatura y el aumento de la presión. Las isotermas de adsorción y desorción representan la cantidad de gas adsorbido o desorbido a una temperatura constante en función de la presión de un gas.

El área específica, el diámetro de poro y el volumen de poro son características importantes de los materiales sólidos que se evalúan adsorbiendo nitrógeno en la red porosa de los materiales y aplicando la teoría de propuesta por Brunauer Emmet y Teller (BET) en 1938. La teoría BET es aplicable a isotermas de materiales mesoporosos [53].

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

Donde P y P<sub>0</sub> son las presiones de equilibrio y saturación respectivamente v es la cantidad de gas adsorbido y v<sub>m</sub> es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y c es la constante BET y se expresa:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Donde E<sub>1</sub> es el calor de adsorción de la primera capa y E<sub>L</sub> es el calor de la segunda y última capa y es igual al calor de licuefacción. La ecuación 1 al final se representa como una ecuación lineal, dentro del rango de presión relativa comprendido entre P/P<sub>0</sub> es de 0.05 a 0.3.

### 6.6. Isotermas Presión-Composición.

Las isotermas de presión-composición permiten conocer la concentración del hidrógeno en el material en función de la presión a temperatura constante. De estas curvas experimentales pueden obtenerse, entre otros datos, la presión de equilibrio del sistema a la temperatura del experimento y la cantidad de hidrógeno que puede adsorber o absorber. En la Figura 10 se observa un esquema de 3 isotermas de absorción típicas para 3 temperaturas diferentes.

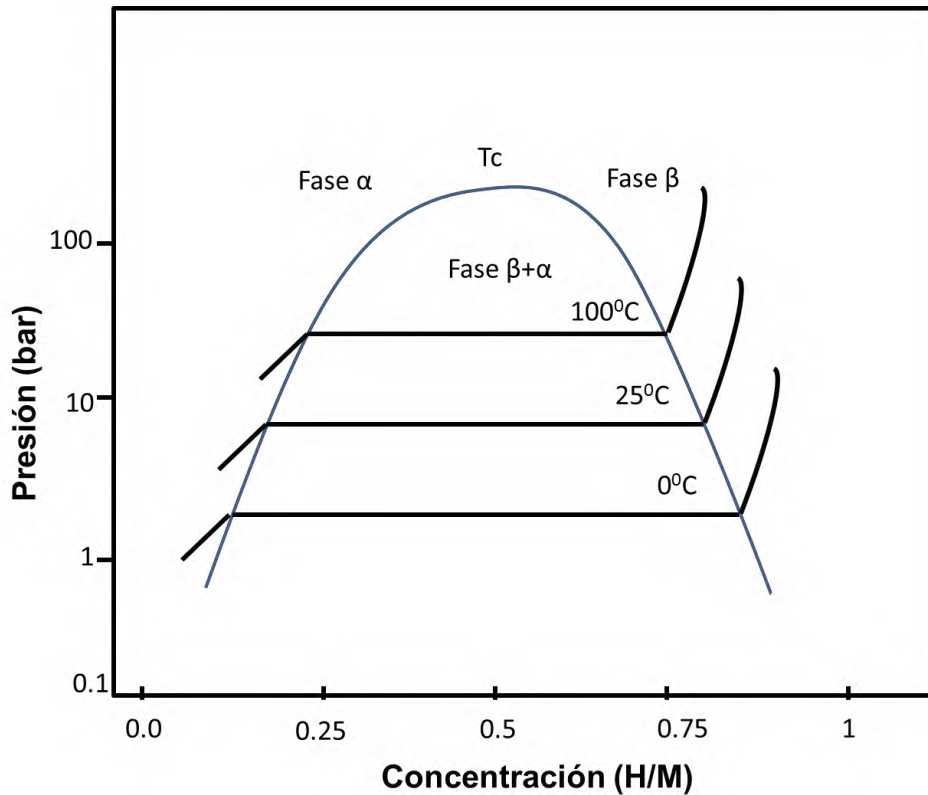


Figura 10. Isotermas presión-composición de un hidruro típico.

Esta es una imagen simple del significado de la curva PCI, de las cuales puede construirse el diagrama de Van't Hoff. La técnica que se utiliza comúnmente para la medición de PCI consiste en agregar o quitar pequeñas cantidades de hidrógeno a un reactor donde se aloja una muestra a temperatura constante hasta que la presión alcance el equilibrio. La presión de equilibrio asociada a cada temperatura está dada por la ecuación de Van't Hoff

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H}{T}\right) - \Delta S$$

Donde  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son los cambios de entalpia y entropía de la reacción

## **6.7. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier.**

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales.

Los tipos principales de espectrómetros de infrarrojo son: los dispersivos y los multiplex o de transformada de Fourier. Los primeros son espectrofotómetros de doble haz que utilizan redes de reflexión para la dispersión cuyo diseño y construcción son parecidos a los espectrofotómetros ultravioleta/visible. Los de transformada de Fourier, comúnmente llamados FTIR (Fourier Transform Infrared) son espectrómetros basados en el fenómeno de la interferencia, que funcionan con señales en el dominio del tiempo y que presentan grandes ventajas sobre los dispersivos. Para aplicaciones de índole general en las que se necesita una elevada sensibilidad y rapidez, los espectrómetros de infrarrojo más utilizados actualmente son los FTIR. La mayoría de los instrumentos de infrarrojo con transformada de Fourier disponibles comercialmente se basan en el interferómetro de Michelson, aunque también se encuentran otros tipos de instrumentos. Se considerará solamente el diseño de Michelson. Los componentes más importantes de los espectrómetros FTIR son: el mecanismo de tracción, los divisores del haz, las fuentes y los detectores.

### **Mecanismo de tracción.**

Para la obtención de interferogramas satisfactorios es necesario que la velocidad del espejo móvil sea constante y que su posición se conozca exactamente en cualquier instante. También debe permanecer constante la verticalidad del espejo respecto a la trayectoria del haz a lo largo de todo el recorrido de 10 o más cm. Para las regiones del infrarrojo medio y cercano se requieren mecanismos de desplazamientos muy precisos y complejos.

### **Divisores del haz.**

Los divisores de haz están contruidos de materiales transparentes con índices de refracción tales que aproximadamente el 50% de la radiación se refleja, y el 50% se transmite.

### **Fuentes.**

Las fuentes de infrarrojo consisten en un sólido inerte que se calienta eléctricamente a una temperatura comprendida entre 1500 y 2200 K. Como resultado se obtiene una radiación continua que se aproxima a la del cuerpo negro. A estas temperaturas la máxima intensidad radiante se produce entre 5000 y 5900  $\text{cm}^{-1}$  (de 2 a 1.7  $\mu\text{m}$ ).

## **Detectores.**

Podemos clasificar de forma general a los detectores de infrarrojo en tres tipos: detectores térmicos, piroeléctricos y fotoconductores. Por lo general, los detectores térmicos no se adaptan fácilmente a los instrumentos de transformada de Fourier debido a su lenta velocidad de respuesta. Los detectores piroeléctricos de sulfato de triglicina se utilizan ampliamente para la región del infrarrojo medio. Los detectores fotoconductores enfriados de telururo de cadmio y mercurio o de antimonio de indio se emplean cuando se necesita mejorar la sensibilidad o disminuir los tiempos de respuesta.

## VII. METODOLOGIA.

La síntesis y activación de los compuestos de magnesio se llevaron a cabo por molienda mecánica con el fin de modificar la estructura cristalina y obtener fases metaestables que tengan propiedades de almacenamiento de hidrógeno con buena cinética de absorción y desorción de hidrógeno.

Durante todo el trabajo experimental de la presente investigación se cumplió con los lineamientos de seguridad y protección estipulados en el laboratorio y con ello se garantizó la seguridad del personal que ahí labora de acuerdo a las normas oficiales mexicanas (NOM).

### 7.1. Selección de los materiales de partida

#### **Magnesio.**

Los hidruros metálicos tienen una gran capacidad volumétrica para almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo es entre ellos el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) el que presenta la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno 7.6 % p/p. Las características más destacadas del magnesio (Mg) son que es un elemento abundante, barato y ligero.

Al igual que otros elementos ligeros, el hidruro formado es un compuesto muy estable, con una temperatura de descomposición de aproximadamente 307 °C y presenta cinéticas de absorción y desorción muy lentas, por lo que obliga a elevar la temperatura necesaria para que la reacción ocurra. Además, se ha demostrado que la modificación de la microestructura del magnesio por molienda mecánica aumenta la reactividad del material frente al hidrógeno, por tal motivo se ha tomado como material base al magnesio en esta investigación.

#### **Óxido de manganeso**

El óxido de manganeso (IV) o dióxido de manganeso (fórmula química:  $MnO_2$ ) es un óxido covalente del manganeso. Conocido como pirolusita, es el óxido más importante del manganeso pero no el más estable. Además, se clasifica dentro del grupo del rutilo, minerales que cristalizan en el sistema tetragonal clase ditetragonal dipiramidal, con fórmula general  $M^{4+}O_2$ , donde M es un metal (Ti, Pb, Sn, Ge, etc.). Es de color negro a gris y brillo metálico.

Se estableció el  $\text{MnO}_2$  como aditivo debido a su inestabilidad que es propiciada por los diferentes estados de oxidación del Manganeseo (Mn). Estos diferentes estados de oxidación permiten la formación de fases metaestables que podrían facilitar o aumentar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en nuestro material, como es en el caso del platino (Pt) y el paladio (Pd), pero a diferencia de estos el manganeseo Mn es más económico y abundante por no ser un metal noble.

## **Boro**

El boro es un elemento con vacantes electrónicas en el orbital; por ello presenta una gran necesidad de electrones y por tanto gran reactividad. En sus compuestos, el boro actúa como un no metal. Se combina directamente con el nitrógeno para formar nitruro de boro (BN), y con el oxígeno para formar óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Con los metales forma boruros, como el boruro de magnesio ( $\text{Mg}_3\text{B}_2$ ). Por otra parte, el boro tiene la capacidad de formar cadenas con otros compuestos. Por todo lo anterior, en este trabajo usaremos boro como un agente ligante para promover la formación de compuestos poliméricos almacenadores de hidrógeno.

## **7.2. Preparación de las muestras**

### **Descripción general.**

El trabajo experimental se dividió en dos etapas:

La primera etapa consiste en la molienda mecánica de la materia prima. Existen muchos trabajos en la literatura donde solo usan a la molienda mecánica como una caja negra (se pone la muestra, se muele y se saca sin importar mucho el efecto). Sin embargo, son muchos los procesos y las variables involucradas en la molienda mecánica como se describió anteriormente. Por otro lado, uno de los grandes problemas de trabajar con magnesio es su gran reactividad con el oxígeno y la humedad del medio ambiente, formando  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg(OH)}_2$  respectivamente. Nada ha sido reportado respecto a la estabilidad de las diferentes especies químicas del magnesio y su respectiva evolución durante la molienda mecánica. Por eso, en la primera etapa de este trabajo se estudió el efecto de la molienda mecánica sobre dos especies químicas del magnesio ( $\text{Mg}$  y  $\text{Mg(OH)}_2$ ) con el fin de conocer cuál es el efecto de la molienda mecánica sobre la microestructura y estabilidad química de la materia prima. Esta etapa se reforzó con el uso de un modelo matemático para predecir la energía suministrada por el equipo y asociar esta energía con la reacción o recristalización de las diferentes especies químicas.

La segunda etapa consiste en determinar el efecto de la molienda mecánica sobre las mezclas MgO-MnO<sub>2</sub> y MgO-MnO<sub>2</sub>-B y evaluar su efecto en su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

### 7.2.1. Molienda mecánica de la materia prima (Mg-Mg(OH)<sub>2</sub>).

Se utilizó un molino planetario de bolas modelo Pulverisette 7 marca Fritsch para obtener los productos de molienda de la materia prima y las mezclas. Las condiciones de operación están dadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de molienda del Magnesio (Mg).

N° de series	Tiempo (Minutos)	Velocidad (rpm)	Material de molienda	Diámetro de las bolas	N° de bolas
9	0-640	200	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 mm	15
		400	Fe		
		600	WC		

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>=nitruro de silicio; Fe= acero endurecido; WC= carburo de tungsteno

La molienda se realizó en una atmosfera de aire. Los productos de molienda se obtuvieron en intervalos de 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 y 640 minutos de molienda. En cada tiempo se tomó una muestra de 0.5 gramos. La molienda se realizó en ciclos de molienda de 5 minutos con 10 minutos de reposo con el fin de evitar el calentamiento de la muestra. Las muestras obtenidas se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (ATG), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Análisis de área superficial (BET) y Espectroscopia por infrarrojo (FTIR). Los resultados de la DRX y ATG se compararon con los resultados obtenidos en el modelo matemático para así predecir la energía suministrada por el molino y establecer las mejores condiciones de operación. Los datos de los perfiles de difracción de los productos de molienda tratados mecánicamente fueron analizados por el método Le Bail usando el programa FullProf para determinar los parámetros de celda de cada fase presente en los productos de molienda.

### 7.2.2. Molienda mecánica de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> y MgO-MnO<sub>2</sub>-B.

El producto de molienda más estable de la materia prima (Mg-Mg(OH)<sub>2</sub>-hidromagnesita) de acuerdo a la caracterización fisicoquímica, fue el obtenido a 600 rpm durante 160 min de molienda utilizando WC como material de molienda, que se mezcló con MnO<sub>2</sub> grado industrial y Boro (pureza del 99.99%, sigma Aldrich) a diferentes composiciones como se muestra en la Tabla 2. Los reactivos en cada experimento previamente se mezclaron homogéneamente en un mortero de ágata. La composición de las mezclas fue tomada de manera aleatoria ya que no existe un diagrama de fases MgO-MnO<sub>2</sub>-B en la literatura, con la finalidad de analizar el efecto de los aditivos en la matriz de MgO.

Tabla 2. Composiciones de las mezclas en % p/p.

1			2			
N°	MgO (Fase estable)	MnO <sub>2</sub>	N°	MgO (Fase estable)	MnO <sub>2</sub>	B
1	99	1	8	98	1	1
2	98	2	9	25	74	1
3	95	5				
4	90	10				
5	75	25				
6	50	50				
7	25	55				

Una vez preparadas las mezclas fueron tratadas por molienda mecánica en un molino planetario de bolas con una atmosfera de aire bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de molienda de las mezclas.

N° de series	Tipo de molino	Tiempo Minutos	Velocidad (rpm)	Material de molienda.	D <sub>b</sub>	N° de bolas
0		0				
1		5				
2		10				
3		20				
4	Planetario	40	400	Carburo de Tungsteno (WC)	10 mm	15
5		80				
6		160				
7		320				
8		640				

Para estudiar el efecto de la molienda, en cada tiempo propuesto se colectó 0.5 g de muestra para su posterior caracterización. Las muestras se caracterizaron por DRX, TGA, CDB, MEB, MET, área superficial (BET) y FTIR. También se evaluó su capacidad de almacenamiento de hidrógeno (Isotermas Composición–Presión).

### **7.3. Caracterización de los productos de molienda**

#### **7.3.1. Difracción de rayos X.**

Los productos de molienda fueron analizados por difracción de rayos X utilizando un difractómetro modelo Bruker D8 Advance, bajo las siguientes condiciones de medición:  $10^\circ - 80^\circ$  en  $2\theta$ , tamaño de paso de  $0.05^\circ$ , tiempo de colecta de 5 segundos por paso y una velocidad de rotación de 30 rpm.

#### **7.3.2. Análisis térmicos.**

Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido se realizaron simultáneamente en un analizador térmico simultáneo modelo STA 6000 marca Perkin-Elmer. Las condiciones de medición fueron: rango de temperatura de  $30-800^\circ\text{C}$ , con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, y en una atmósfera de gas inerte nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) con un flujo de 20 ml/min.

#### **7.3.3. Microscopia electrónica.**

Antes de montar las muestras en los portamuestras del microscopio electrónico de barrido, las muestras fueron diluidas en una solución de tolueno y dispersadas en un equipo de ultrasonido durante 5 minutos para evitar la aglomeración de las partículas. Posteriormente se tomaron unas gotas de la solución con una pipeta Pasteur para colocarlas en una cinta de carbón. Por último, con el fin de evitar que las muestras se cargaran durante la medición se recubrieron con una capa de oro (30 s de recubrimiento).

En los microscopios electrónicos de barrido modelos *QUANTA 200* y *HELIOS 650* las micrografías fueron obtenidas a 25 y 5 kV, respectivamente.

La preparación de las muestras para los microscopios electrónicos de transmisión modelos *TECNAI E30* y *JEM-200CX* fue similar que la realizada para SEM, sólo que aquí las muestras fueron soportadas sobre rejillas y no fue necesario el baño de oro.

#### **7.3.4. Análisis de área superficial (BET).**

Para realizar las isothermas de adsorción se utilizó un equipo BELSORP-mini. Las muestras fueron desgasificadas a 300°C durante 2 horas. Las curvas isothermas de adsorción se obtuvieron a temperatura de nitrógeno líquido (77K). El análisis de las áreas superficiales se realizó con ayuda del software Belsorp master.

#### **7.3.5. Isothermas Presión-Composición (IPC).**

Las curvas isothermas de presión-composición (IPC) se obtuvieron en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020. Antes de obtener las curvas IPC, las muestras fueron desgasificados a 300°C. La temperatura de adsorción fue realizada a -196 °C (N<sub>2</sub> líquido, 77K).

#### **7.3.6. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier.**

Los espectros infrarrojos de los productos de molienda se obtuvieron antes y después del primer ciclo del cargado de hidrógeno. Se utilizaron los espectrómetros modelo FT-IR/FIR Spectrometer Frontier y FT-IR Spectrometer Spectrum One, ambos de la compañía Perkin Elmer. Las mediciones se realizaron aplicando un barrido de números de onda de 4000-350 cm<sup>-1</sup>.

## VIII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

La molienda mecánica de la materia prima y de los productos de molienda mezclados con óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y Boro (B) bajo una atmósfera de aire nos permitió estudiar la modificación de la microestructura y evaluar su influencia en el almacenamiento de hidrógeno como se muestra a continuación.

### 8. Materia Prima

#### 8.1. Análisis de la estabilidad química y estructural de la materia prima.

La materia prima es una mezcla heterogénea de polvo y pequeñas partículas en forma de hojuelas con una coloración gris que carece de brillo metálico característico de los metales como se muestra en la Figura 11. Como se mencionó anteriormente, el magnesio tiene gran reactividad con el oxígeno y la humedad del medio ambiente, formando  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg(OH)}_2$  respectivamente. Por tanto, nuestra materia prima puede estar recubierta de una capa de óxido o hidróxido que le dan esa tonalidad. En la Figura 12 se puede observar un cambio de coloración considerable de la materia prima al aumentar la velocidad y el tiempo de la molienda mecánica.

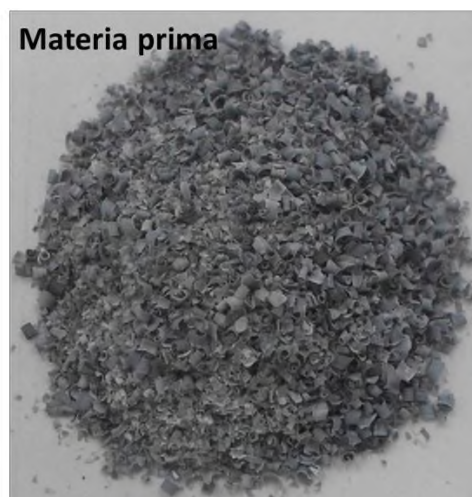


Figura 11. Materia prima.

A 200 rpm podemos observar que la coloración de los productos de molienda se mantiene en una escala de grises hasta los 320 min de molienda. Después de este tiempo el material se vuelve casi negro, 640 min. A 400 y 600 rpm se observa la misma tendencia sólo que a menores tiempos. Sin embargo, el material al llegar a 320 min (400 rpm) y 160 min (600 rpm) la coloración de los productos de molienda cambia de negro a blanco. Este cambio de coloración es evidencia de que existe una reacción o cambio de fase en los productos de molienda de la materia prima ya que significa un cambio en la interacción de la luz con el material.

La variación de la interacción de la luz con el material no brinda información suficiente para determinar los cambios que se dan en la materia prima por efecto de la molienda mecánica. Por lo tanto, se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX),

Análisis Termogravimétrico (ATG), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), Espectroscopia por Infrarrojo (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), análisis de área superficial (BET) y adsorción de hidrógeno. Los resultados de dicha caracterización se muestran en los próximos apartados.

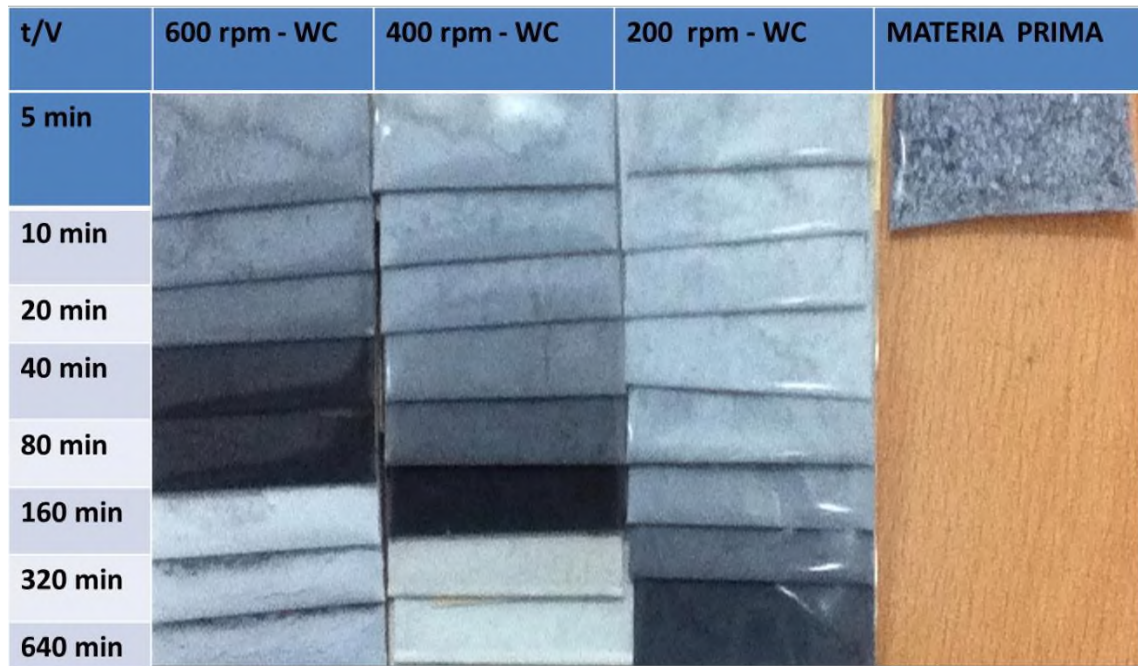


Figura 12. Productos de molienda de la materia prima.

### 8.1.1. Difracción de Rayos X de la materia prima.

Mediante la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos pudimos determinar las fases cristalinas presentes en la materia prima. Haciendo uso de la base de datos ICSD 2013 se identificaron las fases presentes en el patrón de difracción de la materia prima: magnesio metálico (ficha: 181728), hidróxido de magnesio (165672) y una pequeña fracción de hidromagnesita (2341) como se observa en la Figura 13. Con esto decimos que la materia prima consiste de una mezcla de compuestos de magnesio. Esta variedad de fases en la mezcla como se ha dicho se debe a la alta reactividad que presenta el magnesio con la humedad y el oxígeno del ambiente.

Una vez conocidas las fases cristalinas presentes en la materia prima fue necesario realizar la descomposición o ajuste del perfil de difracción de la materia prima mediante el método de Le Bail usando el programa FULPROF (Figura 14), con el propósito de obtener los parámetros de celda de las distintas fases presentes. Los parámetros a

refinar fueron las variables que describen el perfil de la altura media de los máximos de difracción del patrón, el desplazamiento del cero del goniómetro, la distribución de intensidad del fondo del difractograma, los parámetros de celda, la anchura de los picos y la asimetría. El resultado del ajuste de los parámetros de celda de cada una de las fases fue:

1.- Magnesio metálico: sistema cristalino trigonal/romboedral, grupo espacial P63/mmc con parámetros de celda  $a = 3.2210 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2210 (3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ .

2.- Hidróxido de magnesio: sistema hexagonal, grupo espacial P-3m1 con parámetros de celda  $a = 3.1498 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.8295 (9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ .

3.- Hidromagnesita: sistema cristalino ortorrómbico, grupo espacial Bbcm con parámetros de celda;  $a = 18.595 (4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.002 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.464 (1) \text{ \AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

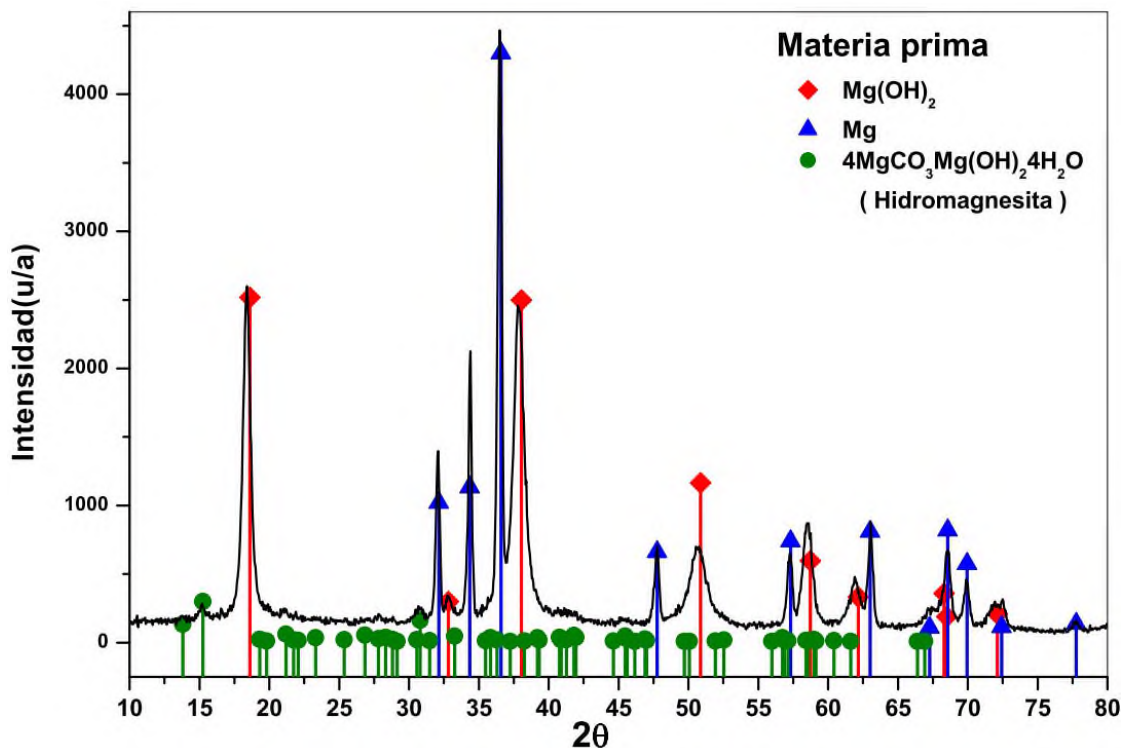


Figura 13. Difractograma indexado de la materia prima.

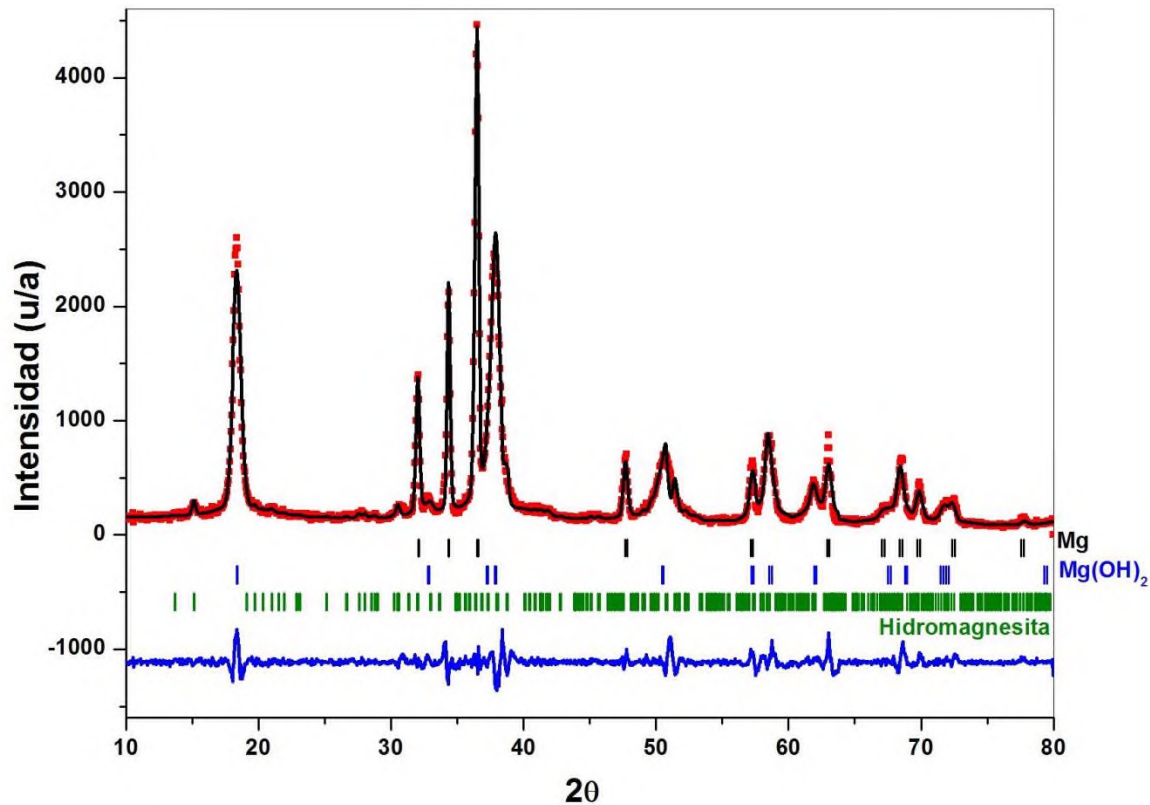


Figura 14. Difractograma de la materia prima ajustado por el método de Le Bail.

Una vez identificados los parámetros de celda de cada una de las fases presentes en la materia prima, se realizaron mediciones de cada uno de los productos de molienda como se muestra en las Figuras 15, 16 y 17. En estos patrones de difracción se pueden apreciar los cambios en la altura, ancho y desplazamiento en  $2\theta$  de los máximos de difracción como resultado del efecto de la variación de las condiciones de molienda mecánica de alta energía en la materia prima.

Los patrones de difracción de los productos de molienda de la materia prima tratados mecánicamente a 200 rpm (Figura 15) presentan un aumento considerable en la intensidad de los picos que corresponden a la fase de hidromagnesita hasta los 320 minutos de molienda. Después de este tiempo de molienda la fase comienza a amorfizarse o descomponerse. Por lo tanto, la molienda mecánica promueve la formación de hidromagnesita a estas condiciones de molienda. El comportamiento de la intensidad de los picos que corresponden a la fase de magnesio es diferente a los de la fase de hidromagnesita, por ejemplo el pico con posición  $34.3^\circ$  en  $2\theta$  mantiene constante su tamaño a diferencia de los otros picos los cuales pierden intensidad; lo que implica una modificación en la estructura cristalina del magnesio. Esta modificación en la estructura podría ser la responsable de la formación de la hidromagnesita. A 640 minutos de molienda la estructura de la hidromagnesita desaparece y la estructura del magnesio vuelve a estabilizarse.

Los picos de la fase de hidróxido de magnesio no presentan cambios considerables hasta los 640 minutos de molienda en donde se nota un ensanchamiento de los picos. Este ensanchamiento se debe al inicio de la amorfización de la estructura cristalina o pérdida de cristalinidad.

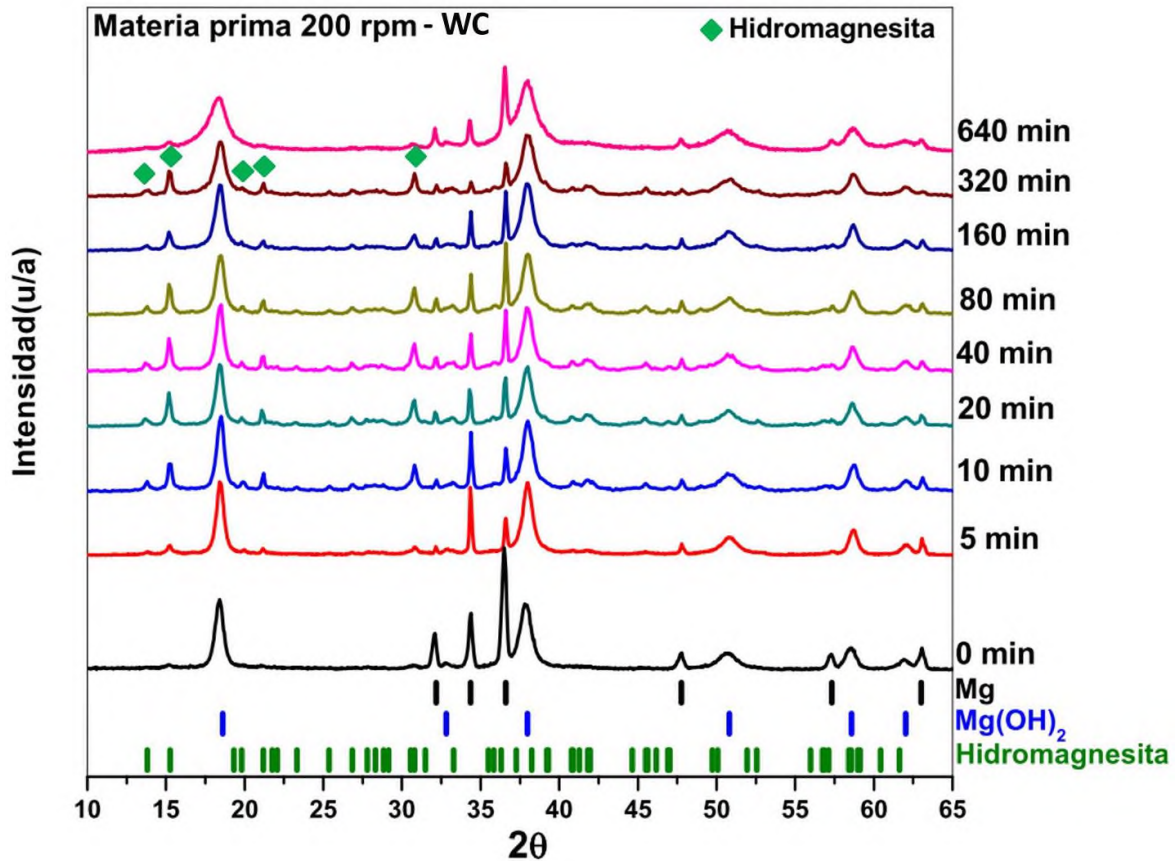


Figura 15. Difractogramas de los productos de molienda a 200 rpm.

A 400 rpm (Figura 16) los picos que corresponden a la fase de hidromagnesita alcanzan su máxima intensidad a los 40 minutos de molienda para después de ese tiempo comienzan a desaparecer. A los 160 minutos de molienda ya no están presente ninguna de estas reflexiones en el patrón de difracción. Cabe resaltar que la intensidad de las reflexiones de la hidromagnesita fue mayor a 200 rpm que a 400 rpm, lo que indica que la formación de la hidromagnesita se favorece a bajas energías de molienda. A los 160 minutos de molienda se presentan varios fenómenos simultáneamente: la desaparición de los picos de hidromagnesita, la amorfización del hidróxido de magnesio, y la aparición de nuevos picos de difracción que corresponden a la fase cristalina del óxido de magnesio. El óxido de magnesio fue identificado con la ayuda de la base de datos ICSD-2013. A partir de 160 minutos de molienda el ancho de los picos de la fase de óxido de magnesio disminuye aumentando su cristalinidad. A los 320

minutos de molienda el óxido de magnesio es la única fase presente en el producto de molienda. A los 640 minutos se observa la aparición de tres nuevos picos que corresponden al carburo de tungsteno, lo que implica contaminación por el material de molienda al exponer la materia prima a prolongados tiempos de molienda.

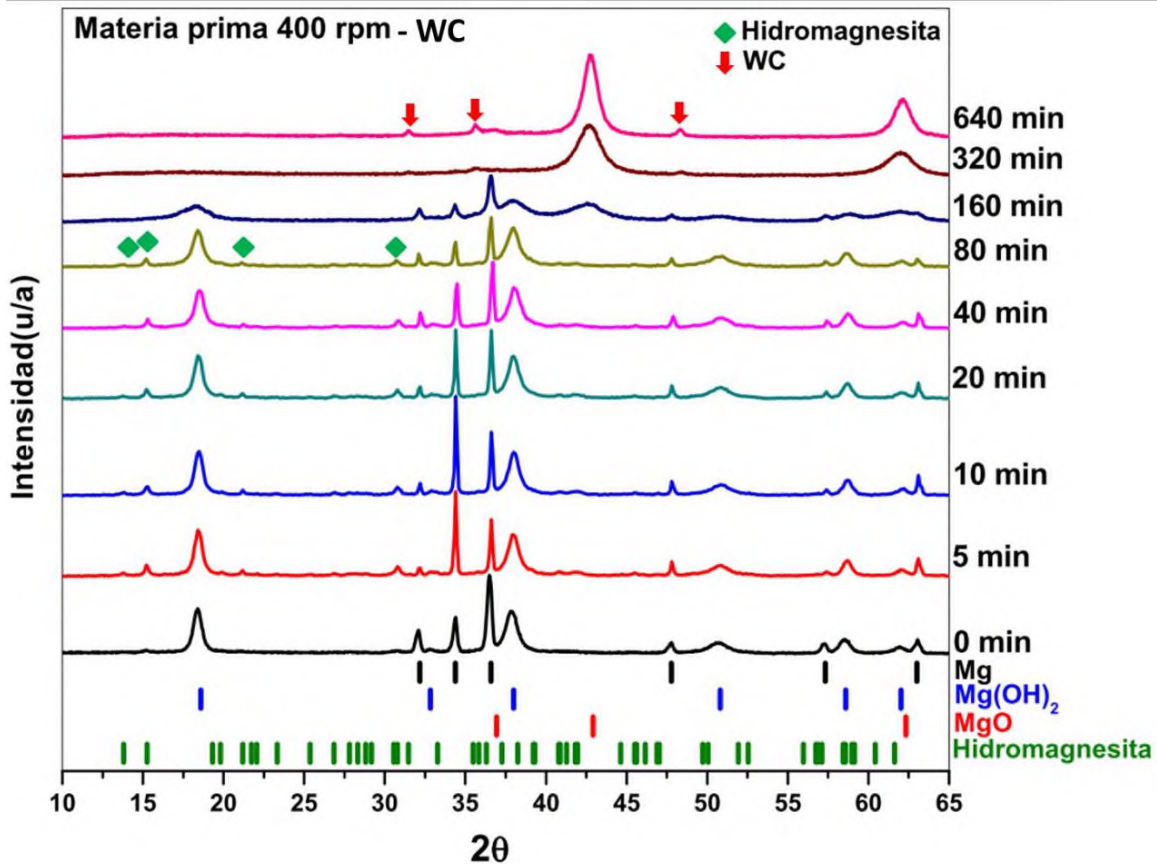


Figura 16. Difractogramas de los productos de molienda a 400 rpm.

A 600 rpm (Figura 17) podemos ver que a 80 minutos de molienda se lleva a cabo la amorfización del hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), la descomposición de la hidromagnesita y la formación del óxido de magnesio ( $MgO$ ). A 160 minutos se presenta una transformación total de la materia prima a  $MgO$ . A 320 min se observan reflexiones asociadas al carburo de tungsteno (WC) y ligeras deformaciones del fondo del difractograma en las posiciones a  $18.6^\circ$  y  $37.9^\circ$  en  $2\theta$ . Dichas deformaciones del fondo corresponden a las posiciones de las reflexiones de la fase del hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), lo que implica que existe una recristalización del  $Mg(OH)_2$  o reacción del  $MgO$  con la humedad del ambiente ( $H_2O$ ).

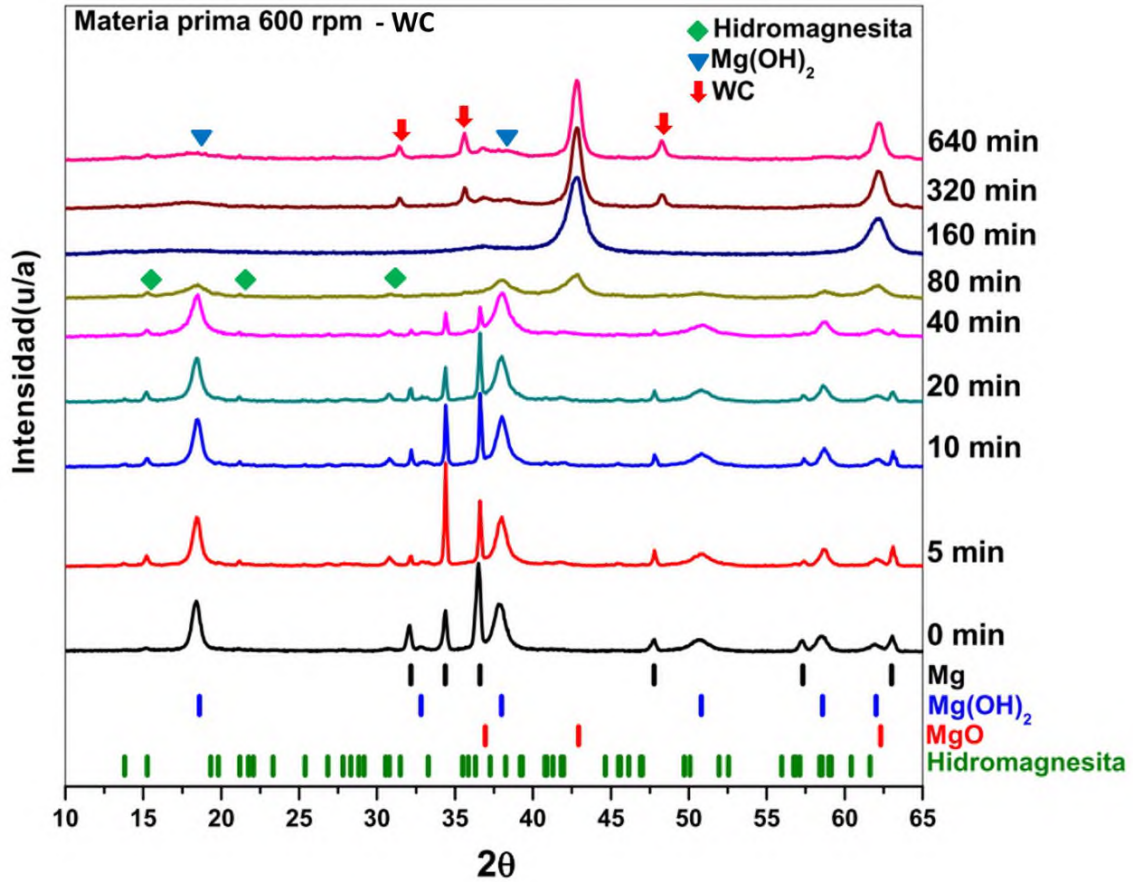


Figura 17. Difractogramas de los productos de molienda a 600 rpm.

Conociendo el comportamiento de las fases presentes en la materia prima durante la molienda mecánica (Figuras 15, 16 y 17) se realizó un ajuste del perfil de los patrones de difracción usando el método de Le Bail. Del ajuste por el método de Le Bail se obtuvieron los parámetros de celda de cada fase (hidromagnesita, Tabla 4; hidróxido de magnesio, Tabla 5; y magnesio metálico, Tabla 6). Se puede ver que existe una pequeña reducción en el tamaño de la celda unidad de las muestras tratadas mecánicamente hasta cierto tiempo para posteriormente aumentar de tamaño. Dicho incremento se puede asociar al proceso de descomposición de cada fase cristalina.

Tabla 4. Parámetros de celda de la hidromagnesita.

Condiciones	Hidromagnesita (Bbcm)			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å)
Materia prima	18.595 (4)	9.002 (1)	8.464 (1)	1416.7 (4)
200 rpm-40 min	18.430 (8)	8.921 (5)	8.371 (3)	1376 (1)
200 rpm-320 min	18.45 (1)	8.948 (7)	8.379 (5)	1383 (2)
400 rpm-10 min	18.487 (9)	8.906 (6)	8.391 (4)	1382 (1)
400 rpm-80 min	18.500 (8)	8.916 (6)	8.400 (4)	1385 (1)
600 rpm-10 min	18.489 (9)	8.909 (6)	8.397 (4)	1383 (1)
600 rpm-40 min	18.519 (8)	8.89 (1)	8.40 (1)	1384 (2)
Akao M. [54]	18.371 (9)	8.961 (9)	8.384 (8)	1380 (2)

A mayores tiempos de molienda no se presenta la fase.

Tabla 5. Parámetros de celda del hidróxido de magnesio.

Condiciones	Hidróxido de Magnesio (P-3m1)		
	a( Å )	c( Å )	V
Materia prima	3.1498 (4)	4.8295 (9)	41.50 (1)
200 rpm-40 min	3.1418 (4)	4.794 (2)	41.00 (2)
200 rpm-320 min	3.1445 (8)	4.807 (2)	41.17 (3)
400 rpm-10 min	3.1434 (4)	4.798 (2)	41.06 (2)
400 rpm-80 min	3.1433 (5)	4.799 (2)	41.07 (2)
600 rpm-10 min	3.1433 (5)	4.798 (2)	41.06 (2)
600 rpm-40 min	3.1424 (6)	4.810 (2)	41.13 (2)
Mitev P D. [55]	3.1800 (0)	4.763 (0)	41.71 (0)

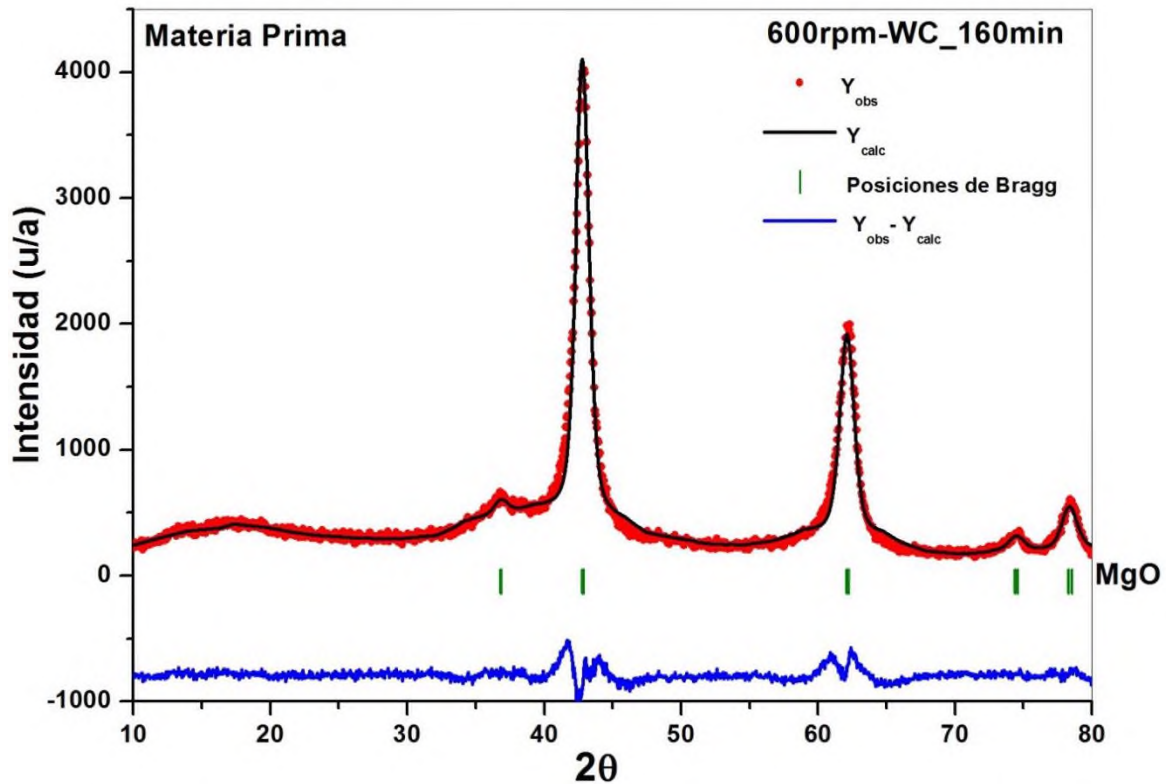
A mayores tiempos de molienda no se presenta la fase.

Tabla 6. Parámetros de celda del magnesio metálico.

Condiciones	Magnesio metálico (P63/mmc)		
	a( Å )	c( Å )	V( Å )
<b>Materia prima</b>	<b>3.2210 (3)</b>	<b>5.2210 (3)</b>	<b>46.911 (7)</b>
<b>200 rpm-40 min</b>	<b>3.2076 (4)</b>	<b>5.2063 (7)</b>	<b>46.39 (1)</b>
<b>200 rpm-320 min</b>	<b>3.2089 (8)</b>	<b>3.2089 (8)</b>	<b>46.49 (2)</b>
<b>400 rpm-10 min</b>	<b>3.2087 (3)</b>	<b>5.2066 (6)</b>	<b>46.424 (9)</b>
<b>400 rpm-80 min</b>	<b>3.2083 (5)</b>	<b>5.2065 (9)</b>	<b>46.41 (1)</b>
<b>600 rpm-10 min</b>	<b>3.2080 (4)</b>	<b>5.2055 (6)</b>	<b>46.39 (1)</b>
<b>600 rpm-40 min</b>	<b>3.2087 (7)</b>	<b>5.208 (1)</b>	<b>46.44 (2)</b>
<b>Malka I E. [56]</b>	<b>3.212 (1)</b>	<b>5.215 (2)</b>	<b>46.59 (0)</b>

A mayores tiempos de molienda no se presenta la fase.

En los difractogramas de los productos de molienda obtenidos bajo diferentes condiciones de molienda (Figura 15, 16 y 17) se puede ver que la fase más estable obtenida a prolongados tiempos y altas velocidades de molienda es la del óxido de magnesio. En la figura 18 se muestra el ajuste por el método de Le Bail del perfil del patrón de difracción, del producto de molienda tratado a 600 rpm durante 160 minutos, donde se puede observar al MgO como única fase cristalina presente. El resultado del ajuste mostró los siguientes parámetros para el óxido de magnesio: sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fm-3m,  $a=b=c= 4.227 (2) \text{ \AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .



18. Ajuste Le Bail del patrón de difracción de la materia prima a 600 rpm y 160min.

### 8.1.2. Análisis térmico de la materia prima: Análisis Temo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

El análisis termogravimétrico (TGA) de la materia prima revela una pérdida de peso de 36 % a los 650°C como se muestra en la curva la Figura 19. De esta pérdida el 2.5 % corresponde a el agua libre (100°C aproximadamente) y otro 2 % corresponden al agua estructural en la fase de hidromagnesita (entre los 215-240°C). La mayor pérdida de peso es de 23 % y es asociada al proceso de descomposición del hidróxido de magnesio e hidromagnesita que se da entre 320-400°C. Existe una pérdida del 7 % por la descomposición de los carbonatos de la hidromagnesita que se libera en forma de CO<sub>2</sub> (entre los 400-450°C). Por último, hay una ganancia del 1.5 % a 650°C cuando se funde el magnesio y éste reacciona con el N<sub>2</sub> utilizado en la medición.

La pérdida de peso por el agua libre, estructural y por el proceso de descomposición del hidróxido de magnesio son procesos que absorben calor (endotérmicos) a diferencia de

la fusión del magnesio que libera calor (exotérmico). De todos estos procesos que sufre la materia prima, el que requiere una mayor cantidad de energía es la del proceso de descomposición del hidróxido de magnesio y la deshidroxilación de la hidromagnesita, como lo muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido (Figura 19). Las temperaturas de descomposición del hidróxido de magnesio e hidromagnesita son similares, lo que explica porque los picos de difracción de estas fases desaparecen en los difractogramas casi a los mismos tiempos de molienda (Figura 16 y 17).

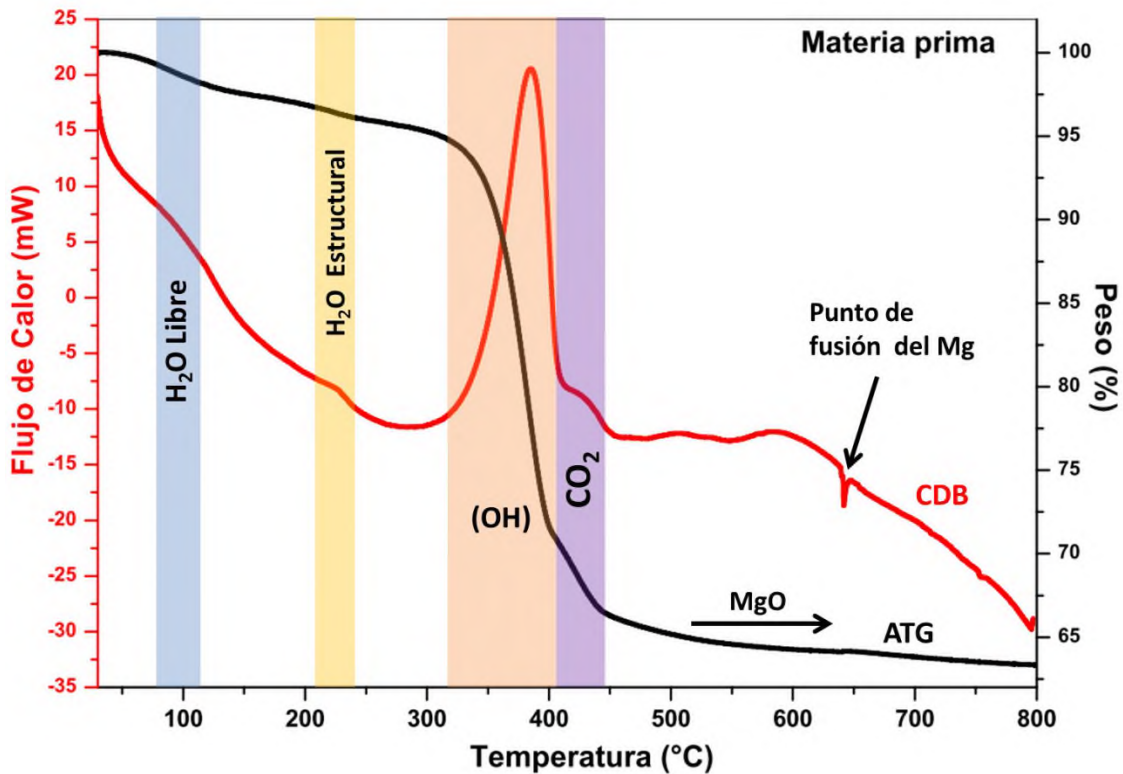


Figura 19. Curvas de ATG y CDB de la materia prima con una rampa de calentamiento de 10°C/ min y un flujo de N<sub>2</sub>.

Por difracción de rayos X se observó que la fase estable de los productos de molienda de la materia prima a grandes tiempos es el óxido de magnesio. También se estableció que a 600 rpm y 160 minutos de molienda son las condiciones ideales para la síntesis del óxido de magnesio, por lo tanto, se realizó la comparación del comportamiento térmico del producto de molienda sometido a 600 rpm y 160 minutos de molienda y la materia prima (Figura 20). Como se puede apreciar en la Figura 20. La pérdida de agua libre (2.5 % peso a 100°C) es la misma en los dos casos, no existe pérdida por agua estructural en el producto de molienda (600 rpm y 160 min). Respecto a la

descomposición del hidróxido de magnesio de la muestra tratada mecánicamente la pérdida fue únicamente del 12.5 %. Dicha descomposición presenta un desplazamiento en la temperatura que paso de 380°C a 335°C. Este desplazamiento se puede asociar a la formación de defectos estructurales ocasionados por la molienda mecánica.

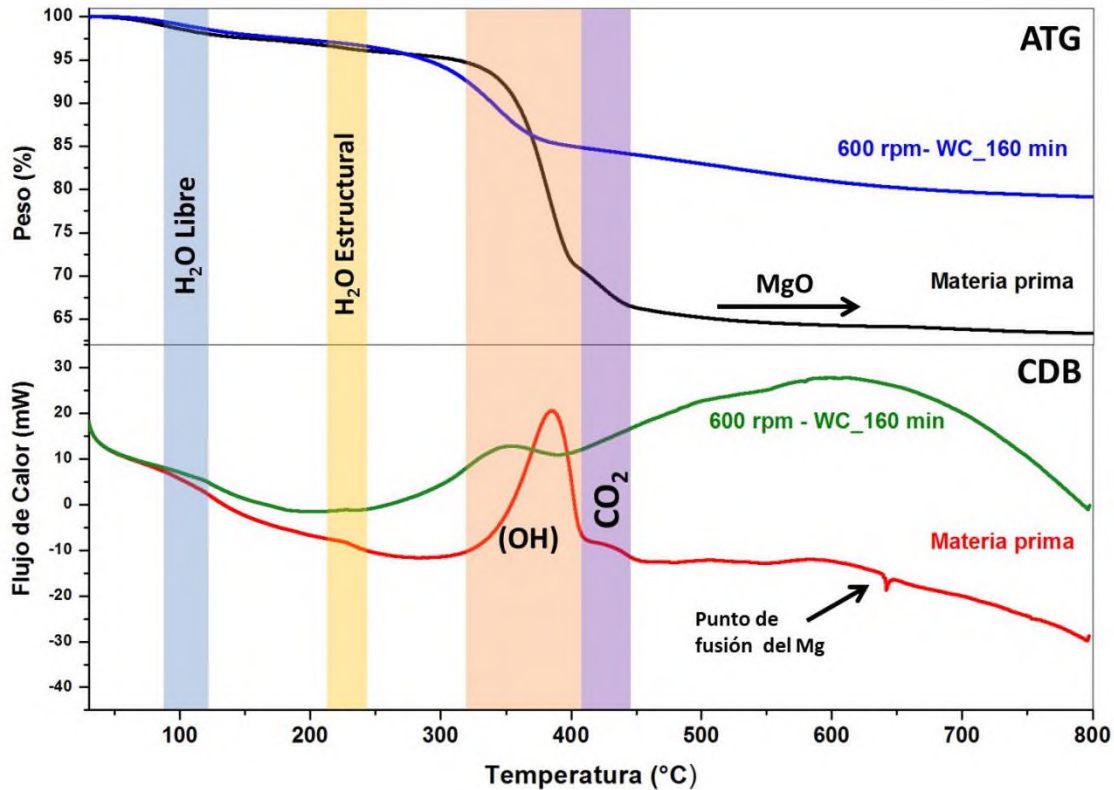


Figura 20. Curvas de ATG y CDB de la materia prima y el producto de molienda con una rampa de calentamiento de 10°C/ min y un flujo de N<sub>2</sub>.

Con la información obtenida del análisis de difracción de rayos X y del análisis térmico podemos establecer regiones de estabilidad química y cristalina a diferentes condiciones de molienda, como se muestra en la Figura 21. En este diagrama de estabilidad podemos ver tres regiones. La primera y más grande consiste en la mezcla de magnesio, hidróxido de magnesio e hidromagnesita. En la segunda región encontramos al óxido de magnesio y al hidróxido de magnesio amorfo. En esta zona los difractogramas mostraron solo reflexiones del óxido de magnesio pero por análisis térmico se determinó que existe una fracción de hidróxido de magnesio. La tercera región se encuentra a prolongados tiempos de molienda y elevada velocidad angular. En esta región el óxido de magnesio aumenta su cristalinidad y el hidróxido de magnesio se recrystaliza por efecto de la energía suministrada. Sin embargo, en estas

condiciones de molienda los productos se contaminan por el material de molienda utilizado.

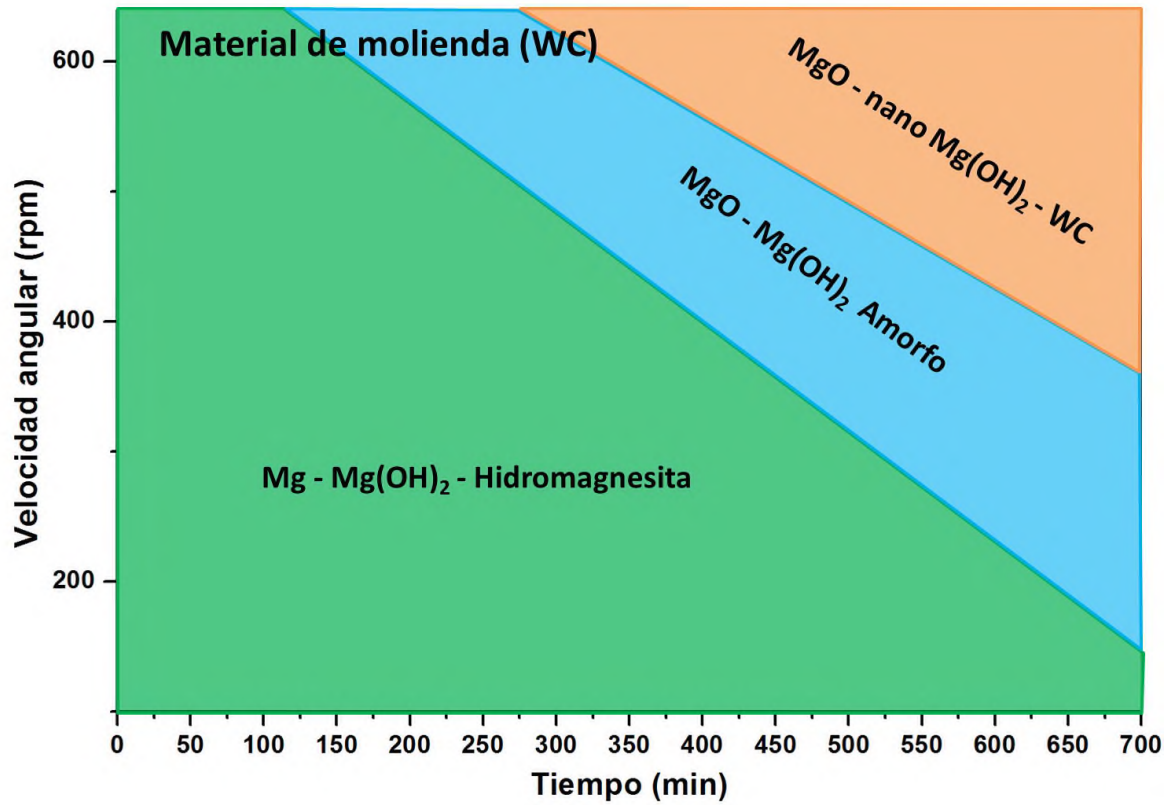


Figura 21. Diagrama de la estabilidad química y estructural de las distintas especies a diferentes condiciones de molienda.

### 8.1.3. Microscopia electrónica de la materia prima: Microscopia Electrónica de barrido (MEB).

La materia prima presenta diferentes morfologías (Fig. 22-23). En la Figura 22 se muestra la morfología característica de magnesio metálico e hidróxido de magnesio [57]. En la Figura 23 se muestran micrografías de distintas regiones de la materia prima demostrando que está compuesta por una mezcla heterogénea de dos fases. El magnesio metálico presenta una superficie irregular con un gran número de grietas mientras que el hidróxido de magnesio muestra morfología en forma de escamas. El tamaño de partícula de la materia prima varía alcanzando dimensiones mayores a los diez micrómetros.

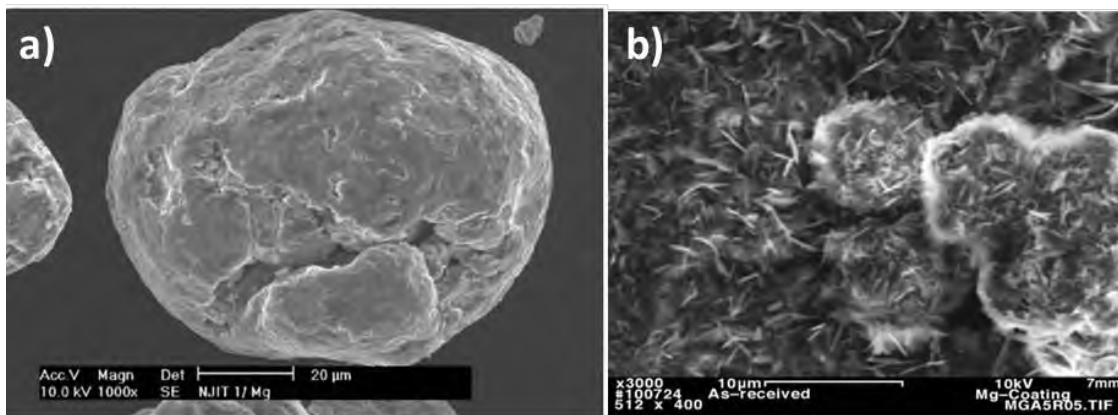


Figura 22. Micrografías por electrones secundarios del Mg granular (a) y  $Mg(OH)_2$  (b) [57].

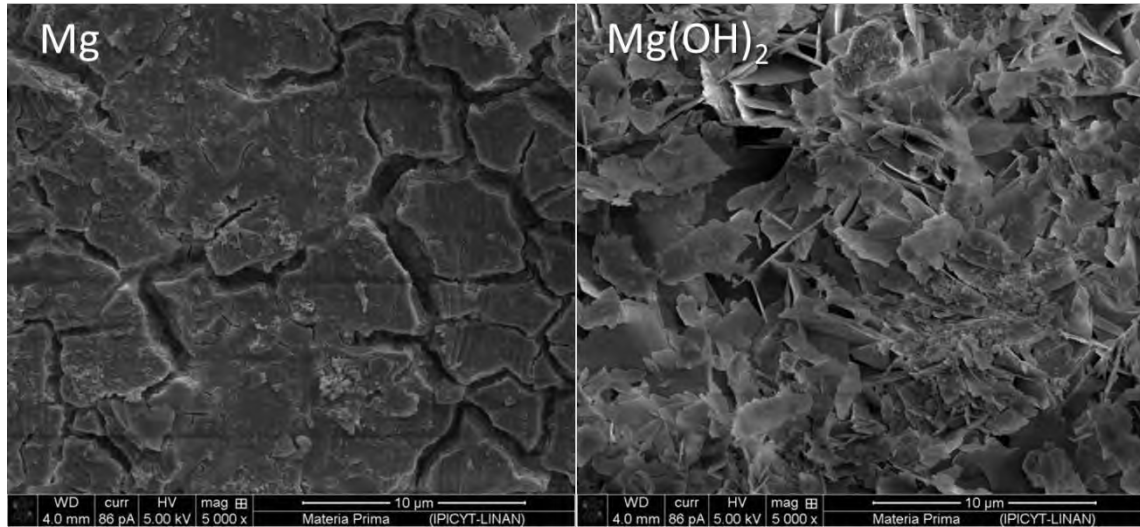


Figura 23. Micrografías por electrones secundarios de la materia prima.

Las micrografías de electrones secundarios obtenidas por MEB de cada uno de los productos de molienda a 640 min (Figura 24) demuestran el efecto de la molienda mecánica sobre la morfología y el tamaño de partícula de la materia prima. En todas las condiciones de molienda las partículas de los productos forman agregados, aunque no con la misma morfología. A 200 rpm las partículas son de diversos tamaños y mayoritariamente en forma de escamas, la cual es una morfología característica del hidróxido de magnesio (Fig. 22). Las partículas de los productos de molienda tratados a 400 rpm pierden la morfología escamosa para dar paso a la formación de aglomerados de partículas de forma y tamaños heterogéneos. A 600 rpm se forman grandes agregados de partículas con forma irregular.

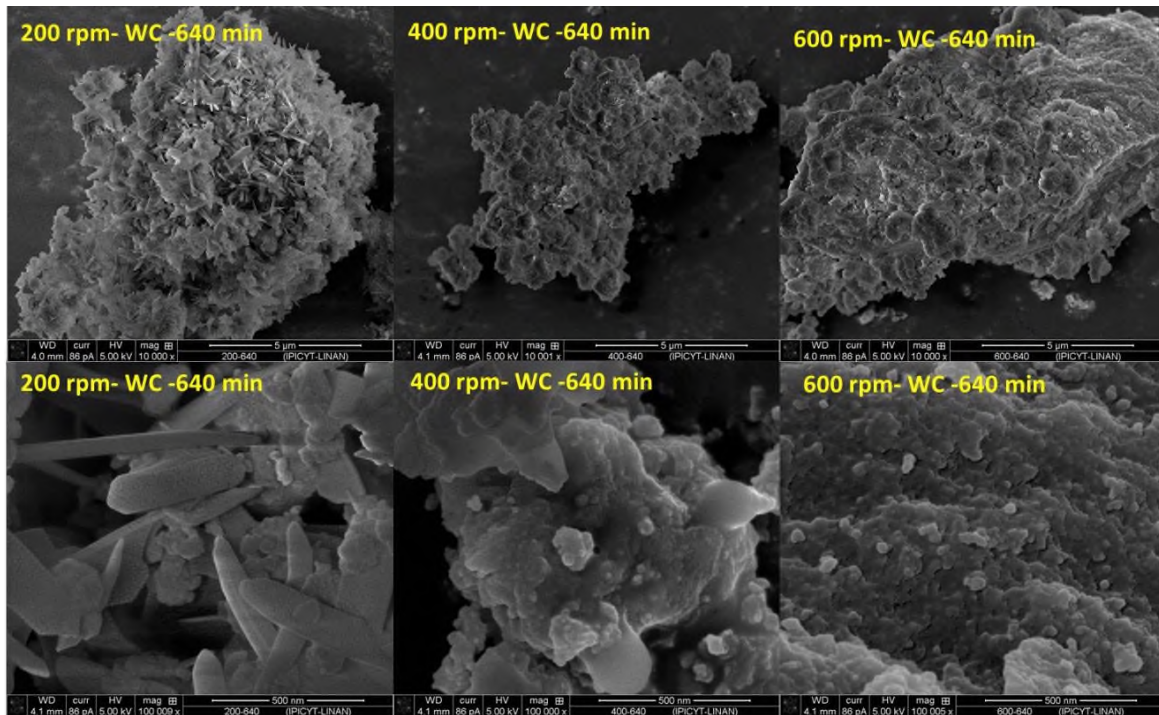


Figura 24. Micrografías por electrones secundarios de los productos de molienda de la materia prima.

Como se mencionó anteriormente, el óxido de magnesio es la especie química más estable a grandes tiempos de molienda; siendo 600 rpm y 160 minutos las condiciones mínimas a las cuales se forma una sola fase. Por eso, en la Figura 25 se presentan micrografías de los productos de molienda a estas condiciones. En estas micrografías se observan aglomerados de gran tamaño conformados por tamaños de partícula más o menos homogéneos. En la superficie rugosa de dichos aglomerados se puede observar el efecto de la sinterización promovida por la energía de impacto asociada a prolongados tiempos de molienda mecánica.

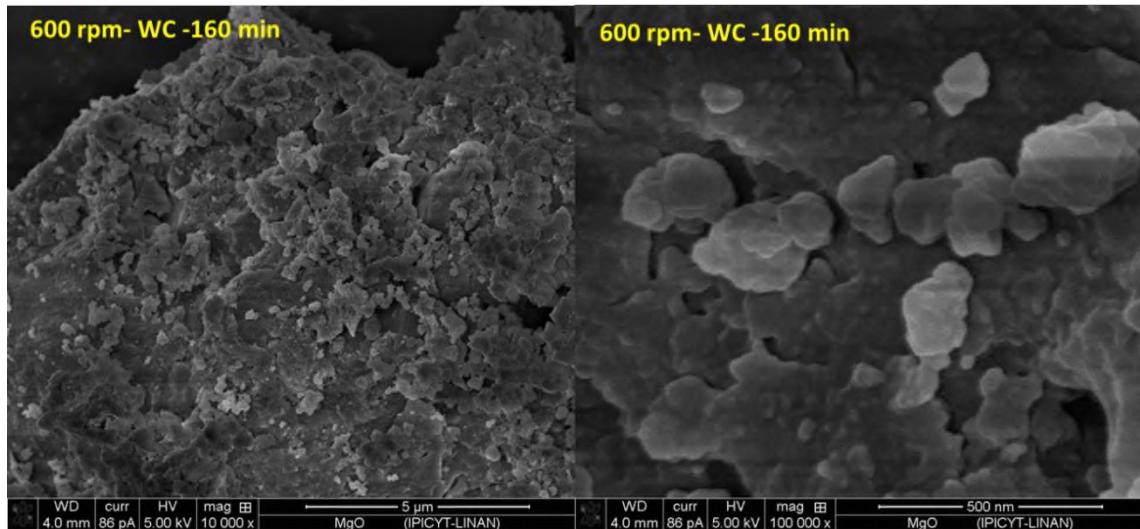


Figura 25. Micrografías por electrones secundarios de la materia prima a 600 rpm y 160 minutos de molienda.

En la Figura 26 se comparan las micrografías por electrones retrodispersados y los espectros de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la materia prima y del producto de molienda a 600 rpm y 160 min de molienda. La micrografía por electrones retrodispersos de la materia prima tiene una coloración gris uniforme en todo el material. El análisis de elementos en el material, EDX, muestra la presencia sólo de magnesio, oxígeno y carbono en la muestra. El carbono proviene del soporte. Estos elementos no son muy pesados por lo tanto no generan gran cantidad de electrones retrodispersos y las micrografía tiende a ser grises. Por otro lado, en la micrografía del producto de molienda (600 rpm y 160 min) se pueden observar partículas brillantes de tamaño diverso. El resultado del análisis EDX muestra la presencia de tungsteno que es asociado a partículas de carburo de tungsteno, lo que confirma la contaminación de la muestra por el material de molienda.

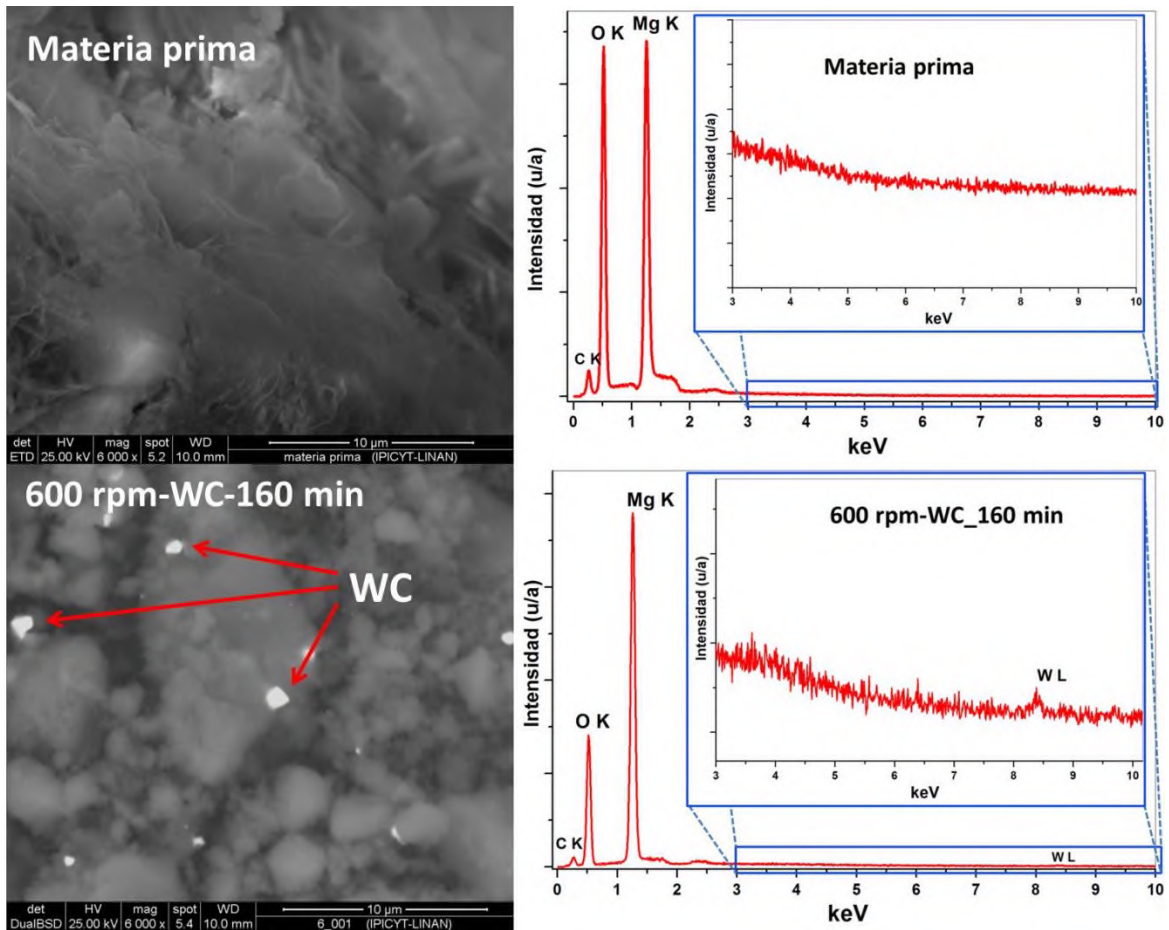


Figura 26. Micrografías por electrones retrodispersados y espectros de rayos X por energía dispersiva de la materia prima y el producto de molienda a 600 rpm y 160 min de molienda.

El efecto de la molienda mecánica está relacionado directamente con el área superficial y el mecanismo de adsorción de gases debido a la reducción de tamaño de partícula y la modificación de la morfología. Por tal motivo, para complementar este estudio, se realizó el análisis de las isothermas de adsorción y área superficial por el método BET de las muestras tratadas mecánicamente.

#### **8.1.4. Análisis de área superficial BET de los productos de molienda.**

Los materiales almacenadores de hidrógeno exigen grandes áreas superficiales, como los MOFs (Metal Organic Frameworks), pero además deben presentar una buena reversibilidad que aumente su vida útil. Lo que implica que no debe haber cambios considerables en la estructura del material por cada ciclo de carga. Estos cambios se pueden identificar principalmente por el tipo de adsorción y por la presencia de histéresis. Por lo anterior, es importante conocer el comportamiento de las isothermas de adsorción del material. En la Figura 27 se muestran algunas isothermas en las que se pueden observar cambios en las isothermas de adsorción por efecto de la molienda mecánica. Las isothermas de las muestras tratadas (200, 400 y 600 rpm) durante 640 minutos de molienda son de tipo II, isothermas monocapa-multicapa sin restricciones. Las tres isothermas (200, 400 y 600 rpm) muestran un punto de inflexión alrededor de  $p/p_0 = 0.2$  que se asocia con la pérdida de la cobertura monocapa. Por otro lado, la isoterma de adsorción del producto de molienda tratado mecánicamente a 600 rpm durante 160 minutos de molienda no exhibe el punto de inflexión de la cobertura monocapa. La isoterma es completamente convexa, con el eje  $p/p_0$  en toda el área de distribución, aunque sigue siendo del tipo II. Esto es de gran importancia en la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. El responsable del cambio del tipo de isoterma de adsorción en los productos de molienda es la modificación de la superficie de las partículas de la materia prima por la molienda mecánica. Como se mostró anteriormente, 600 rpm y 160 minutos de molienda son las condiciones óptimas para la síntesis del óxido de magnesio, en donde no tenemos gran efecto de los defectos estructurales generados en el proceso de molienda.

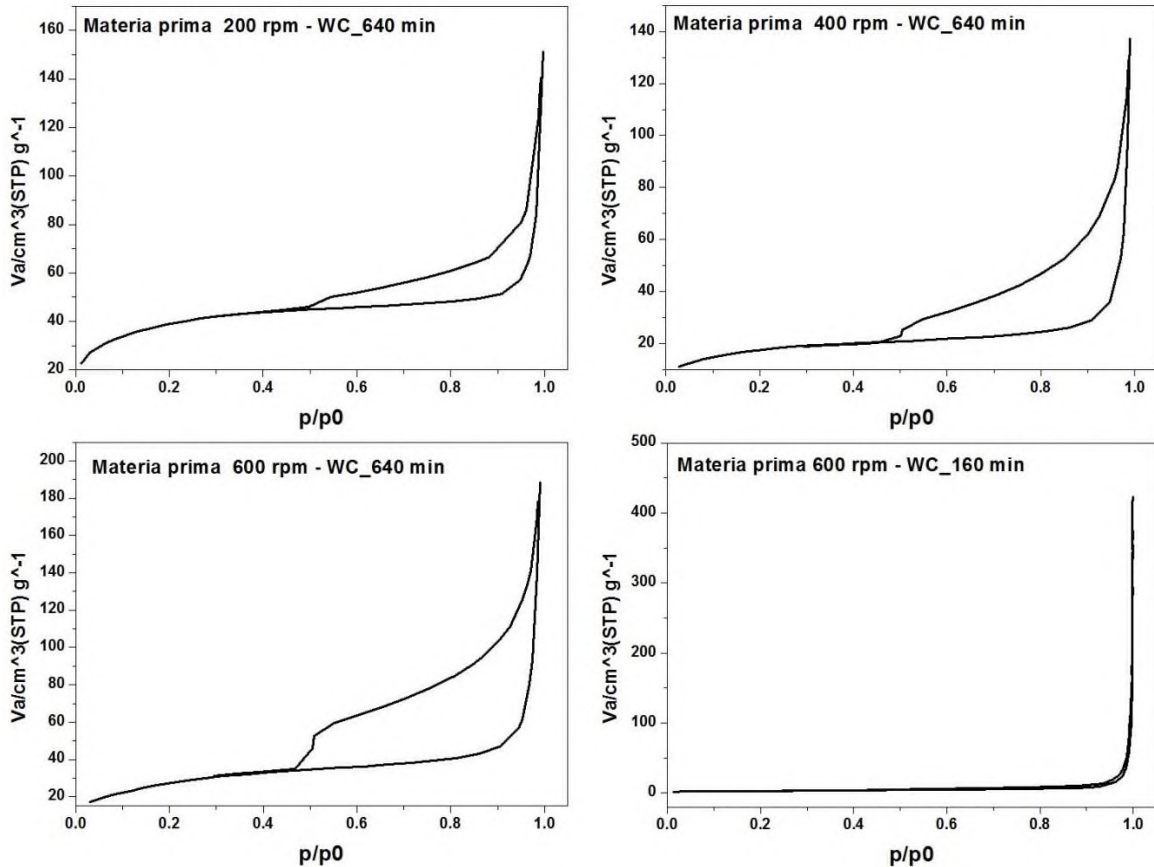


Figura 27. Isothermas de adsorción de la materia prima a temperatura de nitrógeno líquido (-195.8 °C, 77.35 K).

Las curvas de desorción determinan el tipo de histéresis. En la figura 27 se puede observar que para los casos a 200, 400 y 600 rpm la histéresis presente es del tipo H3. Dicha histéresis se asocia a que no existe ninguna limitación de adsorción a alta presión relativa ( $p/p_0$ ), y es típica en sistemas que tienen agregados de partículas. La histéresis en los productos de molienda aumenta conforme aumenta la velocidad de molienda a la que se somete el material. Lo anterior se asocia a que a mayores velocidades de molienda se genera una mayor energía de impacto de las bolas y esto a su vez deriva en una mayor cantidad de defectos. Estos defectos generan una mayor inestabilidad en el sistema formando fases metaestables y por lo tanto el material presenta ciclos más grandes de histéresis. Esto se comprueba con la ausencia de histéresis en la muestra tratada a 600 rpm y 160 min ya que a estas condiciones todos los defectos cristalinos desaparecieron con la formación del MgO.

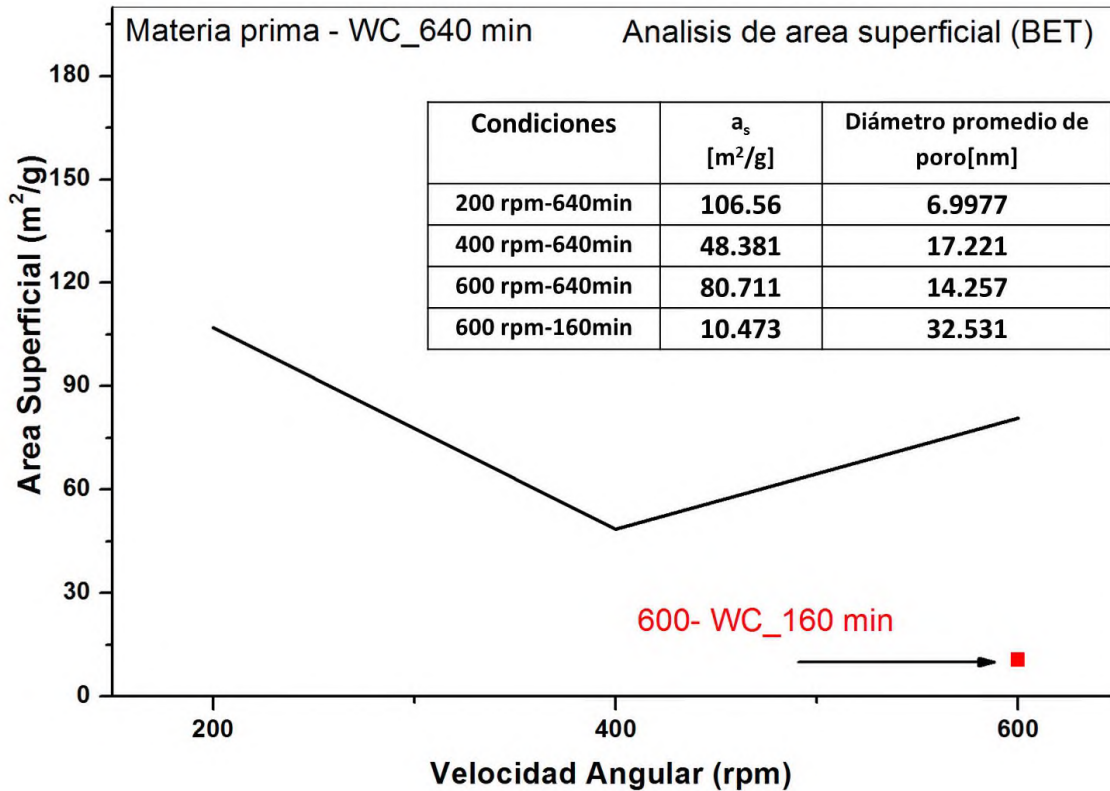


Figura 28. Análisis de área superficial de la materia prima por el método BET.

Aplicando el método BET a las isotermas se determinó el área superficial como se observa en la figura 28. Con estos resultados se ve una clara asociación entre la el tamaño de partícula por la molienda mecánica y el área superficial. A 200 rpm la energía mecánica suministrada por la molienda al sistema no es lo suficientemente grande como para alcanzar la reacción  $Mg + 1/2O = MgO$ . Por tanto toda esta energía mecánica genera fracturas o aglomeraciones en el material que modifican el área superficial. A 400 rpm la energía es suficiente para promover la reacción y al formar MgO se generan nuevas superficies reduciendo con ello el área superficial total. A 600 rpm la reacción de formación de MgO se da a tiempos de molienda más bajos, por lo que la energía de molienda suministrada posterior a la reacción genera defectos que incrementan su área superficial. Este análisis es fortalecido por la muestra de 600 rpm – 160 min, en la cual la formación del MgO acaba de suceder y por tanto es la muestra en donde se observa el área superficial más pequeña.

### 8.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la materia prima.

Todos los materiales almacenadores de hidrógeno tienen cierta temperatura de activación. La temperatura de activación elimina los grupos funcionales que contaminan y envenenan los materiales almacenadores de hidrógeno reduciendo su capacidad de almacenamiento resultado de la interacción con los gases del medio (monóxido y dióxido de carbono). Hasta este momento todas las características analizadas no pueden brindar información de la presencia de estos grupos funcionales en los productos de molienda por lo que fue necesaria la caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

En la figura 29 se muestra el espectro de la muestra procesada a 600 rpm y 160 minutos. En ella se pueden observar las diferentes bandas de absorción de energía de los distintos grupos funcionales de la muestra. De acuerdo con lo reportado por Frost y Klopogge [58], se pueden asociar las bandas a  $350$  y  $588\text{ cm}^{-1}$  con un movimiento traslacional del MgO y las bandas alrededor de los  $2000\text{ cm}^{-1}$  con la interacción débil del MgO con el  $\text{CO}_2$  de la atmosfera. El hidróxido de magnesio amorfo ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) presenta tres grupos de bandas, los asociados a los movimiento de flexión C-O-C ( $799$ ,  $854$  y  $885\text{ cm}^{-1}$ ), los movimientos simétricos C-O ( $1014$  y  $1112\text{ cm}^{-1}$ ) y los antisimétricos C-O ( $1422$  y  $1482\text{ cm}^{-1}$ ). Por último, las bandas a  $3340$ - $3700\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas completamente con el agua adsorbida. Así es que la temperatura de activación de los productos de molienda depende principalmente de la eliminación de los grupos de carbono asociados con el hidróxido de magnesio amorfo.

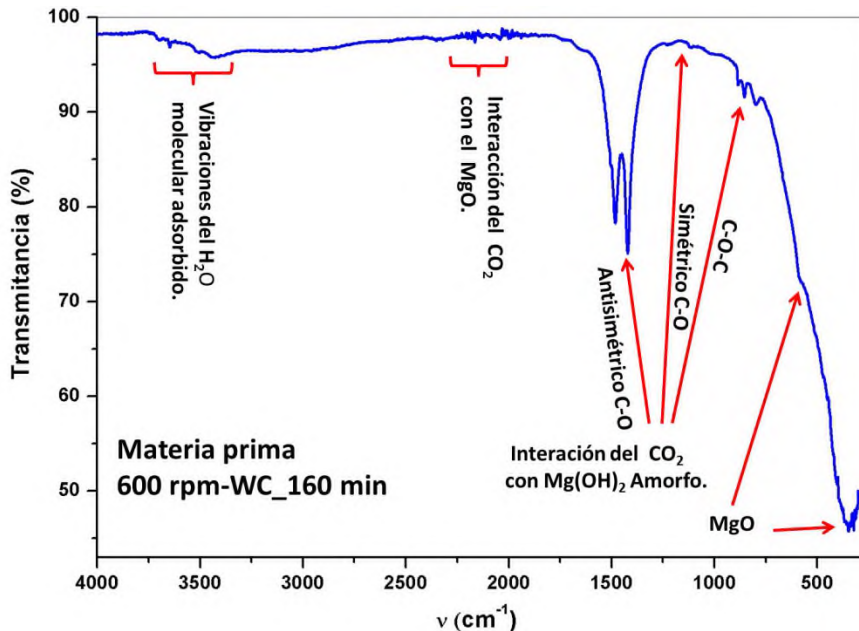


Figura 29. Espectro infrarrojo del producto de molienda a 600 rpm y 160 min.

### 8.1.6. Mapas de energía acumulada durante la molienda mecánica de la materia prima utilizando un modelo de predicción para un molino planetario de bolas.

Los resultados del análisis experimental: estructural, termodinámico, morfológico, de área superficial e interacción de grupos funcionales en el espectro infrarrojo no determinan la energía aplicada a la materia prima durante la molienda. Para llegar a estimar la energía aplicada por el molino a la materia prima es necesario recurrir a la ayuda de un modelo matemático. El modelo utilizado toma en cuenta todas las variables de operación y parámetros del molino planetario de bolas modelo pulverisette 7 marca Fritsch. El desarrollo del modelo y resultados se muestra a continuación. El modelo reportado por Burgio et al. [36]; propone una ecuación cinemática para describir la velocidad y la aceleración de una bola en un molino planetario de bolas, mediante un enfoque teórico-empírico para evaluar la transferencia de energía desde el molino al sistema constituido por la muestra, bolas y vial. Esta energía está dada por la energía cinética de las bolas antes y después del impacto con la pared del vial. La energía liberada genera deformación en la muestra y aumento instantáneo de la temperatura del sistema y se representa de la siguiente manera.

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \left( \rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) W_d^2 \left[ \left( \frac{W_v}{W_d} \right)^2 \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \left( 1 - 2 \frac{W_v}{W_d} \right) - R_d \left( \frac{W_v}{W_d} \right) \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left( \frac{W_v}{W_d} \right)^2 \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right]$$

En donde la energía transferida por una bola en cada impacto ( $\Delta E_b$ ) considera las variables de operación del molino; velocidad del vial ( $W_v$ ) velocidad del disco principal ( $W_d$ ) y densidad del material de molienda ( $\rho_b$ ) y los parámetros del molino como el diámetro del vial ( $D_v$ ), diámetro de la bola ( $d_b$ ) la distancia entre el centro del disco principal y el centro del vial ( $R_d$ ). Tomando las consideraciones del modelo y la geometría del vial, la energía transferida por una bola en cada impacto se correlaciona con el grado de llenado del vial ( $\Delta E_b^*$ ) como se muestra abajo.

$$\Delta E_b^* = \phi_b \Delta E_b \Delta \quad \text{Donde } \phi \text{ es el factor de correlación de llenado.}$$

Sin embargo energía total transferida del molino al sistema es la energía acumulada ( $E_{acum}$ ) a cierta frecuencia de impactos ( $v_t$ ), y se expresa de la siguiente manera.

$$v_t = N_b K (W_d - W_v) \quad E_{acum} = \frac{\Delta E_b^* v_t t}{m_p}$$

En donde  $N_b$  es el número de bolas,  $K$  es un factor relacionado con el tiempo necesario para disipar la energía que depende del disco principal y de la geometría de las bolas.  $M_p$  es la cantidad de materia prima a tratar.

Sustituyendo los valores de los parámetros del molino planetario de bolas modelo pulverisette 7 marca Fritsch utilizado en este trabajo, donde:  $D_v=4.62 \text{ cm}$ ,  $d_b=1 \text{ cm}$   $R_d=6.985 \text{ cm}$ ,  $W_d:W_v=1:-2$ ,  $\phi=0.9634$  (véase anexo A para el cálculo de  $\phi$ ),  $N_b=15$  es el

número de bolas y  $K=1.5$ , en las ecuaciones anteriores y a pesar de la evidente complejidad y dificultad que involucra el modelo fue posible reducirlo a una simple expresión como se muestra abajo,

$$E_{acum} = 1322.821 \frac{W_d^3 \rho_b t}{m_p}$$

La ecuación queda en función de la velocidad angular del disco principal ( $W_d$ ), la densidad del material de molienda ( $\rho_b$ ), el tiempo de molienda ( $t$ ) y la cantidad de materia prima ( $m_p$ ). Algunos de los valores de las variables de operación que considerados fueron:  $W_d=200, 400$  y  $600$  rpm,  $\rho_{b(WC)}=14.7$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{b(Fe)}=7.9$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{b(SiN)}=3.1$  g/cm<sup>3</sup>,  $t= 5-640$  minutos y una masa variable  $m_p= 5, 4.5, 4, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5$  g a ciertos intervalos de tiempo. Los resultados de la energía acumulada se interpretan en mapas de energía como el que se presentan en la Figura 30.

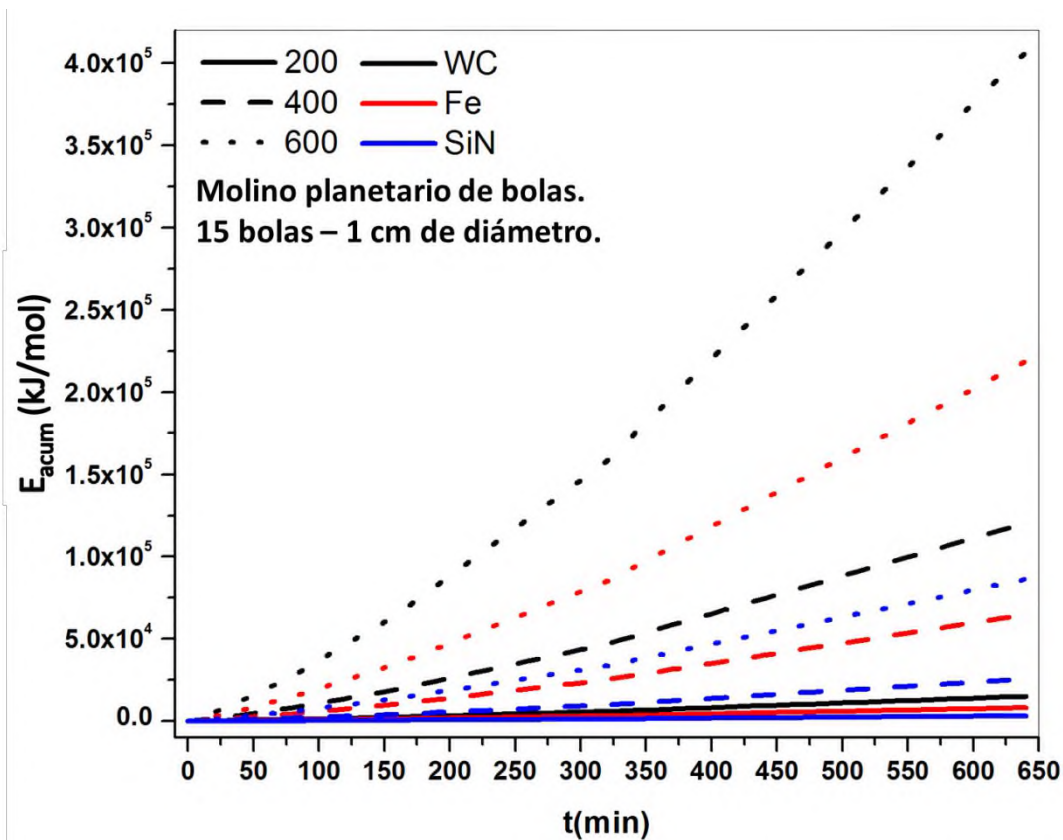


Figura 30. Mapa de energía acumulada de la materia prima bajo diferentes condiciones de molienda.

La Figura 30, es un mapa de energía acumulada que proporciona una estimación de la energía suministrada al sistema por el molino considerando diferentes velocidades y materiales de molienda utilizando 15 bolas de 1 cm de diámetro. El comportamiento de la energía acumulada no es lineal debido a la variación de la masa de la materia prima

además de que existe una relación de energía acumulada entre cada curva del mismo material de molienda y se conserva utilizando diferentes materiales de molienda.

Con la finalidad de analizar detalladamente el mapa de energía de molienda (Figura 30), para determinar la energía suministrada en cada uno de los procesos o transformaciones que sufría la materia prima, se estudió por separado a ciertas velocidades de molienda, como se puede apreciar en las Figuras 31, 32 y 33. El mapa de energía de molienda de la Figura 31, da a conocer que la energía suministrada al sistema por el molino a 200 rpm no es suficiente para que exista un cambio en la materia prima, que como se ha mencionado anteriormente por el análisis experimental (DRX y TA) consiste en una mezcla de magnesio, hidróxido de magnesio e hidromagnesita.

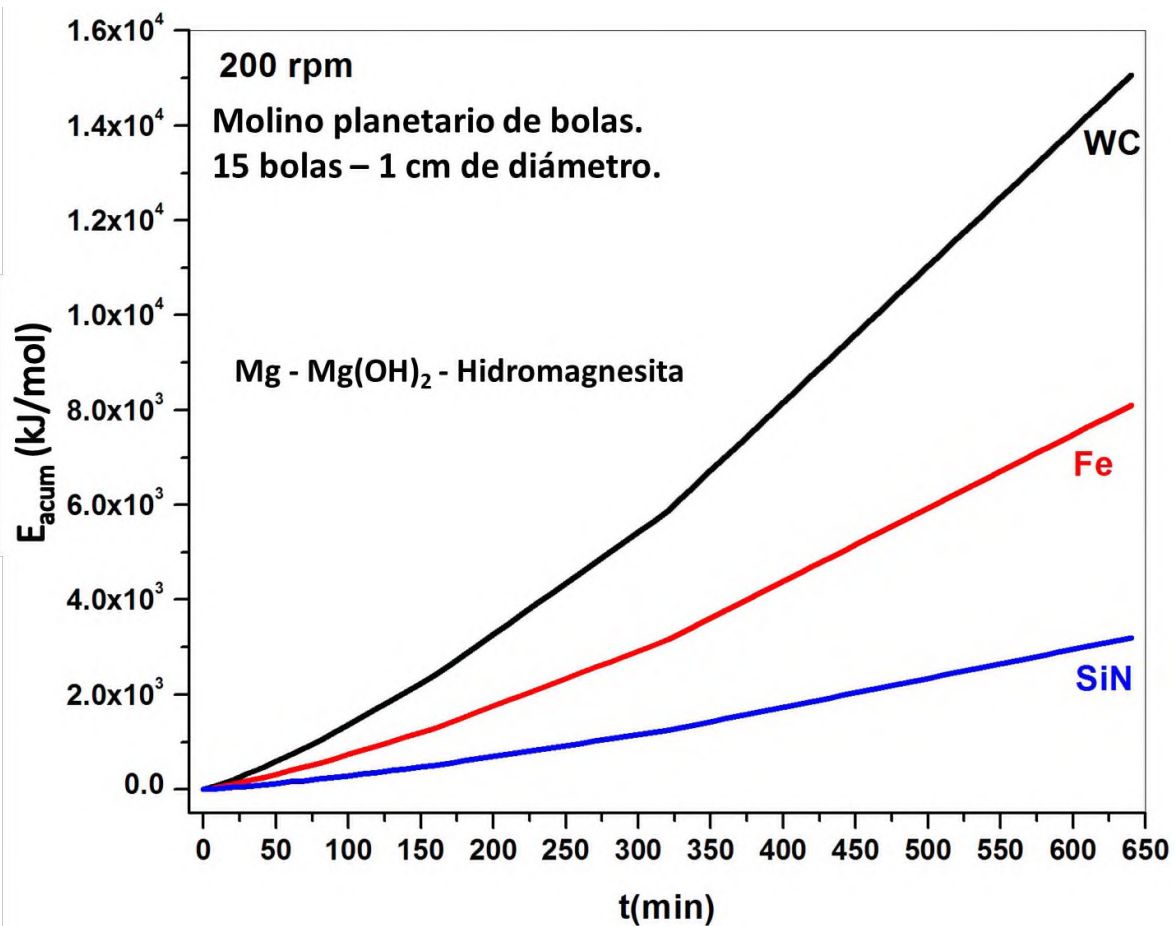


Figura 31. Mapa de energía acumulada durante la molienda mecánica a 200 rpm.

Por otra parte, el mapa de energía de molienda a 400 rpm (Figura 32) muestra con ayuda de los resultados del análisis experimental (DRX y TA), una nueva región que va de  $2.7 \times 10^4$  -  $5.5 \times 10^4$  kJ/mol y está asociada a la formación de óxido de magnesio, esta energía acumulada se logra solo utilizando acero endurecido (Fe) y carburo de

tungsteno (WC) como material de molienda a 400 rpm. Con nitruro de silicio (SiN) esta energía acumulada se lograría a prolongados tiempo de molienda.

En el mapa de energía de la Figuras 33 se estableció una nueva región mediante el análisis experimental (DRX y TA) de los productos de molienda de la materia prima, diferente a la región de formación del óxido de magnesio, que se asocia al proceso de recristalización del hidróxido de magnesio amorfo. Esta nueva región se encuentra entre  $1.6 \times 10^5$  y  $1.7 \times 10^5$  kJ/mol. El mapa establece que formación del óxido de magnesio y recristalización hidróxido de magnesio amorfo es posible utilizando los tres materiales de molienda (WC, Fe y SiN) a 600 rpm. Aunque con el nitruro de silicio (SiN) como material de molienda siempre se requiere mayor tiempo de molienda

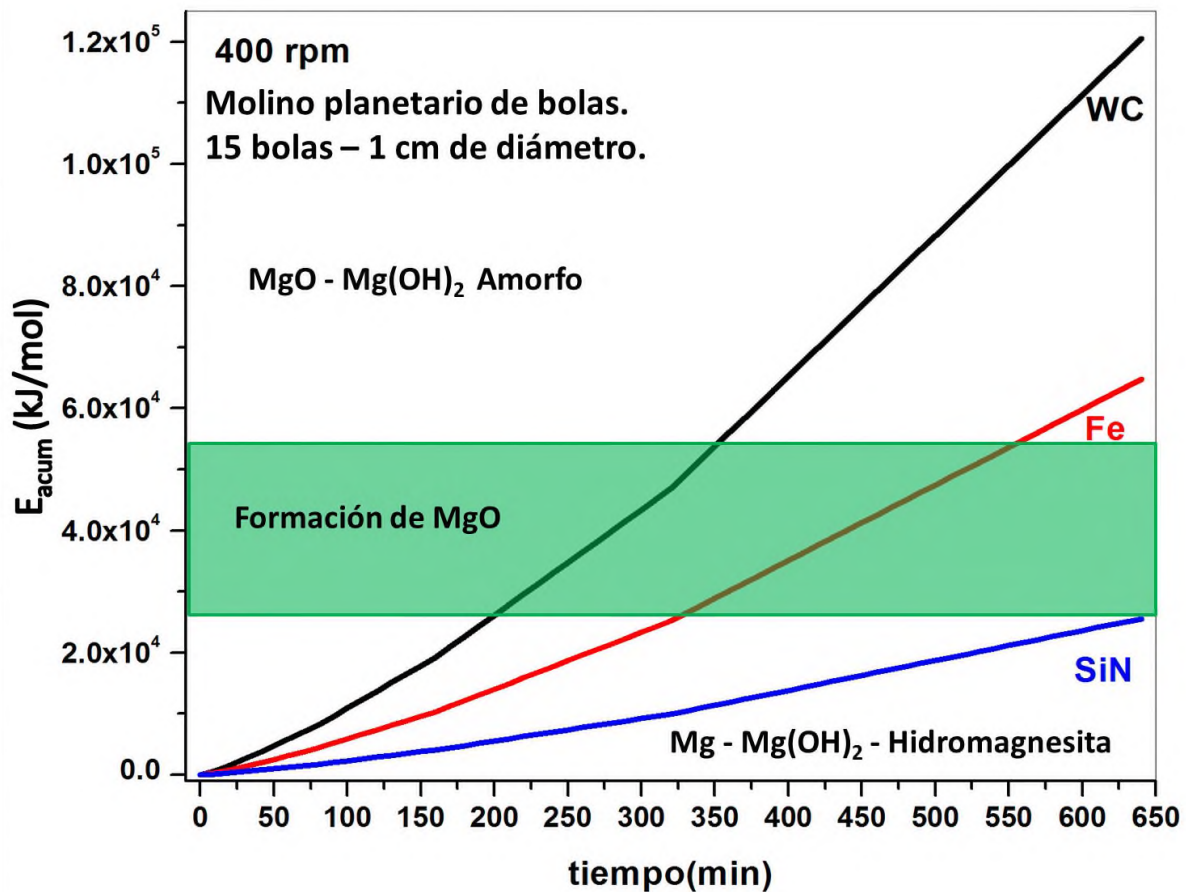


Figura 32. Mapa de energía acumulada durante la molienda mecánica a 400 rpm.

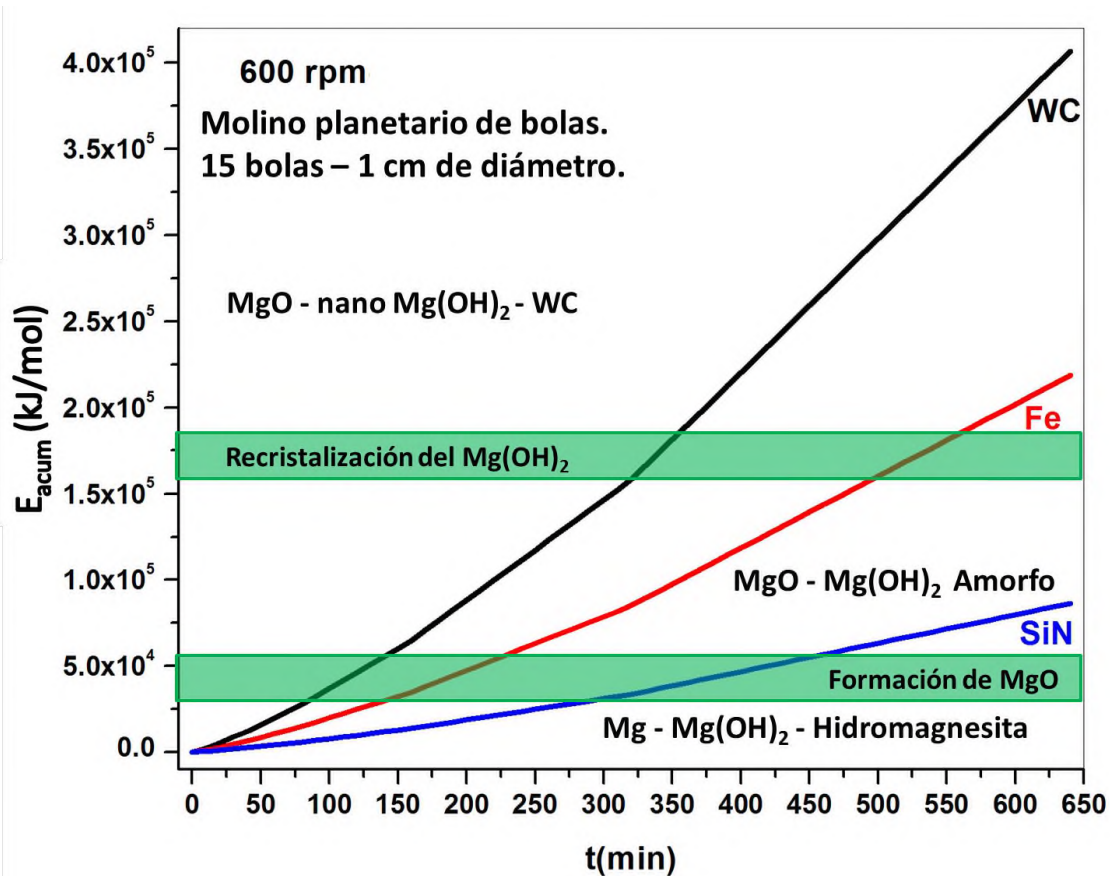


Figura 33. Mapa de energía acumulada durante la molienda mecánica a 600 rpm.

De acuerdo con los mapas de energía acumulada (Figura 32 y 33) generados por el modelo matemático se puede establecer que independientemente de las condiciones de molienda o material de molienda, se requiere  $2.7 \times 10^4$ - $5.5 \times 10^4$  kJ/mol para la formación de óxido de magnesio y  $1.6 \times 10^5$ - $1.7 \times 10^5$  kJ/mol para la recristalización del hidróxido de magnesio amorfo

Por último, el mapa de la energía acumulada durante la molienda que se muestra en la Figura 34 se construyó mediante la correlación de la energía de impacto de las bolas y la energía normalizada acumulada durante la molienda. En este mapa se identifica la energía normalizada mínima (20-24 Wh/g) necesaria para activar la síntesis de óxido de magnesio y una energía de impacto mayor a 0.025 J/impacto. La región de recristalización de Mg(OH)<sub>2</sub> manométrico requiere entre 120-145 Wh/g y una energía de impacto superior a 0.06 J/impacto para activarla.

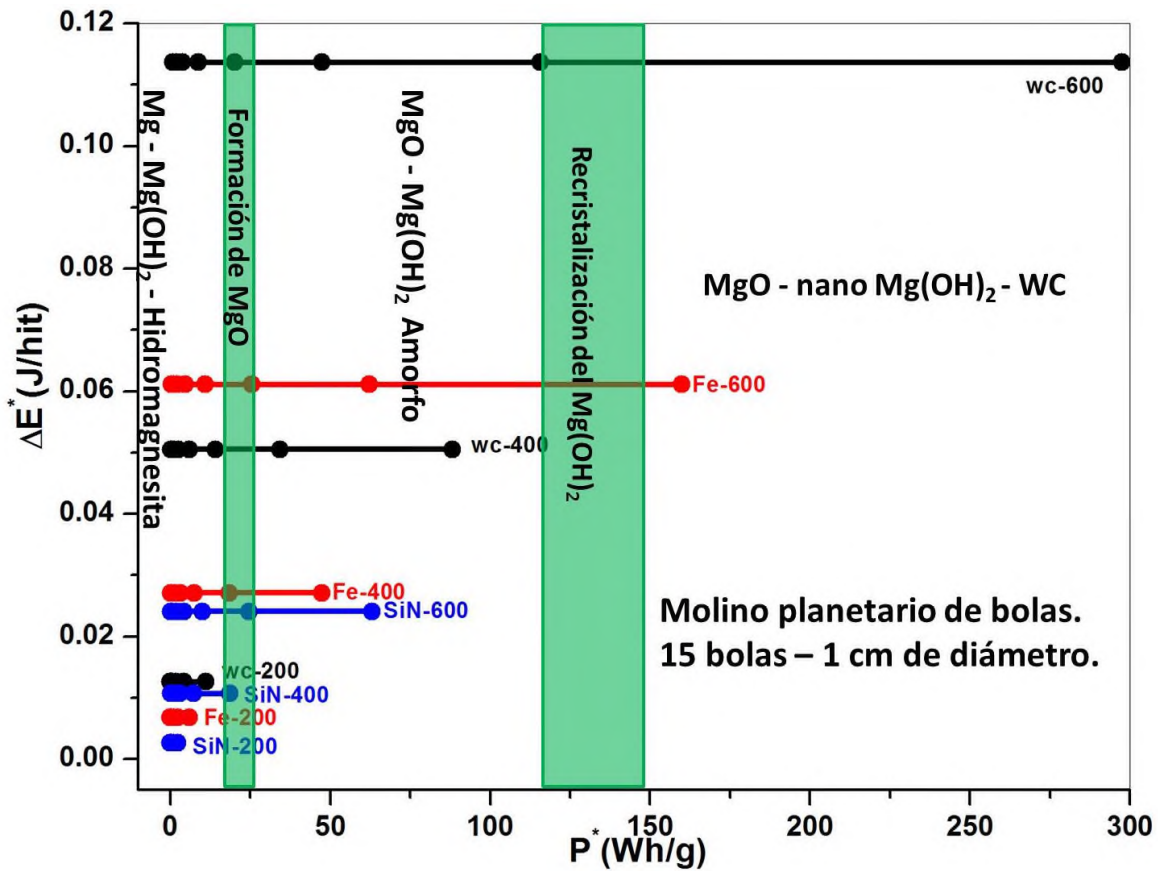


Figura 34. Mapa de la energía normalizada acumulada durante la molienda mecánica y la correlación de la energía de impacto de las bolas.

La finalidad del análisis experimental y energético de los productos de molienda es determinar las condiciones adecuadas bajo las cuales se obtiene el producto de molienda más estable, para su posterior utilización como matriz en la síntesis de materiales almacenadores de hidrógeno impurificados con dióxido de manganeso y boro. Anteriormente se determinó mediante el análisis experimental que el producto de molienda más estable de la materia prima es el óxido de magnesio y que se podía obtener a 400 rpm durante 320 minutos de molienda y 600 rpm durante 160 minutos de molienda, utilizando carburo de tungsteno como material de molienda, esta última se consideró como las condiciones más probables, que pudo ser confirmada mediante el análisis energético de los mapas de energía acumulada durante la molienda.

En los próximos apartados se discuten los resultados del análisis de los productos de molienda del óxido de magnesio (600 rpm durante 160 min utilizando carburo de tungsteno) impurificado con dióxido de manganeso y boro.

## 8.2. Análisis de las mezclas.

Recientes investigaciones han explorado el uso de óxido de magnesio [57] y la incorporación simultánea de aditivos cerámicos como  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  las cuales favorecen las cinéticas de absorción y desorción en los compuestos base magnesio [58]. Por otra parte, la implementación de boro en los materiales almacenadores de hidrógeno base-magnesio, recientemente han adquirido un interés potencial debido a que presentan una alta gravimetría de hidrógeno [58]. Por lo tanto en los próximos apartados se analiza el efecto de la molienda mecánica en la variación de la concentración de  $\text{MnO}_2$  y boro en los productos de molienda de las mezclas.

### 8.2.1. Reactivos.

El óxido de magnesio sintetizado por molienda mecánica y discutido anteriormente se utiliza como material base para las mezclas. En la Figura 35 se muestra la imagen del aspecto de cada uno de los reactivos utilizados en las mezclas. El óxido de magnesio es un polvo de color blanco, el dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) grado industrial y Boro (B) con pureza 99.9 % Sigma Aldrich son polvos de coloración oscura. Aunque el dióxido de magnesio tiene una coloración más intensa que la del boro.



Figura 35. Fotografías de los reactivos.

### 8.2.1.1. Difracción de Rayos X de los reactivos.

Los reactivos son materiales policristalinos como se muestra en los difractogramas de los reactivos (Figura 36). Haciendo uso de la base de datos ICSD 2013 se identificó las fases en la que se encuentran en el dióxido de manganeso grado industrial y la del boro. El dióxido de manganeso grado industrial consiste en una mezcla de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (246888) y SiO<sub>2</sub> (42498), donde, la fase de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> es un sistema tetragonal con grupo espacial P 4<sub>2</sub>/m n m y parámetros de celda: a=4.396, c=2.871 y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , el SiO<sub>2</sub> es un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial P 6<sub>2</sub> 2 2 y parámetros de celda: a=4.921, c=5.416,  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ . La fase  $\beta$ -Boro (972) es un sistema cristalino trigonal/romboedro con grupo espacial R -3 m H y parámetros de celda: a= 10.9251, c= 23.8143,  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ . Estos parámetros son algunos de los valores fiables de las variables que describen los difractogramas de los reactivos de acuerdo con la base de datos ICSD 2013.

Por último tenemos el difractograma del producto de molienda a 600 rpm, 160 minutos utilizando carburo de tungsteno (WC) como material de molienda, en donde los parámetros del óxido de magnesio ajustados por el método Le Bail en apartados anteriores, indicando un sistema cristalino cúbico con grupo espacial F m -3 m y parámetros de celda: a=b=c= 4.2267 (15) Å y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

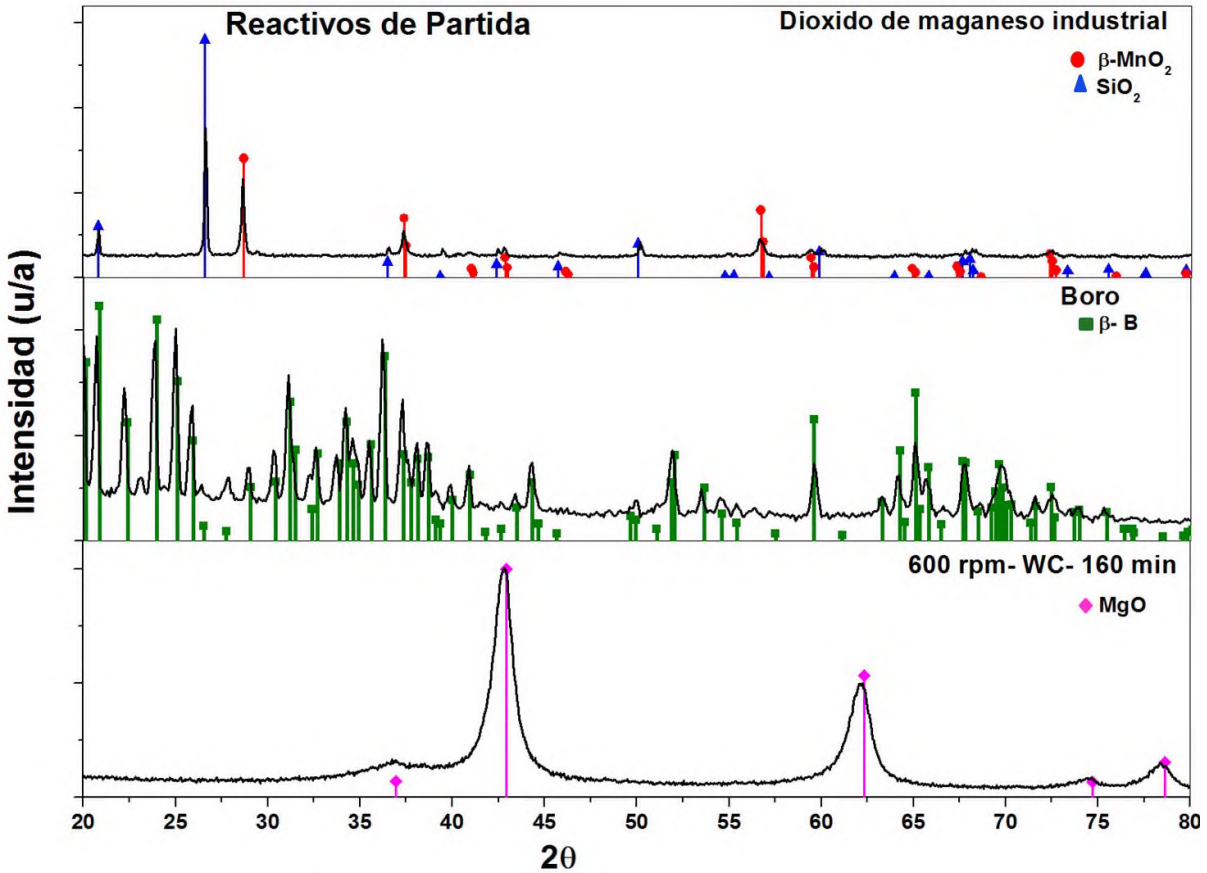


Figura 36. Difractogramas de los reactivos.

### 8.2.1.2. Análisis térmico de los reactivos: Análisis Temo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

En el análisis termogravimétrico de los reactivos (Figura 37) se observa el comportamiento del MgO (600 rpm-WC\_160 min) previamente descrito. El MgO presenta dos pérdidas de peso, la primera le corresponde a la pérdida del agua libre o agua adsorbida, la segunda y más grande pérdida va de 300-380°C y se debe a la reacción de descomposición del hidróxido de magnesio amorfo para formar óxido de magnesio. Por otra parte el MnO<sub>2</sub> tiene una pérdida de peso a 600°C que es de la reacción de descomposición del MnO<sub>2</sub> para la formación de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fase de β-boro reacciona con el flujo de nitrógeno de la medición, formando 3.3 % en peso de nitruro de boro (BN) esta fase se identificó por DRX.

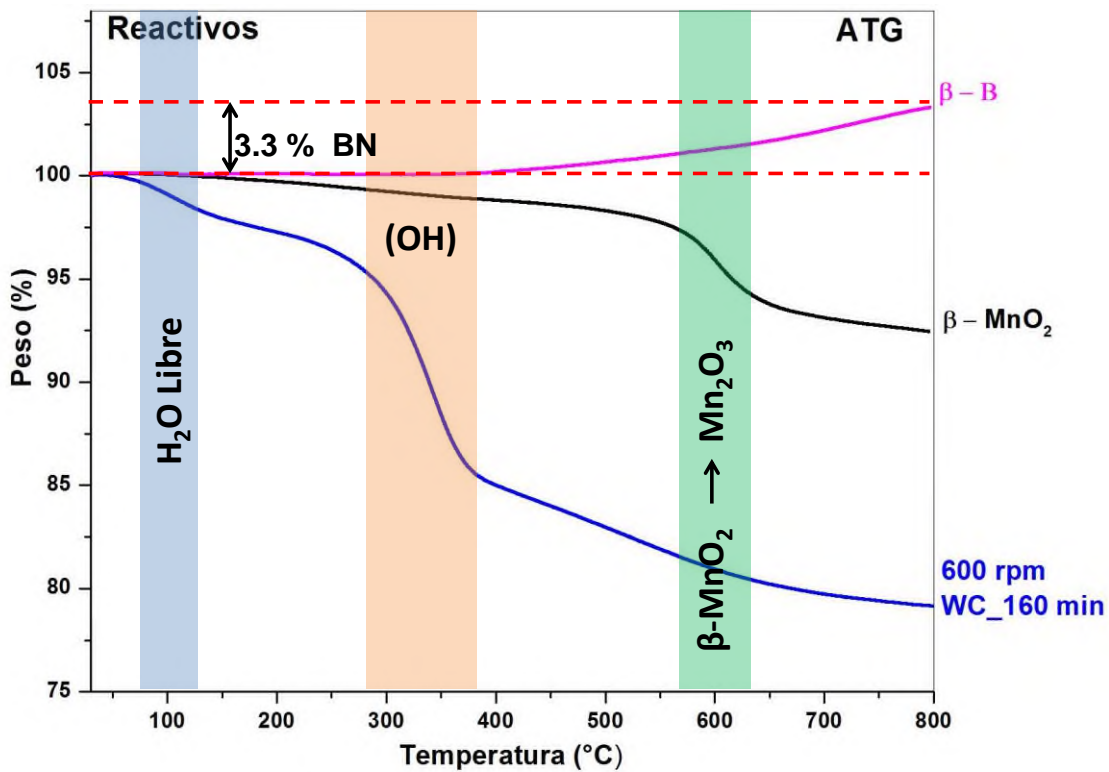


Figura 37. Curvas de ATG de los reactivos con una rampa de calentamiento de 10°C/min y flujo de N<sub>2</sub>.

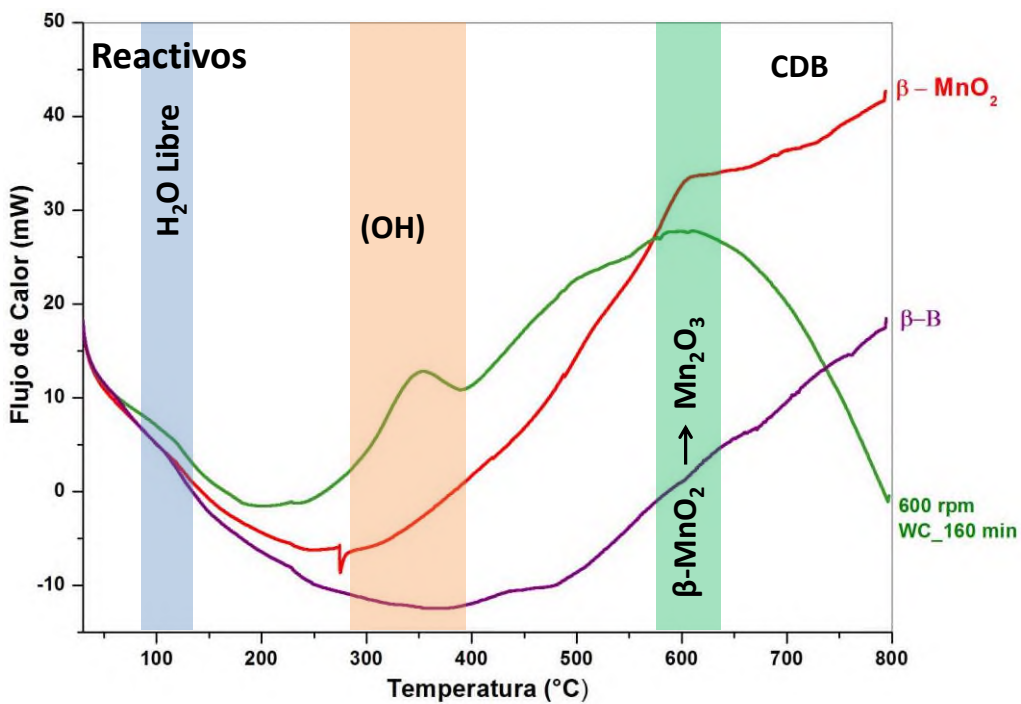


Figura 38. Curvas de CDB de los reactivos con una rampa de calentamiento de 10°C/min y flujo de N<sub>2</sub>.

Las curvas de CDB (Figura 38) indican los procesos de los reactivos, se pueden ver que todos los procesos de los reactivos son endotérmicos. Otro hecho importante es que la fase  $\text{SiO}_2$  presente en el dióxido de manganeso grado industrias no sufre transformaciones en su estructura hasta los  $800^\circ\text{C}$  (Figura 27-28).

### 8.2.1.3. Microscopia Electrónica de barrido (MEB) de los reactivos.

Las micrografías por electrones secundarios (Figura 39), la morfología de los reactivos, anteriormente ya se ha descrito la morfología de óxido de magnesio producto de molienda a los 600 rpm durante 160 minutos de molienda. Sin embargo el  $\text{MnO}_2$  y  $\beta$ -Boro son partículas de diferentes tamaños que van desde 1 micrómetro a más de 10 micrómetros presentan una estructura muy sólida sin aglomeración de partículas.

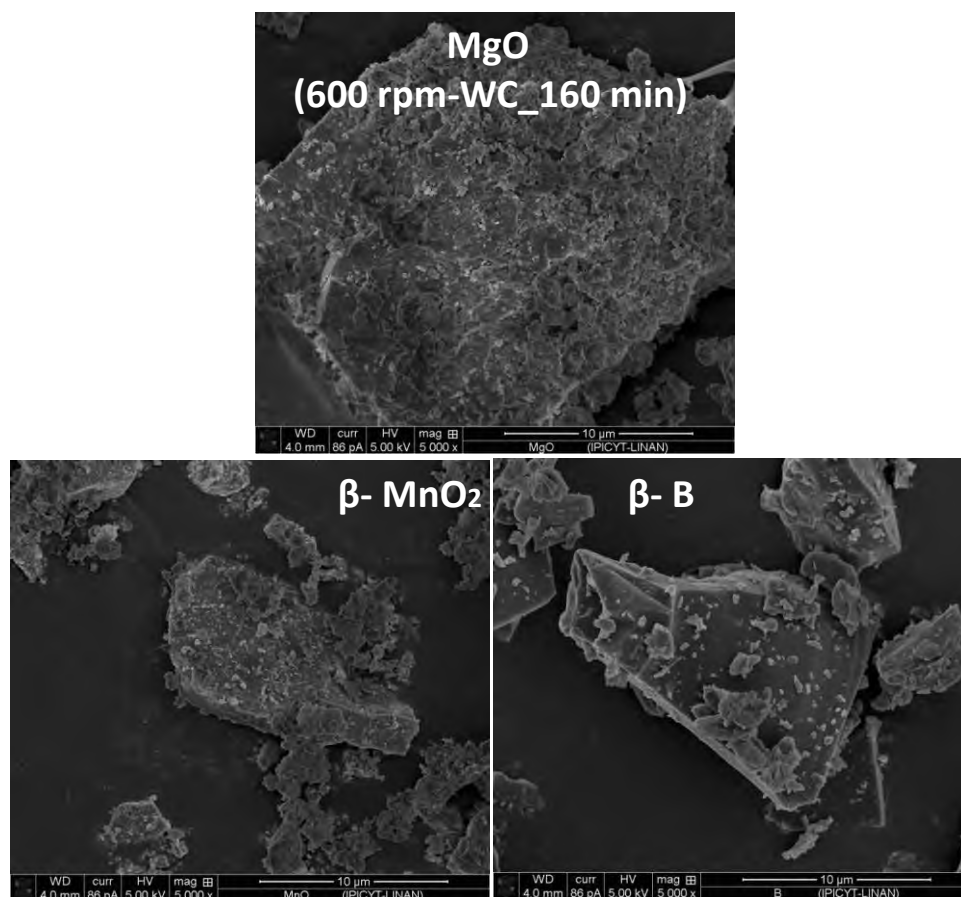


Figura 39. Micrografías por electrones secundarios de los reactivos.

### 8.2.2. Análisis de la mezcla: MgO(600rpm\_160 min)-MnO<sub>2</sub>.

Las composiciones de las mezclas es de manera aleatoria debido a que no existe un diagrama de fases (MgO-MnO<sub>2</sub>) reportado por lo tanto los resultados son meramente exploratorios. Los productos de molienda de las mezclas presentan diferentes coloraciones, al aumentar la composición de dióxido de manganeso industrial en la mezcla. La mezcla presenta diferentes tonalidades que van de grises a obscura al aumentar la composición del dióxido de manganeso como se puede observar en la Figura 40.

t / %MgO-%MnO <sub>2</sub>	98Mg + 2Mn	95Mg + 5Mn	90Mg + 10Mn	75Mg + 25Mn	50Mg + 50Mn	25Mg + 75Mn
5 min						
10 min						
20 min						
40 min						
80 min						
160 min						
320 min						
640 min						

Figura 40. Productos de molienda de las mezclas a 400 rpm bajo diferentes condiciones.

#### 8.2.2.1. Difracción de Rayos X de los productos de molienda de la mezcla MgO(600rpm\_160 min)-MnO<sub>2</sub>

Tratando las mezclas bajo diferentes condiciones de molienda y diferentes composiciones como se muestra en las Figuras 41, 42 y 43 se identifica el efecto de la molienda mecánica de alta energía en la estructura de los productos de las mezclas (MgO-MnO<sub>2</sub>). En la Figura 41 se aprecia el comportamiento de la estructura cristalina de los productos de molienda de la mezcla (99% MgO - 1% MnO<sub>2</sub>) a 600 rpm. El aumento de tiempo de tratamiento mecánico promueve la recrystalización del hidróxido

de magnesio en la mezcla, sin embargo, las fases  $\beta\text{-MnO}_2$  y óxido de silicio no presentan modificaciones significativas en su estructura, además los prolongados tiempos favorecen la contaminación de la mezcla por el material de molienda (carburo de tungsteno).

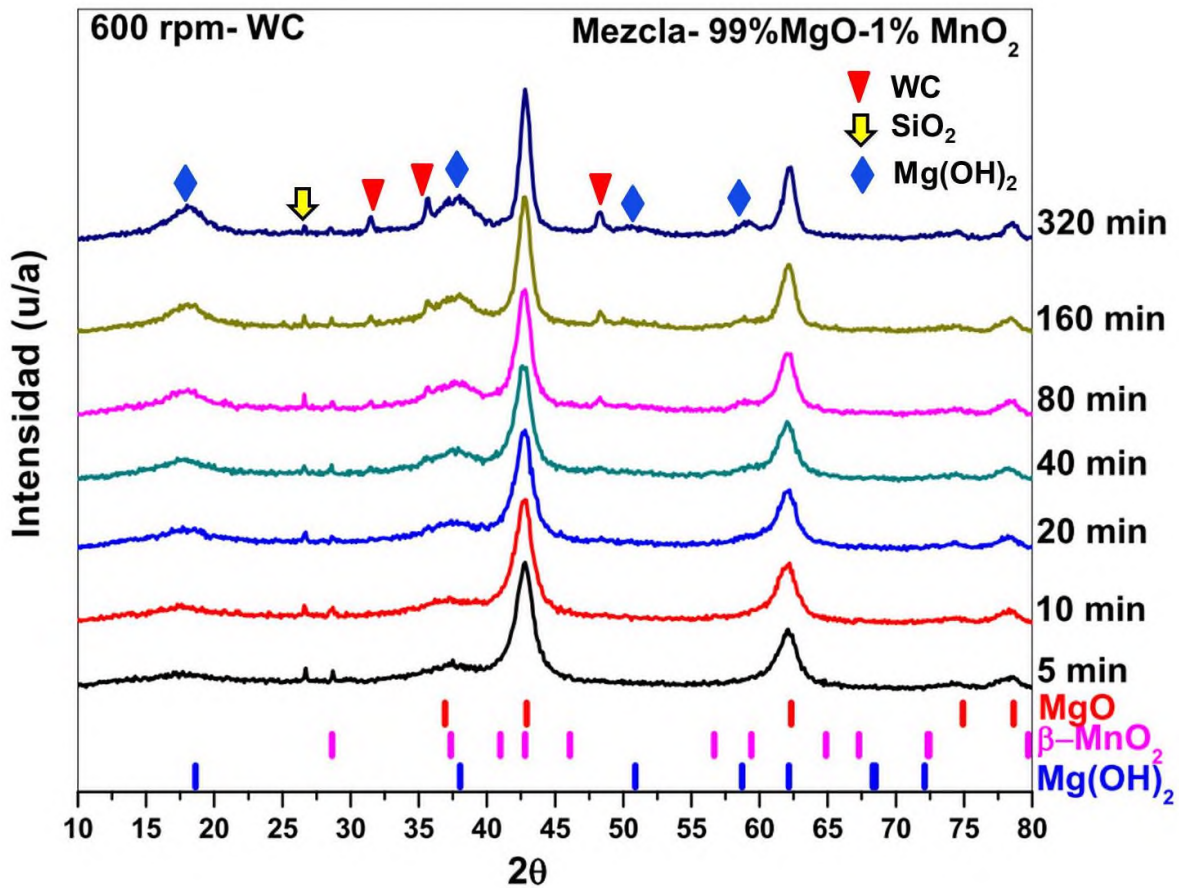


Figura 41. Difractogramas de los productos de molienda de la mezcla tratados a 600 rpm con WC.

Se observa el mismo comportamiento en los difractogramas de las mezclas (Figura 42) con un contenido mayor al 90 % óxido de magnesio (600 rpm y 160 min), aun cuando la velocidad angular de molienda es de 400 rpm utilizando carburo de tungsteno como material de molienda. Además podemos decir que la concentración de óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) afecta el tiempo de molienda requerido para la recristalización de la fase de hidróxido de magnesio y la contaminación por el material de molienda (carburo de tungsteno).

Las mezclas con una composición por debajo del 90 % óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) presentan en sus difractogramas extinciones de los máximos de difracción que se interpreta como la amorfización de la estructura cristalina de los productos de molienda de las mezclas (MgO-MnO<sub>2</sub>). Sin embargo se mantienen algunos picos muy pequeños que corresponde a las fases de β-MnO<sub>2</sub> y óxido de silicio. Lo que indica que queda una fracción cristalina en la mezcla.

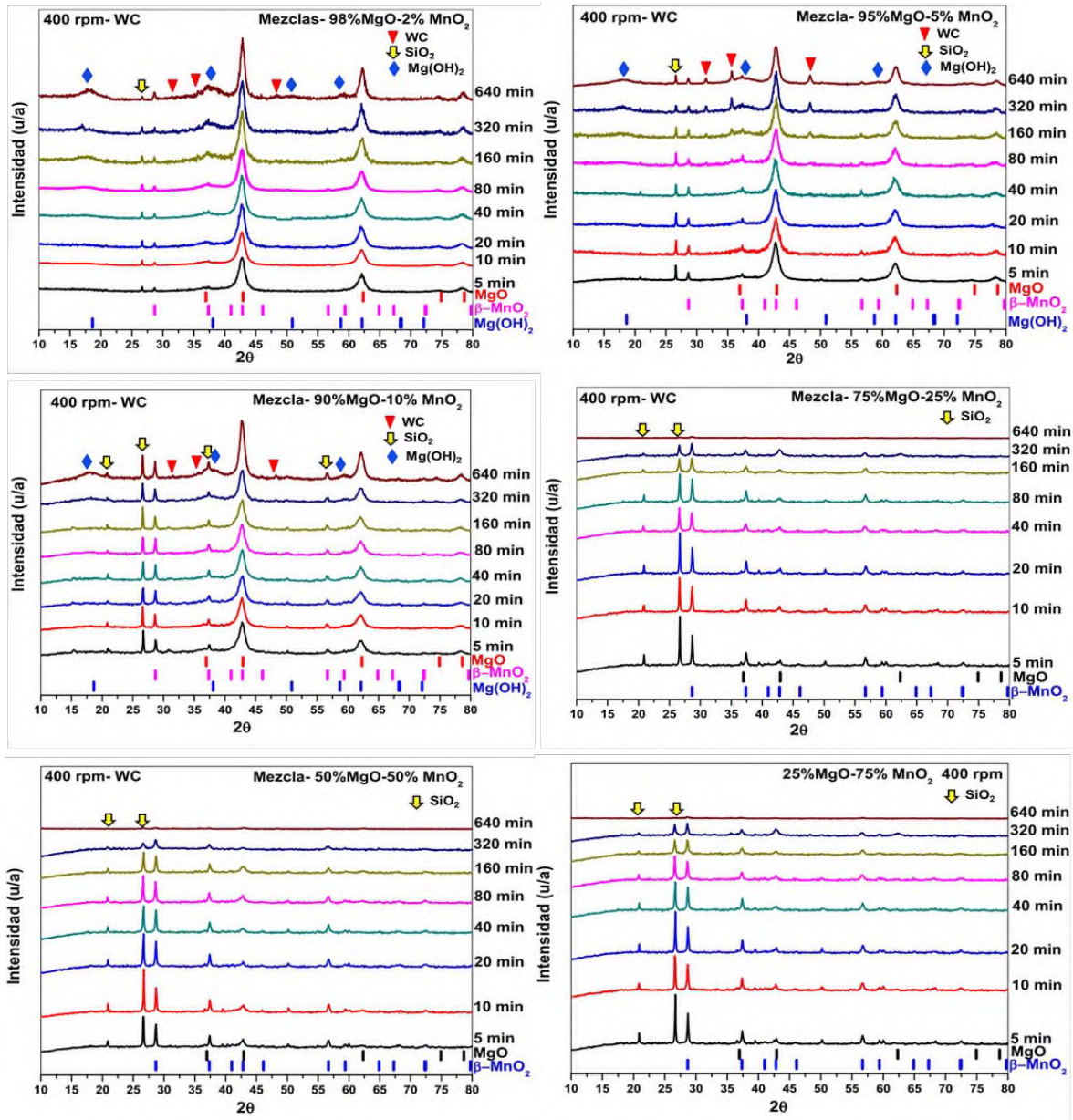


Figura 42. Difractogramas de los productos de molienda de las mezclas tratados a 400 rpm con carburos de tungsteno como material de molienda.

La Figura 43 es una comparación de los difractogramas de los productos de molienda a diferentes composiciones ( $\text{MgO-MnO}_2$ ) en la mezcla utilizando carburo de tungsteno como materia de molienda. Confirmamos que efectivamente la composición de óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) en la mezcla juega un papel importante en la recristalización del hidróxido de magnesio y en el proceso de amorfización de la estructura cristalina de los productos de molienda de las diferentes mezclas.

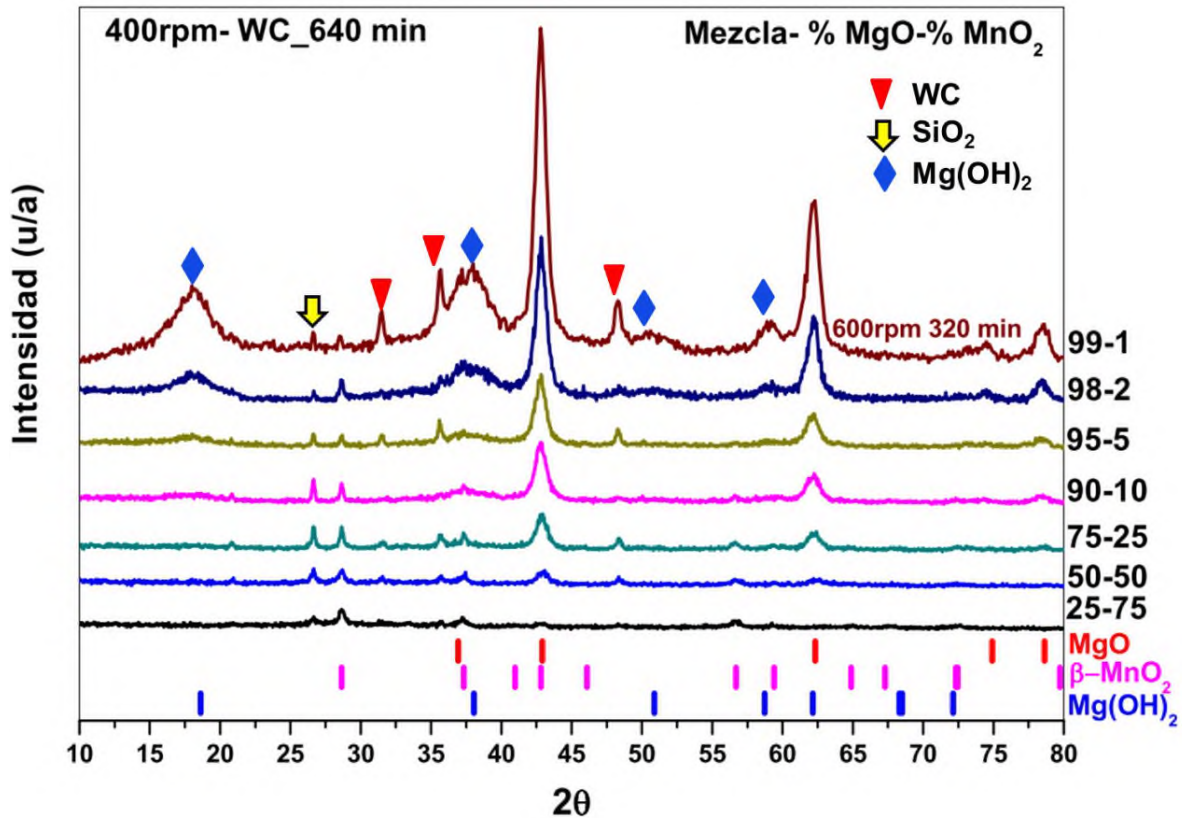


Figura 43. Difractograma de los productos de molienda de las mezclas  $\text{MgO-MnO}_2$  a diferentes composiciones en por ciento peso utilizando carburo de tungsteno.

### 8.2.2.2. Análisis térmico de la mezcla MgO(600rpm\_160 min)-MnO<sub>2</sub>: Análisis Temo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

El análisis térmico de los productos de molienda de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> demuestra que la variación de la composición de los reactivos en la mezcla y el tiempo de molienda provocan cambios en el porcentaje de pérdida de peso y la temperatura de descomposición (Figura 44, 45 y 46). Todos los productos de molienda de la mezcla a diferentes composiciones tienden a perder cierta cantidad de peso a 100°C que corresponde al agua adsorbida de la atmosfera, pero la mayor pérdida de peso se da en un intervalo de temperatura de 300-400°C que se asocia a la descomposición del hidróxido de magnesio para la formación de óxido de magnesio. Anteriormente se ha dicho que el óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) tiene una fracción de hidróxido de magnesio amorfo por lo tanto el porcentaje de pérdida disminuye al reducir la composición de óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) en la mezcla (Figura 44).

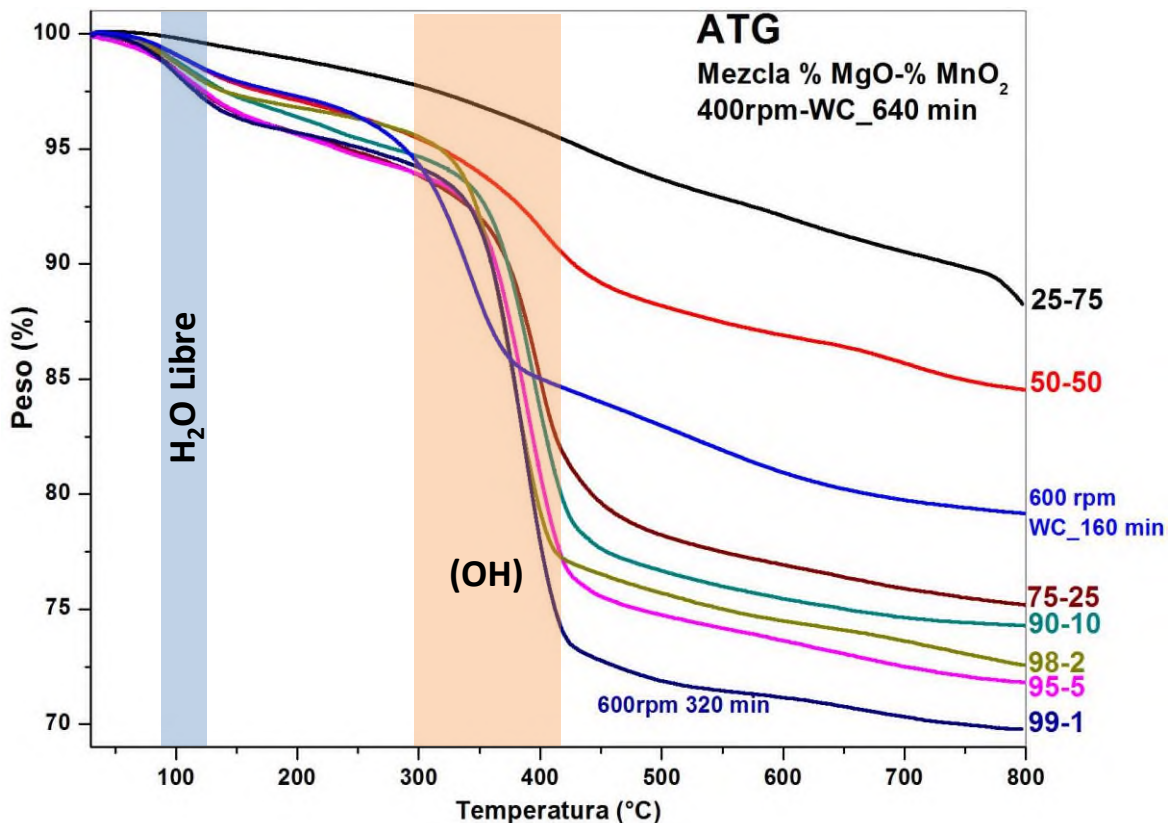


Figura 44. Curvas ATG de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos de molienda con una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> y un flujo de N<sub>2</sub>.

Las curvas DSC (Figura 45) dan a conocer un desplazamiento en la temperatura de descomposición del hidróxido de magnesio este fenómeno es atribuible a la recristalización durante la molienda mecánica de la mezcla. Este compuesto recristalizado tiene una estructura estable, sin defectos que promuevan la disminución de la energía de descomposición del  $Mg(OH)_2$ .

El efecto del desplazamiento de la temperatura en la descomposición del hidróxido de magnesio debido a la recristalización se observa con mayor claridad en las curvas normalizadas de CDB en las Figuras 46, que indican un aumento de la temperatura de  $50^\circ C$  aproximadamente, el pico endotérmico de la desintegración del  $Mg(OH)_2$  disminuye hasta desaparecer, al reducir la composición de óxido de magnesio (600 rpm y 160 min).

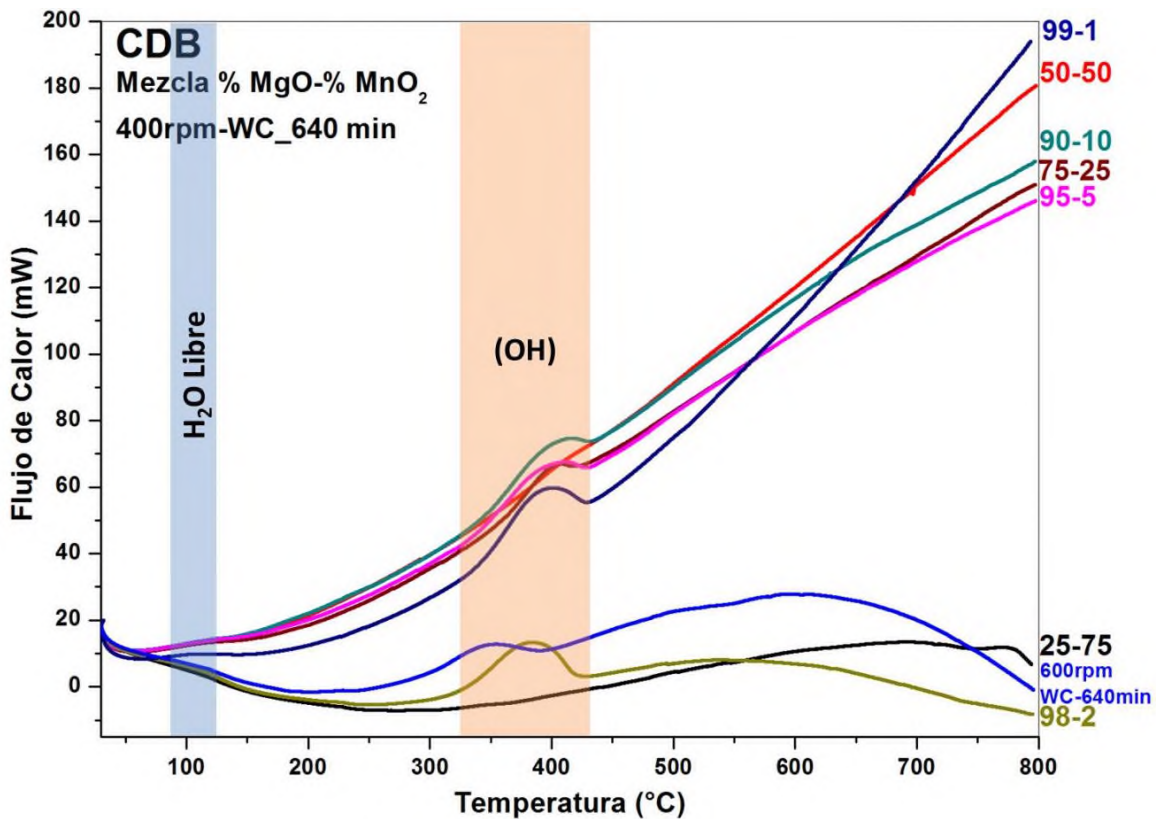


Figura 45. Curvas CDB de la mezcla  $MgO-MnO_2$  a 640 minutos de molienda con una rampa de calentamiento de  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  y un flujo de  $N_2$ .

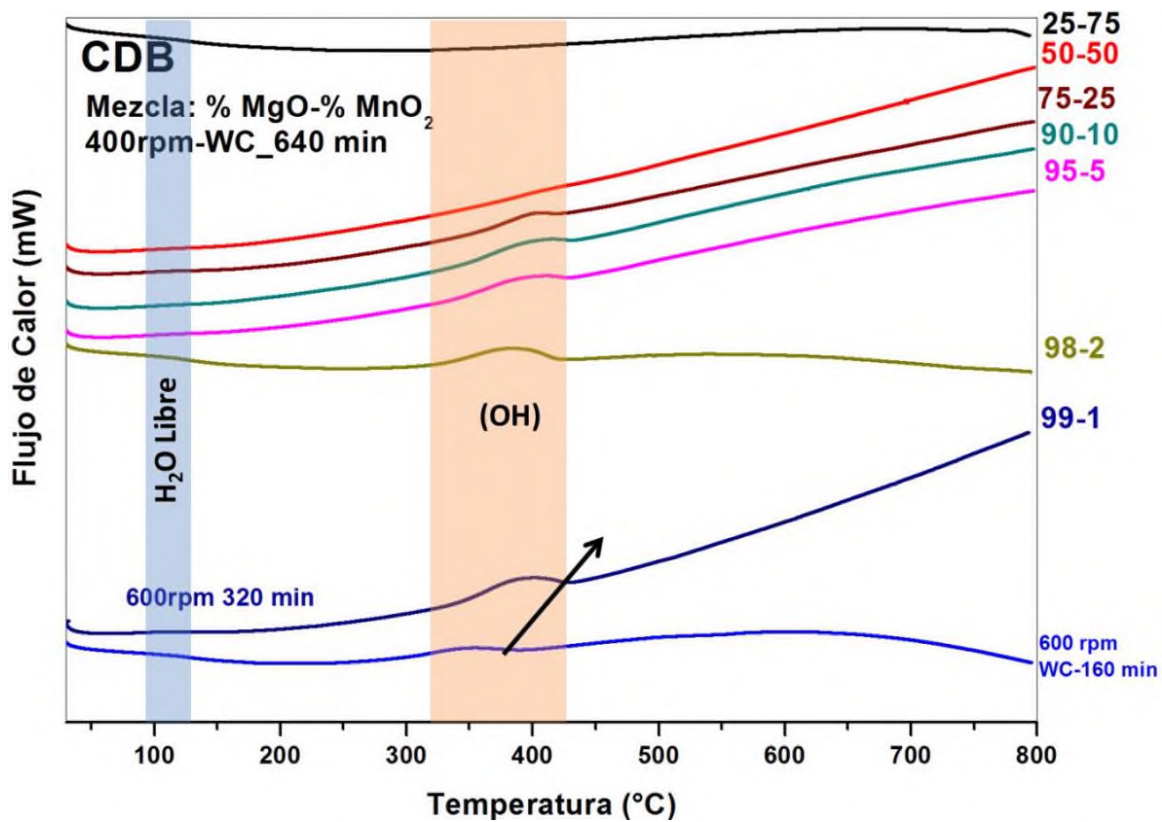


Figura 46. Curvas normalizadas CDB de la mezcla MgO–MnO<sub>2</sub> a 640 minutos de molienda con una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> y un flujo de N<sub>2</sub>.

### 8.2.2.3. Microscopia Electrónica (MEB) de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>.

En las micrografías por electrones retrodispersos (ver Figura 47) se nota la presencia de partículas brillantes que en análisis anteriores se asoció a la contaminación de los productos de molienda por carburo de tungsteno. Mediante la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva, en los productos de molienda, se identificó los elementos presentes en los reactivos y la presencia del carburo de tungsteno como contaminante.

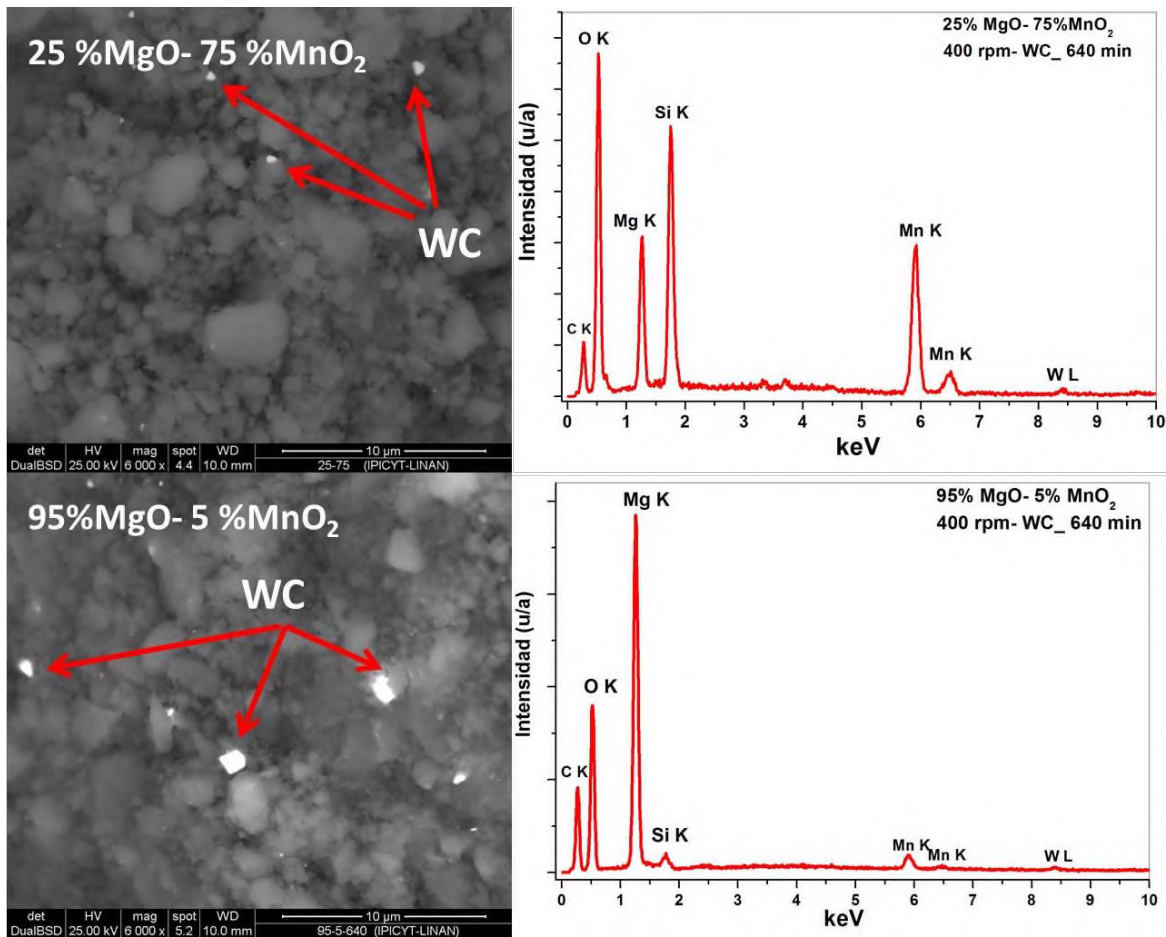


Figura 47. Micrografías por electrones retrodispersos y espectros de rayos X por energía dispersiva de los productos de molienda de las mezclas MgO-MnO<sub>2</sub> tratadas a 600 rpm durante 640 minutos de molienda.

Por otra parte la morfología de los productos de molienda de la mezcla varía en función de su composición como se puede visualizar en la Figura 48, en donde todas las mezclas presentan agregados de partículas con forma de placas obteniendo una solución sólida.

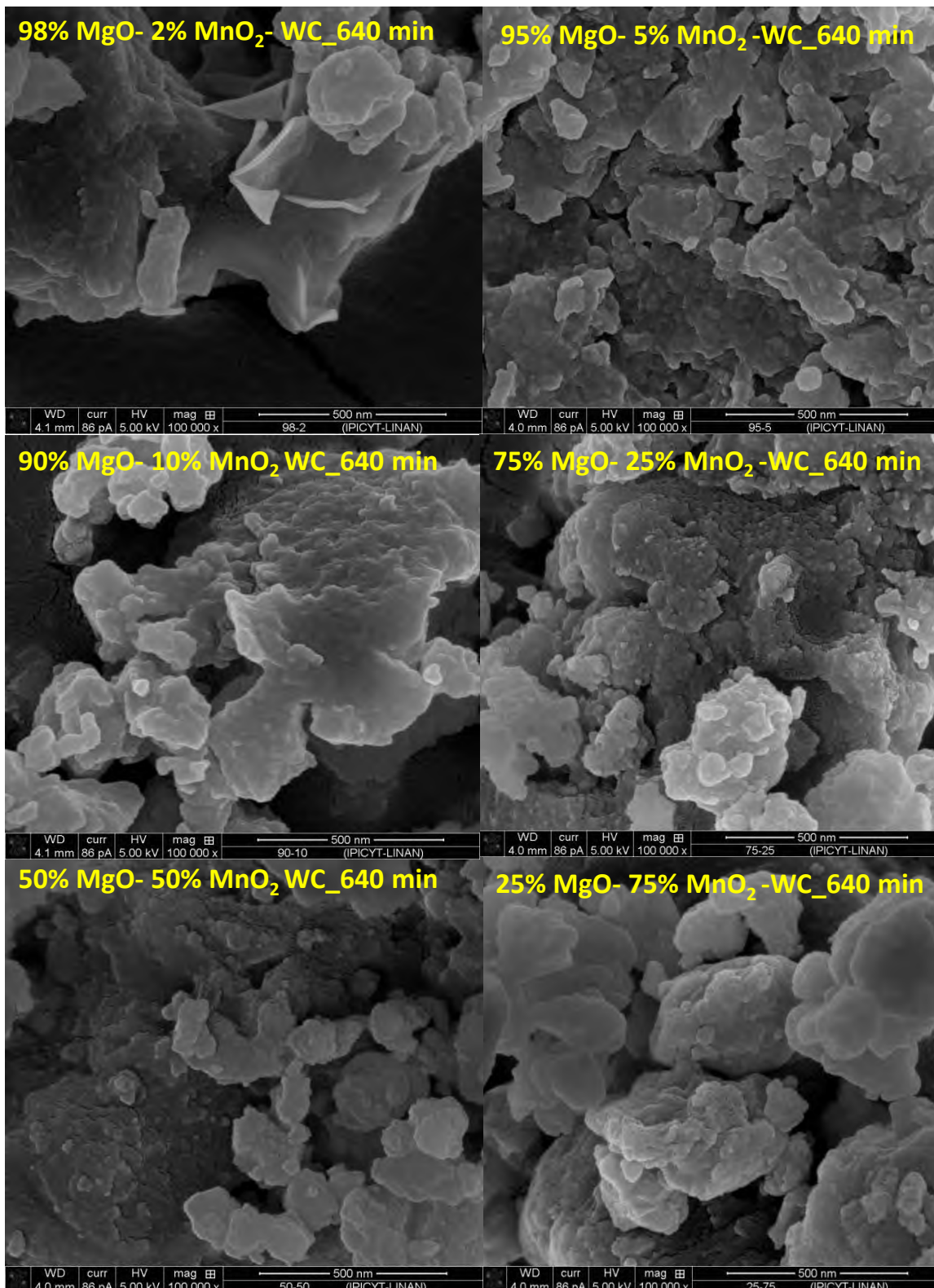


Figura 48. Micrografías por electrones secundarios de las mezclas MgO–MnO<sub>2</sub> tratadas a 400 rpm durante 640 minutos de molienda con carburo de tungsteno.

#### 8.2.2.4. Análisis de área superficial BET de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>.

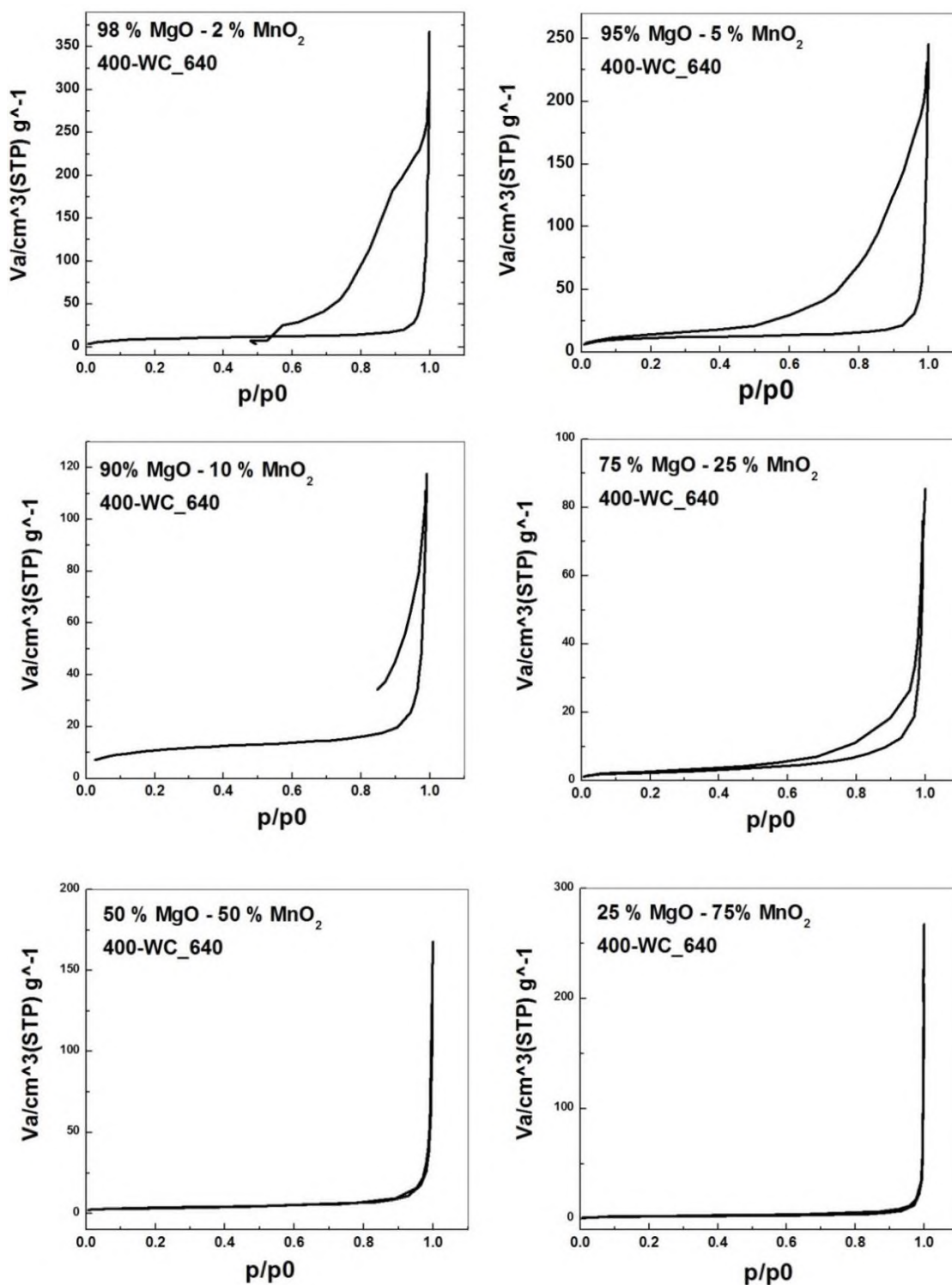


Figura 49. Isothermas a temperatura de N<sub>2</sub> liquido (77 K) de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos de molienda.

Las isotermas de adsorción (Figura 49) de los productos de molienda a 400 rpm durante 640 minutos de molienda de las mezclas (MgO-MnO<sub>2</sub>) a diferentes composiciones obtenidas con nitrógeno líquido (-196°C), son del tipo III, este tipo de isotermas son completamente convexas con el eje p/p<sub>0</sub> en toda el área de distribución, por lo tanto no tienen punto de inflexión de la cobertura monocapa y sugiere una gran importancia en la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, además de, no presenta ninguna limitación de adsorción a alta presión relativa (p/p<sub>0</sub>). Las curvas de desorción determinan el tipo de histéresis, en este caso todas son del tipo H3, típicas en agregados de partículas en forma de placas. La histéresis en los productos de molienda disminuye al reducir la composición de óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) en la mezcla y desaparece cuando la composición de óxido de magnesio (600 rpm y 160 min) en la mezcla es inferior al 50% en peso.

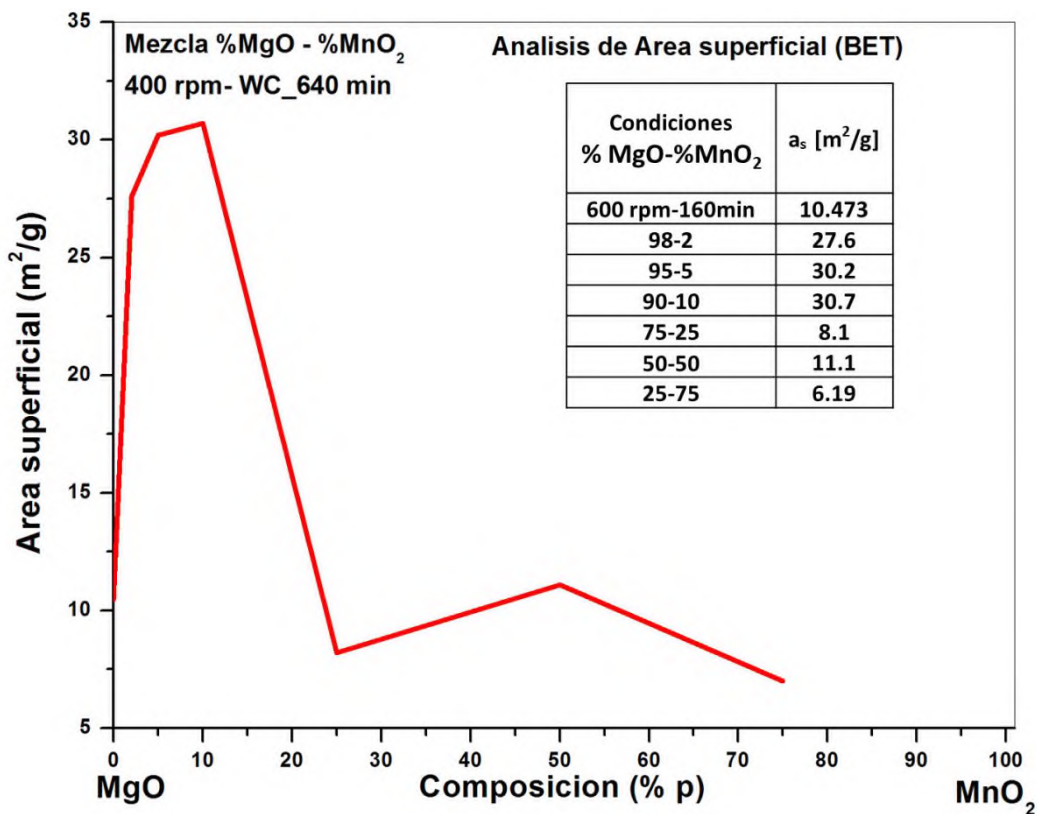


Figura 50. Análisis de área superficial de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO<sub>2</sub>.

El análisis de área superficial de las isotermas de adsorción por el método BET (Figura 50) revela indiscutiblemente una disminución del área de interacción originada por la formación de una solución sólida en la mezcla, como se observó en la Figura 48.)

### 8.2.2.5. Isotermos Presión-Composición de H<sub>2</sub> de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>.

La figura 51 es una comparación de las isotermas presión-composición del MgO(600 rpm y 160min) y de los productos de molienda de las mezclas MgO(600 rpm y 160min) –MnO<sub>2</sub> a temperatura de nitrógeno líquido (-196°C). Para determinar las mejores condiciones de adsorción de hidrógeno. El MgO(600 rpm y 160min) alcanzó una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 0.6 % a 8.5 bares de presión, mientras que la mezcla 50% MgO – 50% MnO<sub>2</sub> alcanzó 1.6% en peso de hidrógeno almacenado a 5.13 bares de presión. El MnO<sub>2</sub> mejora el porcentaje de almacenamiento de hidrógeno a altas, sin embargo ralentiza el proceso de adsorción.

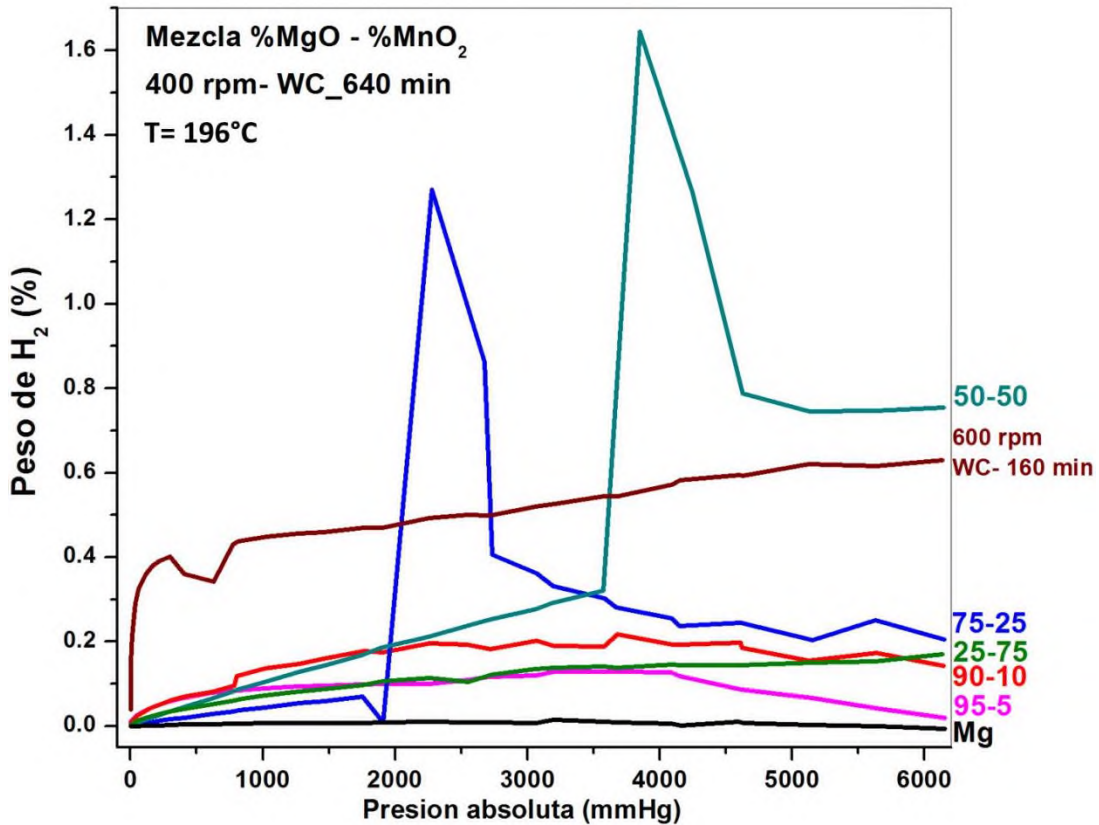


Figura 51. Isotermas Composición-Presión de H<sub>2</sub> de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos de molienda.

Realizando una comparación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en la mezcla 50% MgO – 50% MnO<sub>2</sub> con otros materiales almacenadores de H<sub>2</sub> reportados

en la literatura [59] (Figura 52), podemos decir que no es baja ya que nuestras mediciones se llevaron a cabo a temperatura de nitrógeno líquido (-196°C) por ejemplo como es el caso del hidruro de  $Mg_2FeH_6$  que alcanza una densidad volumétrica de hidrógeno de  $150 \text{ kg m}^{-3}$  (7 % en peso) a  $343^\circ\text{C}$  (más del doble de la del hidrógeno líquido). Existen otros materiales como el  $Mg(BH_4)_2$  con una capacidad teórica del 14.8% en peso de hidrógeno que no han sido probados experimentalmente hasta ahora [59].

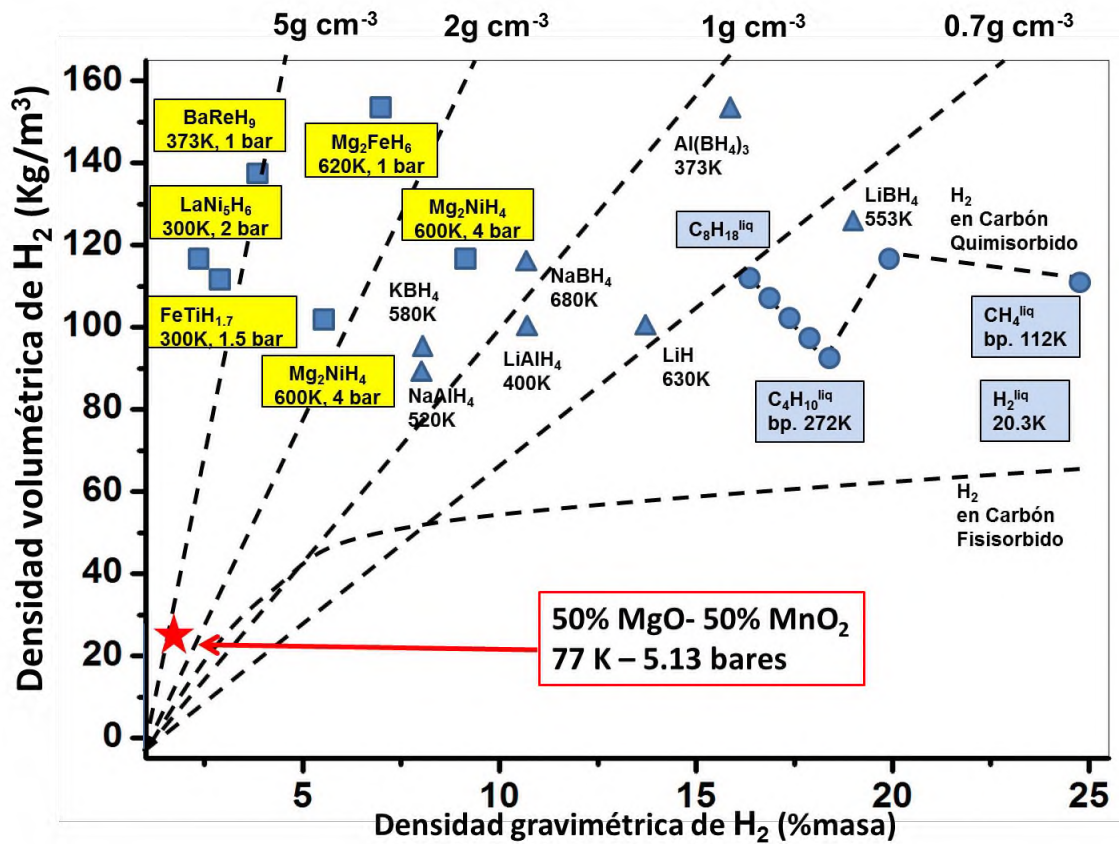


Figura 52. Capacidades volumétricas y gravimétricas de algunos materiales almacenadores de hidrógeno [59].

### 8.2.2.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>.

Anteriormente se ha determinado cómo interactúan los grupos funcionales que degeneran la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Así que en este caso se determina el efecto de la composición de las mezclas con los grupos funcionales haciendo uso de las bandas de energía del espectro infrarrojo (Figura 53). Las bandas a 350 y 588 cm<sup>-1</sup> corresponden al modelo de traslaciones del MgO y las bandas entre 1900-2300 cm<sup>-1</sup> que representan la interacción del CO<sub>2</sub> de la atmosfera con MgO, permanecen constantes al variar la composición de las mezclas. Sin embargo, las bandas de energía que relacionan las interacción del CO<sub>2</sub> con el (Mg(OH)<sub>2</sub>) amorfo como: 799, 854 y 885 cm<sup>-1</sup> que se deben a los movimientos de flexión C-O-C no presentan cambios, por otra parte, las bandas de los movimientos simétricos (1014 y 1112 cm<sup>-1</sup>) y antisimétricos (1422 y 1482 cm<sup>-1</sup>) del C-O si son afectadas por las variaciones de las composiciones en la mezcla.

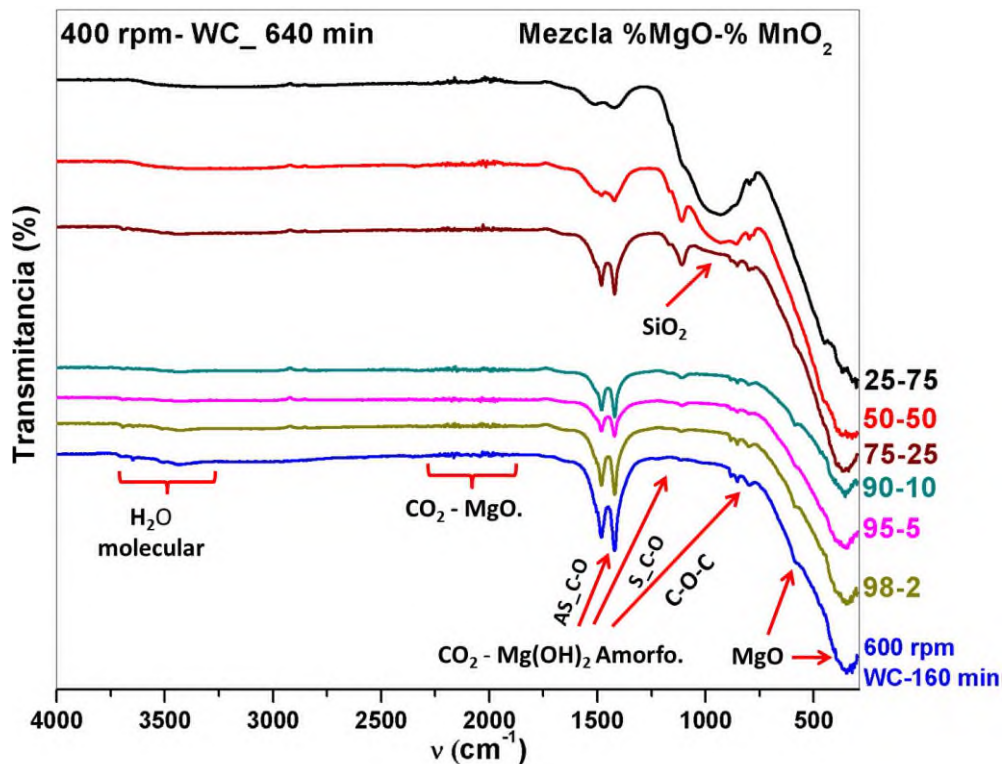


Figura 53. Espectro infrarrojo de los productos de molienda de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos.

La región de bandas que va de  $3340-3700\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la adsorción de agua desaparece cuando la composición en la mezcla es inferior al 95% MgO. Por último vemos la aparición de una nueva señal entre  $960-1010\text{ cm}^{-1}$  a partir de la composición 95% MgO a 25 % MgO que le pertenecen a las impurezas del  $\text{SiO}_2$ .

En la Figura 54 se aprecia el efecto del primer ciclo de adsorción de hidrógeno en las bandas de adsorción de energía del espectro infrarrojo. Las bandas de los movimientos simétricos y antisimétricos del C-O relacionados a las interacciones del  $\text{CO}_2$  con el hidróxido de magnesio disminuyen su absorbancia debido a que la muestra ya no tiene las mismas interacciones con el  $\text{CO}_2$ . Así mismo desaparecen las interacciones con el agua por la temperatura de activación.

En las mezcla de composición 50% MgO - 50%  $\text{MnO}_2$  y 25% MgO - 75%  $\text{MnO}_2$  no hay cambios significativos. De alguna manera este comportamiento es de beneficio ya que aumentaría la vida útil del material almacenador de  $\text{H}_2$ .

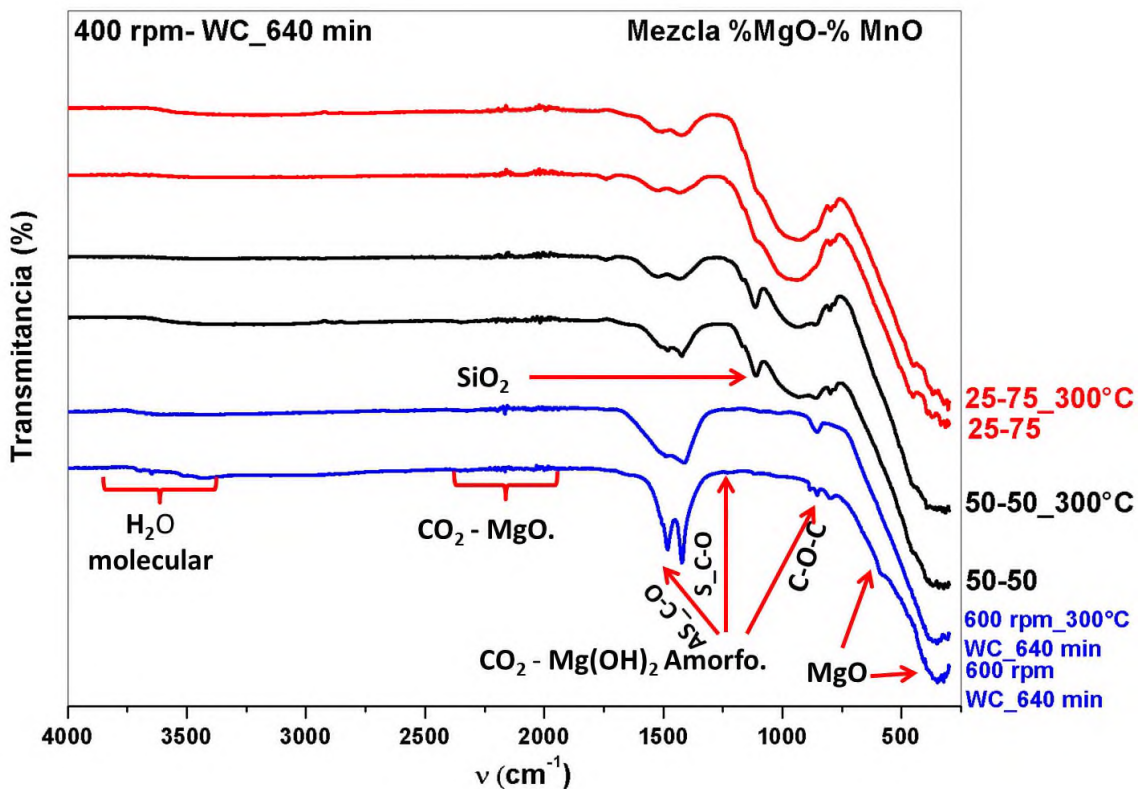


Figura 54. Espectros infrarrojos de los productos de molienda de la mezcla  $\text{MgO-MnO}_2$  a 640 minutos después del cargado de  $\text{H}_2$ .

### 8.2.3. Análisis de la Mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B.

En este apartado se discuten los efectos del boro en la estructura, morfología y adsorción de hidrógeno en la mezcla. En la Figura 55 se puede apreciar una comparación de la coloración de los productos de molienda de las mezclas con y sin boro, se puede decir que el boro no afecta la manera en que la mezcla refleja la luz o la coloración de los productos de molienda de las mezclas.

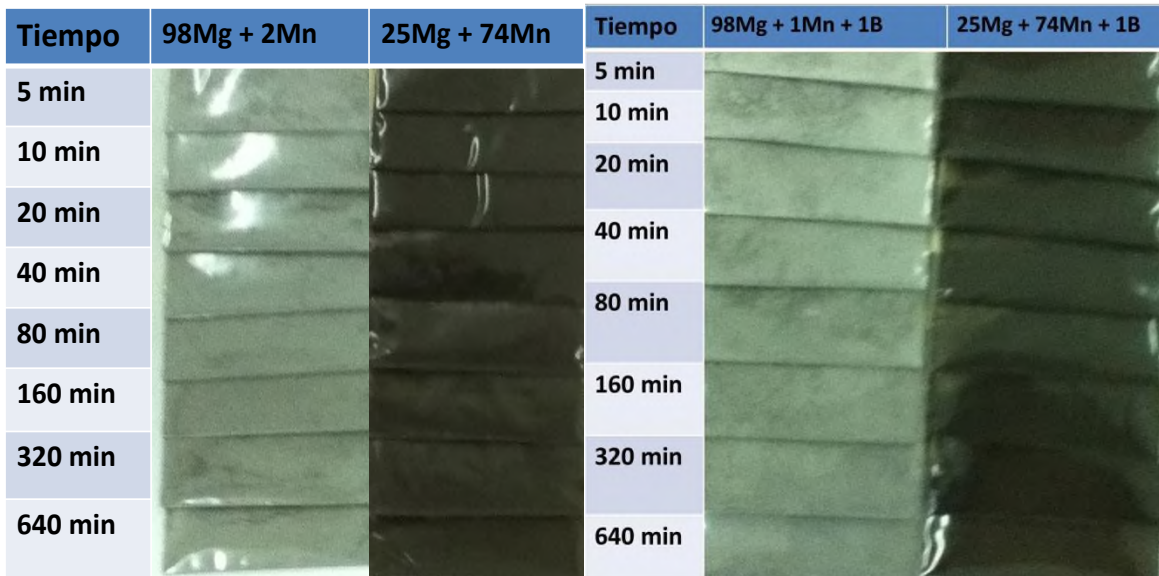


Figura 55. Productos de molienda de la mezcla MgO–MnO<sub>2</sub> y MgO–MnO<sub>2</sub>-B.

#### 8.2.3.1. Difracción de Rayos X de los productos de molienda de la Mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B.

La incorporación de boro en las mezclas no cambia la estructura cristalina de las fases presentes en los productos de molienda (Figura 56) y la estructura cristalina se comporta de la misma forma aun cuando está presente el boro.

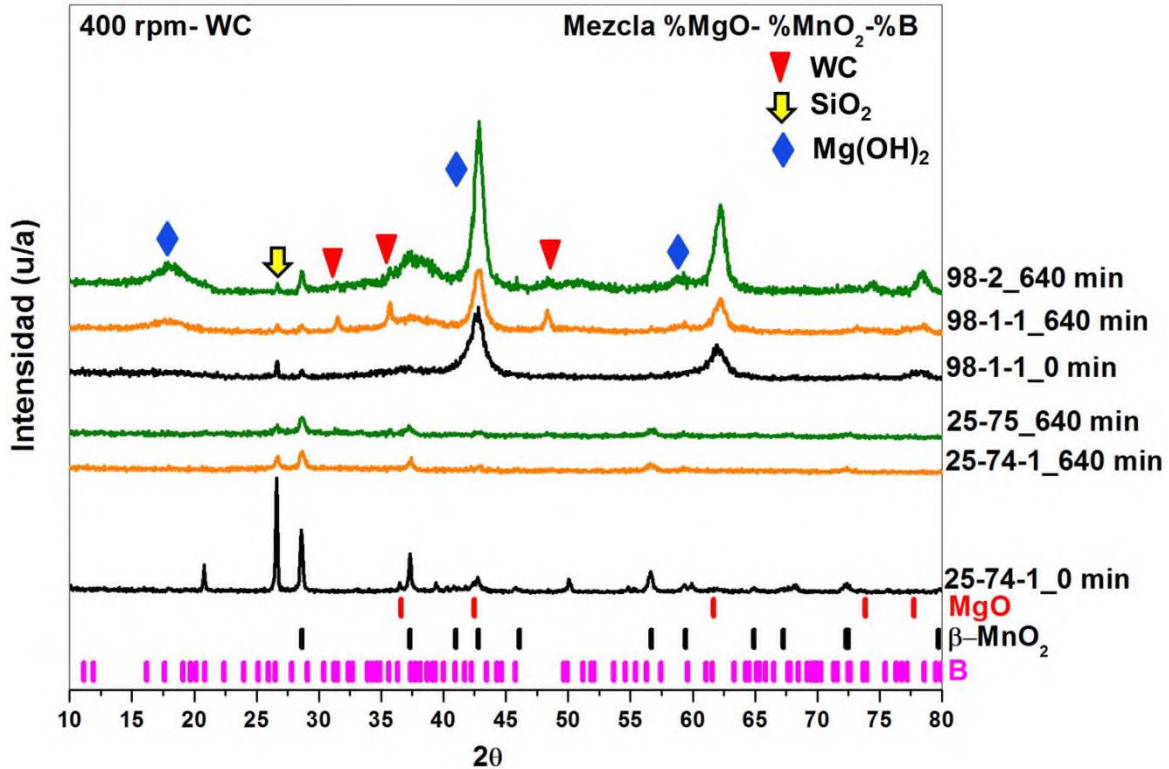


Figura 56. Difractogramas de los productos de molienda de las mezclas MgO–MnO<sub>2</sub>-B y MgO–MnO<sub>2</sub>.

### 8.2.3.2. Análisis térmico de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B: Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

En los productos de molienda de las mezclas de composición 98% MgO - 1% MnO<sub>2</sub> - 1%B a 640 minutos de molienda no presenta una diferencia significativa en el comportamiento térmico con los productos de molienda de la mezcla de composición 98% MgO - 2% MnO<sub>2</sub> a 640 minutos, solo observamos un desplazamiento de 20°C en la temperatura de descomposición de la fase de Mg(OH)<sub>2</sub> como se ver en las curvas CDB de la Figura 57. Se puede apreciar que el boro reduce la pérdida de peso en la mezcla. Comparando las curvas de ATG y CDB de los productos de molienda de las mezclas: 25% MgO - 1% MnO<sub>2</sub> - 1%B y 25% MgO - 2% MnO<sub>2</sub>, presentan grandes diferencias. La mezcla con boro pierde peso, a 100°C por el agua libre presente, a 200°C agua estructural y a 350°C debido a la descomposición del hidróxido de magnesio.



### 8.2.3.3. Microscopia electrónica de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B: Microscopia Electrónica de barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

Comparando las morfologías de los productos de molienda de las mezclas con y sin Boro se puede decir que tienen mucho en común de acuerdo a las micrografías por electrones secundarios de la Figura 58. En ellas se puede ver las partículas en forma de placas formado agregados de partículas lo que implica la formación de una solución sólida.

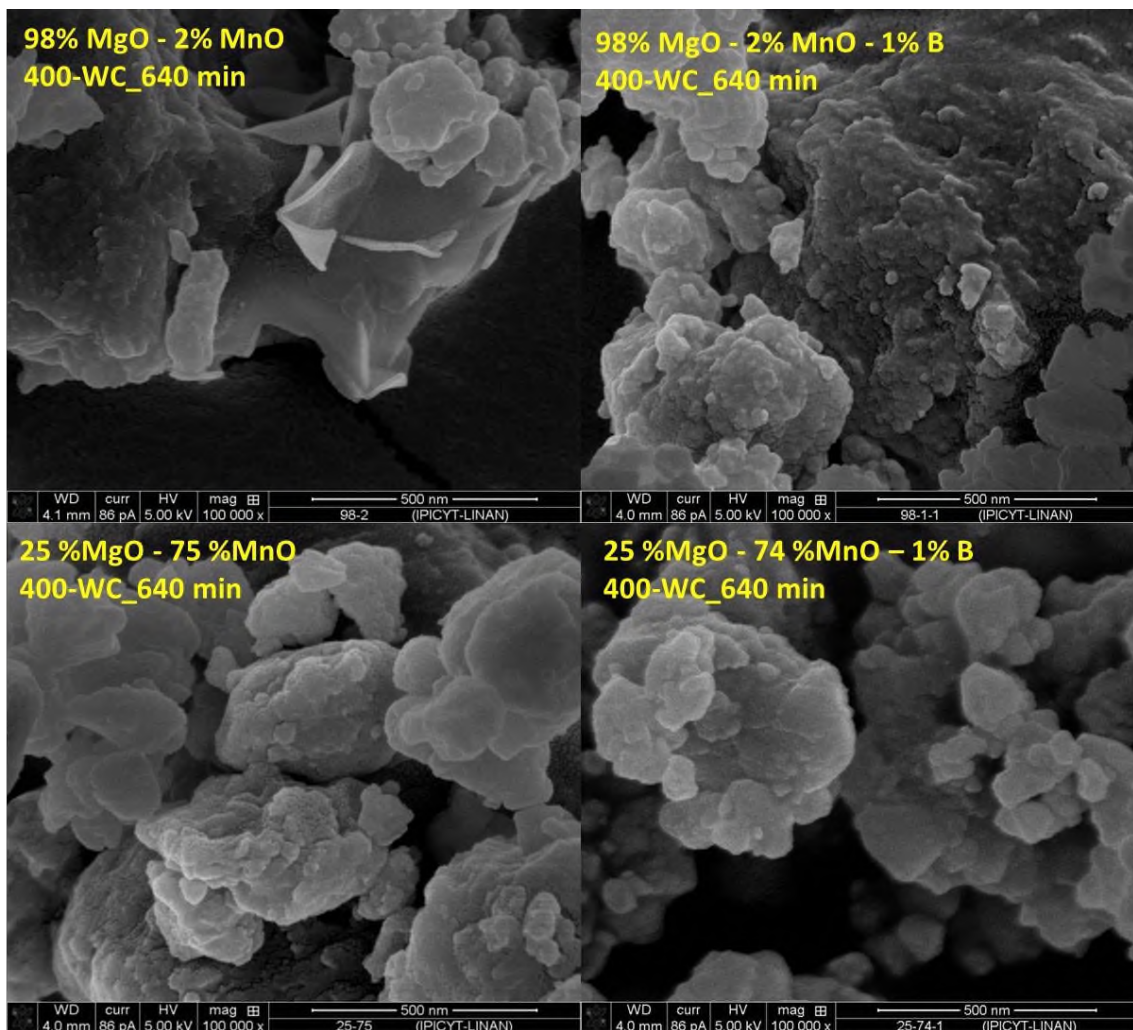


Figura 58. Comparación de las micrografías por electrones secundarios de los productos de molienda de las mezclas MgO-MnO<sub>2</sub>-B y MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos de molienda.

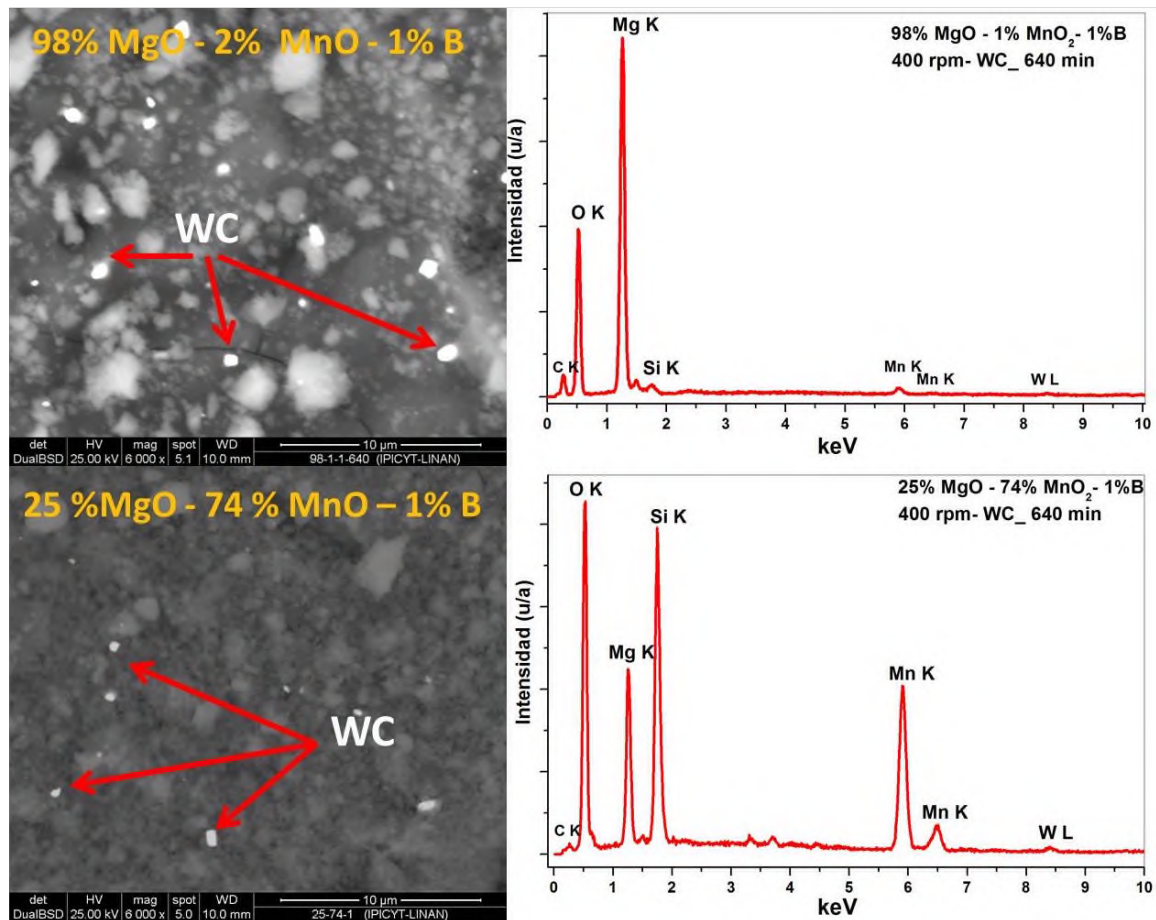


Figura 59. Micrografías por electrones retrodispersados y sus espectros de rayos X por energía dispersiva de los productos de molienda de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B.

En las micrografías de electrones retrodispersados de la Figura 59 nos permite ver que los productos de molienda con boro son homogéneos y que a grandes concentraciones de MgO podemos observar la contaminación por el material de molienda (WC), la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva confirma la contaminación por carburo de tungsteno.

Al realizar microscopia electrónica de transmisión a los productos de molienda con boro podemos observar que a altas concentraciones de MgO la estructura es completamente policristalina, en su mayoría de la fase de MgO y la confirmamos mediante su patrón de difracción que se encuentra a la derecha de cada micrografía (MET) de la Figura 60. Sin embargo cuando la concentración de MgO (25%) es baja la mayor parte de la estructura del material es amorfo y presenta pequeñas zonas o regiones cristalinas, en la micrografía (MET) de la mezcla composición 25% MgO - 74% MnO<sub>2</sub> - 1% B se notan puntos negros que pertenecen al manganeso. Esta dispersión del MnO<sub>2</sub> en la matriz de MgO favorece la hidruración del material debido a que expone al Mn con el H<sub>2</sub>,

reduciendo la cantidad de óxido en la mezcla durante la hidruración. En su patrón de difracción de electrones podemos confirmar que existen pequeñas zonas nanocristalinas sobre una matriz amorfa por la presencia de los puntos brillantes.

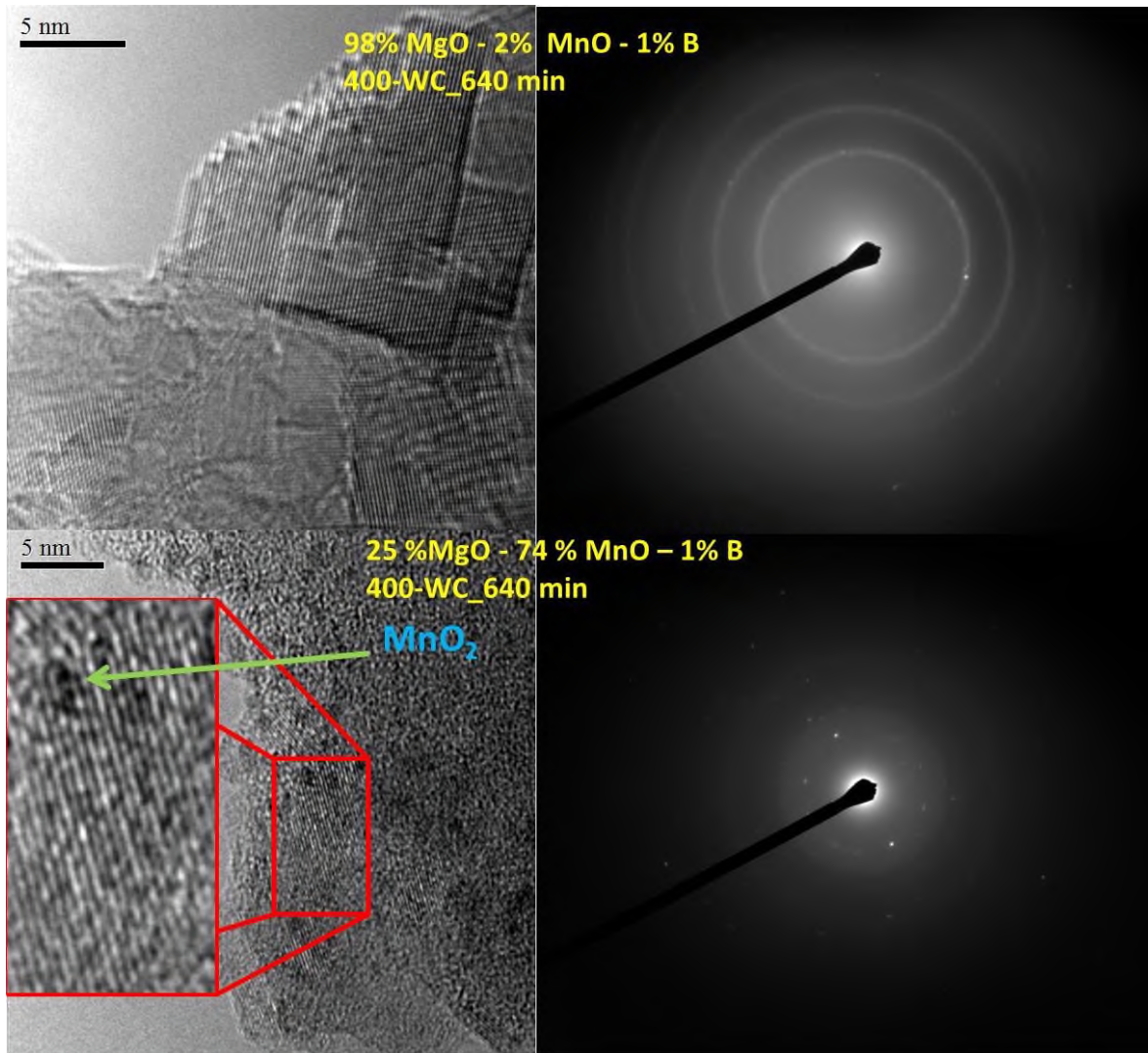


Figura 60. Micrografías por transmisión de electrones y patrón de difracción de los productos de molienda de la mezcla MgO–MnO<sub>2</sub>-B.

#### 8.2.3.4. Análisis de área superficial (BET) de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B.

La Figura 61 demuestra la influencia de la composición del boro en las isothermas de las mezclas. El comportamiento de las isothermas independientemente si tiene o no presencia de boro en la mezcla, es del tipo III como ya se ha descrito anteriormente. Sin embargo el boro aumenta la histéresis de los productos de molienda. Lo que implica que es el responsable de los problemas de desorción. Dentro de la gráfica de la isoterma de adsorción de la mezcla 25% MgO – 75% MnO<sub>2</sub> hay una tabla comparativa del análisis de área superficial (BET) de las mezclas con y sin boro, al parecer el boro no tiene efecto significativo en el área superficial de los productos de molienda.

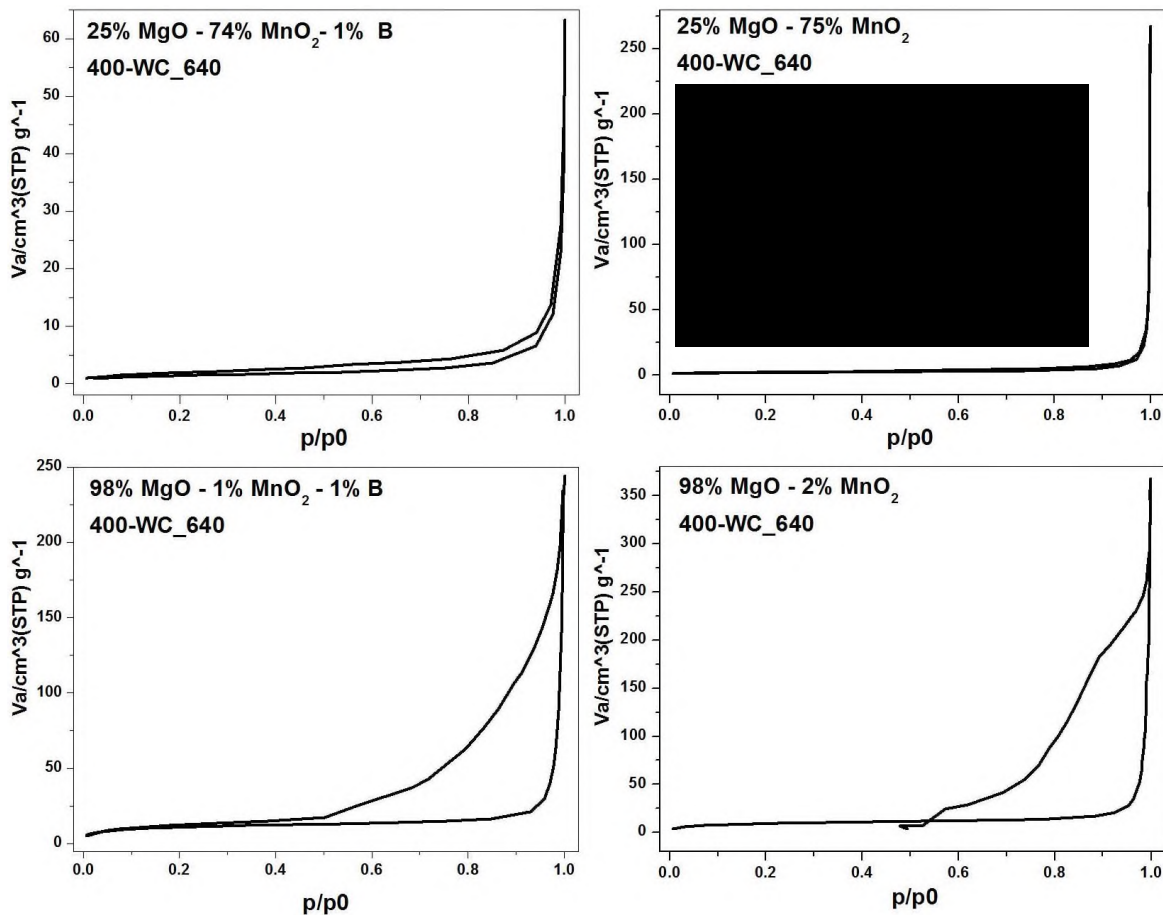


Figura 61. Comparación de las isothermas de los productos de molienda de las mezclas MgO-MnO<sub>2</sub>-B y MgO-MnO<sub>2</sub> a temperatura de N<sub>2</sub> líquido (-196°C).

### 8.2.3.5. Isotermos Composición-Presión de H<sub>2</sub> de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B.

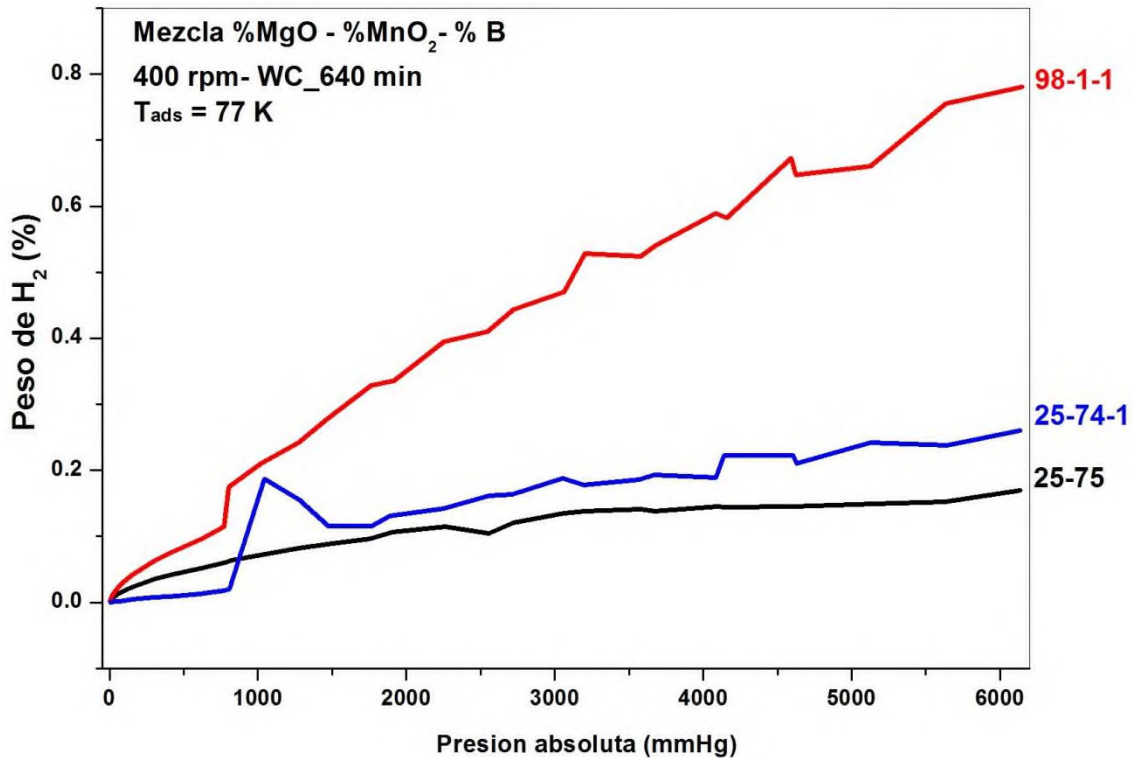


Figura 62. Isotermas Composición-Presión de H<sub>2</sub> de los productos de molienda de las mezclas MgO-MnO<sub>2</sub>-B a temperatura de nitrógeno líquido (-196°C).

La Figura 52 da a conocer las curvas isotermas presión-composición (IPC) de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B y el efecto que tiene el boro en este caso. Se puede ver que el boro aumenta el contenido de hidrógeno de 0.18% peso a 0.25%, un aumento neto de 0.03%. en la mezcla de composición 25% MgO – 75% MnO<sub>2</sub>. El comportamiento de la adsorción de hidrógeno por las mezclas fue de forma progresiva. Por lo que suponemos que el boro y MnO<sub>2</sub> como impureza juega un papel importante en los materiales almacenadores de hidrógeno.

### 8.2.3.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub>-B

Las bandas de adsorción del espectro infrarrojo en las mezclas se han descrito anteriormente y el contenido de boro no afecta a los grupos funcionales. Esto lo podemos confirmar con la Figura 63, aunque se probaron diferentes temperaturas de activación los espectros infrarrojos no sufrieron cambios aun cuando fuera del primer ciclo de carga.

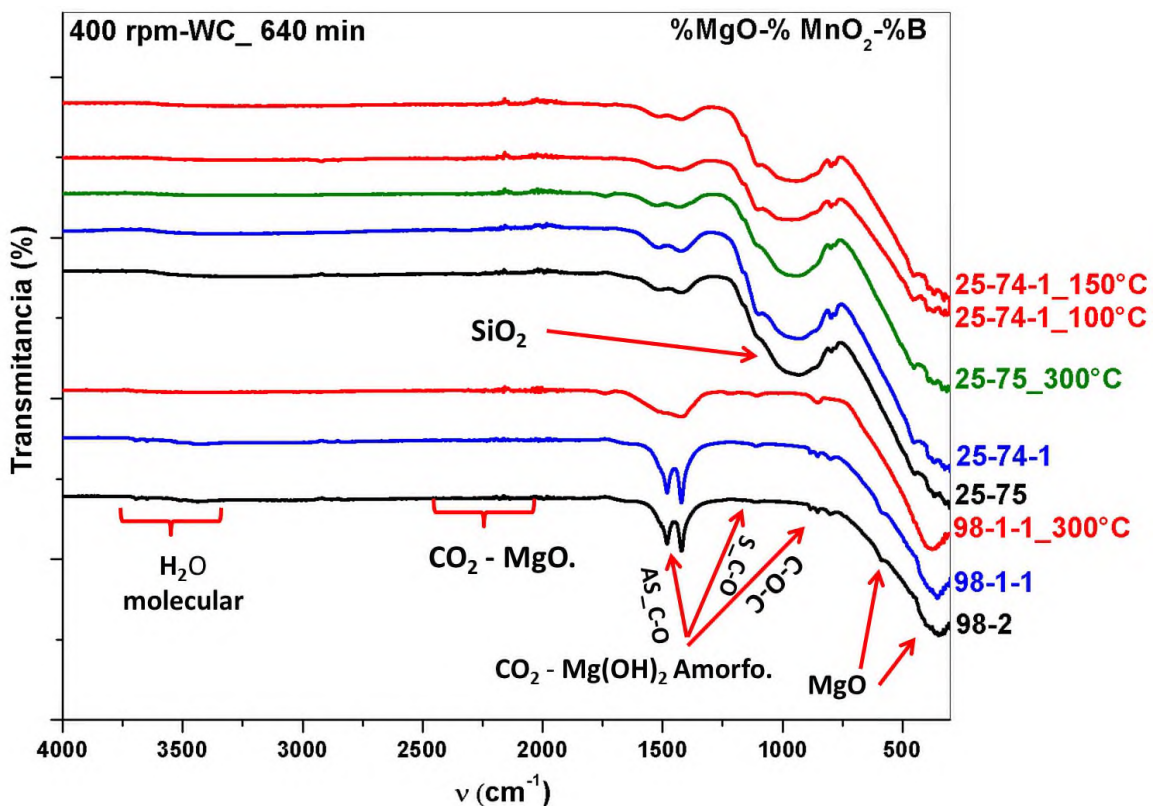


Figura 63. Espectro infrarrojo de los productos de molienda de la mezcla MgO-MnO<sub>2</sub> a 640 minutos después del cargado de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de activación.

## CONCLUSIONES.

Sin duda la molienda mecánica de alta energía es una de las herramientas más eficientes para síntesis de materiales almacenadores de hidrógeno no solo por la modificación micro estructural y la inestabilidad que genera sino por la reacciones y todos los procesos que se llevan a cabo dentro de ella. A continuación se mencionan algunos puntos que concluyentes de esta investigación en compuestos de magnesio.

- A partir del análisis estructural y termodinámico de los productos de molienda de la materia prima (magnesio-hidróxido de magnesio-hidromagnesita) bajo diferentes condiciones de molienda mecánica de alta energía se logró establecer un diagrama de la estabilidad estructural de las diferentes especies químicas presentes en los productos de molienda.
- Mediante un modelo matemático y el apoyo del análisis experimental se determinó la energía que se requiere para pasar de una región del diagrama de la estabilidad estructural de las diferentes especies químicas a otra. Para la formación de óxido de magnesio es necesario un intervalo de energía acumulada de 27-55 MJ/mol y para la recristalización del hidróxido de magnesio amorfo 160-170 MJ/mol.
- El óxido de magnesio es la especie química más estable estructuralmente a los efectos de la molienda mecánica y las condiciones de síntesis ideales son 600 rpm durante 160 minutos de molienda mecánica utilizando CW como material de molienda.
- El dióxido de manganeso en los productos de molienda de las mezclas reduce el área superficial con la que interactúa el hidrógeno y mejora la capacidad de adsorción de hidrógeno principalmente cuando en la mezcla hay una composición del 50% en peso.
- El boro aumenta la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y genera mayor inestabilidad a las estructuras que favorecen el almacenamiento de hidrógeno.
- Por último, la adsorción del hidrógeno no precisamente requiere de grandes áreas superficiales en los materiales sino de cómo es la interacción adsorbato-adsorbente, en este caso los materiales con menor área superficial presentaron la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

## RECOMENDACIONES.

En este trabajo solo se estudió la estabilidad estructural de las diferentes especies químicas presentes en los productos de molienda de la materia prima. Pero para conocer la evolución estructural de cada proceso presente en la materia prima por efecto de la molienda mecánica, se requiere un análisis estructural por el método Rietveld.

Los resultados del modelo matemático son estimación de la energía acumulada en cada proceso que sufre la materia prima (magnesio-hidróxido de magnesio-hidromagnesita) estas estimaciones pueden ser confirmadas aplicando el modelo matemático a otro sistema.

Las mediciones de las isotermas de adsorción de hidrógeno se realizaron a 196°C arrojando buenos resultados, por lo tanto es necesario realizar un análisis de la temperatura ideal de adsorción para una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Con los resultados del análisis experimental no se pudo establecer la interacción de los productos de molienda con el hidrógeno esto se resolvería mediante un análisis por quimisorción.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Blagojević V, Minić D, Novaković J, Minić D, *Hydrogen economy: modern concepts, challenges and perspectives*, <http://dx.doi.org/10.5772/46098>.
2. Züttel A, *Materials for hydrogen storage*. *Materials Today*, pp 24-33(2003).
3. Melnichuk M, Andreasen G, Peretti H, *Caracterización de un prototipo de almacenador de hidrógeno de pequeña escala basado en hidruro metálico*. Actas del congreso CONAMET-SAM 2006 – Santiago de Chile, Chile.
4. Dehouche Z, Klassen T, Oelerich W, Goyette J, Bose T., Schulz R, *Cycling and thermal stability of nanostructured  $MgH_2 - Cr_2O_3$  composite for hydrogen storage*, *J Alloys Compd*, pp. 319-323(2002).
5. Mungole M., Balasubramaniam R, *Effect of hydrogen cycling on the hydrogen storage properties of  $MmNi_{4.2}Al_{0.8}$* , *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 55-60(2000).
6. Gross K, Carrington K, *Best practices for the characterization of hydrogen storage materials*, *National Renewable Energy Laboratory*, pp. 1-124(2008).
7. Yvon K, *Complex transition-metal hydrides*, *Chimia*, pp. 613-619(1998).
8. Suryanarayana C, *Nanocrystalline materials*, *Int Mater Rev*, pp. 41-64(1995).
9. Sprengel W, Koch C, *Nanostructured materials: processing, properties, and applications*. William Andrew Publishing; pp. 331-64(2007).
10. Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J, *Nanocrystalline metal hydrides*, *J Alloys Compd*, pp. 70-79(1997).
11. Huot J, Liang G, Bobet S, Van Neste A, Schulz R, *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride*, *J Alloys Compd*, pp. 495-500(1999).
12. Huot J, Liang G, Schulz R, *Mechanically alloyed metal hydride systems*, *Appl Phys A*, pp. 187-195(2001).
13. Huot J, Pelletier JF, Liang G, Sutton M, Schulz R, *Structure of nanocomposite metal hydrides*, *J Alloys Compd*, pp. 727-731(2002).
14. Liang G, Huot J, Boily S, Schulz R. *Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled  $MgH_2+5$  at.% V nanocomposite*, *J Alloys Compd*, pp. 239-245(2000).
15. Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R, *Hydrogen storage properties of the mechanically milled  $MgH_2 -V$  nanocomposite*, *J Alloys Compd*, pp. 291-295(1999).
16. Yavari A, de Castro J, Heunen G, Vaughan G, *Structural evolution and metastable phase detection in  $MgH_2 -5\%NbH$  nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam*, *J Alloys Compd*, pp. 246-251(2003).
17. Grigorova E, Khristov M, Khrussanova M, Peshev P, *Addition of 3d-metals with formation of nanocomposites as a way to improve the hydrogenation characteristics of  $Mg_2Ni$* , *J Alloys Compd*, pp. 298-301(2006).

18. Huot J, Pelletier JF, Liang G, Sutton M, Schulz R, *Structure of nanocomposite metal hydrides*, J Alloys Compd, pp. 727-731(2002).
19. Delchev P, Himitliiska T, Spassov T, *Microstructure and hydriding properties of ball-milled Mg-10 at.% MmNi<sub>5</sub> (Mm = La, Ce-rich mischmetal) composites*, J Alloys Compd, pp. 85-91(2006).
20. Suryanarayana C, Nasser Al-Aqeeli, *Mechanically alloyed nanocomposites*, Prog Mater Sci, pp. 383-502(2013).
21. Yu ZX, Liu Z, Wang E. *Hydrogen storage properties of nanocomposite Mg-Ni-Cu-CrCl<sub>3</sub> prepared by mechanical alloying*, Mater Sci Eng, pp. 43-48(2002).
22. Vijay R, Sundaresan R, Maiya M, Srinivasa Murthy S, *Hydrogen storage properties of Mg-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: the role of catalyst distribution and grain size*, J Alloys Compd, pp. 289-293(2006).
23. Oelerich W, Klassen T, Bormann R, *Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials*. J Alloys Compd, pp. 237-242(2001).
24. Sherif El-Eskandarany M, Aoki K, Suzuki K, *Difference between mechanical alloying and mechanical disordering in the amorphization reaction of Al<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub> in a rod mill*, J Alloys Compd, pp. 229-244(1991).
25. Avvakumov E, *Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes*. Novosibirsk, Russia: Nauka(1986).
26. McCormick P, Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals 36:161-169(1995).
27. Takacs L, *Self-sustaining reactions induced by ball milling*, Prog Mater Sci, pp. 355-414(2002).
28. Ma E, *Amorphization in mechanically driven material systems*, Scr Mater, pp. 941-946(2003).
29. Fecht H, Hellstern E, Fu Z, Johnson W, *Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling*, Metall Trans, pp. 2333-2337(1990).
30. J. S. Benjamin, T. E. Volin, *The mechanism of mechanical alloying*, Metall Trans, pp. 1929-1934(1974).
31. Maurice DR, Courtney TH, *The physics of mechanical alloying: a first report*, Metall Trans, pp. 289-303(1990).
32. Courtney TH, *Reviews in Particulate Materials*, pp. 63-116(1994).
33. Courtney T, *Research on Metastable Structures Using High Energy Ball Milling at North Carolina State University*, Mater Trans Japan Inst Metals, pp. 110-122(1995).
34. Gaffet E, Abdellaoui M, Gaffet N, *Formation of nanostructural materials induced by mechanical processings (overview)*, Mater Trans Japan Inst Metals, pp. 198-209(1995).
35. Magini M, Iasonna A, *Energy transfer in mechanical alloying*, Mater Trans Japan Inst Metals, pp. 123-133(1995).

36. Koch CC, *Structures Using High Energy Ball Milling at North Carolina State University*, Mater Trans Japan Inst Metals, 36, pp. 85-95(1995).
37. Watanabe R, Hashimoto H, Lee GG, *Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (overview)*, Mater Trans Japan Inst Metals, pp. 102-109(1995).
38. Aikin BJM, Courtney TH, *The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying*, Metall Trans, pp. 645-657(1993).
39. Aikin BJM, Courtney TH, *Modeling of particle size evolution during mechanical milling*, Metall Trans, pp. 2465-2471(1993).
40. Abdellaoui M, Gaffet E, *The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: Mathematical treatment*, Acta Mater, pp. 725-734(1996).
41. Maurice D, Courtney TH, *Milling Dynamics: Part II. Dynamics of a SPEX Mill and a One-Dimensional Mill*, Metall Mater Trans, pp. 1981-1986(1996).
42. Abdellaoui M, Gaffet E, *A mathematical and experimental dynamical model phase diagram for ball-milling Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>*, J Alloys Compd, pp. 351-361(1994).
43. Magini M, Iasonna A, *Energy transfer in mechanical alloying*, Mater Trans Japan Inst Metals, pp. 123-133(1995).
44. McCormick PG, Huang H, Dallimore MP, Ding J, Pan J, Barbadillo J, *Mechanical alloying for structural applications*, ASM International, pp. 45-50(1993).
45. Cortez H, Martinez P, Valencia H, *Fundamentos de cristalografía*. Primera Edición. 2006
46. Patrick K. Gallagher, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, First edition, pp. 20(1998)
47. Patrick K, Gallagher, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, First edition, pp. 16-19(1998).
48. Scott M, ELuborsky F, *Amorphous Metallic Alloys*, First edition, pp. 144-168(1983).
49. Amelinckx S, Dyck D. van, Landuyt J van, Tendeloo G van, *Electron Microscopy Principles and Fundamentals*, First edition, pp. 305-327(1997).
50. Amelinckx S, Dyck D. van, Landuyt J van, Tendeloo G van, *Electron Microscopy Principles and Fundamentals*, First edition, pp. 329-340(1997).
51. Sing K, Everett D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J, Siemieniowska T, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, Pure & App!. Chem, pp. 603-619(1985).
52. Akao M, Marumo F, Iwai S, *The Crystal Structure of Hydromagnesite*, Acta Cryst, pp. 2670-2672(1974).
53. Mitev P, Gajewski G, Hermansson K, *Anharmonic, OH vibrations in brucite: small pressure-induced redshift in the range 0-22 GPa*, American Mineralogist, pp. 1687-1697(2009).

54. Malka I, Blachowski A, Ruebenbauer K, Przewoznik J, Zukrowski J, Czujko T, Bystrzycki J, *Iron fluorides assisted dehydrogenation and hydrogenation of MgH<sub>2</sub> studied by Moessbauer spectroscopy*, J. Alloys Compd, pp. 5368-5372(2011).
55. Mujumdar A, Wei D, Dave R, Pfeffer R, Wu C, *Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating*, Powder Technology, pp. 86–97(2004).
56. Frost R, Kloprogge T, *Infrared emission spectroscopic study of brucite*, *Spectrochimica, Acta Part A*, pp. 2195-2205(1999).
57. Xiang Sun, Jiann-Yang Hwang, Shangzhao Shi, *Hydrogen storage in mesoporous metal oxides with catalyst and external electric field*, J Phys Chem C, pp. 7178-7184(2010).
58. Huot J, Ravnsbaek DB, Zhang J, Cuevas F, Latroche M, Jensen TR, *Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials*, Prog Mater Sci, pp. 30-75(2013).
59. Schapbach L, and Züttel A, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature, pp. 353-358(2001).

## ANEXO A.

Cálculo del factor que representa el espacio libre que tiene el vial de un molino planetario a determinado número de bolas ( $\phi_b$ ).

$$\Delta E_b^* = \phi_b \Delta E_b$$

$\phi_b$  : Factor que representa el espacio libre que tiene el vial con un número de bolas determinado.

$$\phi_b = 1 - n_v^\varepsilon$$

$\phi_b = 1 \rightarrow$  Vial vacío

$\phi_b = 0 \rightarrow$  Vial lleno

$\varepsilon$  : Es un factor que está en función del tamaño de las bolas.

$n_v$  : Factor que representa el espacio ocupado por un número de bolas determinado, del espacio posible a ser ocupado por el total de bolas que pueden entrar dentro del vial (arreglo cúbico).

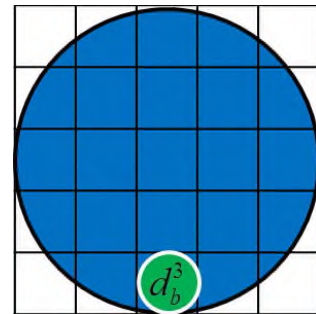
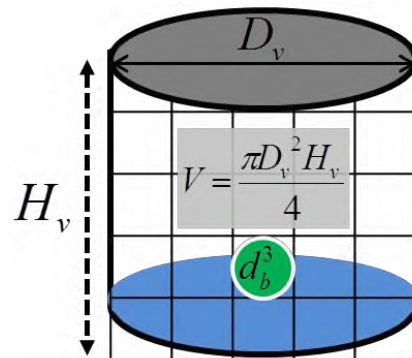
$$n_v = \frac{N_b}{N_{b,v}}$$

$N_b$  : Número de bolas utilizadas en la experimentación.

$N_{b,v}$  : Número de bolas que pueden ser contenidas en un arreglo cúbico simple en el vial.

$$N_{b,v} = \frac{\text{Volumen del vial}}{\text{Volumen del cubo que se forma con una bola}}$$

$$N_{b,v} = \left( \frac{\pi D_v^2 H_v}{4 d_b^3} \right)$$



## Cálculo de $\mathcal{E}$

### Condiciones

$$\phi_b = 1 - n_v^\varepsilon$$

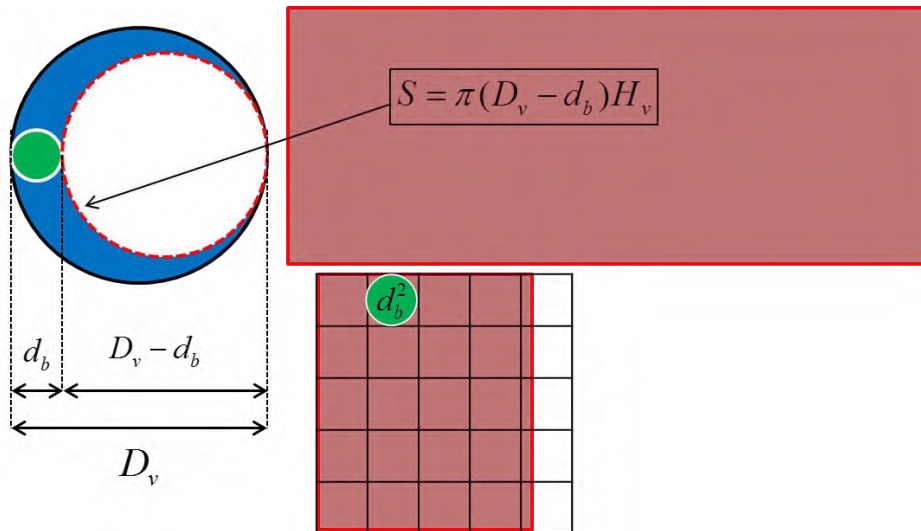
$$\begin{aligned} \phi_b = 1 &\rightarrow \text{Vial vacío} \\ \phi_b = 0 &\rightarrow \text{Vial lleno} \end{aligned}$$

Para el cálculo de  $\mathcal{E}$  es necesario utilizar un nuevo parámetro ( $n_s$ ).

$$n_s = \frac{N_b}{N_{b,s}} \quad N_{b,s} = \left( \frac{\pi(D_v - d_b)H_v}{3d_b^2} \right)$$

$N_{b,s}$ : Es el número de bolas necesarias para cubrir en un arreglo cúbico simple un tercio de la superficie interna de la pared del vial.

Suponiendo que  $\phi_b$  es cercano a 1 (0.95) y  $n_{s=1}$ , esto significa que hasta un tercio de la pared interna del vial no está cubierta.



### Utilizando los parámetro

$$n_s = \frac{N_b}{N_{b,s}} \quad n_v = \frac{N_b}{N_{b,v}} \quad \frac{n_v}{n_s} = \frac{N_{b,s}}{N_{b,v}}$$

$$\phi_b = 1 - \left( \frac{N_{b,s}}{N_{b,v}} \right)^\varepsilon$$

Cálculo del factor que representa el espacio libre que tiene el vial de un molino planetario de bolas modelo Pulverisette 7 marca Fritsch con 15 de bolas de 1 cm de molienda ( $\phi_b$ ).

Tomando los parámetros del molino planetario Pulverisette 7 marca Fritsch

$H_v = 4.62$  cm,  $D_v = 4.62$  cm,  $d_b = 1$  cm y  $N_b = 15$  bolas

Sustituyendo los datos del molino en las ecuaciones

$$N_{b,s} = \left( \frac{\pi(D_v - d_b)H_v}{3d_b^2} \right) N_{b,v} = \left( \frac{\pi D_v^2 H_v}{4d_b^3} \right)$$

$$N_{b,v} = 77.45 N_{b,s} = 17.5 \frac{N_b}{N_{b,s}} = 0.225952$$

Suponiendo que  $\phi_b$  es cercano a 1 (0.95) y  $n_s=1$ , esto significa que hasta un tercio de la pared interna del vial no está cubierta.

$$0.95 = 1 - 0.225952^\varepsilon$$

Despejando  $\varepsilon$  y aplicando ln.

$$\varepsilon = 2.0143$$

$$\phi_b = 1 - \left( \frac{N_{b,s}}{N_{b,v}} \right)^\varepsilon$$

El factor que representa el espacio libre que tiene el vial de un molino planetario de bolas modelo Pulverisette 7 marca Fritsch con 15 de bolas de 1 cm es:

$$\phi_b = 0.963$$

## ANEXO B.

### TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS

1) "Síntesis y optimización de hidruros metálicos complejos de magnesio (Mg) con impurificaciones de metales de transición mediante molienda mecánica"

A. Martínez-García, S.C. Altamirano-Pérez, E.A. Juarez-Arellano, M. Avalos-Borja, E. Reguera. XIII Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Aguascalientes, México, **29 de Julio al 2 de Agosto del 2013.**

2) "En la búsqueda de materiales almacenadores de hidrógeno: complejos de magnesio (Mg) con impurificaciones de metales de transición y boro generados mediante molienda mecánica"

A. Martínez-García, S.C. Altamirano-Pérez, E.A. Juarez-Arellano, M. Avalos-Borja, E. Reguera. I Reunión Latinoamericana de Cristalografía. IX Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Córdoba, Argentina. **29 de Octubre al 1ro de Noviembre del 2013**

3) "Síntesis por molienda mecánica de compuestos  $Mg_6MnO_8$ , buscando nuevos materiales almacenadores de hidrógeno".

Martínez-García, A., Altamirano-Pérez, S.C., Fernando-Marquez, C., Avalos-Borja, M., Juarez-Arellano, E. A.,. 2<sup>a</sup> Reunión de Materiales, Nanotecnología y Química Aplicada. Oaxaca de Juárez, Oaxaca, México, 5-6 de Diciembre del 2013.

4) "Análisis morfológico y microestructural de los polvos de moliendo de compuestos de magnesio con impurificaciones de manganeso y boro."

A. Martínez-García, S.C. Altamirano-Pérez, M. Avalos-Borja, E. A. Juarez-Arellano, XXXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Puerto Vallarta, Jalisco, México, 6-9 de Mayo del 2014

5) "Prediction of mechanochemical synthesis conditions of MgO using a mathematical model"

Martínez-García, A., Navarro-Martínez A.K., Avalos-Borja, M., Juarez-Arellano, E. A. X Congreso Internacional de Ingeniería. Santiago de Querétaro, México, 12-14 de mayo del 2014.

## ANEXO C.

Talleres y cursos realizados durante la realización del proyecto.

- ✓ Spric-Zap 2013 “International Workshop on Structure-Property Relations in Inorganic Compounds” Universidad de Guadalajara, Jalisco, México, Marzo 2013.
- ✓ Curso Pre-Congreso “Sistemas Híbridos Renovables: Estatus Tecnológico” impartido en el marco del XIII Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Universidad Politécnica de Aguascalientes, Aguascalientes, México, **Julio 2013**
- ✓ Taller Temático: “Técnicas de Luz Sincrotrón en el Análisis de Materiales y Muestras de Interés Ambiental”. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, Agosto 2013.
- ✓ “V Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía”. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, Octubre, 2013.
- ✓ II Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía “Técnicas Neutrónicas para Caracterización de Materiales” Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, Noviembre, 2013.
- ✓ Taller: “Sistemas de Almacenamiento de Hidrógeno en Materiales Ordenados”. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional (CICATA-IPN Legarí). DF, México, Noviembre 2013.
- ✓ “International School on Fundamental Crystallography, Fourth MathCryst School in Latin American and Workshop on Twinning”. Universidad Nacional de la Plata, Ciudad de la Plata, Argentina, 27 de Abril al 3 de Mayo del 2014.
- ✓ “IUCr-UNESCO on OpenLap on Single-crystal X-ray Diffraction for Structure Solution and Refinement”. Universidad Nacional de la Plata, Ciudad de la Plata, Argentina, 5-10 de Mayo del 2014.
- ✓ “Principios de Cristalografía y Análisis Estructural”. Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca de Juárez, Oaxaca, México. 18-22 de agosto del 2014.