



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

Efecto de la molienda mecánica
en el sistema $Mg-Mg(OH)_2$
impurificado
con Al_2O_3 e Y_2O_3

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA
CLEMENTE FERNANDO MARQUEZ

Dr. Erick A. Juárez Arellano
Asesor de Tesis

Dr. José Reyes Gasga
Co-Asesor de Tesis

2014



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 12 de Noviembre de 2014

Asunto: Autorización de impresión de tesis

L.P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN
P R E S E N T E

Sirva la presente para infórmale que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis de **Clemente Fernando Márquez** (pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas de la UNPA, número de matrícula 09060005), manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título **“Efecto de la molienda mecánica en el sistema Mg-Mg(OH)₂ impurificado con Al₂O₃ e Y₂O₃”**, para su posterior presentación y defensa por parte de la sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Erick A. Juárez Arellano y la co-dirección del Dr. José Reyes Gasga.


Sin otro asunto en particular nos despedimos quedando atentos ante cualquier duda o aclaración.

Atentamente


terra uberrima, mens aperta
BØu Lo-tama, chí ji jü


Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez


Profesora-Investigadora
Universidad del Papaloapan


Dr. Alvaro Aparicio Saguilán
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan


Dr. Mario Valera Zaragoza
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan


UNPA
LICENCIATURA EN
CIENCIAS QUÍMICAS
CAMPUS TUXTEPEC


Dr. Andrés Aguirre Cruz
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan


Dr. Ana Karín Navarro Martínez
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan

C.c.p. M. en C. Héctor López Arjona. Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.
C.c.p. Dr. Lemuel Pérez Picazo, Jefe de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

www.unpa.edu.mx

Campus Tuxtepec
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial
C.P. 68301. Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria
C.P. 68400. Loma Bonita. Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

Dedicatorias

A mis padres, a quienes con este logro quiero devolver un poco de lo que me han dado desde antes que naciera.

A mis maestros que en este andar por la vida, influyeron con sus lecciones y experiencias en formarme como una persona de bien y preparada para los retos que pone la vida, todos y cada uno de ellos.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Dios por haberme dado la sabiduría, el entendimiento y la fortaleza para poder llegar al final de mi carrera, por no haber dejado que me rindiera en ningún momento e iluminarme para salir adelante.

Un agradecimiento muy especial a mis padres por haberme dado la vida y la oportunidad de llegar hasta donde estoy, a Rosa mi hermana y a mi sobrina Elizabeth, por apoyarme siempre, a toda mi familia por estar siempre conmigo.

A mi primo Max y a su linda esposa, por el apoyo brindado durante mi estancia en el D.F.

También me gustaría expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al apoyo técnico del Instituto de Física: Samuel Tehuacanero Núñez, Antonio Morales Espino, Diego A. Quiterio Vargas, Jaqueline Cañetas Ortega, Samuel Tehuacanero Cuapa, Orlando Hernández Cristóbal y Pedro Mexia Hernández.

Un reconocimiento especial merece el Dr. Erick A. Juárez Arellano, director interno de esta tesis, por haberse interesado en mi trabajo, por las sugerencias recibidas, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años, gracias.

También quisiera agradecer la ayuda recibida del Dr. José Reyes Gasga, codirector de este proyecto.

A todos mis amigos por su compañía y los buenos momentos que pasamos juntos, Diana, Leticia, Shunashi y Monserrat Antele, en especial a los que participaron en la preparación del proyecto.

Al apoyo económico para realizar esta tesis, beca otorgada CONACYT (CB-2009-01-129934).

A los miembros de mi jurado y de mi comité tutor.

Resumen

El hidrógeno es una de las fuentes de energía renovable más prometedoras. Sin embargo, existen muchos problemas a resolver antes de que el hidrógeno pueda ser utilizado extensivamente. Las áreas de desarrollo se pueden agrupar en producción, almacenamiento y sistemas de uso (celdas de combustible). Existe mucho avance y desarrollo en producción y en los sistemas de uso pero el cuello de botella son los dispositivos de almacenamiento. Existen muchos sistemas de almacenamiento, siendo los hidruros metálicos uno de los más explorados. Específicamente los hidruros de magnesio son los que presentan un mayor potencial de aplicación debido a su gran capacidad de almacenamiento, abundancia, y bajo costo. Sin embargo, existen tres grandes problemas a resolver: 1) lenta cinética de absorción-desorción de hidrógeno; 2) gran estabilidad del enlace Mg-H que deriva en altas temperaturas de liberación de hidrógeno; y 3) gran reactividad del Mg con el oxígeno y humedad del entorno, lo que inhibe o envenena la capacidad de almacenamiento.

Existen trabajos en los que se incorporan carburos, nitruros u óxidos al magnesio con el objetivo de incrementar la cinética de absorción-desorción de hidrógeno, reducir la temperatura de liberación de hidrógeno y minimizar la reactividad con el ambiente.

En este trabajo se estudia el efecto de la molienda mecánica en los sistemas Mg-Mg(OH)₂ y Mg-Mg(OH)₂ impurificado con Al₂O₃ e Y₂O₃. El primer sistema (I), lo constituye el Mg-Mg(OH)₂. El segundo sistema (II) está compuesto por Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ y el tercer sistema (III) por Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃. Los tres sistemas fueron sometidos a las mismas condiciones de molienda mecánica de alta energía en diferentes intervalos de tiempos que fueron desde los 5 hasta los 640 min. Lo anterior con la finalidad de explorar la formación de fases metaestables que puedan tener la capacidad de almacenamiento de hidrógeno

El análisis estructural, térmico y microestructural de las muestras de los tres sistemas se llevó a cabo por técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica (barrido y transmisión), análisis térmico y tratamiento térmico.

Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno, hidruro metálico, molienda mecánica.

INDICE

Resumen

	Pág.
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTE	
2.1 Adsorción y desorción de gases sobre sólidos	4
2.2 Proceso mecanoquímico	8
2.2.1 Síntesis mecanoquímica	8
2.2.2 Aleación mecánica	8
2.2.3 Molienda mecánica	9
2.2.3.1 Variables de proceso de molienda	9
2.2.3.2 Tipos de molinos	10
2.3 Estabilidad y metaestabilidad	15
2.4 Métodos de almacenamiento de hidrógeno	16
2.4.1 Almacenamiento de hidrógeno en hidruros binarios	17
2.5 Formación de hidruros metálicos	18
2.6 Mg como medio de almacenamiento de H ₂ : MgH ₂	21
2.7 Adición de catalizadores en la formación de MgH ₂	22
2.7.1 Influencia del Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃	24
3 JUSTIFICACIÓN	25
4 OBJETIVOS	25
4.1 Objetivo general	25
4.2 Objetivos específicos	25
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	

5.1	Molienda Mecánica de Alta Energía	26
5.2	Tratamiento térmico	27
5.3	Caracterización estructural y morfológica	28
5.3.1	Difractómetro de rayos X	28
5.3.2	Microscopía electrónica de barrido	28
5.3.3	Microscopía electrónica de transmisión	29
5.3.4	Analizador térmico simultaneo	30

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1	Sistema Mg-Mg(OH) ₂	32
6.1.1	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de las muestras del sistema Mg-Mg(OH) ₂	34
6.1.2	Tratamiento térmico del sistema Mg-Mg(OH) ₂	36
6.1.3	Micrografías de microscopía electronica de barrido de los productos de la molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂	37
6.1.4	Micrografías de microscopía electronica de transmisión de los productos de la molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂	39
6.2	Sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃	42
6.2.1	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de las muestras del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃	44
6.2.2	Tratamiento térmico del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃	46
6.2.3	Micrografías de microscopía electronica de barrido de los productos de la molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃	47
6.2.4	Micrografías de microscopía electronica de transmisión de los productos de la molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃	49
6.3	Sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃	50
6.3.1	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de las muestras del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃	52
6.3.2	Tratamiento térmico del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃	54

6.3.3	Micrografías de microscopía electronica de barrido de los productos de la molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃	55
7	CONCLUSIONES	57
8	PERSPECTIVAS	59
9	PRESENTACIÓN DE ESTE TRABAJO EN EVENTOS ACADÉMICOS Y SEMINARIO	60
10	REFERENCIAS	62
APÉNDICES		
TÉCNICAS DE ANÁLISIS		
A.	Difracción de Rayos X	66
	Cristalización mecánica	70
	Estado cristalino	70
	Fases cristalinas	72
	Fases amorfas	72
B.	Microscopia Electrónico de Barrido	73
	Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X característicos	78
C.	Microscopía Electrónica de Trasmisión	82
D.	Análisis térmico	83
	Análisis termogravimétrico	84
	Calorimetría diferencial de barrido	85

TABLAS

Tabla 1	Característica de los materiales de molienda del molino	13
Tabla 2	Hidruros binarios	18
Tabla 3	Sistemas cristalinos y tipos de red	66

FIGURAS

Figura 1	Diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno	2
Figura 2	Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido	5
Figura 3	Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana	7
Figura 4	Molino horizontal de bolas y Esquema lateral del molino en rotación	11
Figura 5	Molino planetario de bolas Pulverisette 7 premium line, Fritsch y el movimiento de las bolas en el interior del molino planetario de bolas	12
Figura 6	Molino vibratorio	13
Figura 7	Molino atricionador	14
Figura 8	Esquema lateral del molino Simoloyer en reposo y esquema frontal del molino Simoloyer en operación	14

Figura 9	Sistema metaestable donde se representan diferentes equilibrio termodinamico, menor estabilidad, inestabilidad y un mayor estabilidad	15
Figura 10	Representación de la formación de hidruro	19
Figura 11	Diagrama de Lennard-Jones	20
Figura 12	Estructura del magnesio y estructura de hidruro de magnesio	21
Figura 13	Efecto de diferentes catalizadores en la velocidad de desorción de hidrógeno del magnesio	23
Figura 14	Diferentes óxidos metálicos usados como catalizadores en la absorción/desorción de H ₂	24
Figura 15	Molino planetario de bolas, modelo “planetary micro mil pulverisette 7” de marca Fritsch	26
Figura 16	Horno tubular modelo GSL 1100	27
Figura 17	Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance	28
Figura 18	Preparación de la muestra para MEB: portamuestras (barril) de cobre y sección de cinta carbón sobre la cual fue colocado la muestra	29
Figura 19	Portamuestras, de 300 mesh para TEM	29
Figura 20	Analizador térmico simultaneo modelo STA 6000	30
Figura 21	Difractograma del reactivo utilizado en este estudio: Mg-Mg(OH) ₂ y 4MgCO ₃ Mg(OH) ₂ ·4H ₂ O	31
Figura 22	Imágenes de MEB de la mezcla de partida y de una muestra de Mg(OH) ₂ de la literatura	32
Figura 23	Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH) ₂	33

Figura 24	Termogramas de: ATG y CDB de los productos de molienda utilizando acero templado como material de molienda para el sistema Mg-Mg(OH) ₂	35
Figura 25	Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH) ₂ después del tratamiento térmico	36
Figura 26	Imágenes de MEB y sus respectivos espectros de EDS de la muestra de Mg-Mg(OH) ₂ , con 5 , 320 y 640 minutos de molienda mecánica	38
Figura 27	Imagen de MET en campo claro, campo oscuro, alta resolución e indexación del patrón de difracción electrónica de la muestra Mg-Mg(OH) ₂ con 5 min de MM	40
Figura 28	Imagen de MET en campo claro, campo oscuro y patrón de difracción de electrones de la muestra Mg-Mg(OH) ₂ con 320 min de MM	41
Figura 29	Imagen de MET en campo claro, campo oscuro y patrón de difracción de electrones de la muestra Mg-Mg(OH) ₂ con 640 min de MM	42
Figura 30	Difractogramas de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃ .	43
Figura 31	Termogramas de: ATG y CDB de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃ utilizando acero templado como material de molienda	45
Figura 32	Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃ después del tratamiento térmico	46
Figura 33	Imágenes de MEB y sus respectivos espectros de EDS de la muestra Mg-Mg(OH) ₂ -Al ₂ O ₃ con 5, 320 y 640 min de molienda mecánica	48

Figura 34	Imagen de MET en campo claro, campo oscuro y patrón de difracción de electrones de la muestra Mg-Mg(OH) ₂ a 5, 320 y 640 min de MM, respectivamente	50
Figura 35	Difractogramas de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃	51
Figura 36	Termogramas de: ATG y CDB de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃ utilizando acero templado como material de molienda	53
Figura 37	Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃ después del tratamiento térmico	55
Figura 38	Imágenes de MEB y sus respectivos espectros de EDS de la muestra Mg-Mg(OH) ₂ -Y ₂ O ₃ con 5, 320 y 640 minutos de molienda mecánica	56
Figura 39	Difracción de un haz de rayos X, por los planos (hkl) de un cristal. Para ángulos arbitrarios de incidencia (difracción destructiva). Para ángulos específicos en los que la difracción está en fase y se refuerzan mutuamente (difracción constructiva). Para ángulos específicos sin onda	68
Figura 40	Difractograma de fases cristalinas de NaCl y KCl	72
Figura 41	Difractograma de rayos X y patrón de difracción de electrones de una fase amorfa obtenida por Aleación Mecánica	73
Figura 42	Representación gráfica de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con la indicación de sus componentes	75
Figura 43	Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL 5600 LV, IF-UNAM	76
Figura 44	Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra	77

Figura 45	Patrón de difracción de electrones	78
Figura 46	Proceso de des-excitación de rayos X	79
Figura 47	Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X característicos (EDX)	80
Figura 48	Técnica de recubrimiento con oro para las muestras	81
Figura 49	Componentes de un microscopio electrónico de transmisión	82
Figura 50	Microscopio Electrónico de Transmisión, JEOL 4000EX, IF-UNAM	83
Figura 51	Esquema de un equipo típico para análisis térmico diferencial	85
Figura 52	Esquema de un termograma convencional y diferencial	86

1 INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial anual, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia de combustible tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. La producción de petróleo está gobernada por factores esencialmente políticos lo que resulta en precios volátiles y elevados [1]. Así mismo, el desabasto de los recursos naturales no renovables utilizados en la generación de energía, así como la contaminación que éstos producen, obliga a la búsqueda de alternativas para la producción de energía que puedan ser utilizadas en el futuro cercano. Las fuentes de energías renovables son diversas y abundantes, 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 se ha considerado como un combustible conveniente, limpio y económico debido a las diversas formas en que puede obtenerse, éste puede producirse a partir de una amplia variedad de fuentes de energía renovables tales como: el gas natural, el carbón, la biomasa, el agua, las aguas negras, de los residuos sólidos, llantas y de desechos de petróleo, entre otras [2]. También es considerado el combustible del futuro ya que es el elemento más abundante en la naturaleza, el más liviano (alto contenido de energía por unidad de masa) y su combustión con oxígeno es limpia, generando agua como subproducto. Sin embargo, comparado con otros combustibles de origen fósil (tal como el petróleo o el carbón), el hidrógeno almacena la menor cantidad de energía por unidad de volumen en condiciones ambiente [3].

Actualmente está siendo a nivel mundial la posibilidad de reemplazar los sistemas energéticos basados en combustibles fósiles por sistemas que contemplen al hidrógeno como vector energético, tanto por la factibilidad técnica de dicho reemplazo como por la característica renovable y no contaminante del hidrógeno [4].

El problema del hidrógeno como combustible es que en condiciones normales de presión y temperatura (presión atmosférica y temperatura ambiente) se encuentra

como gas diatómico; con una densidad de 0.8376 Kg.m^{-3} da como resultado que su almacenamiento como gas requiere de volúmenes muy grandes [5].

Actualmente existen diversos métodos físicos y químicos para almacenar hidrógeno, los cuales se indican en la figura 1 [6,7].

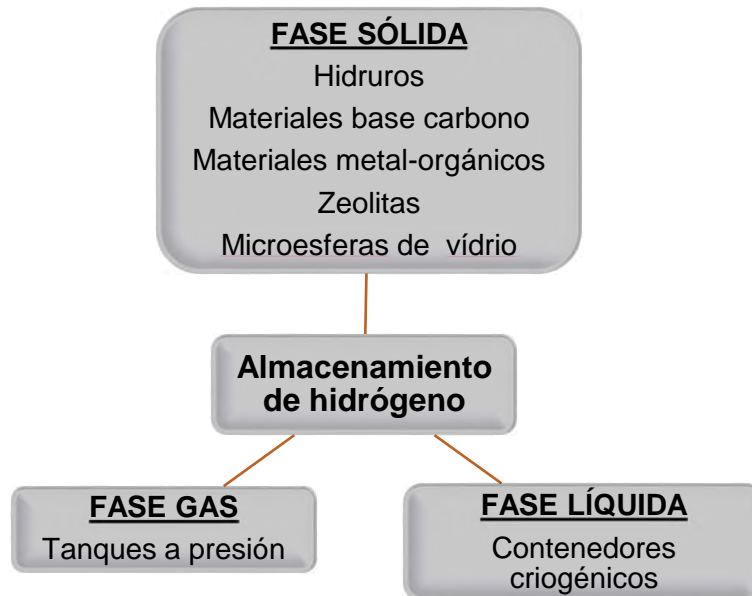


Figura 1. Diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno.

Los métodos en fases gas y líquida (métodos químicos) son las formas más utilizadas para almacenar grandes cantidades de hidrógeno. Sin embargo, la aplicación de hidrógeno como combustible en la industria automotriz se ha obstaculizado debido a las altas presiones resultantes en tanques para hidrógeno gaseoso (300 a 800 bar), así como a las bajas temperaturas (hasta -243°C) que se necesitan para mantener el hidrógeno en fase líquida.

Así una alternativa para almacenar hidrógeno, evitando altas presiones y temperatura criogénicas, es hacerlo en fase sólida (métodos físicos) puesto que la hidruración de polvos metálicos puede conducirse incluso a presión y temperatura ambiente.

Por lo anterior expuesto, en el presente trabajo se estudia y analiza la utilización de un molino de alta energía a nivel laboratorio para procesar polvos de magnesio que

puedan presentar características físico-químicas favorables para su utilización como medio de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro de magnesio (MgH_2).

2 ANTECEDENTE

2.1 Adsorción y desorción de gases sobre sólidos

La adsorción tiene lugar cuando un sólido se encuentra en un ambiente rodeado de moléculas de gas, se producen entre éstas y la superficie del sólido un número enorme de colisiones por segundo. Cada vez que una molécula se aproxima a la superficie del sólido desde una determinada dirección al azar pueden ocurrir dos cosas: la molécula rebota contra la superficie de la partícula o se queda adherida a ella (Fig.2). En el caso de que se quede adherida durante un breve momento, lo más habitual es que después salga despedida de la superficie con un ángulo que no tiene ninguna relación con el ángulo de incidencia (Fig.2a). A medida que se repitan los golpes de las moléculas de gas sobre la superficie de las partículas sólidas y se mantengan unidas brevemente, la concentración de moléculas de gas en la superficie de las partículas se hará más elevada que en el seno del gas. A este fenómeno de enriquecimiento de moléculas de gas en las inmediaciones de la partícula sólida se le denomina adsorción (Fig.2b).

Examinando microscópicamente las moléculas de gas y la superficie sobre la cual se encuentran adsorbidas se observa que ambas están vibrando. Estas vibraciones son lógicas debido al movimiento cinético consecuencia de la temperatura. Este movimiento sólo desaparece en condiciones de temperatura de cero absoluto. Además, la molécula de gas se incorpora a un punto de adsorción y se mueve por la superficie sólida hasta que vuelve a salir despedida y se une al caos reinante en la fase gaseosa. Sin embargo, puede ocurrir que antes de liberarse de nuevo, la molécula adsorbida sea empujada a otros puntos de adsorción. La intensidad y frecuencia del movimiento en superficie está relacionado directamente con la temperatura del sólido y la energía cinética de las moléculas. Por esta razón, cuanto menor es la temperatura, mayor es la adsorción en la superficie del sólido.

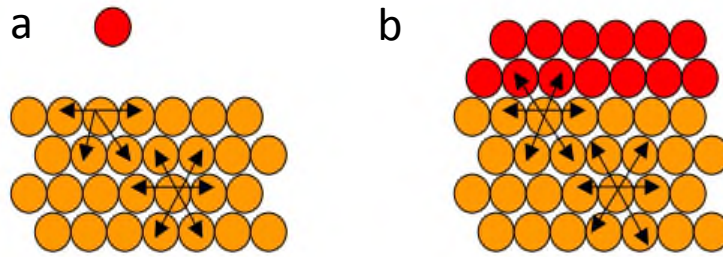


Figura 2: Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido (a) y en un sólido con un gas adsorbido (b).

La desorción es el fenómeno por el que una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido como respuesta a un descenso de la presión del medio. Es por definición el proceso inverso a la adsorción. Si la adsorción implicaba un aumento de la cantidad de gas adsorbido a medida que aumenta la presión del sistema, la desorción se traduce en una disminución del número de moléculas adsorbidas en la superficie como consecuencia de la disminución de presión del sistema en equilibrio. En algunos casos la adsorción es un fenómeno perfectamente reversible y las moléculas sufren una desorción en condiciones exactamente iguales a la adsorción previa. Sin embargo, en materiales geológicos, la mayor parte de las veces se obtienen diferentes condiciones de equilibrio durante la desorción, lo que provoca una cierta histéresis que da una valiosa información sobre el tipo de material estudiado.

Dentro del fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos comportamientos límites, denominados fisisorción y quimisorción; aunque es frecuente observar comportamientos intermedios. A continuación se describirán brevemente cada uno de ellos, enunciando las grandes propiedades que los caracterizan así como las principales diferencias existentes entre ellos.

En la fisisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Este hecho define todas las características propias de la fisisorción:

- ❖ Es una interacción débil, ya que las fuerzas de Van der Waals son débiles [8].
- ❖ Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) que se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra. Al ser un proceso exotérmico, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión.
- ❖ La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- ❖ La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación.

La quimisorción fue propuesta por Langmuir en 1916 [9]. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

- ❖ Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- ❖ Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y son del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = -(100-500)$ kJ/mol. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias).
- ❖ La quimisorción es específica. Por ejemplo el N_2 es quimiadsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb.
- ❖ Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una mono capa sobre la superficie.

Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

- ❖ En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

La Figura 3 presenta el comportamiento de las moléculas en las cercanías de una superficie sólida. En la figura 3a se muestra la evolución de la energía potencial de una molécula en función de la distancia a la superficie del sólido. En la figura 3b se muestra la misma evolución en una molécula disociada (cargada eléctricamente). En la figura 3c se combinan las dos curvas de energía potencial, en donde se puede observar que el mínimo absoluto de la curva de potencial morado define la distancia a la que tendrá lugar la quimisorción. El mínimo de la curva roja define la distancia a la que la fisorción será el fenómeno predominante. La distancia intermedia donde se intersectan ambas curvas es la energía potencial de la molécula aislada equivale a la de la molécula disociada y es la distancia a la que se produciría la disociación de la molécula gaseosa [10].

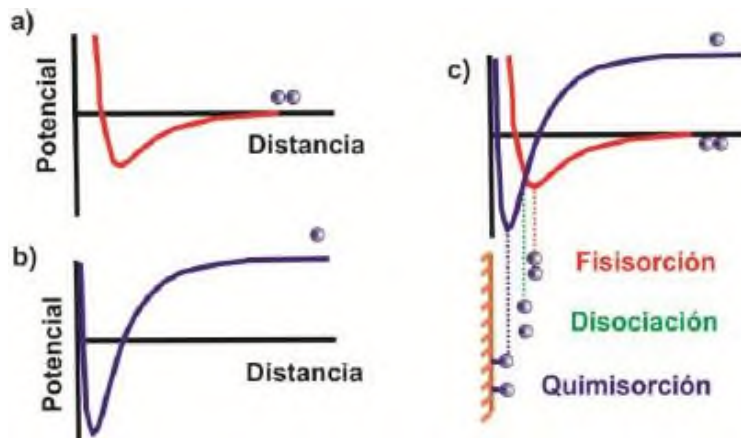


Figura 3: Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana. (a) Fisorción. (b) Fisorción de una molécula disociada. (c) Fisorción seguida de quimisorción.

2.2 Procesos mecanoquímicos (PMQ).

2.2.1 Síntesis mecanoquímica (SM).

Las síntesis mecanoquímica es el término aplicado al procesamiento de polvos, en el que las reacciones químicas y transformaciones de fase tienen lugar durante la molienda debido a la aplicación de energía mecánica [11-13]. Una característica importante del proceso es que la deformación plástica y los procesos químicos se producen casi simultáneamente. En las reacciones mecanoquímicas suelen resultar síntesis de nuevos materiales, procesos de óxido/reducción, reacciones de intercambio, la descomposición de compuestos, y las transformaciones de fase en sólidos orgánicos e inorgánicos. Los materiales producidos de esta manera tienen aplicaciones en áreas tales como materiales de almacenamiento de hidrógeno, amortiguadores de gas, fertilizantes y catalizadores.

Se distingue entre Aleación Mecánica (AM) y la Molienda Mecánica (MM) dependiendo de si sus componentes iniciales son elementos puros o compuestos sintetizados mediante otras técnicas [14].

2.2.2 Aleación mecánica (AM).

La aleación mecánica es una técnica novedosa con la cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales (dureza, resistencia, elasticidad aumenta la conductividad magnética, etc.). Esto es debido al refinamiento microestructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos en el proceso de molienda.

El proceso de AM fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Se han obtenido aleaciones base aluminio, titanio, silicio, molibdeno y níquel, entre otros; incluyendo los intermetálicos del sistema Ni-Al, así como en sistemas binarios Al-Zr, Fe-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co [15].

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos, como la molienda mecánica que se puede obtener a un menor costo que una fundición. Como no es necesaria la utilización de altas temperaturas es un proceso más seguro y menos

contaminante; aunque está limitado a producir bajos volúmenes. Sin embargo, debido a la alta reactividad de los polvos metálicos es necesario mantener un estricto control de la atmósfera de trabajo y del manejo de los polvos. Los materiales que se producen por AM son materiales con una estructura nanocrystalina [15].

2.2.3 Molienda mecánica (MM).

La molienda mecánica es una técnica de procesamiento de materiales en estado sólido, la cual permite la obtención de polvos con estructuras cristalinas imposibles de alcanzar con otras técnicas, lo que puede derivar en el mejoramiento de sus propiedades físicas [16]. Además, la técnica ha sido utilizada desde hace muchos años en la purificación, la homogeneización o la amorfización de polvos o materiales de partida en numerosas aleaciones. Otro posible uso de la molienda es que debido a la deformación en las partículas se facilita su posterior sinterización.

En el proceso de la molienda mecánica se producen impactos continuos debido al movimiento continuo de bolas o cuerpos molidores que inducen soldadura y fractura de las partículas de polvo. Normalmente hay una etapa en el proceso en la que se produce un equilibrio entre la soldadura y la fractura, obteniéndose polvos con una microestructura muy homogénea [16-19]. De este modo las partículas de polvo se refinan obteniéndose polvos ultrafinos con una cierta distribución de tamaños de partículas. La utilización de molinos de alta energía permite ir más allá y reducir el tamaño de las partículas a dimensiones micrométricas, e incluso nanométricas. Lo anterior es debido a que la energía involucrada en las colisiones es mucho mayor.

2.2.3.1 Variables de proceso de molienda.

La molienda mecánica (MM) es un proceso complejo que implica la optimización de un número de variables de proceso para alcanzar la fase de producto deseado como la microestructura o las propiedades físicas. 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 molienda.
- Relación peso de las bolas y muestra.
- Grado de llenado del contenedor.
- Atmósfera de molienda.
- Agente de proceso de control.
- 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/muestra, 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 [15].

2.2.3.2 Tipos de molinos.

Existen diferentes tipos de molinos que están disponibles para AM y MM. Estos molinos difieren principalmente en su capacidad, velocidad y temperatura de operación; así como de algunas otras características de control. Dependiendo del tipo y la cantidad de material a ser procesada se debe de elegir el molino y los medios de molienda. Se ha demostrado recientemente que el grado de contaminación (asociado con el desgaste o fractura de las bolas o contenedores de molienda) y el grado de amorfización de la muestra depende del tipo de molino utilizado [31]. Comercialmente existen diversas marcas y modelos, comúnmente los

molinos SPEX se utilizan para la exploración y los molinos planetarios de bolas Fritsch Pulverisette o Attritor se utilizan para producir grandes cantidades de muestra. Aunque es muy importante diferenciar entre la molienda de baja energía y la de alta energía.

➤ Molienda de Baja Energía

El molino horizontal de bolas es el más utilizado a nivel industrial para el procesamiento de polvos y se pueden obtener lotes de hasta 1250 Kg (Fig. 4a) [26]. Su funcionamiento consiste en la rotación de un cilindro que contiene el medio de molienda y el polvo. El mecanismo de fragmentación (atracción y de impacto) está en función de la velocidad de rotación, la cual al alcanzar una velocidad crítica provoca que el medio de molienda permanezca estático sobre las paredes del contenedor debido a la fuerza generada dentro del cilindro (Fig. 4b).

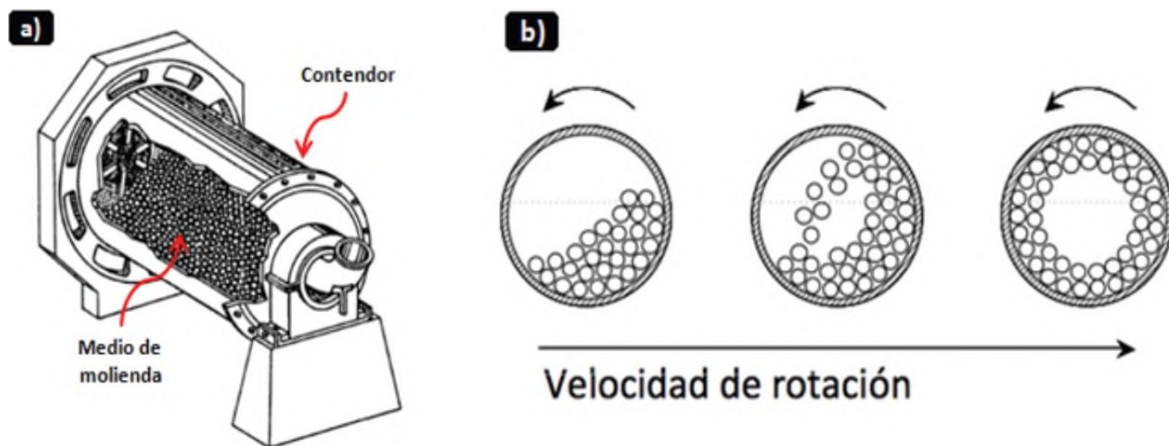


Figura 4. (a) Molino horizontal de bolas y (b) Esquema lateral del molino en rotación.

➤ Molienda de Alta Energía

En el equipo de molienda de alta energía, la cantidad de polvos que se pueden procesar en el laboratorio es de 0.5 a 240 g.

Los molinos planetarios de bolas pueden usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías finísimas. Además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, estos molinos cumplen técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuentan con el rendimiento

energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas [20]. Estos son fabricados por Fritsch GmbH o Retsch. El molino planetario de bolas debe su nombre al movimiento de sus viales o contenedores como el movimiento de planetas en el sistema solar. Los viales están dispuestos en un soporte de disco giratorio y un mecanismo de accionamiento que causa que roten alrededor de sus propios ejes. De esta forma se tiene la fuerza centrífuga producida por el giro de los viales alrededor de sus propios ejes y la fuerza producida por el soporte de disco giratorio. Dado que los viales y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan en direcciones opuestas. Esto hace que las bolas trituren por efecto de fricción, al correr por la pared interior del vial, y por efecto del impacto de las bolas al despegar y viajar libremente a través de la cámara interior del vial y chocar con la pared (Fig. 5). Además, las bolas de molienda impactan entre sí intensificando considerablemente el efecto de impacto.

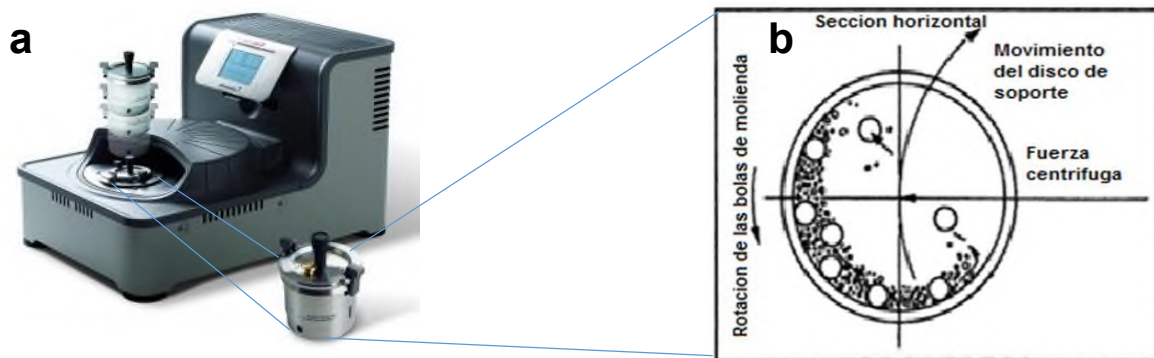


Figura 5. (a) Molino planetario de bolas Pulverisette 7 premium line, Fritsch y (b) el movimiento de las bolas en el interior del molino planetario de bolas.

Existen comercialmente tazones con diferentes capacidades que se utilizan para procesar polvos que presentan capacidades de: 50, 80, 250 y 500 mL. Los tazones y bolas están disponibles en ocho diferentes materiales: ágata, nitruro de silicio, óxido de circonio sinterizado (corindón), acero inoxidable, acero al cromo, acero cromo-níquel, carburo de tungsteno y poliamida (plástico), cabe mencionar que los materiales de molienda nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno, se encuentran disponibles actualmente en la Universidad del Papaloapan, campus

Tuxtepec. En la tabla 1 se muestra los diferentes materiales de molienda con algunas de sus respectivas características.

Tabla 1. Característica de los materiales de molienda del molino.

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la abrasión
Ágata (99.9) SiO ₂	2.65	Buena
PTFE con núcleo de acero	3.0	Adecuada
Nitruro de silicio(90% Si ₃ N ₄)	3.1	Extremadamente buena
Corindón sinterizado(99.7% Al ₂ O ₃)	>3.8	Medianamente buena
Corindón sinterizado-2(85-90% Al ₂ O ₃)	>3.8	Medianamente buena
Acero inoxidable(12.5-14.5% Cr + 1% Ni)	7.8	Medianamente buena
Acero templado(1.0-1.65% Cr)	7.9	Buena
Carburo de tungsteno(93.2% WC + 6% Co)	14.7	Muy buena
Oxido de Zirconio(94.8% ZrO ₂)	5.7	Muy buena

Con el molino vibratorio la cantidad de muestra que se puede procesar se encuentra en un intervalo de 2 a 20 g. La muestra se coloca dentro de un contenedor junto con el medio de molienda que normalmente son fabricados de acero inoxidable. El contenedor es impulsado por un motor que gira a una velocidad de hasta 1,200 rpm (Fig. 6). De esta manera el contenedor oscila de atrás hacia delante y de un lado hacia el otro, por lo que el contenedor tiene movimiento en tres direcciones y toma la forma del símbolo infinito (∞). La velocidad que pueden alcanzar las bolas durante la molienda es de 5 m/s [15].



Figura 6. Molino vibratorio.

El molino atricionado se caracteriza por ser un molino vertical y estático con un juego de propelas en rotación en el interior y concéntrico al contenedor (Fig. 7). El proceso de molienda en este molino se lleva a cabo por la acción de rotación de las propelas que transmiten energía cinética al medio de molienda; durante la molienda las partículas están sujetas a fuerzas de atrición y corte. La velocidad a la que operan estos molinos es de 60 a 800 rpm.

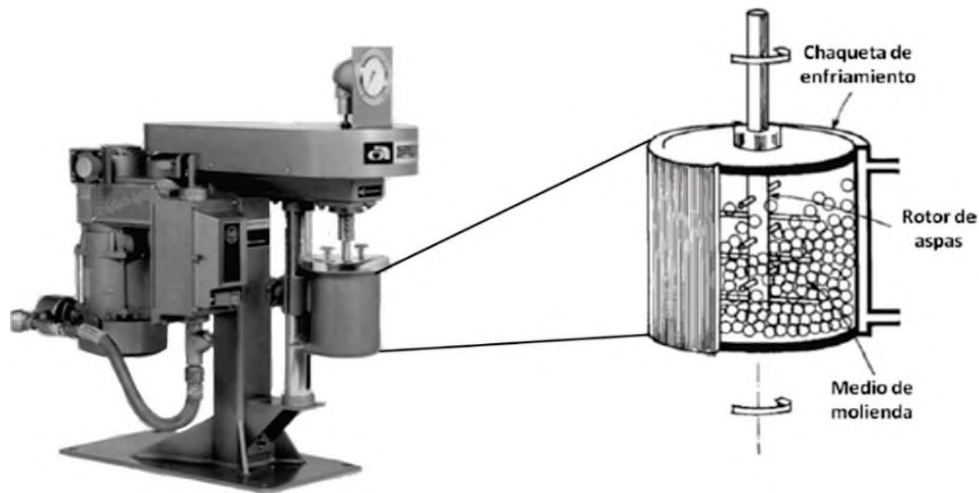


Figura 7. Molino atricionador.

El molino simolyer está constituido por una cámara estática horizontal con un ensamble de propelas concéntricas a la cámara (Fig. 8a). Este equipo es considerado de alta eficiencia debido a la reducción en un 90% de las zonas muertas. Prácticamente todos los polvos se encuentran en movimiento junto con el medio de molienda (Fig. 8b).

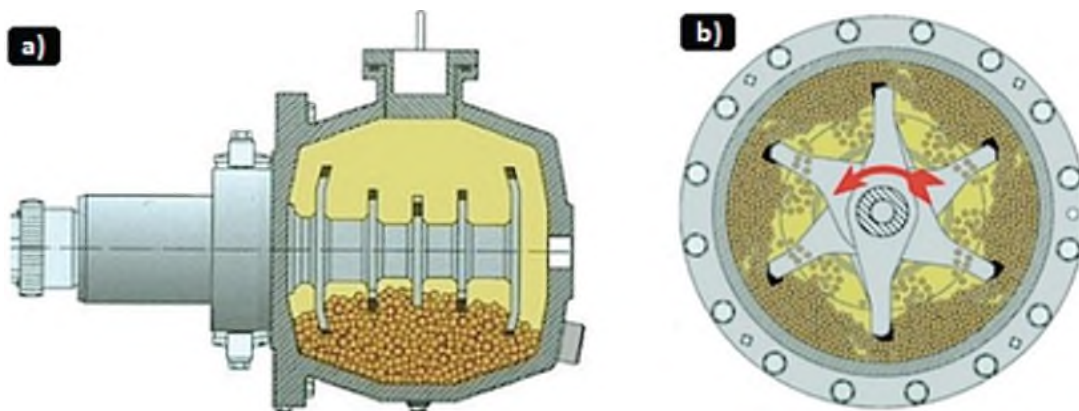


Figura 8. (a) Esquema lateral del molino Simolyer en reposo, (b) esquema frontal del molino Simolyer en operación.

2.3 Estabilidad y metaestabilidad

La estabilidad termodinámica ocurre cuando un sistema está en su estado de menor energía o equilibrio químico con su entorno. Este puede ser un equilibrio dinámico, en donde moléculas o átomos individuales cambian de forma, pero su número total en una forma o estado particular se conserva. Este tipo de equilibrio químico termodinámico se mantendrá indefinidamente a menos que el sistema sea modificado. Los sistemas químicos pueden presentar cambios en el estado de la materia o a un grupo de reacciones químicas, dando lugar a diferentes transiciones termodinámicas (Fig. 9), como por ejemplo la metaestabilidad, que es la propiedad de un sistema con varios estados de equilibrio, es decir, durante un considerable espacio de tiempo el sistema presenta un equilibrio débilmente estable. Sin embargo, bajo la acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable. Normalmente la metaestabilidad es debida a transformaciones de estado lentas.

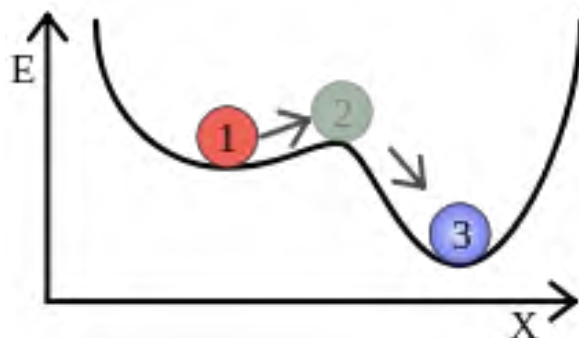


Figura 9. Un sistema metaestable con un estado débilmente estable (1), un estado inestable de transición (2) y un estado fuertemente estable (3).

Por ejemplo, a temperatura ambiente los diamantes son metaestables porque la transformación a su forma estable, el grafito, es extremadamente lenta. A mayores temperaturas la tasa de transformación se incrementa y el diamante se convierte en grafito.

2.4 Métodos de almacenamiento de hidrógeno

Si pensamos en el hidrógeno como combustible, es razonable entonces pensar “DÓNDE” lo tendremos almacenado y que tipos de contenedores serán apropiados para su transporte. Existen tres principales formas de almacenamiento de hidrógeno: como gas comprimido, hidrógeno líquido y en forma de hidruros metálicos.

El manejo de hidrógeno en forma de gas comprimido es la tecnología más utilizada actualmente para su almacenamiento. Sin embargo, puesto que el hidrógeno gaseoso posee una densidad volumétrica baja, y requiere de contenedores sometidos a presiones que van de 300 a 800 bar para poder alcanzar hasta un 7 % en peso de hidrógeno del peso total del tanque [21]. La energía necesaria para comprimir hidrógeno en fase gas es de $36 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$ a 340 bar y de $47 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$ a 690 bar [22]. Así, para aplicaciones en automóviles, se necesita un tanque con una presión de hidrógeno de 800 bar para recorrer una distancia de 300 a 500 Km [23]. Además este tipo de tanques requieren de un recubrimiento de fibra de carbono con una capa de polímero de alto peso molecular (liner), principalmente para evitar la fragilización del tanque debido a la difusión de hidrógeno en la red cristalina del acero [24].

El hidrógeno en fase líquida es particularmente atractiva, ya que permite incrementar la masa de hidrógeno con relación al volumen del contenedor. El hidrógeno puede ser licuado a una temperatura extremadamente baja, su punto de licuefacción es 20.38 K (-252.77 °C), lo que permite almacenarlo como un líquido criogénico (a baja presión y baja temperatura). Por tanto, para este tipo de almacenamiento son necesarios tanques aislados y a baja presión. Estas condiciones evitan que el hidrógeno pase a vapor, lo que puede ocurrir si se aumenta demasiado la presión dentro de los recipientes. Por lo tanto, la pérdida de hidrógeno por evaporación está en función del tamaño, la forma y el aislante térmico del recipiente. También es proporcional a la relación superficie/volumen, por lo cual la velocidad de evaporación disminuye al aumentar el tamaño del contenedor. Para recipientes térmicos, tipo Dewar esférico de doble pared con aislamiento de vacío,

las pérdidas diarias por evaporación son: 0.4 % para los tanques cuyo volumen es de 50 m³, 0.2 % para los de 100 m³ y 0.06 % para los de 20,000 m³ [6].

La energía teórica necesaria (trabajo) para licuar el hidrógeno desde la temperatura ambiente es 3.23 kWh/kg, pero el trabajo técnico es de 15.2 kWh/kg, casi la mitad del valor calórico más bajo de combustión. El gran consumo de energía para la licuefacción y la continua pérdida por evaporación limitan el posible uso de sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido para aplicaciones donde el costo del hidrógeno no es importante y el gas es consumido en un corto tiempo, como por ejemplo en aplicaciones aéreas o espaciales.

El hidrógeno en fase sólida puede ser almacenado a partir de compuestos formados con un metal de transición (MH_x) y se denominan hidruros binarios. Estos son clasificados en tres grupos de acuerdo al tipo de enlace entre el hidrógeno y el metal: iónicos, metálicos y covalentes. Cada uno de los tres grupos anteriores posee diferentes propiedades físicas y químicas, estructura cristalina y capacidad de almacenamiento de hidrógeno [25].

2.4.1 Almacenamiento de hidrógeno en hidruros binarios

Una identificación preliminar de los hidruros idóneos para ser utilizados como medio de almacenamiento de hidrógeno es mediante el valor de la entalpía de formación de cada hidruro (ΔH°). Esta propiedad termodinámica determina la estabilidad de cada hidruro. Un valor muy negativo es característico de un alto grado de estabilidad, por lo que la recuperación de hidrógeno solamente es posible a altas temperaturas y bajas presiones. Valores menos negativos significa una baja estabilidad y, por lo tanto, la formación del hidruro se lleva a cabo a altas presiones y bajas temperaturas [25]. Se considera que un valor adecuado de ΔH° debe estar en un rango de -25 a -76 KJmol⁻¹ H₂ [26].

Por otra parte, el porcentaje en peso de hidrógeno contenido en el hidruro formado es una variable importante en la selección del sistema considerado como medio de almacenamiento de hidrógeno. En la tabla 2 se muestran algunos hidruros binarios con su respectivo valor de entalpía de formación, la cantidad porcentual en peso de

hidrógeno que puede almacenar y la temperatura que se necesita para formar el hidruro [25-27].

Como se observa en la tabla 2 los hidruros PdH y VH₂, la reacción metal-hidrógeno es posible a una temperatura de 25 y 35 °C respectivamente; sin embargo, en el caso del PdH la cantidad en peso de hidrógeno que puede almacenar es muy reducida. Además, los metales V y Pd son escasos y su precio es muy elevado.

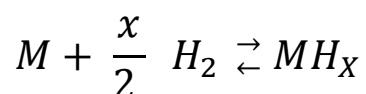
Tabla 2 Hidruros binarios.

Hidruro metálico	% peso de H ₂	ΔH° (KJmol ⁻¹ H ₂)	T (°C)
VH₂	3.8	-17.30	35
PdH	0.6	-33.5	25
AlH₃	10.0	-46.0	150
NaH	4.2	-56.5	425
KH	2.5	-57.7	415
MgH₂	7.6	-75.3	300
LiH	12.6	-116.3	720
CaH₂	4.8	-182.5	600

Aparentemente el AlH₃ muestra buenas condiciones para almacenar hidrógeno, sin embargo, a pesar de almacenar 10 % en peso de hidrógeno, el AlH₃ necesita una presión de 2 GPa para formar hidruro [27], por lo que su uso sería limitado a contenedores que puedan resistir altas presiones. Por su parte, el MgH₂ posee una capacidad de almacenamiento de hasta 7.6 % en peso, es ligero y es abundante, pero su temperatura de operación es relativamente alta y presenta una lentitud en la absorción y desorción de H₂.

2.5 Formación de Hidruros Metálicos.

La gran mayoría de los metales reaccionan con el hidrógeno para formar hidruros metálicos de acuerdo con la siguiente reacción:



Donde “M” es un metal y “x” es la relación atómica de hidrógeno en el metal. La reacción en la mayoría de los casos es exotérmica y reversible, como es el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos. La naturaleza del enlace metal-hidrógeno y las propiedades del hidruro dependerán de la ubicación del metal en la tabla periódica [28].

Los hidruros metálicos pueden formarse con la simple exposición del metal a una atmosfera de hidrógeno (Fig. 10). Esto se debe a que al entrar en contacto el hidrógeno y un metal, las moléculas del gas son adsorbidas en la superficie del metal (fisisorción, Fig. 10b).

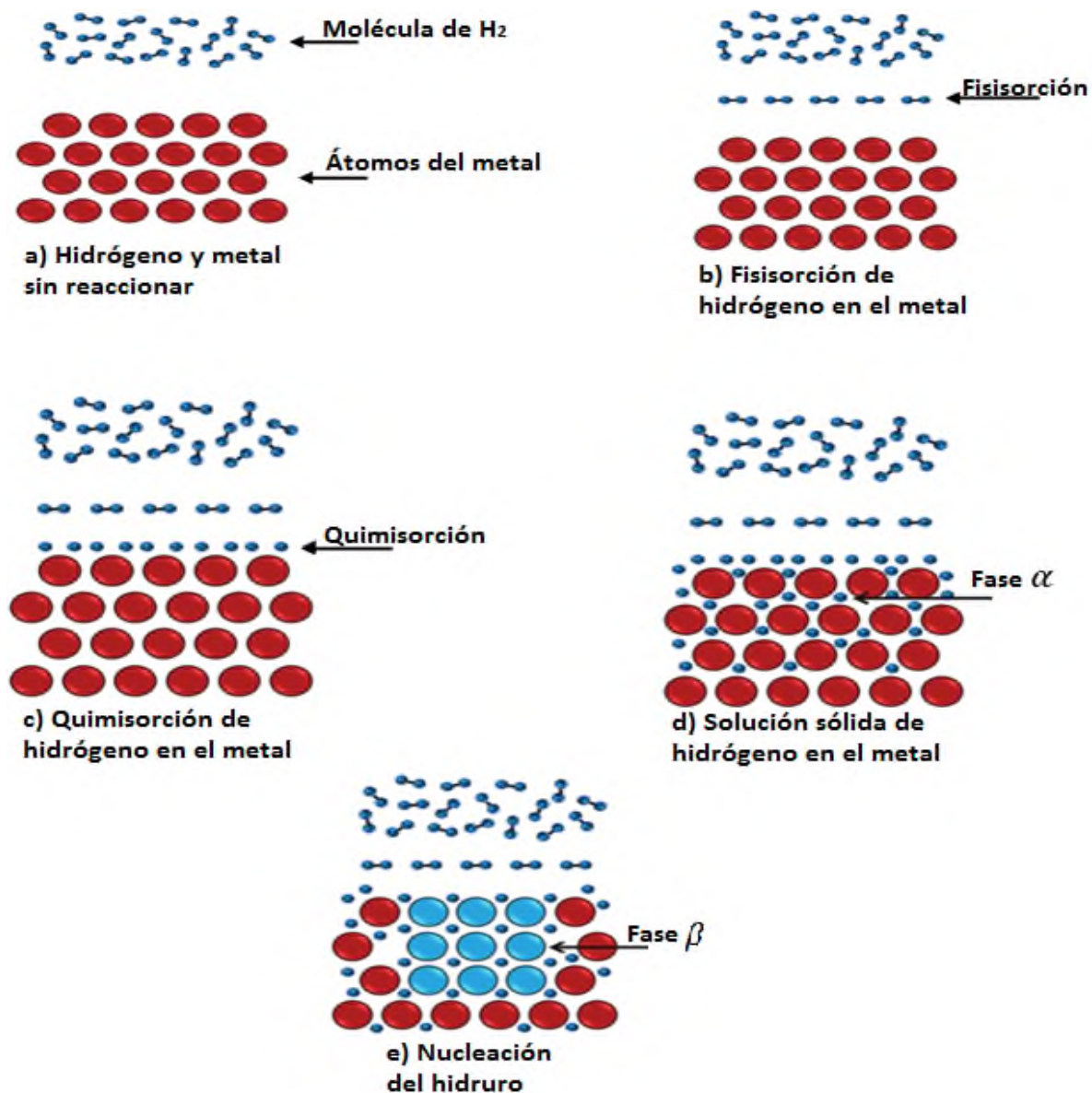


Figura 10. Representación de la formación de hidruro.

En el proceso, algunas moléculas de H_2 se disocian en átomos de hidrógeno (quimisorción, Fig. 10c), se difunden en los sitios intersticiales de la estructura cristalina del metal, forman una solución sólida de hidrógeno en el metal (Fig. 10d) y al alcanzar la saturación forman una nueva fase (Fig. 10e) [29].

El fenómeno de adsorción de hidrógeno en el metal se describe mediante el diagrama de Lennard-Jones (Fig. 11), en donde la trayectoria de la curva representa la atracción de una molécula de hidrógeno hacia la superficie del metal.

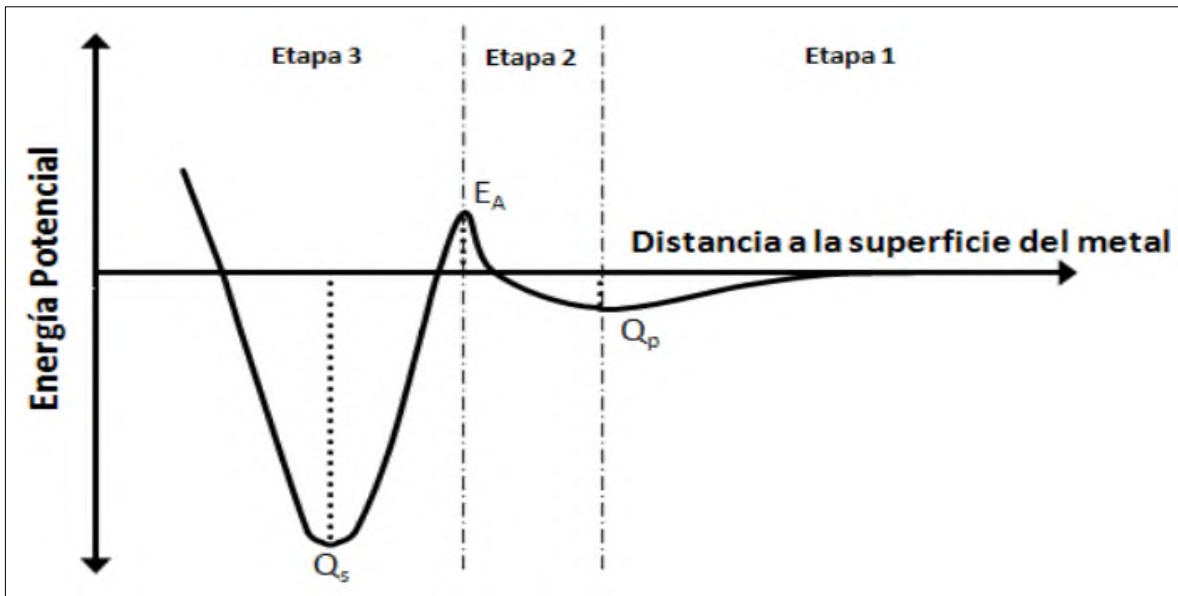


Figura 11. Diagrama de Lennard-Jones.

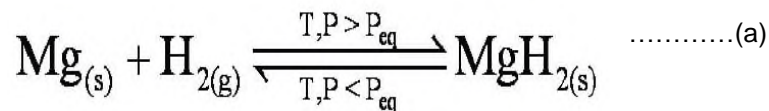
En la primera etapa de formación del hidruro, la molécula del hidrógeno se adhiere a la superficie del metal mediante fuerzas de Van der Waals; la profundidad del punto Q_p es la cantidad de calor que se libera al llevarse a cabo este proceso ($\sim 8 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En este punto la distancia entre la superficie del metal y la molécula de hidrógeno es aproximadamente de 2 a 3 Å. Este fenómeno es conocido como fisisorción.

Si la molécula de hidrógeno tiene suficiente energía potencial para vencer la barrera energética (E_A , energía de activación), la molécula de hidrógeno se disocia para combinarse químicamente con el metal; este fenómeno es conocido como quimisorción. La profundidad del punto Q_s es la cantidad de calor liberado en esta etapa ($100 - 210 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y hay una distancia entre el hidrógeno y el metal de 0.5 a 1.0 Å [30-31].

2.6 Magnesio como medio de almacenamiento de H₂: el MgH₂

El magnesio reúne ciertas características que lo distinguen de los demás metales para ser considerado como medio de almacenamiento de hidrógeno. El magnesio puede almacenar hasta 7.6 % en peso de hidrógeno (Tabla 2) y es uno de los elementos más abundante en la corteza terrestre por lo que su costo es bajo.

El hidrógeno reacciona con el magnesio de acuerdo con la reacción (a), la cual es una reacción reversible y está determinada por la presión de hidrógeno. Esto significa que si la presión de hidrógeno es mayor que la presión de equilibrio el hidruro se forma, mientras que si está por debajo de la presión de equilibrio el hidruro metálico se descompone en sus elementos originales, hidrógeno gas y metal sólido.



El magnesio tiene una estructura hexagonal (Fig. 12a), mientras que el hidruro de magnesio tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo tipo rutilo (Fig. 12b). Al formarse el hidruro, el volumen del material aumenta un 15 %.

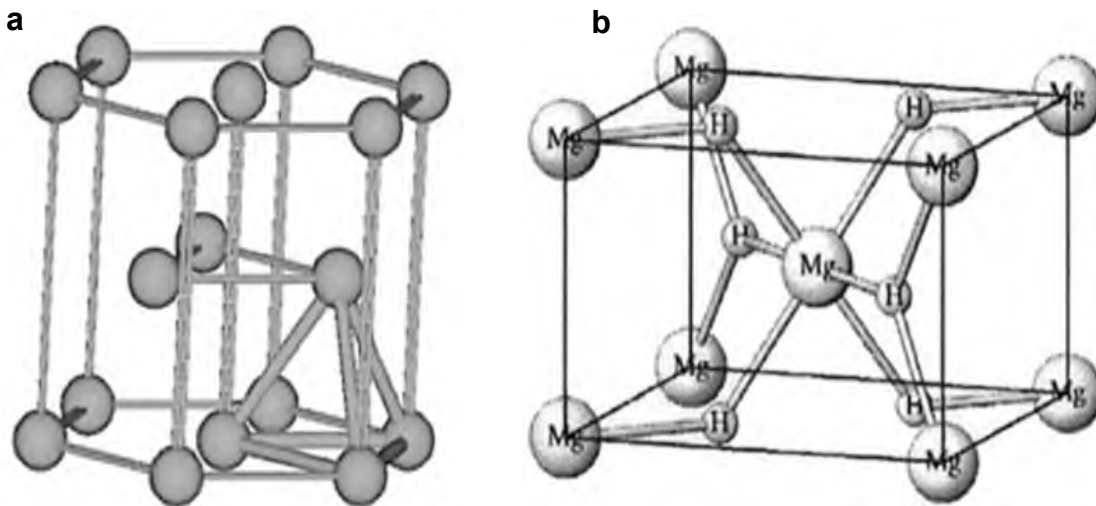


Figura 12. (a) Estructura del magnesio y (b) estructura de hidruro de magnesio (b).

El MgH₂ puede formarse a partir de Mg metálico a una temperatura de 300 °C. Sin embargo, la cinética de reacción es muy lenta, tardando días en llevarse a cabo la reacción completa. Además, el hidrógeno no alcanza a reaccionar con todo el metal. Sin embargo, usando Mg nanocristalino, generado por molienda mecánica, y con la

adición de un catalizador la reacción de hidrogenación ocurre más rápido, dando como resultado que la reacción se lleve a cabo incluso en segundos [32].

Por otra parte, con el aleado mecánico se puede formar un compuesto intermetálico con características termodinámicas diferentes a las del hidruro simple. De esta manera es posible reducir la temperatura de reacción y modificar sus propiedades cinéticas. Un compuesto intermetálico que ha sido ampliamente estudiado es la aleación Mg_2Ni [33-34]. Este compuesto forma el hidruro Mg_2NiH_4 a una temperatura de 250 °C cuya entalpia de formación es de -65 KJmol^{-1} . Sin embargo, la cantidad de almacenamiento de hidrógeno en peso es de sólo 3.6 %.

2.7 Adición de catalizadores en la formación de MgH_2

Una razón por la cual la cinética de hidruración del magnesio es lenta es la limitada velocidad de disociación de la molécula de hidrógeno (en átomos de hidrógeno) sobre la superficie del metal [35]. Se sabe que algunos metales de transición como Pd, Ni, Ti y Pt presentan un efecto catalítico sobre la cinética de absorción y desorción de hidrógeno en el sistema Mg-H [36]. En especial, el paladio tiene un buen desempeño como catalizador [37]. La principal desventajas de utilizar Pd es su escasez y, por lo tanto, su precio elevado.

Por otra parte, los óxidos de metales de transición como Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 y Fe_3O_4 , han demostrado tener un mejor desempeño como catalizadores en la rapidez de formación y descomposición del MgH_2 [38-40]. Actualmente se está trabajando para mejorar su comportamiento mediante aleado mecánico. La AM produce un polvo muy fino de compuesto nanoestructurado que mejora en forma considerable la cinética y disminuye a su vez la temperatura de desorción, sin desmejorar apreciablemente la capacidad de almacenamiento (~5 - 7.6 % en peso). Entre los catalizadores más utilizados se encuentran los óxidos de los metales de los grupos 3d y 4d de la tabla periódica (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 y Nb_2O_5). Los óxidos modifican de manera más eficiente la cinética de absorción y desorción de hidrógeno en el magnesio en comparación con otros catalizadores como carburos y nitruros (Figura 13).

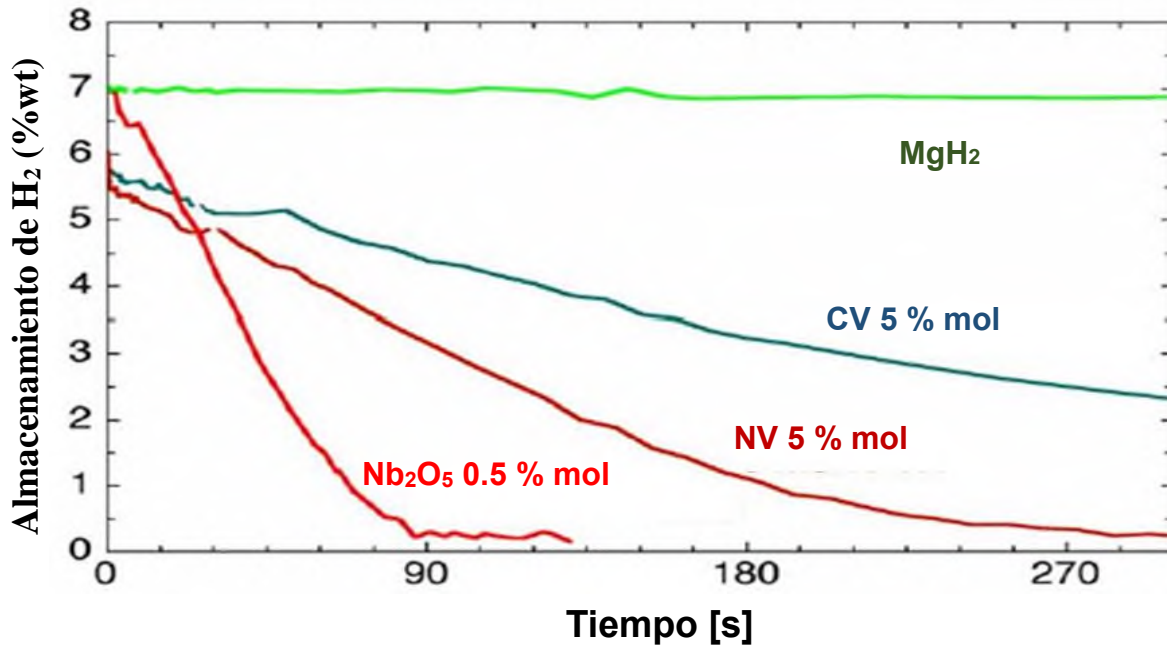


Figura 13. Efecto de diferentes catalizadores en la velocidad de desorción de hidrógeno del magnesio.

De forma general, los distintos óxidos de metal probados como catalizadores se pueden agrupar en dos grandes grupos, los óxidos de metales que tienen valencias simples o múltiples (Fig. 14). Evidentemente los que presentan un mayor efecto en la cinética son los elementos con valencia múltiple. Por ejemplo, el Nb presenta cuatro valencias, que son: 5⁺, 4⁺, 3⁺ y 2⁺ (Fig. 14). Sin embargo existen muchos problemas con este tipo de óxidos. Tantos estados de oxidación hacen muy difícil poder controlar y mantener la fase cristalina táctica, estos cambios estructurales hacen que el material sea bueno y rápido para almacenar hidrógeno en el primer ciclo pero consecuentemente el efecto disminuye o se pierde con los ciclos de carga y descarga de hidrógeno. Por tanto se debe tener control absoluto de la atmósfera durante el procesamiento, lo que eleva aún más los costos en el proceso de almacenamiento de hidrógeno.

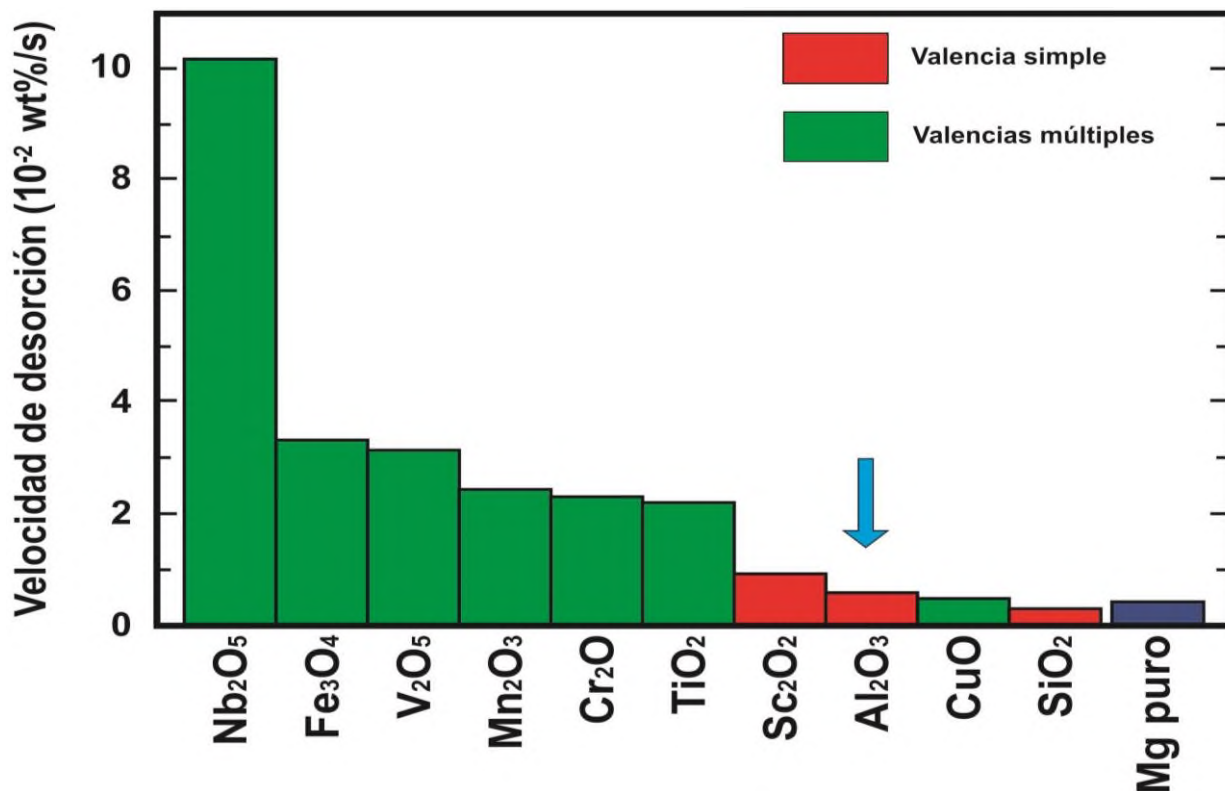


Figura 14. Diferentes óxidos metálicos usados como catalizadores en la absorción/desorción de H₂.

2.7.1 Influencia del Al₂O₃ e Y₂O₃

A diferencia de los óxidos de metal de valencia múltiple, los óxidos de metales monovalentes (como es el caso de Al³⁺ e Y³⁺) presentan poco efecto en la velocidad de desorción, aunque son sumamente estables y considerablemente más económicos. Pero poco se ha estudiado este tipo de sistemas. Sin embargo, si se parte de una estructura estable y se logra incrementar su efecto en la cinética de hidruración y deshidruración, se logrará tener un material catalizador con largo tiempo de vida útil. Reduciendo con esto además los costos del catalizador de procesamiento. Sin embargo, poco se sabe de la interacción Mg-Al₂O₃, Mg-Y₂O₃, Mg(OH)₂-Al₂O₃ y Mg(OH)₂-Y₂O₃, y mucho menos del efecto de la molienda mecánica en estos sistemas. De ahí el origen de este trabajo.

3 JUSTIFICACIÓN

La técnica de Aleación Mecánica (AM) o molienda de alta energía permite la obtención de polvos con composiciones y estructuras cristalinas imposibles de alcanzar con otras técnicas. Por lo tanto, se cree que debido a la fragmentación y posterior reducción del tamaño de partícula producidas durante la molienda mecánica de alta energía se obtendrán polvos con una estructura cristalina metaestable y/o con una alta concentración de defectos que generen una mejor interacción con el hidrógeno. El efecto del AM también tendrá un efecto en la incorporación de aditivos a los hidruros que mejoren la cinética de hidruración-deshidruración de los polvos.

4 OBJETIVOS

4.7 Objetivo general.

- Explorar la formación de fases metaestables dentro de los sistemas Mg, $Mg_{(1-x)}(Al_2O_3)_x$ y $Mg_{(1-x)}(Y_2O_3)_x$ por efecto de la molienda mecánica.

4.2 Objetivos específicos.

- Evaluar el efecto de la molienda mecánica en los sistemas Mg, $Mg_{(1-x)}(Al_2O_3)_x$ y $Mg_{(1-x)}(Y_2O_3)_x$.
- Caracterizar microestructural y morfológicamente los productos de la molienda por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), Análisis Termo Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Molienda Mecánica de Alta Energía

Por vía seca se prepararon las siguientes muestras: Mg + Mg(OH)₂ (5g), Mg + Mg(OH)₂ (4g) - Al₂O₃ (1g, pureza de 99.9%) y Mg + Mg(OH)₂ (4g)-Y₂O₃ (1g, pureza del 99.99%). La molienda mecánica de alta energía se realizó en un molino planetario de bolas Pulverisette 7 premium line marca Fritsch. La molienda se realizó manteniendo fija la velocidad (400 rpm), el volumen del tazón (80 ml), el material del tazón y las bolas (Fe), el número de bolas (15 bolas de 10 mm) y la atmosfera (aire) (Fig. 15). Se obtuvieron muestras de 0.5g a diferentes intervalos de tiempo de molienda: 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 y 640 minutos. La molienda se llevó a cabo en ciclos de 5 min de molienda por 5 min de reposo para evitar el calentamiento.

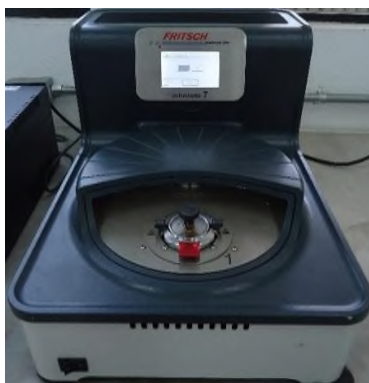


Figura 15. Molino planetario de bolas, modelo “planetary micro mil pulverisette 7” de marca Fritsch.

En este trabajo, posteriormente a la molienda mecánica, algunas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos isotérmicos en un horno tubular con una atmósfera de aire a 700°C durante 2 horas y un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. La finalidad del tratamiento fue la de modificar la estructura cristalina que forman las aleaciones (Mg-Mg(OH)₂, Mg-Mg(OH)₂ – Al₂O₃ y Mg-Mg(OH)₂ - Y₂O₃) sin variar la composición química de los mismos.

5.2 Tratamiento térmico

El Horno tubular utilizado en este trabajo es el modelo GSL1100 (Fig. 16) con un intervalo de temperatura de 200 a 1100 °C. El horno consta de un tubo de cuarzo (con dimensiones de D.I.=4.6 cm, D.E.=5.04 cm y L=60.96 cm) y un recubrimiento aislante de alúmina. El horno tiene la capacidad de cambiar de posición, horizontal o vertical, sistema de atmósfera controlada, y un sistema de control de 30 pasos para su operación.



Figura 16. Horno tubular modelo GSL 1100.

5.3 Caracterización estructural y morfológica

Con el objetivo de determinar la estructura cristalina de las muestras obtenidas por molienda mecánica, se realizó la caracterización utilizando difracción de rayos X. La morfología y composición química fue analizada por microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X característicos (EDX). La cristalinidad de las partículas así como su cristalografía fueron obtenidas por microscopia electrónica de transmisión (MET). Para observar el comportamiento del peso de la muestra en función de la temperatura se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) y para detectar las temperaturas donde ocurren cambios físicos o químicos como pueden ser oxidación del sustrato o transformaciones de fase del óxido mismo se realizó un análisis térmico diferencial (CDB).

5.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de Rayos X se obtuvieron con un difractómetro de Rayos X marca Bruker Axs, modelo D8 Advance (Fig. 17). El equipo tiene un generador de radiación de Cu-K α con filtro de Ni y rejillas de 2 mm. Las mediciones se llevaron a cabo de 10 a 60 ° en 2θ . Se utilizó una corriente de 30 mA y un voltaje de 40 kV. La descripción de la técnica de difracción de rayos X se encuentra en el apéndice A.



Figura 17. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance.

5.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se analizaron las muestras obtenidas en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5600 LV para obtener información superficial así como para realizar una caracterización elemental mediante EDX.

En el caso de muestras en polvo (Mg-Mg(OH)_2 , $\text{Mg-Mg(OH)}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mg-Mg(OH)}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) se empleó cinta adhesiva de doble cara en un soporte de superficie circular donde se coloca la muestra que debe estar adherida (Fig. 18).

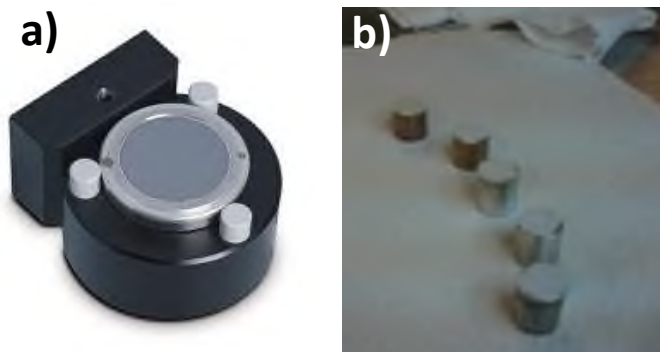


Figura 18. Preparación de la muestra para MEB: (a) portamuestras (barril) de cobre; (b) sección de cinta carbón sobre la cual fue colocado el pedazo de muestra.

Finalmente las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5600 LV con un voltaje de 20 kv, con vacío, a diferentes magnificación y obteniéndose imágenes de diferentes tamaños de partículas.

La descripción de la MEB se encuentra en el apéndice B.

5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se analizaron las muestras obtenidas en un microscopio electrónico JOEL 4000EX (resolución punto a punto de 1.7 \AA).

Las muestras de polvo (Mg-Mg(OH)_2 , $\text{Mg-Mg(OH)}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mg-Mg(OH)}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) previamente molidas con etanol (en un mortero de agata) fueron colocadas en las rejillas de cobre para MET de 300 mesh cubierta con colodión y carbono amorfo (Fig. 19).

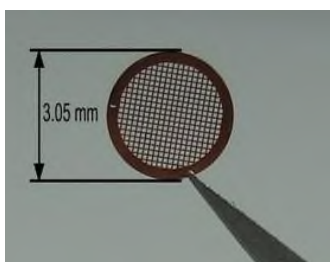


Figura 19. Portamuestras de 300 mesh para MET.

Se utilizó el método de disolución de polvo con disolvente el cual consiste en adicionar un poco de polvo proveniente de la muestra en el mortero y adicionar los mL del disolvente que sean necesarios para diluir el polvo. Posteriormente, se traspara la muestra diluida en un vial con la ayuda de un tubo capilar, se deja reposar para que las partículas grandes se asienten y las pequeñas queden sobrenadando en la superficie o en la parte media. Cuando las partículas se sedimenten, se toma una pequeña porción de la muestra (de la parte central), se adiciona en la rejilla, y se deja reposar para que el disolvente se evapore. Por último, se observa la rejilla en el microscopio óptico para verificar que la rejilla este bien preparada, de lo contrario, se vuelve a repetir la operación hasta obtener una rejilla bien preparada.

La descripción de la MEB se encuentra en el apéndice C.

5.3.4 Análisis térmico simultaneo

El analizador térmico simultáneo utilizado fue un modelo STA 6000 de la marca Perkin-Elmer con las siguientes características (Fig. 20):

- Velocidad de calentamiento que van de 30°C a 800°C a 10°C/min
- Velocidad de enfriamiento de 800 a 30°C en 10 min.
- Atmósfera controlada (N₂).

La descripción de la técnica del análisis térmico se encuentra en el apéndice D.



Figura 20. Analizador térmico simultaneo modelo STA 6000.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Considerando nuestras capacidades técnicas y que la humedad en la cuenca del Papaloapan es siempre muy alta. No es posible suprimir la incorporación de agua a la estructura del magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Por tanto, aunque la etiqueta del reactivo utilizado decía magnesio metálico, por DRX (Fig. 21) se observó que en realidad el reactivo era una mezcla de $\text{Mg} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Como el objetivo de este trabajo es explorar la formación de fases metaestables por efecto de la molienda mecánica, se usó esta mezcla como reactivo inicial y se observó el efecto de la molienda mecánica sobre el magnesio metálico, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y la hidromagnesita.

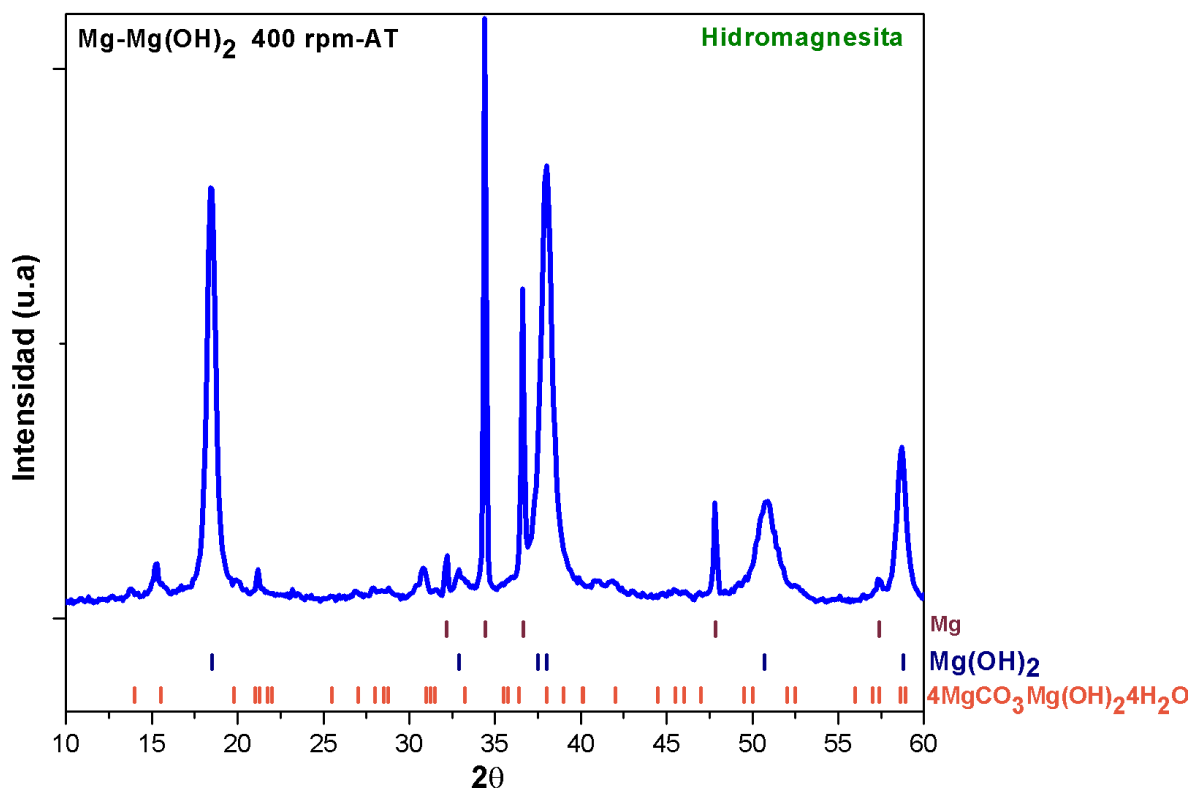


Figura 21. Difractograma del reactivo utilizado en este estudio.

6.1 Sistema Mg-Mg(OH)₂

Hasta ahora no se ha reportado el efecto de la molienda mecánica en el sistema Mg - Mg(OH)₂ usando acero templado como material de molienda. Sin embargo, existen varios reportes sobre el efecto de la molienda mecánica de alta energía en la estructura cristalina del magnesio metálico.

En la figura 36 se muestra una imagen de MEB de nuestra muestra de partida (Fig. 22a) y de una muestra de Mg(OH)₂ (Fig. 22b) de la literatura [41]. De acuerdo con la literatura, el Mg(OH)₂ presenta una microestructura en forma de flor (Fig 22b)), con lo que se puede confirmar visualmente que nuestra muestra inicial contiene Mg(OH)₂.

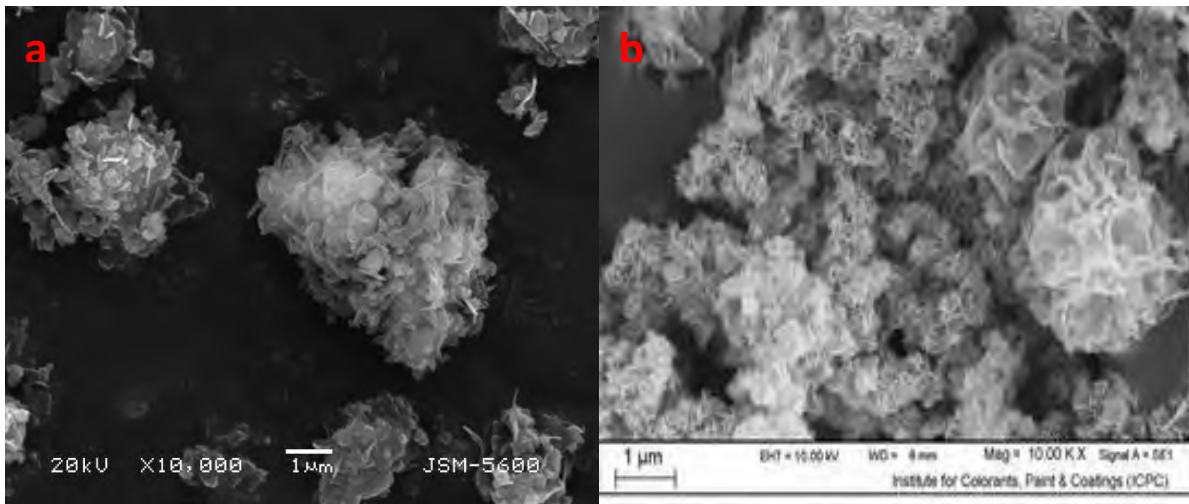


Figura 22. Imágenes de MEB de la mezcla de partida (a) y de una muestra de Mg(OH)₂ de la literatura (b).

La mezcla de Mg y Mg(OH)₂ fue procesada por molienda mecánica de alta energía. Muestras de 0.5 g fueron colectadas a diferentes tiempos de molienda con la finalidad de seguir la evolución de la mezcla Mg-Mg(OH)₂ en función del tiempo de molienda. En la figura 23 se presenta el difractograma de las muestras obtenidas a 400 rpm.

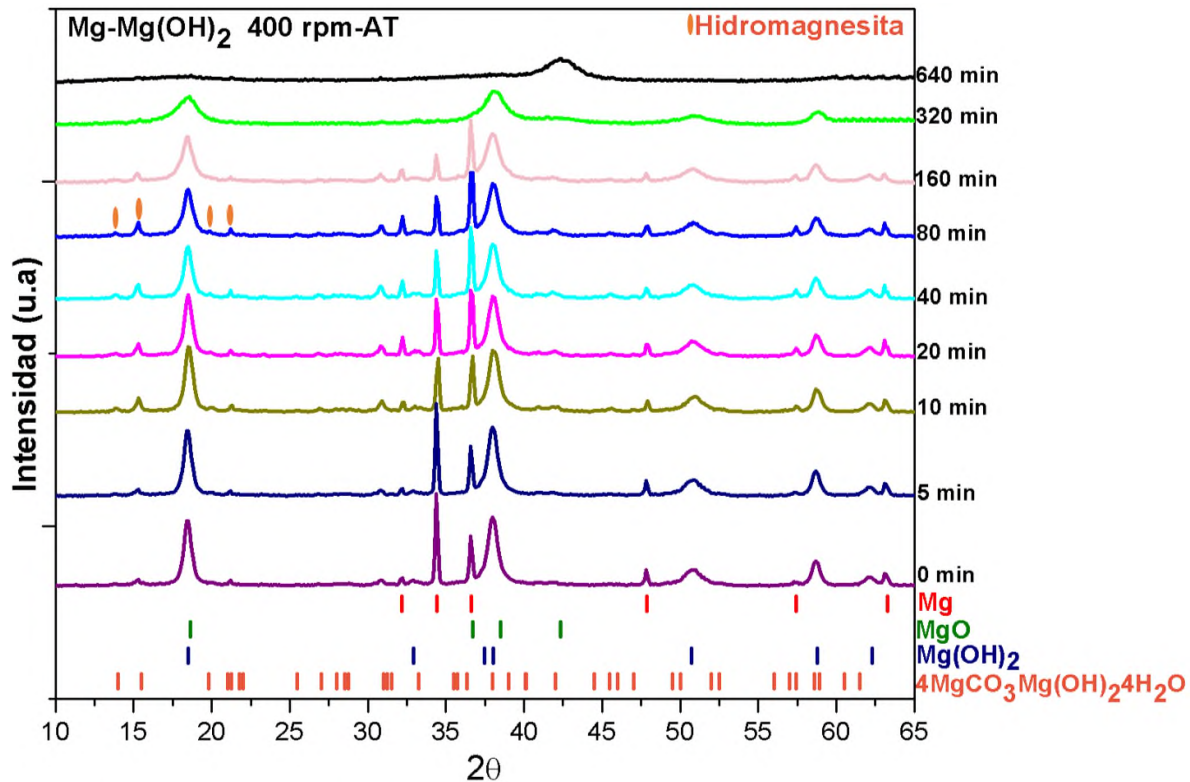


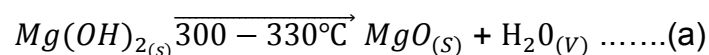
Figura 23. Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH)₂.

En la figura 23 se observa la formación y/o desaparición de reflexiones de difracción, lo que indica un cambio en la estructura cristalina de las distintas fases presentes. Las reflexiones asociadas con el Mg y la hidromagnesita [4MgCO₃Mg(OH)₂·4H₂O] desaparecen a partir de los 320 min de molienda, lo que puede significar amorfización generada por los impactos de la molienda. A este tiempo de molienda la fase cristalina predominante es el Mg(OH)₂. A los 640 minutos de molienda ya no existen indicios de las fases cristalinas de partida y sólo se detectó una reflexión asociada al plano (220) del MgO [42,43]. Esto sugiere que uno (a ambos) componentes de la mezcla inicial reaccionó con el oxígeno del tazón de la molienda. Sin embargo, no se observó la formación de ninguna fase metaestable o contaminación de la muestra por el material del medio de molienda. Por tanto, la muestra final obtenida después de 640 minutos de molienda mecánica de alta energía resultó óxido de magnesio (MgO) con una fracción amorfa. Abdellaoui et al. [44] establecieron que “en un estado estacionario de molienda, donde las fases no evolucionan en el transcurso del tiempo, la naturaleza de éstas

dependerá únicamente de la potencia de molienda”. Lo anterior nos puede dar un indicio de que la potencia de molienda alcanzada con las condiciones utilizadas en este estudio a 400 rpm (se realizó la molienda mecánica bajo esas condiciones) no fue lo suficientemente grande como para propiciar reacción o recristalización del material amorfo. Sin embargo, a 400 rpm y después de 640 min de molienda si se alcanzó la potencia necesaria para promover la reacción de formación del óxido de magnesio (MgO). Cabe mencionar que de las distintas especies químicas del magnesio, el óxido es la fase cristalina más estable. Por tanto, como el objetivo de este trabajo es explorar la formación de fases metaestables, se requiere energía suficiente para que se lleve a cabo una reacción química sin con ellos promover la formación de MgO que es la especie química del magnesio más estable. Por lo anterior, se decidió trabajar a 400 rpm en los tratamientos mecánicos de las mezclas con Al₂O₃ e Y₂O₃.

6.1.1 Análisis ATG y CDB de las muestras del sistema Mg - Mg(OH)₂

En la figura 24 se muestran las curvas de ATG y CDB de la materia prima (Mg - Mg(OH)₂) antes y durante la molienda mecánica. En dicha figura se observan cuatro regiones donde existe un intercambio de calor (Fig. 24b) y/o pérdida de peso (Fig.24a). Las regiones se encuentran entre los (1) 100-150 °C, (2) 200-250 °C, (3) 350-450 °C y (4) 620-650 °C, aproximadamente. La primera región, 100-150 °C, se atribuye a las señales asociadas a la pérdida del agua libre. La segunda región se atribuye a las señales asociadas a la pérdida del agua estructural. La tercera, 350-450 °C, se asocia a dos procesos: deshidroxilación o descomposición del Mg(OH)₂ (reacción a) y a la pérdida de agua estructural del hidróxido de magnesio e hidromagnesita [57,58]. La cuarta, 620-650 °C, está asociada al punto de fusión del Mg metálico (640 °C) y a la formación del nitruro de magnesio generada con la interacción del Mg con el N₂ de la atmosfera de medición (Mg-5 min). Es importante recalcar que sólo la muestra tratada por 5 min de molienda mecánica presenta la formación del nitruro de magnesio.



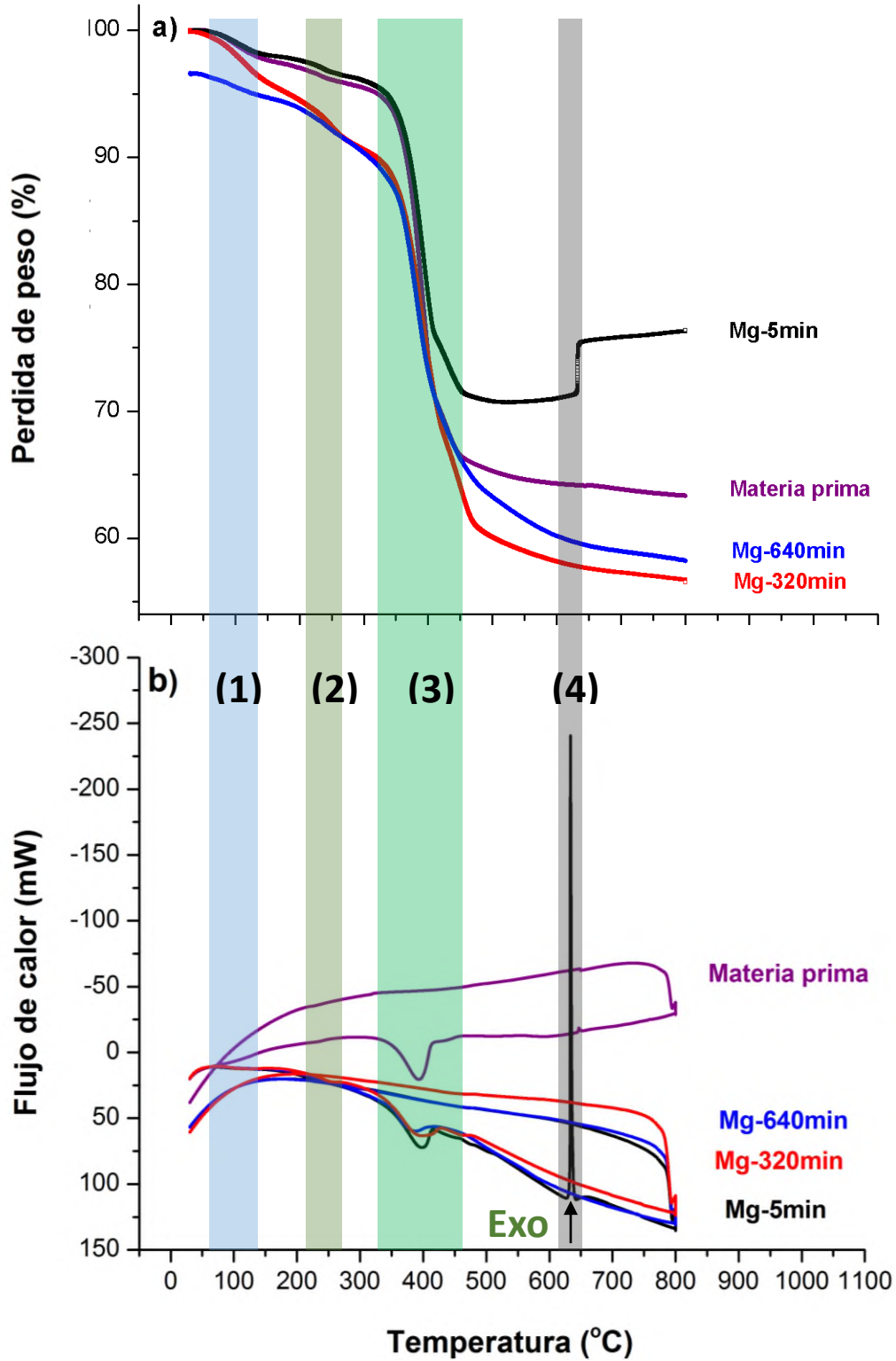


Figura 24. Termogramas de: a) ATG y b) CDB de los productos de mollienda utilizando acero templado como material de mollienda para el sistema Mg-Mg(OH)₂.

6.1.2 Tratamiento térmico del sistema Mg - Mg(OH)₂

Para determinar el efecto del tiempo de molienda sobre la naturaleza de la primera reacción exotérmica (Fig. 25b, 640 °C), muestras de material tratados por molienda mecánica a 5 y 640 minutos fueron sometidas a tratamiento térmico hasta una temperatura de 700 °C y posteriormente analizadas por DRX. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 25.

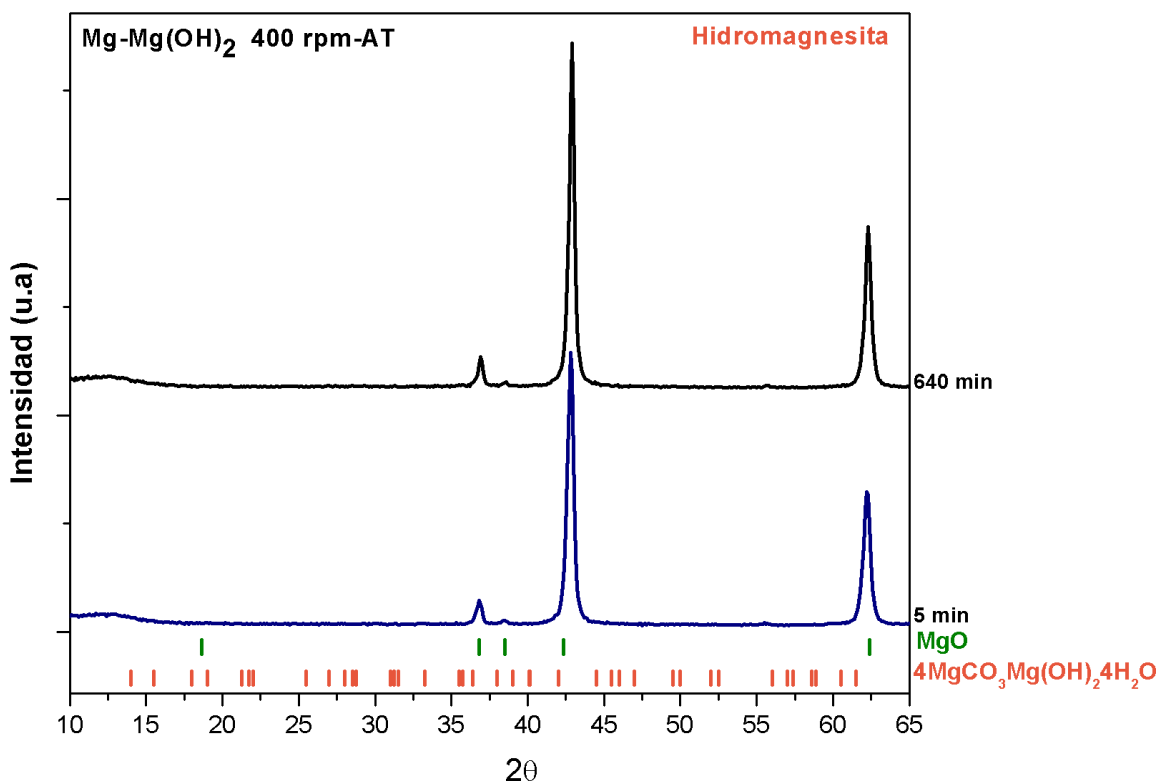


Figura 25. Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH)₂ después del tratamiento térmico.

Las reflexiones observadas en la figura 25 corresponden a los cuatro picos característicos de la fase de periclasa de óxido de magnesio, donde los picos de mayor intensidad se presentan a valores 2θ de 36.8 ,43.16 y 62.5 [42,43]. También se puede observar que no existen indicios de ninguna otra fase cristalina.

Estos resultados indican que el pico exotérmico a los 640 °C presente en la muestra tratada mecánicamente 5 minutos (Fig. 24) se debe a la fusión del magnesio metálico y a la formación del MgO. Dicho pico exotérmico ya no se observa en la muestra tratada mecánicamente a los 640 min de molienda porque la formación de

óxido se dio durante la molienda mecánica (Fig. 25b, 640 °C). Otro punto importante con este resultado, es que independientemente del tratamiento mecánico previo, la fase más estable del Mg, en presencia de oxígeno, es el óxido de magnesio.

6.1.3 MEB de los productos de la molienda del sistema Mg - Mg(OH)₂.

Para analizar la variación morfológica de la muestra con el tiempo de molienda, las muestras con 5, 320 y 640 minutos de molienda mecánica (de acuerdo a la fig. 23, solamente se tomaron en cuenta a las muestras representativas) fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando electrones secundarios.

La figura 26 presenta la morfología de los productos de molienda mecánica a 5, 320 y 640 minutos con sus respectivos análisis de EDX. Como se observa en la figura 26 (a, c y e), todas las muestras están constituidas por una mezcla de aglomerados de forma irregular de distintos tamaños. En cuanto a la distribución de tamaño de partículas, se puede apreciar que es heterogénea y similar para las tres muestras en estudio. Los resultados sugieren que el aumento del tiempo de molienda no afecta significativamente la distribución de tamaño de partículas. Pero, donde se observa un gran efecto es en la formación y en el tamaño de los aglomerados. El tamaño de los aglomerados observados a 640 min es significativamente mayor que a los 5 min. En estudios previos se indicó que el efecto de la molienda mecánica en magnesio provocaba aglomeración de partículas, a diferentes tiempos de molienda mecánica [17,45].

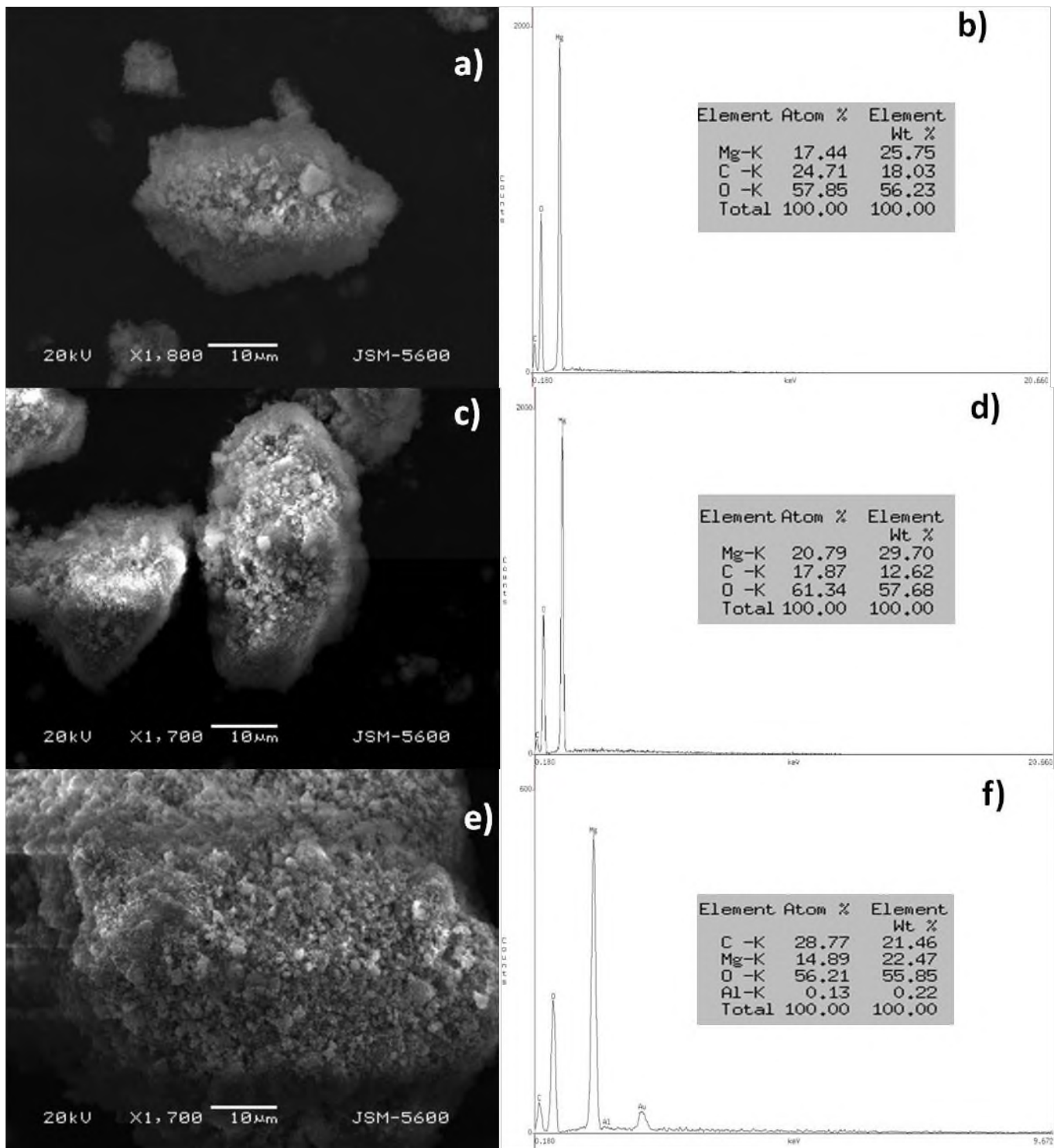


Figura 26. Imágenes de MEB y sus respectivos espectros de EDS de la muestra de Mg-Mg(OH)₂, con 5 (a-b), 320 (c-d) y 640 (e-f) min de molienda mecánica.

Los resultados de EDS demuestran que todas las muestras (5, 320 y 640 min de molienda) contienen solamente magnesio y oxígeno. La señal de carbono proviene del soporte, mientras que en el EDS de la muestra de 640 min la señal de aluminio (Al) también proviene del soporte (Fig. 26f). Por tanto, ninguna contaminación del material de molienda fue detectada en las muestras durante o después de la molienda mecánica (Fig. 26).

6.1.4 MET del sistema Mg-Mg(OH)₂.

Al analizar las micrografías de MET en campo claro (a) y campo oscuro (b) de las muestras obtenidas a los 5, 320 y 640 minutos de molienda (Figuras 27, 28 y 29), se pudo obtener mayor información de la microestructura de material bajo estudio. En el caso de la muestra de 5 min de molienda, las imágenes de campo claro y oscuro (Fig. 27 a,b) muestran que son partículas de espesor y composición homogénea; y que además son partículas cristalinas (Fig. 27 c). Por otro lado, se realizó la indexación del patrón de difracción de electrones generado en el MET (Fig. 27 d) y se confirmó que la fase mayoritaria en la muestra es Mg(OH)₂.

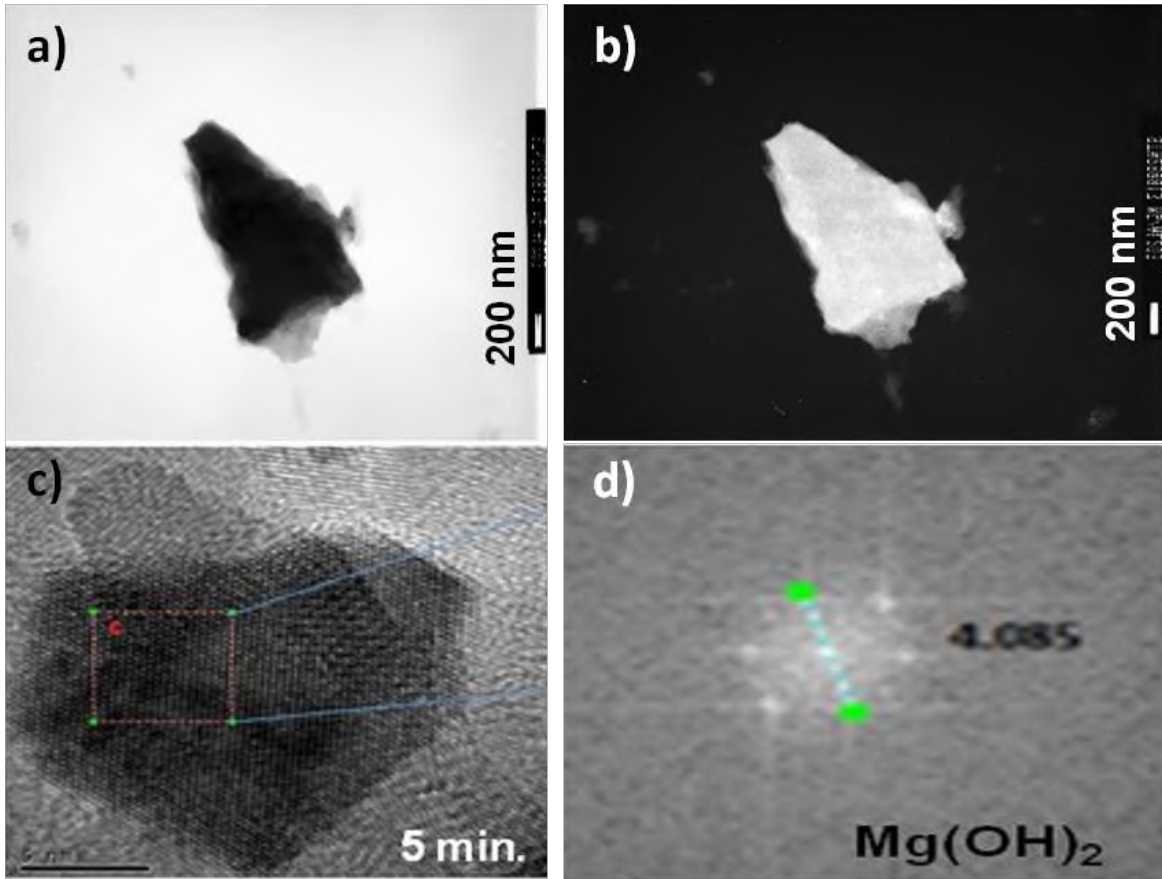


Figura 27. Imagen de MET en campo claro (a), campo oscuro (b), alta resolución (c) e indexación del patrón de difracción electrónica (d) de la muestra Mg-Mg(OH)₂ con 5 min de MM.

En el caso de la muestra de 320 min de molienda, las imágenes de campo claro y oscuro (Fig. 28 a,b) muestran regiones heterogéneas en dimensiones y composición. El patrón de difracción de electrones obtenido (Fig. 28 c) muestra la presencia de anillos y puntos difusos de difracción. Esto indica que la muestra está constituida por regiones mono-cristalinas (puntos difusos) y regiones poli-cristalinas (anillos). Lo anterior demuestra que la molienda mecánica está fracturando los granos del material de partida, modificando con ello la microestructura del material. La heterogeneidad microestructural de los polvos, que abarca desde zonas nanocristalinas a zonas amorfas (Fig. 29c). Después de la indexación del patrón de difracción de electrones, se determinó que la fase mayoritaria en la muestra después de 320 min de molienda mecánica sigue siendo el Mg(OH)₂.

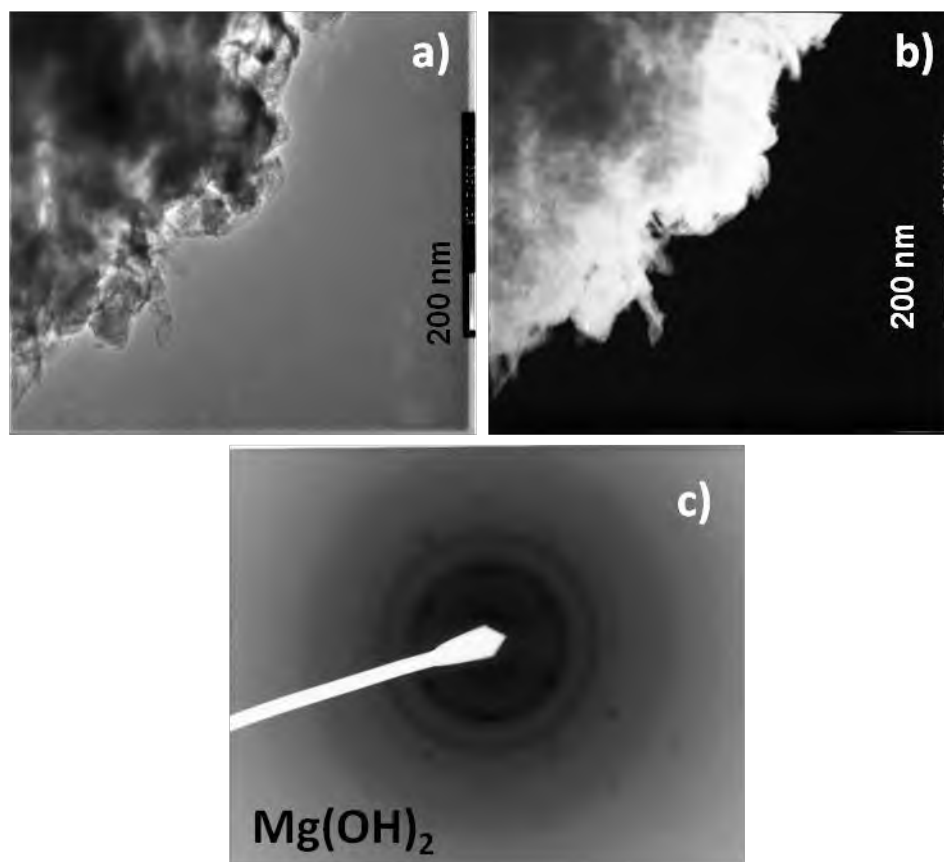


Figura 28. Imagen de MET en campo claro (a), campo oscuro (b) y patrón de difracción de electrones (c) de la muestra Mg-Mg(OH)₂ con 320 min de MM.

En el caso de las muestra de 640 min de molienda, las imágenes de campo claro y oscuro (Fig. 29 a,b) muestran que la microestructura de los polvos está compuesta por pequeña zonas nanocristalinas (50-200 nm) embebidas en una matriz amorfa. El patrón de difracción de electrones obtenido (Fig. 29 c) muestra la presencia sólo de anillos de difracción. Esto indica que la muestra está constituida de regiones policristalinas (anillos). La indexación del patrón de difracción de electrones muestra que el material nanocristalino es MgO.

Esto se interpretó como la formación de MgO a partir del material amorfo.

Por lo tanto, se establece que el aumento del tiempo de molienda empleado en la mezcla de Mg-Mg(OH)₂ produce primero una amorfización de su microestructura, para posteriormente promover la formación de la fase estable (MgO).

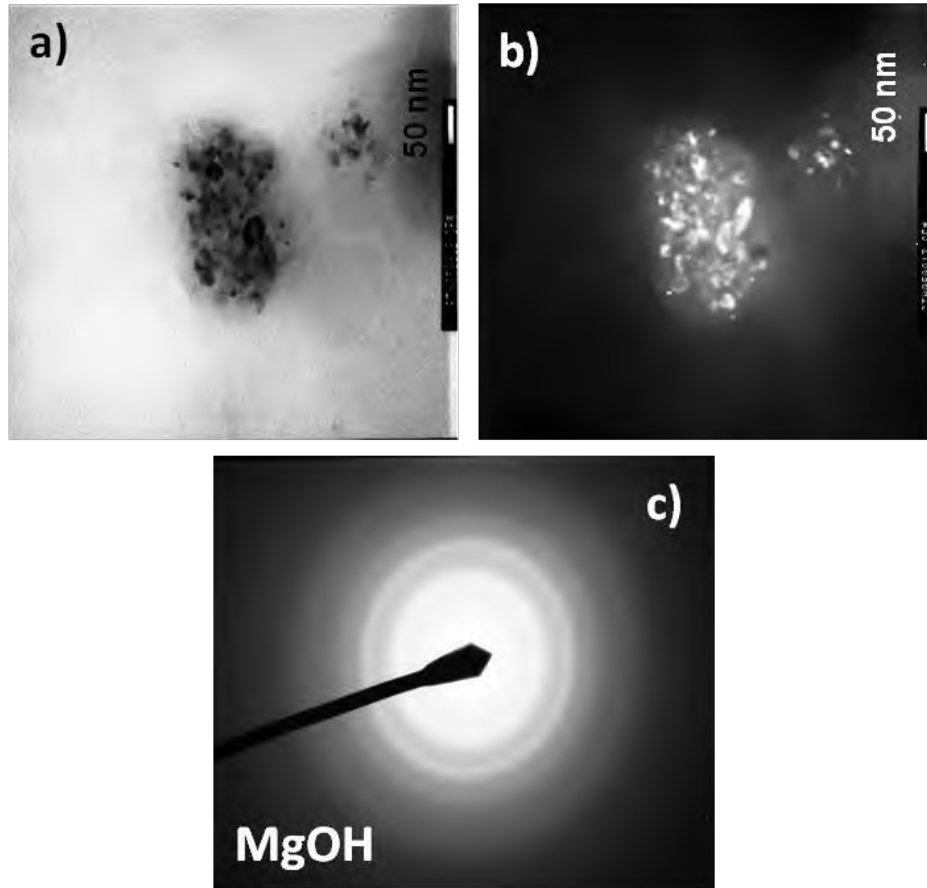


Figura 29. Imagen de MET en campo claro (a), campo oscuro (b) y patrón de difracción de electrones (c) de la muestra Mg-Mg(OH)₂ con 640 min de MM.

6.2 Sistema Mg - Mg(OH)₂-Al₂O₃

Ya que se determinó la velocidad (400 rpm) y las condiciones de tratamiento mecánico en el sistema (Mg - Mg(OH)₂), se trató mecánicamente el segundo sistema (Mg - Mg(OH)₂-Al₂O₃) siguiendo las mismas condiciones.

En el sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ se observó un comportamiento similar al del reactivo inicial durante la molienda mecánica. En la figura 30 se presentan los difractogramas de las muestras del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ a distintos tiempos de molienda. En la Fig. 30 nuevamente se observa la formación y/o desaparición de reflexiones de difracción, lo que indica un cambio en la estructura cristalina de las distintas fases presentes. Las reflexiones asociadas con el Mg y la hidromagnesita [4MgCO₃Mg(OH)₂·4H₂O] desaparecen a partir de los 320 min de molienda. A diferencia del primer sistema donde a 320 min ya no existían rastros de Mg(OH)₂

cristalino, en este sistema siguen existiendo reflexiones del hidróxido a 320 min. A los 640 minutos de molienda ya no existen indicios de las fases cristalinas de partida y sólo se detectó una reflexión asociada al MgO [42,43]. En los difractogramas no se observan rastros de contaminantes del material de molienda. Cabe destacar que entre los 10-40 min de molienda la intensidad de la hidromagnesita [4MgCO₃Mg(OH)₂·4H₂O] se incrementa para después desaparecer. Esto indica que durante la molienda se alcanzan momentáneamente condiciones de equilibrio de la hidromagnesita favoreciendo su formación. Por otro lado, las reflexiones más intensas de la alumina son solapadas por reflexiones de otras fases cristalinas, lo que hace complicado seguir su evolución en función de la molienda mecánica. No se observó la formación de ninguna fase metaestable, por lo que la muestra obtenida después de 640 minutos de molienda mecánica de alta energía está conformada por óxido de magnesio (MgO) policristalino y una fracción amorfa.

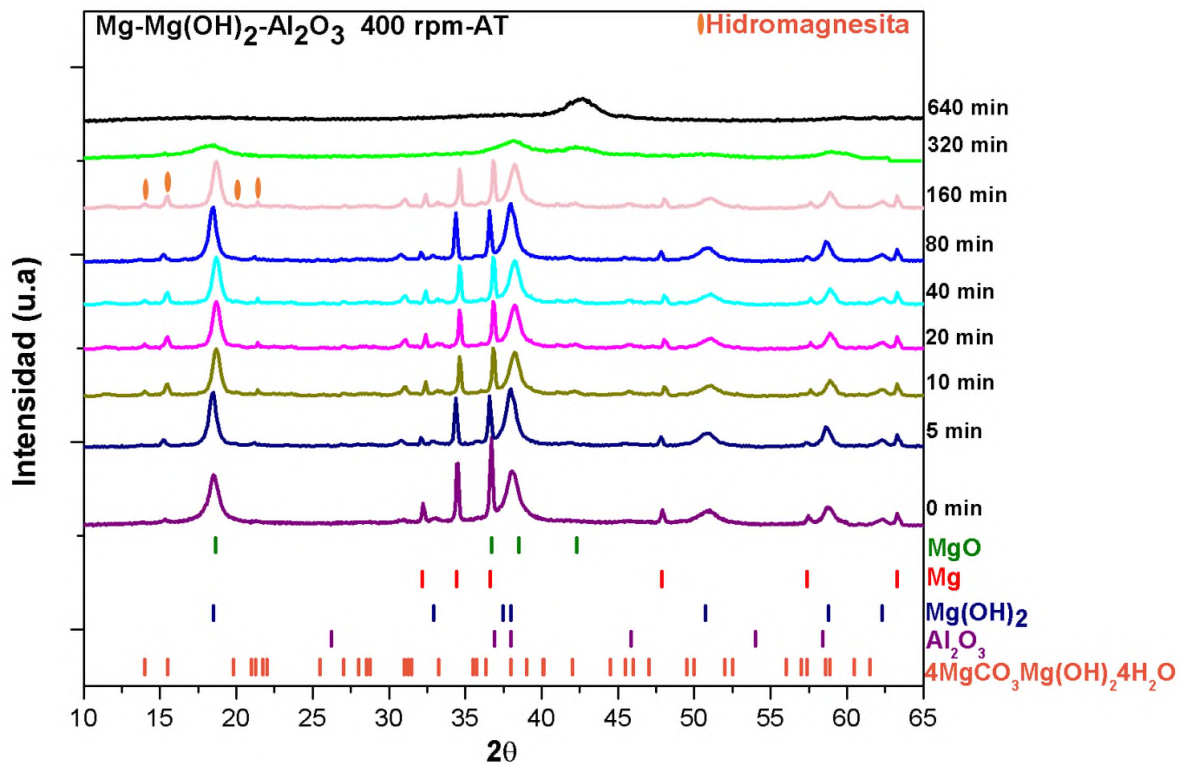


Figura 30. Difractogramas de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃.

6.2.1 Análisis del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ en función del material de molienda y tiempo de molienda mediante ATG y CDB

En la figura 31 se muestran las curvas de ATG y CDB del segundo sistema (Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃) durante la molienda mecánica (5, 320 y 640 min). Al igual que en la materia prima, en este sistema se observan cuatro regiones: (1) 100-150 °C - agua libre, (2) 200-250 °C - agua estructural, (3) 350-450 °C - deshidroxilación o descomposición del Mg(OH)₂, y (4) 620-650 °C - fusión del Mg metálico (350 °C) y formación del nitruro de magnesio. En el sistema 1 sólo la muestra tratada por 5 min de molienda mecánica presentó la formación del nitruro de magnesio, en este sistema sucedió lo mismo sólo que la cantidad de nitruro formado fue menor. La intensidad asociada a la deshidroxilación (región 3) también es considerablemente menor comparándola con el sistema uno lo que indica que la incorporación de la alúmina está alterando el equilibrio del sistema.

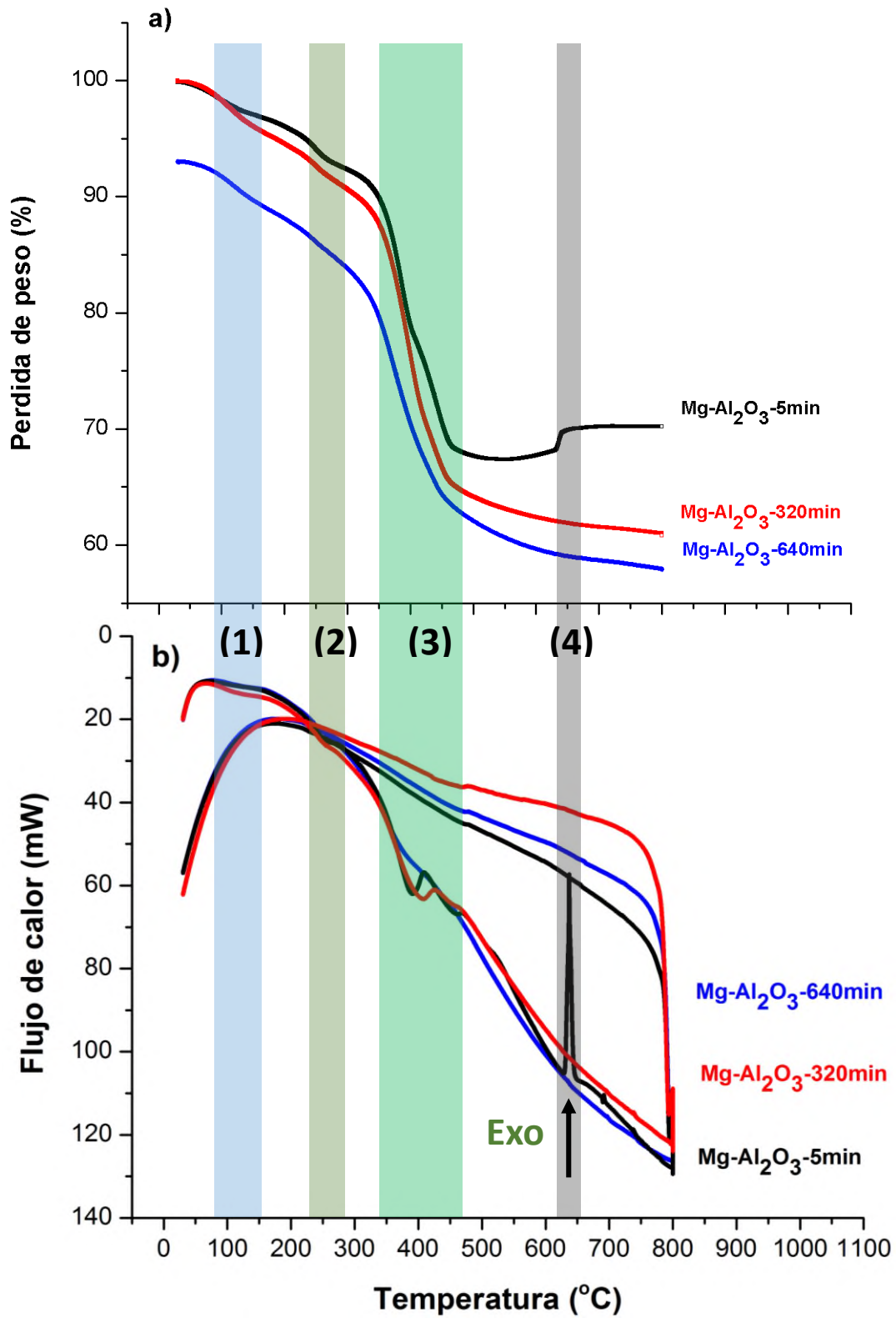


Figura 31. Termogramas de: a) ATG y b) CDB de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ utilizando acero templado como material de molienda.

6.2.2 Tratamiento térmico del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃

Por otra parte, se prepararon dos muestras de material de 5 y 640 minutos de molienda mecánica del sistema Mg - Mg(OH)₂ - Al₂O₃ y fueron sometidas a tratamiento térmico hasta una temperatura de 700 °C, durante 2 horas con atmósfera en condiciones normales para evaluar su estabilidad. Las muestras tratadas térmicamente se analizaron por difracción de rayos X (Fig. 32).

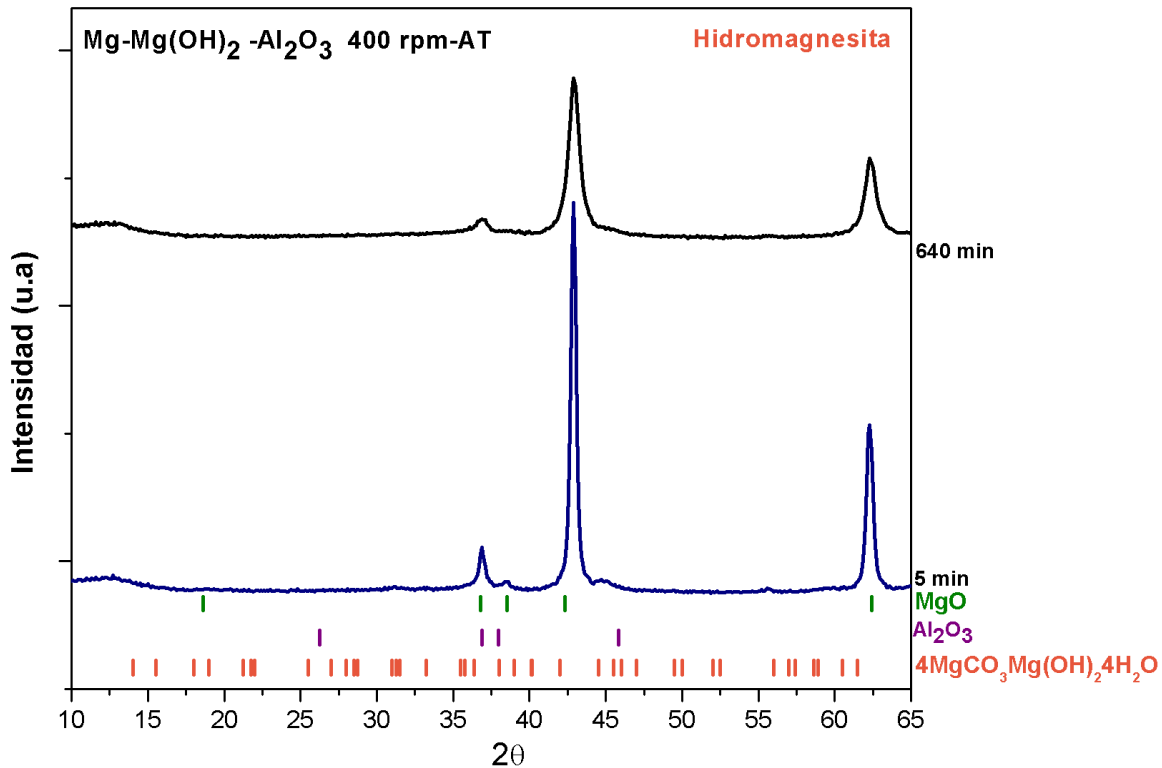


Figura 32. Difractogramas de los productos de molienda de Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ después del tratamiento térmico.

Las reflexiones observadas en la figura 32 corresponden a la fase periclasa de óxido de magnesio [42,43]. También se puede observar que no existen indicios de ninguna otra fase cristalina, incluyendo el óxido de aluminio. Estos resultados confirman nuevamente que el pico exotérmico a los 640 °C presente en la muestra tratada mecánicamente 5 minutos (Fig. 31) se debe a la fusión del magnesio metálico y a la formación del MgO. A diferencia del difractograma de las muestras tratadas térmicamente del sistema uno (Fig. 23), en este sistema existe un efecto de la alúmina en el tamaño de cristalito del óxido de magnesio a grandes tiempos

de molienda. Lo anterior se puede observar por la reducción en la intensidad y el aumento en el ancho de las reflexiones de la muestra de 640 min.

6.2.3 MEB de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃

El estudio de las características morfológicas de las muestras se realizó a través de microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando electrones secundarios, a diferentes aumentos. Las muestras analizadas fueron con 5, 320 y 640 minutos de molienda mecánica. La figura 33 muestran la morfología de los productos de molienda a 5, 320 y 640 min de molienda mecánica con sus respectivos EDX.

Como se observa en la figura 33 (a, c y e), todas las muestras están constituidas por una mezcla de aglomerados de forma irregular de distintos tamaños. En cuanto a la distribución de tamaño de partículas, se puede apreciar que es monomodal y similar para las tres muestras en estudio. En el sistema uno, fig. 26, se observó que el tamaño de los aglomerados era proporcional al tiempo de molienda. Aquí sin embargo, se conserva que el tamaño de los aglomerados se mantiene más o menos constante. También, se puede observar un cambio en la apariencia de la superficie de las partículas (mayor rugosidad), lo que implica una mayor superficie.

Los resultados de EDS demuestran que todas las muestras (5, 320 y 640 min de molienda) contienen solamente magnesio, aluminio y oxígeno, figura 33 (b, d y f). En el caso de la muestra de 5 minutos se observa una pequeña cantidad de silicio, sin embargo éste está asociado como un constituyente del material del mortero en el que se llevó a cabo la preparación de la muestra (Fig. 33b). Aunque no se pudo observar el Al₂O₃ por difracción, por EDX se demuestra la existencia de aluminio en nuestras muestras. Por otro lado, ninguna contaminación del material de molienda fue detectada en las muestras durante o después de la molienda mecánica (Fig. 33).

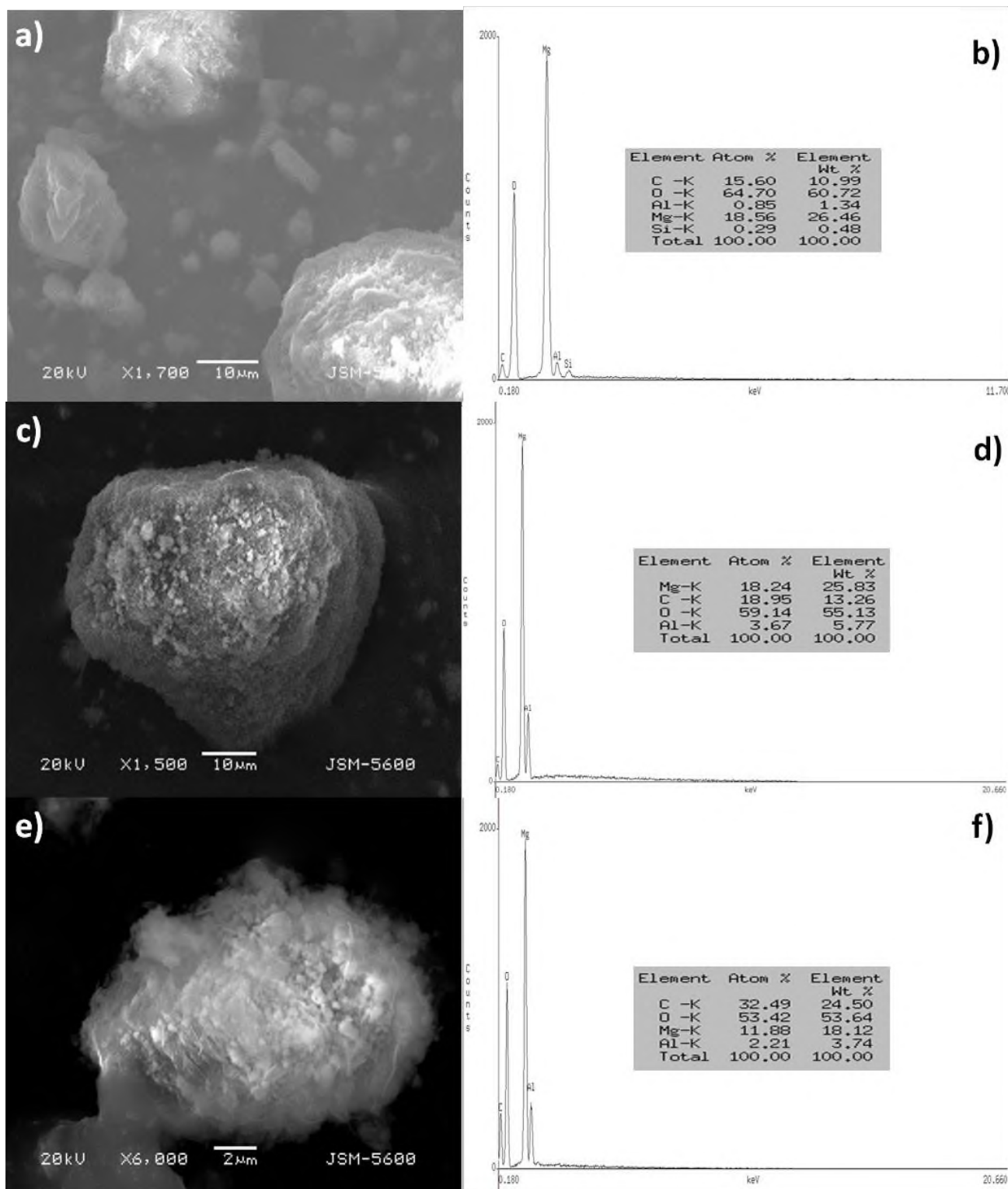


Figura 33. Imágenes de MEB y sus respectivos espectros de EDS de la muestra $Mg-Mg(OH)_2-Al_2O_3$ con 5 (a-b), 320 (c-d) y 640 (e-f) min de molienda mecánica.

6.2.4 MET del sistema Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃

Las imágenes de campo claro (a) y campo oscuro (b) de las muestras tratadas mecánicamente por 5 (Fig. 34 a,b), 320 (Fig. 34 d,e) y 640 (Fig. 34 g,h) minutos. En el caso de la muestra de 5 min de molienda, las imágenes de campo claro y oscuro (Fig. 34 a,b) muestran que son partículas de espesor y composición homogénea. Aunque el patrón de difracción de electrones obtenido (Fig. 34 c) muestra la presencia de regiones mono-cristalinas (puntos difusos) y regiones poli-cristalinas (anillos) siendo Mg(OH)₂ la fase mayoritaria en la muestra. En el caso de la muestra de 320 min de molienda (Fig. 34 d,e), las imágenes muestran regiones heterogéneas en dimensiones y composición. Aunque el patrón de difracción de electrones obtenido (Fig. 34 f) es característico de una muestra poli-cristalina homogénea. A partir de la indexación del patrón de difracción de electrones se obtuvo que la fase mayoritaria es Mg(OH)₂. En la muestra de 640 min de molienda (Fig. 34 g,h), las imágenes muestran una microestructura de polvos compuesta por zonas nanocristalinas (200-500 nm) embebidas en una matriz amorfa. Cabe resaltar que el tamaño de estas zonas nanocristalinas es mayor en este sistema que en el sistema uno (Fig. 29). Lo que se puede interpretar como que el Al₂O₃ actúa como catalizador en la formación de MgO a partir de una matriz amorfa. El patrón de difracción de electrones obtenido (Fig. 34i) muestra la presencia de una serie de anillos difusos, con un bajo número de eventos puntuales de difracción de zonas nanocristalinas lo que puede ser consecuencia de un grosor no adecuado de la muestra, el espesor de la muestra es crítico para la obtención de patrón de difracción de electrones, una muestra gruesa no permitirá el paso de los electrones debido a la absorción y difracción excesivos, para una muestra delgada permitirá el paso de los electrones y causando daño a la muestra, razón por la cual no se podrían obtener la absorción y difracción correspondiente.

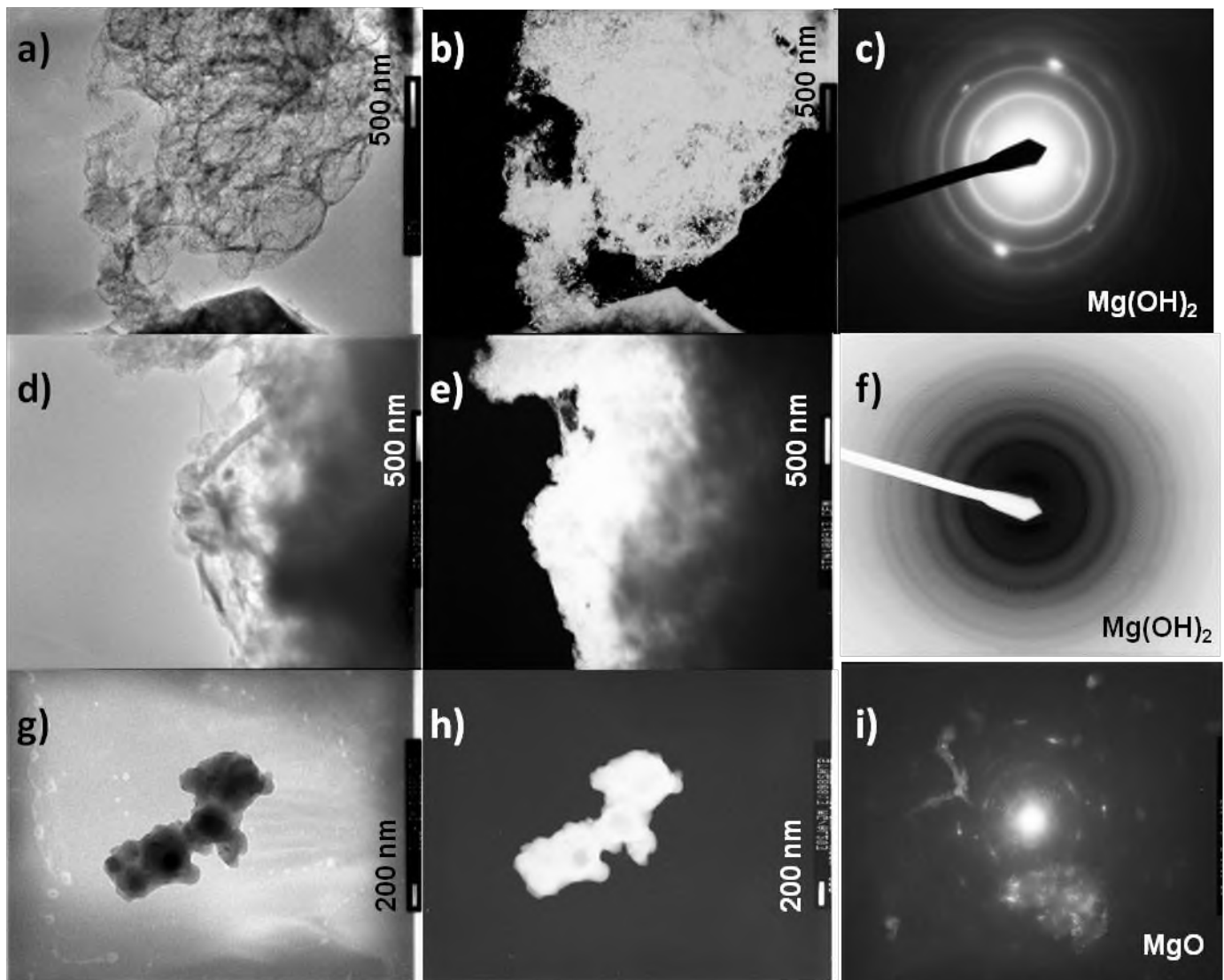


Figura 34. Imagen de MET en campo claro (a,d,g), campo oscuro (b,e,h) y patrón de difracción de electrones (c,f,i) de la muestra Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ a 5, 320 y 640 min de MM, respectivamente.

6.3 Sistema MgO-Mg(OH)₂-Y₂O₃.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para el sistema tres (Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃) en donde se puede observar claramente que el compuesto de óxido de ytrio es el que domina en este sistema. En la figura 35 se presentan los difractogramas de las muestras del sistema Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃ a distintos tiempos de molienda. A diferencia de los dos primeros sistemas en los que primero se amorfizan las fases iniciales y luego se da paso a la formación de MgO; en este

sistema nunca se amorfiza el Y_2O_3 y después de 320 min no se forma el MgO. Lo que nos dice que no necesariamente siempre que exista Mg amorfo y oxígeno juntos se va a favorecer la formación de MgO. Entonces, el Y_2O_3 favorece la amorfización de las fases iniciales pero retarda o inhibe la formación de MgO. No se observó la formación de ninguna fase metaestable.

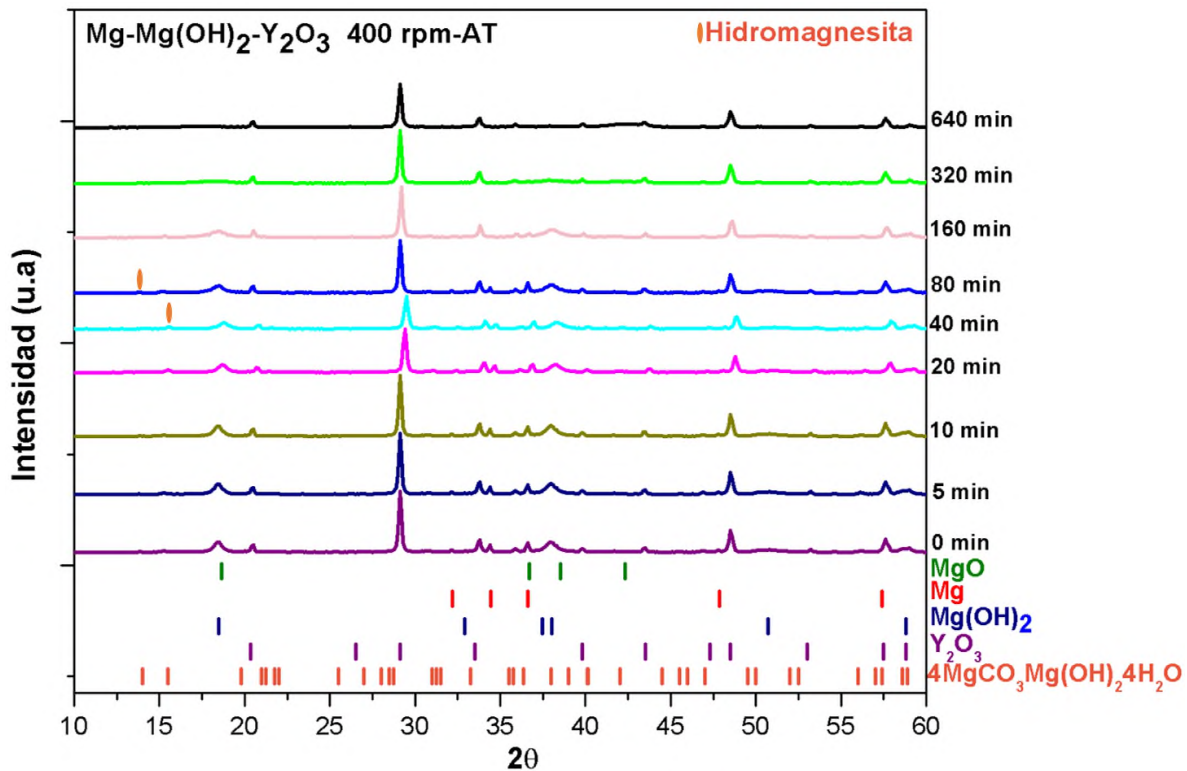


Figura 35. Difractogramas de los productos de molienda del sistema $Mg-Mg(OH)_2-Y_2O_3$.

Aunque la fase cúbica del Y_2O_3 es bastante estable, en la figura 35 se pueden observar cambios en la intensidad y en el grosor de las reflexiones de esta fase lo que implica modificación microestructural por efecto de la molienda mecánica. En condiciones ambientales, la fase estable de Y_2O_3 corresponde a la estructura cúbica [46-47]. Sin embargo, a alta presión, el Y_2O_3 se transforma a la fase metaestable monoclinica [48]. T. Atou y E. Husson [49-50] reportaron que la transición de fase de partículas de Y_2O_3 es predominantemente controlada por la temperatura, pero no por la presión. De este hecho se puede deducir que la temperatura alcanzada con las condiciones de molienda utilizadas no es suficiente para provocar la

transición de fase. Jin-Ju Park [51] reportó que una velocidad de rotación de 1000 rpm produce la temperatura necesaria para que la fase estable Y_2O_3 cúbica cambie a fase monoclinica. Sin embargo, se sabe que la molienda mecánica es multivariable y no sólo depende de la velocidad de rotación del disco por lo que más información de las condiciones de reacción son necesarias.

6.3.1 Análisis del sistema Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃ mediante ATG y CDB en función del material de molienda y tiempo de molienda

En la figura 36 se muestran los termogramas de ATG y CD, del sistema Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃ obtenidas por molienda mecánica. Debido a que el Y_2O_3 es sumamente estable térmicamente y no presenta ninguna transición entre 30-800 °C que es el intervalo explorado en este trabajo, las transiciones observadas en los termogramas son las mismas que las del sistema 1 y 2. La diferencia es que en este sistema no se observó la formación de MgO, por lo que la transición exotérmica observada en la muestra de 5 min de molienda a 640 °C se asocia únicamente a la fusión del magnesio.

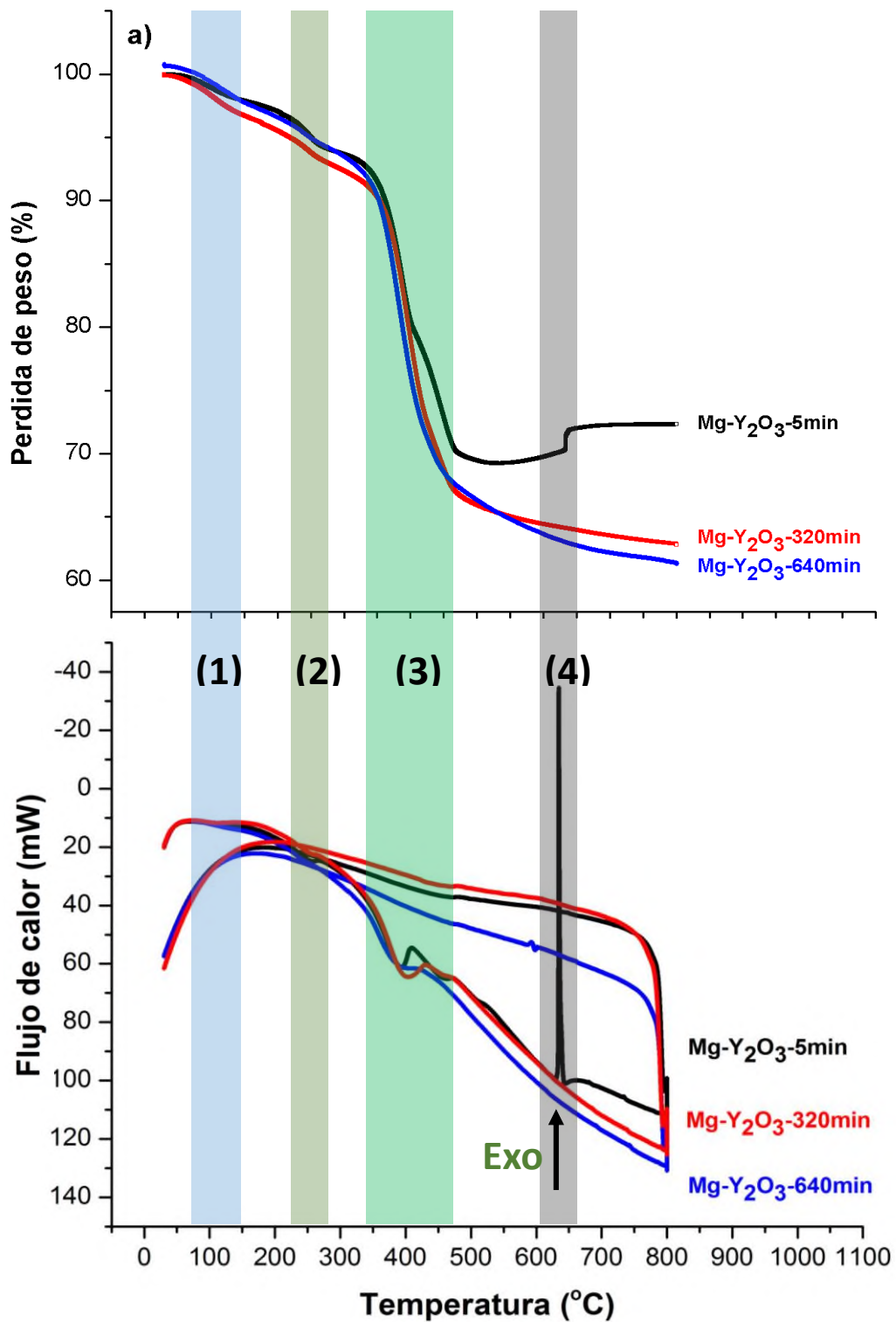


Figura 36. Termogramas de: (a) ATG y (b) CDB de los productos de molienda del sistema Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃ utilizando acero templado como material de molienda.

Es importante resaltar considerando a los tres sistemas, que las pérdidas de peso en las curvas ATG se comportan de manera lineal. Lo anterior se pone de manifiesto, debido a que se comparan las pérdidas de peso solamente en función del tiempo de molienda y material de molienda (acero templado). Nuestra interpretación de la variación de la pérdida de peso es que la MM va reduciendo el tamaño de partícula creando una mayor área superficial. Por lo que si la muestra es higroscópica, a mayor área superficial se tendrá una mayor absorción de agua y por tanto una mayor pérdida de peso (Fig. 36). Sin embargo, es sabido que el tamaño de partícula no se reduce indefinidamente. Se ha reportado que se alcanza un mínimo en el tamaño de partícula para después dar paso a la formación de aglomerados. Estos aglomerados disminuyen el área superficial reduciendo la cantidad de agua absorbida. Por tanto, suponemos que las muestras con mayores tiempos de tratamientos mecánicos presentaría una menor pérdida de peso (esto se deber corroborar).

6.3.2 Tratamiento térmico para el sistema Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃

Durante la experimentación se compararon dos muestras de Mg - Mg(OH)₂ - Y₂O₃, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico a 700 °C durante 2 horas, con el objetivo de determinar el efecto del tiempo de molienda sobre la naturaleza de la primera reacción exotérmica (640 °C) y posteriormente analizarlas por DRX. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 37.

Los resultados indican que a pesar de que la muestra final se amorfizo, la reacción de formación del MgO con el tratamiento término no se llevó a cabo. Lo que comprueba una vez más que el Y₂O₃ inhibe la formación del MgO.

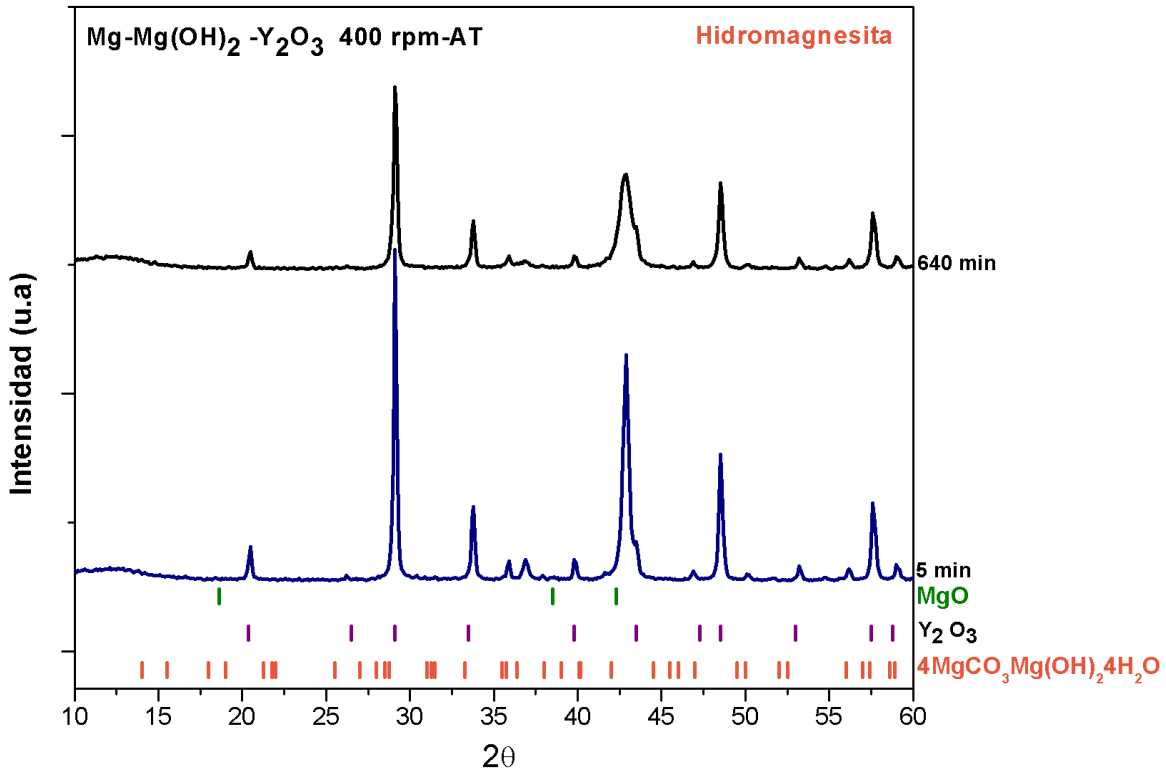


Figura 37. Difractogramas de los productos de molienda de $\text{Mg-Mg(OH)}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ después del tratamiento térmico.

6.3.3 MEB del sistema $\text{Mg-Mg(OH)}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Con el objeto de estudiar la variación morfológica del tercer sistema en función del tiempo de molienda, las muestras obtenidas con 5, 320 y 640 minutos de molienda mecánica fueron observadas por MEB utilizando electrones secundarios. La figura 38 muestra la morfología de los productos de molienda con sus respectivos EDX. Como se observa en la figura 38 (a,c,e), la disminución del tamaño de partícula no es infinita durante la molienda mecánica. Después de alcanzar un tamaño de partícula mínimo se da paso a la formación de aglomerados de forma irregular, cuyos tamaños de las partículas varían en el intervalo de varias decenas de micras. El incremento en el tamaño de los aglomerados no es lineal con el tiempo de molienda. El no alcanzar la energía de formación del MgO puede ser un factor importante en el que los aglomerados incrementen su tamaño. Los resultados de EDS demuestran que todas las muestras (5, 320 y 640 min de molienda) contienen solamente magnesio, ytrio y oxígeno, figura 38 (b y d). En el caso de la muestra de

640 minutos se observa una pequeña cantidad de aluminio (Al) que proviene del soporte. Ninguna contaminación del material de molienda fue detectada en las muestras durante o después de la molienda mecánica (Fig. 38).

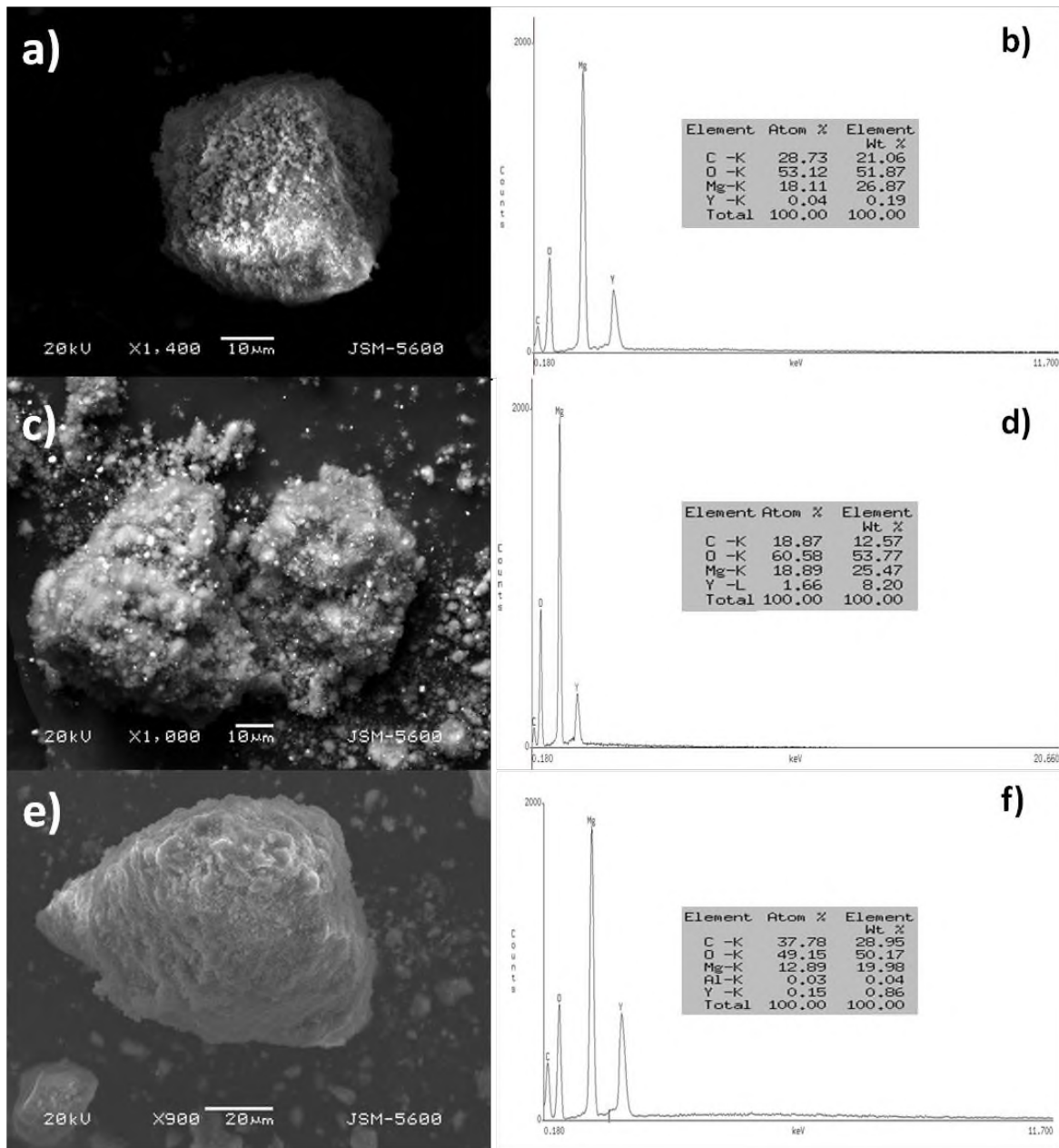


Figura 38. Imágenes de MEB y sus respectivos espectros de EDS de la muestra Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃ con 5 (a-b), 320 (c-d) y 640 (e-f) min de molienda mecánica.

7 CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales que se obtuvieron a lo largo de esta tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

No se observó la formación de fases metaestables dentro de los sistemas Mg-Mg(OH)₂, Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ y Mg-Mg(OH)₂-Y₂O₃ por efecto de la molienda mecánica bajo las condiciones de molienda exploradas.

Los resultados observados por DRX muestran que en los sistemas Mg-Mg(OH)₂ y Mg-Mg(OH)₂-Al₂O₃ se favorece la formación de la fase estable MgO después de 320 min de molienda.

La incorporación de Al₂O₃ como aditivo favorece la formación de MgO mientras que la incorporación de Y₂O₃ la inhibe aun después de un tratamiento térmico. Este resultado es muy importante ya que se sabe que uno de los grandes problemas del Mg como almacenador de hidrógeno es la formación de MgO que pasiva o envenena la capacidad de absorción-desorción de hidrógeno.

No se observó contaminación de las muestras por el material del medio de molienda.

Por microscopia (SEM) se observa que la molienda mecánica promueve la formación y crecimiento de aglomerados en el sistema Mg-Mg(OH)₂ conforme aumenta el tiempo de molienda. La adición de Al₂O₃ retarda la formación y crecimiento de estos aglomerados, mientras que la adición de Y₂O₃ lo inhibe.

Por microscopia (TEM) se observó que en los tres sistemas la microestructura inicia homogénea y cristalina a tiempos cortos (5 min). En tiempos intermedios (320 min) pasa por una etapa amorfa. A 640 min, en los sistema I y II se promueve la formación de nanodominios de MgO, mientras que en el sistema III se conserva Y₂O₃ cristalino inmerso en una matriz amorfa.

Mediante análisis de ATG y CDB se observó a los 5 min de molienda en los tres sistemas la transición sólido-líquido del magnesio (620-650 °C) y la formación de nitruro de magnesio generada por la interacción del Mg con el N₂ de la atmosfera de medición. Sin embargo, dicha transición y reacción desaparece a mayores tiempos de molienda. Esto se puede deber a la disminución de tamaño de partícula

y a la reacción, aunque sea superficial, del Mg con el entorno (O_2 , H_2O , N_2 , etc.) inhibiendo con ello la transición.

En términos generales, el proceso de la molienda mecánica de alta energía ha mostrado un gran efecto sobre cada uno de los tres sistemas considerados, sólo que la evolución fue de manera diferente debido a la naturaleza química y física de las distintas especies involucradas.

8 PERSPECTIVAS

Se recomienda para trabajos futuros, considerar lo siguiente:

Al no obtener una fase metaestable con el material de molienda utilizado (acero templado), es necesario explorar los sistemas a mayor tiempo de molienda o incrementar la energía del molino (mayor densidad del tazón, un mayor número de bolas, un diámetro de bolas superior, mayor revolución de giro, una mayor relación masa de la muestra masa de las bolas, etc.).

9 PRESENTACIÓN DE ESTE TRABAJO EN EVENTOS ACADÉMICOS Y SEMINARIOS

Congresos:

- 1) “Efecto de la molienda mecánica en el sistema Mg-O impurificado con Al_2O_3 e Y_2O_3 ” (exposición oral).

Clemente Fernando Marquez, Samuel Tehuacanero Núñez, Alfredo Martínez-García, José Reyes Gasga, Erick A. Juárez-Arellano.

1er Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Oaxaca. Oaxaca, Oaxaca, México, 21 y 22 de Noviembre de 2013.

- 2) “Efecto de la molienda mecánica en el sistema Mg-O impurificado con Al_2O_3 e Y_2O_3 ” (cartel).

Clemente Fernando Marquez, Samuel Tehuacanero Núñez, José Reyes Gasga, Erick A. Juárez-Arellano.

Exposición de carteles científicos “VERANO DE INVESTIGACIÓN UNPA 2013”. Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México.

- 3) “Desarrollo de un nanomaterial base Mg e impurificado con Al_2O_3 e Y_2O_3 , como almacenadores de hidrógeno, obtenido por aleado mecánico de alta energía” (cartel).

Clemente Fernando Marquez, Samuel Tehuacanero Núñez, José Reyes Gasga, Erick A. Juárez-Arellano.

V Congreso nacional de ciencia e ingeniería en materiales CNCIM-2014.

Exposición de carteles. Villahermosa, Tabasco, México, del 3 al 7 de Marzo de 2014.

- 4) “Estudio de la obtención del compuesto MgO mediante molienda mecánica” (cartel).

Clemente Fernando Marquez, Samuel Tehuacanero Núñez, José Reyes Gasga, Erick A. Juárez-Arellano.

La Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C. (SMCr), “Séptimo Congreso de Cristalografía”, en el CIVE, en la Ciudad de Villahermosa, Tabasco, México, del 4 al 8 de mayo del 2014.

- 5) “Síntesis y caracterización del Mg obtenido por molienda mecánica de alta energía” (cartel).

Clemente Fernando Marquez, Shunashi Dehesa Blas, Samuel Tehuacanero Núñez, José Reyes Gasga, Erick A. Juárez-Arellano.

XXXV Encuentro Nacional, Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química “La Interdisciplinariedad de la Ingeniería Química”.

Del 6 al 9 de Mayo de 2014 en Puerto Vallarta, Jalisco, México.

- 6) “Intensive mechanical milling effect on composite ceramics in the system Mg-Al₂O₃”(cartel).

Clemente Fernando Marquez, Samuel Tehuacanero Núñez, José Reyes Gasga, Erick A. Juárez-Arellano.

Décimo Congreso Internacional de Ingeniería, celebrado del 12-16 de mayo de 2014, en la Ciudad de Querétaro, México.

Seminarios:

- 1) “Evaluar el efecto en las propiedades del sistema Mg-H de diferentes aditivos (Al₂O₃ y Y₂O₃) incorporados al Mg mediante molienda mecánica”.

Seminario interno. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, circuito de la Investigación S/N, Cd. Universitaria Coyoacán, 04510 México, D.F. México.

- 2) “Evaluar el efecto en las propiedades del sistema Mg-H de diferentes aditivos (Al₂O₃ y Y₂O₃) incorporados al Mg mediante molienda mecánica”.

Seminario estudiantil. Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México.

- 3) “Estudio del efecto de la molienda mecánica de alta energía en el sistema MgO impurificado con Al₂O₃ e Y₂O₃”.

Seminario estudiantil. Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México.

10 REFERENCIAS

- [1] BP (2004), BP statistical Review of World Energy. BP p.l.c..
- [2] J.A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, (2006). La economía del hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos.
- [3] F. Gennari, et al., (2005). Sistemas ternarios para almacenamiento, preparación, caracterización y análisis de la factibilidad de empleo en aplicaciones móviles. Grupo Fisicoquímica de Materiales. U.A. Tecnología de Materiales y Dispositivos (TEMADI).
- [4] B. A. Gil, et al., (2005). Desarrollo de materiales para almacenamiento de hidrógeno mediante Adsorción física. Universidad Pública de Navarra.
- [5] Course Manual., (2001). “Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies”, College of the Desert and SunLine Agency, Module 1: Hydrogen Properties, pp. 1-30.
- [6] M. Felderhoff, et al., (2007). “Hydrogen Storage: the Remaining Scientific and Technological Challenges”, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 9, pp. 2643-2653.
- [7] V. Yartys, M. Lototsky, (2005). “An Overview of Hydrogen Storage Methods”, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Norway, Vol. 172, pp. 75-104.
- [8] S. Brunauer, et al., (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society. Amer. Chem. Soc., Vol. 62, pp. 1723-1732.
- [9] I. Langmuir, (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I:solids. Journal of the American Chemical Society, Vol. 38, pp. 2221-2295.
- [10] R. S. peiser, (1968). “Metal hydrides”, Academic Press New York and London, Chapter 3, pp. 51-53.
- [11] E. G. Avvakumov, (1986). Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes.
- [12] P. G. McCormick, (1995). Materials Transactions. Institute Metals, Vol. 36, pp. 161–169.
- [13] L. Takacs, (2002). Self- sultaining reations induced by ball milling, Progress Materials Science. Vol. 47, pp. 355–414.
- [14] C.C. Koch, et al., (1983). “Preparation of amorphous Ni60Nb40 by mechanical alloying”, Applied Letters, Vol. 43, pp. 1017-3.
- [15] C. Suryanarayana, (2001). Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science. Vol. 46, pp. 1-184.
- [16] J. S. Benjamin, (1970). Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, Materials Transactions, Vol. 1, pp. 2943-2951.

- [17] C. C. Koch, (1991). In: R. W. Cahn, ed. Processing of Metals and Alloys, Materials. Science and Technology—A Comprehensive Treatment. Vol. 15, pp. 193–245.
- [18] A. E. Ermakov, (1981). The magnetic properties of amorphous Y-Co powders obtained by mechanical comminution. *Physics Metals Metallogr.* 52(6):50–58, 1981.
- [19] P. S. Gilman and J. S. Benjamin Ann, (1983). Mechanical property control of mechanically alloyed aluminum. *Rev. Materials.* Vol. 13, p. 279.
- [20] Molino planetario de bolas PM 100. Disponible en URL: <http://www.retsch.es/index.php?id=planetary-ball-mill-pm-100&L=1>
- [21] E. I. Zoulias, N. Lymberopoulos, (2008). “Hydrogen- Based Autonomous Power Systems”, Springer-Verlag, pp. 42-51.
- [22] L. Pranvicius, (2006). “Complex Study of Hydrogenated/Dehydrogenated Thin Film Material”, Hydrogen Energy Technologies, Lithuanian Energy Institute, pp. 1-17.
- [23] R. Schulz, et al., (1999). “Structure and Hydrogen Sorption Properties of Ball Milled Mg Dighydride”, *Material Science Forum, Canada*, Vol. 312-314, pp. 615- 622.
- [24] N. Siroch, et al., (2008). “Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications”, Springer-Verlag, Chapter 8: Development of Storage Tanks, pp. 294-309.
- [25] M.V.C. Sastri, et al., (1998). “Metal Hydrides: Fundamentals and Applications”, Springer Verlag, pp. 2-20.
- [26] A. Valero, F. Arejula, (1982). “El hidrógeno Metálico: Una alternative al Almacenamiento de Energía”. Departamento de Termodinámica y Fisicoquímica, E.T.S Ingenieros Industriales de Zaragoza.
- [27] W. Grochala, P.P. Edwards, (2004) “Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen”, *Chemical Review*, Vol. 104, pp. 1283-1315.
- [28] M. Peruzzini, (2001). “Recent Advances in Hydride Chemistry”, Elsevier B.V., 2001: Chapter 18: Hydrides for hydrogen Storage, pp. 531-545.
- [29] A. Züttel, (2003). “Materials for Hydrogen Storage”, *Materials Today*, Switzerland, Vol. 6, No. 9, pp. 24-33.
- [30] R. S. peiser, (1968). “Metal hydrides”, Academic Press New York and London, Chapter 3, pp. 51-53.
- [31] V. Berube, et al., (2007). “Size Effects on the Hydrogen Storage Properties of Nanostructured Metal Hydrides: a Review”, *International Journal of Energy Research*, Vol.31, pp. 637-663.
- [32] M. Dornheim, et al., (2007). “Hydrogen Storage in Magnesium-Based Hydrides and Hydrides Composites”, *Scripta Materialia, Germany*, Vol. 56, pp. 841-846, 2007.
- [33] E. M. Franco, (2006). “Fabricación de Aleaciones Nanocristalinas de Metales Ligeros como Medios de Almacenamiento de Hidrógeno”, Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional.

- [34] E. Martínez, et al., (2010). "Hydrogen Sorption Properties of the Intermetallic Mg₂Ni Obtained by Using a simoloyer Ball Milling", *Ingeniería Investigación y Tecnología, Germany*, Vol. 11, No. 3, pp. 325-332.
- [35] N. Gerard, S. Ono, (1992). "Hydrogen in Intermetallic Compounds II", New York Springer-Verlag, pp. 178-182.
- [36] G. Liang, et al., (1999). "Catalytic Effect of Transition Metals on Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Ball Milled MgH₂ – Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) Systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 292, pp. 247-252.
- [37] B. Sakintura, et al., (2007). "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: a review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1121-1140.
- [38] W. Oelerich, et al., (2001). "Metal Oxides as Catalysrs for Improved Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Mg-based Materials", *Journal of Alloys and Compounds, Germany*, Vol. 315, pp. 237-242.
- [39] A. Pataha, et al., (2009). "Influence of Multiple Oxide (Cr₂O₃/Nb₂O₅) Addition on the Sorption Kinetics of MgH₂", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 3032-3037.
- [40] W. Oelerich, et al., (2001). "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 315, pp. 237–242.
- [41] M. Salavati-Niasari et al., (2013). The Effect of Flower-Like Magnesium Hydroxide Nanostructure on the Thermal Stability of Cellulose Acetate and Acrylonitrile–Butadiene–Styrene. *Journal of Cluster Science*, Vol. 45, pp. 550-555.
- [42] G. M. Elías, et al, (2006). Preparación, caracterización y evaluación de MgO para combustión sin llama de gas natural, *Revista Facultad de Ingeniería*, No 37, pp.41-49.
- [43] R. Tabares, et al., (2000). Elaboración de cerámicos refractarios porosos de óxido de magnesio, *Revista Colombiana de Materiales*, No 5, pp. 143-150.
- [44] Abdellaoui, et al., (2009). Hydrogen Storage Properties of Mg-BCC Composite. *International Journal of Green Energy*, 6:6, pp.607-615.
- [45] A. Zavala, et al., (1999). Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, No 288, pp. 217-225.
- [46]V. Srikanth, et al. (1994). Synthesis and crystal structure study of Y₂O₃ high-temperature polymorph, *Crystal Research and Technology*, 29 No 7, pp. 981–984.
- [47]T. Atou, et al. (1990). Induced phase transition of M₂O₃ (M = Sc, Y, Sm, Gd and In)-type compounds, *Journal of Solid State Chemistry* 89, pp. 378–384.
- [48] E. Husson, et al., (1999). Phase transition in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy, *Materials Research Bulletin* 34, pp.2085–2092.
- [49] Jin-Ju Park. Et al., (2012). Synthesis of Ni–Y₂O₃ nanocomposite powders by a very high speed planetary milling process: Microstructural development and refinement behavior, *Powder Technology*, No 230, pp. 139–144.

- [50] C. Suryanarayana, (2001). "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, No. 1-2, pp. 1-184.
- [51] C. William, (2007). Materials science and engineering: an introduction.. Septima edicion John Wiley and Sons. York.
- [52] Métodos de difracción de Rayos X. Disponible en URL: http://aida.cio.mx/clases2008/estado_solido/Los%20rayos%20X.pdf.
- [53] G. René, (2007). X-ray diffraction by polycrystalline materials. Ed. ISTE. Primera edición.
- [54] D.B. Williams y C.B. Carter, (1996), Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science. N.Y. Plenum Press.
- [55] Principles and applications of powder diffraction, (2008). Editado por Abraham Clearfield, Joseph Reibenspies y Nattamai Bhuvanesh. Blackwell Publishing Ltd.
- [56] Skoog Douglas, et al., (2000). Análisis Instrumental, España, Edit. Mc Graw Hill, pp. 864-870.

APÉNDICES

TÉCNICAS DE ANÁLISIS

A. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} mmHg). Los electrones son emitidos por un filamento de tungsteno incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kv.

Para facilitar la comprensión del principio de la difracción podemos considerar, a grandes rasgos, a la difracción como si fuera la reflexión de un haz de rayos X sobre un sólido, como se muestra en la figura 39. Los planos cristalinos de centros atómicos actúan como espejos reflejando el haz de rayos X incidente y las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl).

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos y se dispersa parcialmente, la que queda pasa a la tercera capa, etc. El efecto acumulativo de esta dispersión de los átomos ordenados en la red cristalina es la difracción del haz de rayos X. Sin embargo, cuando las ondas que se reflejan de los diferentes planos no están en fase, no se produce un reforzamiento del haz (Fig. 39a). Así, se dan interferencias destructivas – las ondas se debilitan o aniquilan al ser sobrepuestas. Si las ondas reflejadas en los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o interferencias constructivas (Fig. 39b).

Si consideramos los rayos X incidentes a la superficie de un cristal perfecto (rayos X 1 y 2 de la Fig. 39c). Mientras que el rayo X 1 es reflejado inmediatamente, el rayo X 2 debe de recorrer la distancia MP + PN en el cristal antes de salir e interferir con el rayo X 1. La interferencia de estos dos rayos X será constructiva si:

$$n\lambda = MP + PN$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$ son los órdenes de difracción, en donde cada haz difractado corresponderá al primer orden de difracción ($n=1$) de una cierta longitud de onda, al segundo orden ($n=2$) de la longitud de onda mitad ($\lambda/2$), al tercer orden $n=3$ de la longitud de onda $\lambda/3$, etc.

Puesto que $MP = PN = \text{Sen } \theta$

tenemos la condición de interferencia constructiva (la ley de Bragg)

$$n \lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

donde

$n =$ número entero

$\lambda =$ longitud de onda en angstroms

$d =$ espacio interatómico en angstroms

$\theta =$ ángulo de difracción en grados

En la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción donde $n=1$, y en este caso la ley de Bragg toma la forma:

$$\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg y establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos. La ley de Bragg sirve para caracterizar la estructura cristalina de todos los sólidos [52]. Hay que tener en cuenta que el haz dispersado puede propagarse en todas las direcciones.

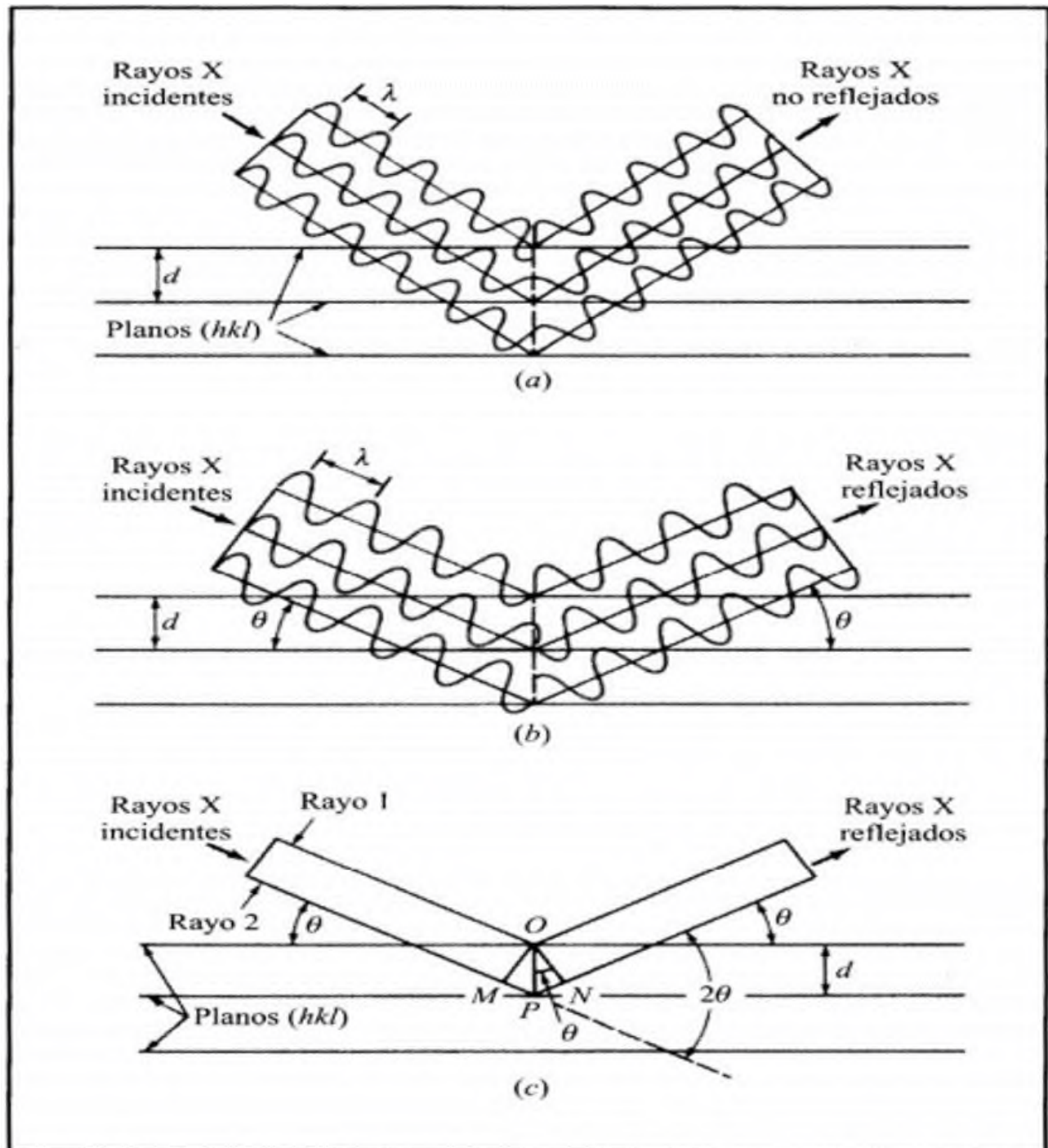


Figura 39. Difracción de un haz de rayos X, por los planos (hkl) de un cristal. (a) Para ángulos arbitrarios de incidencia (difracción destructiva). (b) Para ángulos específicos en los que la difracción está en fase y se refuerzan mutuamente (difracción constructiva). (c) Similar a (b) con la excepción de que se ha omitido la representación de la onda.

En general, existen tres grandes métodos de difracción de rayos X utilizados, como son [53]:

1. Método de Laue.
2. Método de cristal rotante.
3. Método de polvos.

1. En el método de Laue un haz de radiación se hace incidir sobre un cristal fijo. El ángulo de Bragg es por lo tanto fijo para cada conjunto de planos en el cristal y cada conjunto selecciona y difracta esa longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores particulares de d y θ involucrados. Cada haz difractado tiene por lo tanto una longitud de onda diferente.

2. El método del cristal rotante consiste en un cristal montado con uno de sus ejes en dirección 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 tendrá, por un instante dado, el ángulo de Bragg correcto para la difracción. Los haces difractados están localizados sobre conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación.

Debido a la escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y de cristal rotante se desarrolló el método de polvos en la investigación de la difracción de rayos X.

3. 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. La muestra es irradiada con un haz monocromático de rayos X. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción, consistente en círculos, uno para cada reflexión.

La aplicación de la técnica de difracción de rayos X de polvos tiene un tremendo valor, dado que no todos los materiales pueden ser obtenidos como monocristales. La difracción de polvos es utilizada ampliamente en la industria o cuando se requiere el conocimiento de la estructura cristalina de un material.

Con los grandes avances en electrónica, computadoras y software, la certeza de los datos, la facilidad de su obtención y la interpretación de los datos de rayos X ha progresado enormemente. En las últimas dos décadas un gran esfuerzo ha sido puesto en marcha para determinar estructuras cristalinas de datos de difracción de rayos X. Estos esfuerzos han sido exitosos al punto en donde una gran información estructural puede ser obtenida, incluso de muestras tan complejas como las proteínas [53].

Cristalización mecánica

Como se mencionó anteriormente, las mezclas elementales o mezclas de intermetálicos o combinaciones de ellos se pueden amorfizar por AM o MM. En algunos casos una fase cristalina se forma después de la formación de una fase amorfa en los sistemas de aleación, especialmente aquellos basados en metales reactivos como el tantalio, titanio o zirconio. Es un hecho bien conocido que una fase cristalina es más estable que una fase amorfa o una fase metaestable. Sin embargo, la fase cristalina puede ser amorfizada bajo condiciones de no equilibrio mediante el almacenamiento de energía adicional en el sistema (energía mecánica). De la misma forma una fase metaestable puede ser estabilizada durante la MM debido al almacenamiento de energía extra.

Estado cristalino

La propiedad característica de un medio cristalino es ser periódico, es decir, que a lo largo de cualquier dirección la materia que lo forma se halla a distancias específicas y paralelamente orientadas. Por tanto, el cristal está formado por la repetición monótona de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y a distancias repetitivas específicas (traslación). La red cristalina es una abstracción del

contenido material de este medio cristalino y la mayoría de los materiales cristalinos cristalizan formando una de las siete estructuras cristalinas (Tabla 3). Estas describen la disposición de los átomos en una celda unidad que es la entidad mínima de repetición en el espacio.

Tabla 3. Sistemas cristalinos y tipos de red.

Sistema cristalino	Número de redes de Bravais en un sistema	Tipo de red de Bravais	Características de la celda unitaria	Longitudes y ángulo que deben ser especificados
Cúbico	3	Simple. Centrada en el cuerpo. Centrada en la cara.	$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a
Tetragonal	2	Simple. Centrada en el cuerpo.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a,c
Ortorrómbico	4	Simple. Centrada en la base. Centrada en el cuerpo. Centrada en la cara.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a,b,c
Monoclínico	2	Simple. Centrada en la base.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	a,b,c γ
Triclínico	1	Simple.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a,b,c α
Trigonal (Romboedral)	1	Simple.	$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a α
Hexagonal	1	Simple.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a,c

Fases cristalinas

Las fases cristalinas se caracterizan por poseer rigidez y orden de largo alcance; sus moléculas, átomos o iones ocupan posiciones específicas que producen picos bien definidos en sus patrones de difracción de rayos X. La anchura y la intensidad máxima de los picos dependen del tipo de red, el tamaño de los cristalitos, los átomos dispersores y otras imperfecciones tales como fallas de apilamiento, etc. La difracción de rayos X (DRX) es quizás la técnica más conveniente y común para determinar el número y tipo de fases cristalinas presentes en una muestra (Fig. 40).

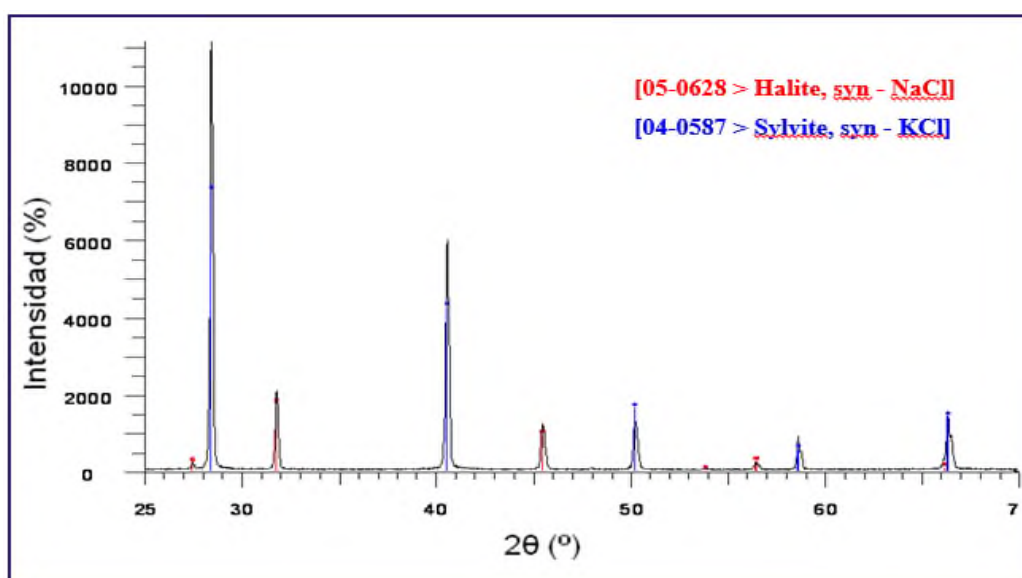


Figura 40. Difractograma de fases cristalinas de NaCl y KCl.

Fases amorfas

Las técnicas de AM y MM han producido fases amorfas en una serie de sistemas aleados. Es deseable para confirmar la formación de la fase amorfa utilizar técnicas directas como la microscopía electrónica de transmisión. La figura 41 muestra un difractograma de rayos X y un patrón de difracción de electrones característico de una fase amorfa obtenida por AM. La aparición de una fase amorfa se deduce generalmente mediante la observación de picos anchos a bajo valor angular en los patrones de difracción de rayos X y de un halo difuso en los patrones de difracción de electrones. Hay que señalar, sin embargo, que en los patrones de difracción de

rayos X no se puede distinguir si un pico ancho es generado por un material amorfo, por granos extremadamente finos o por una mezcla de ambos. Únicamente por microscopía electrónica de transmisión (MET) es posible confirmar sin ambigüedad la presencia de una fase amorfa [54]. Por lo tanto, es deseable que las observaciones por DRX se confirmen por otras técnicas [55].

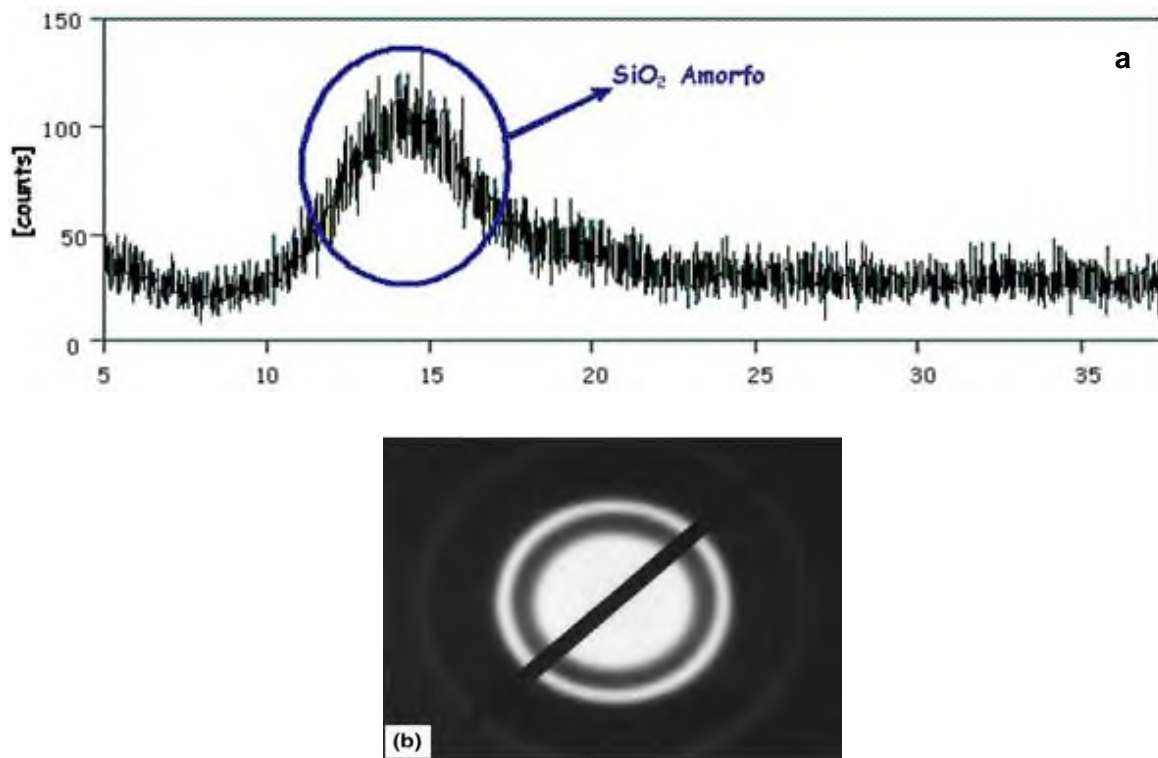


Figura 41. (a) Difractograma de rayos X y (b) patrón de difracción de electrones de una fase amorfa obtenida por Aleación Mecánica (AM).

B. Microscopia Electrónico de Barrido (MEB)

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 de barrido es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el MEB se genera por la

interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

Construcción de un Microscopio Electrónico de Barrido

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos (Fig. 42):

- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- El haz de electrones o electrones primarios, al incidir en la superficie de la muestra genera electrones secundarios, los cuales se originan del espécimen y son colectados por un detector de electrones.
- Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones.
- Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra
- El brazo de soporte de la muestra, en muchos instrumentos es capaz de sujetar muestras de varios centímetros, moverse en las direcciones X, Y y Z y rotar alrededor de cada uno de los ejes; como consecuencia, las superficies de las muestras se pueden observar desde casi cualquier perspectiva.
- Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto.
- El tipo más común de detector de electrones utilizado en los microscopios de barrido de electrones es el detector de centelleo. Este detector consiste en un vidrio dopado o una placa de plástico que emite una cascada de fotones visibles cuando es alcanzado por un electrón. La función principal del detector es captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.

- Y por último se puede observar las imágenes o la microestructura mediante una pantalla fluorescente o un sistema de registro fotográfico.

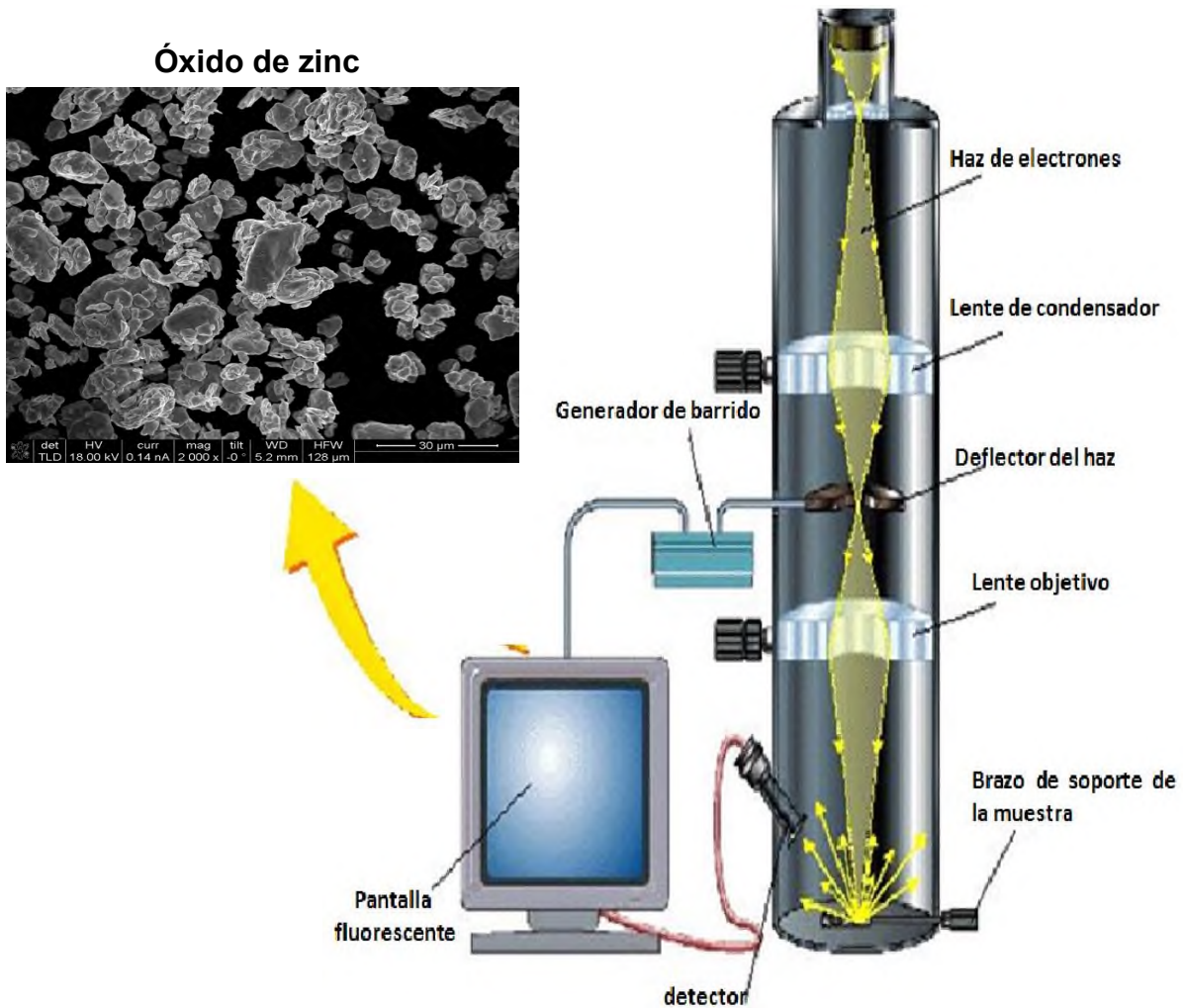


Figura 42. Representación gráfica de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con la indicación de sus componentes.

El microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc. (Fig. 43).



Figura 43. Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL 5600 LV, IF-UNAM.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura 44 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan.

- En el MEB las señales de gran interés son los electrones secundarios y retrodispersados (Fig. 44). La emisión secundaria de electrones esta confinada a un volumen cercano al área de impacto del haz, permitiendo

obtener imágenes en alta resolución. La apariencia tridimensional de las imágenes es debido a una alta profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido así como al efecto de relieve oscuro que da el contraste de los electrones secundarios.

- Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

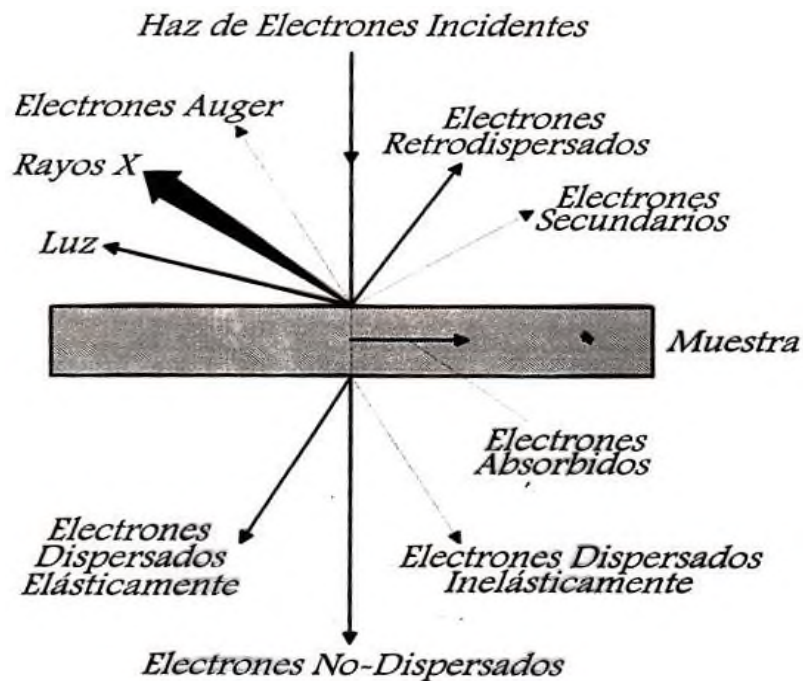


Figura 44. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

- Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de sus dirección incidente y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la

imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción (Fig. 45). El análisis del patrón de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho los patrones de difracción son la huella digital de ésta.

El análisis de cada una de las señales producidas durante la interacción haz-muestra nos permite hacer una caracterización completa de la muestra, lo cual convierte al microscopio electrónico en un poderoso instrumento de análisis.

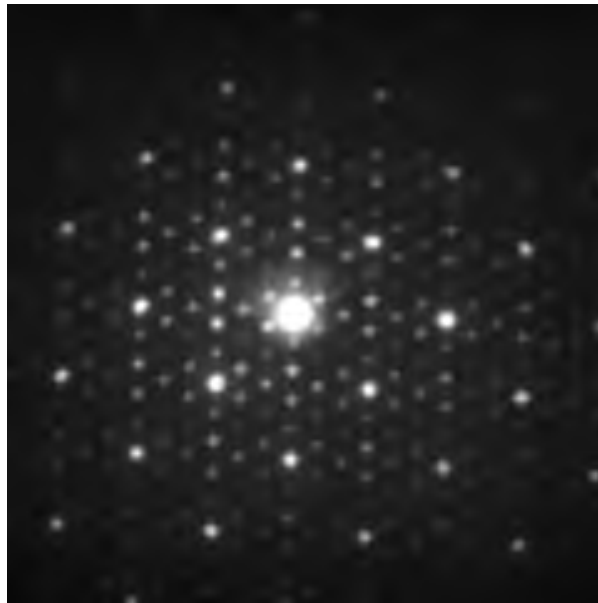


Figura 45. Patrón de difracción de electrones.

Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X característicos (EDS)

Cuando los electrones primarios emitidos en un MEB, inciden y penetran en una muestra como se muestra en la figura 44, tienen la probabilidad de ser dispersados inelásticamente por un electrón de una capa interior (por ejemplo del nivel K), causando que este último transite hacia un orbital de mayor energía, dejando al átomo con un hueco en su capa de origen. Sin embargo, el átomo queda en estado de excitación por solo un breve periodo de tiempo, cerca de 10^{-15} segundos, ya que

otro de los electrones atómicos de un orbital superior ocupa ese hueco haciendo una transición hacia un nivel de energía más bajo.

En este proceso de des-excitación, la energía puede ser liberada en la forma de un fotón de rayos X (Fig. 46).

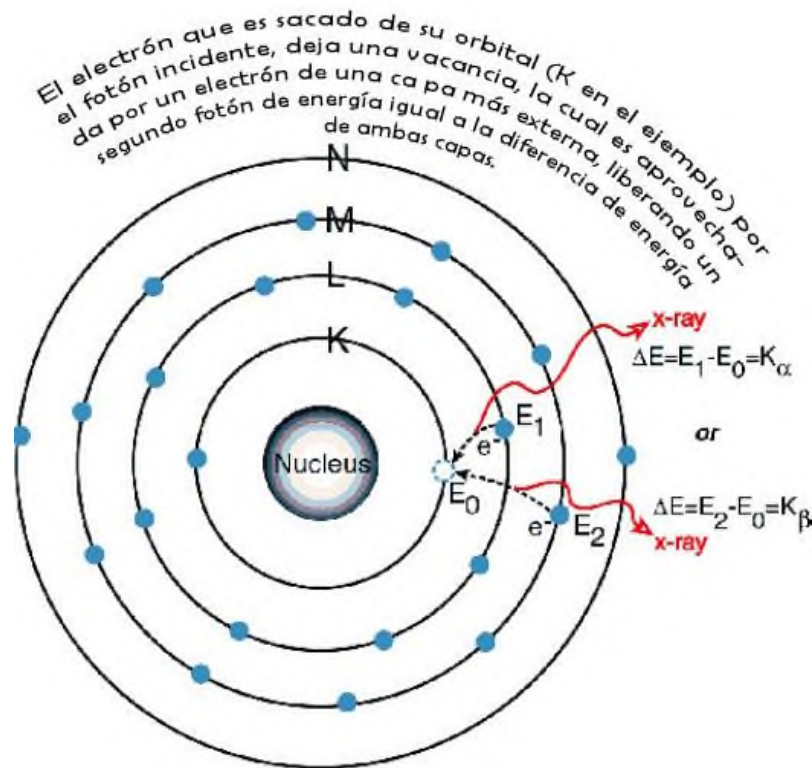


Figura 46. Proceso de des-excitación de rayos X.

Por tanto, la energía de estos fotones de rayos X son característicos del número atómico (Z) y de los números atómicos n_l y n_u de los niveles energéticos K. Lo anterior implica que K es $n_l = 1$, L es $n_l = 2$, M es $n_l = 3$ y así sucesivamente. Esta letra (K, L, M, etc.) es seguido por una letra griega que representa el cambio en número cuántico: denota $(n_u - n_l) = 1$, es $(n_u - n_l) = 2$ y es $(n_u - n_l) = 3$.

La transición entre niveles de energía resulta en la emisión de un rayo X - K_α .

Con átomos de mayor número atómico, conteniendo electrones en la capa M, una transición de la capa M a la capa K resulta en la emisión de un rayo X - K_β .

Similarmente un hueco creado (por la dispersión inelástica de un electrón primario) en la capa L podría resultar en la emisión de rayo X - L_{α} .

Luz visible es también emitida cuando un electrón primario, atravesando por una colisión inelástica, transfiere unos cuantos eV de energía a un electrón de una capa exterior, el cual después emite un fotón mientras regresa a su estado de mínima energía. Si el electrón primario colisiona con un electrón de una capa interior, más energía debe ser transferida para excitar el electrón atómico a un nivel de energía vacante (probablemente un orbital exterior) y un fotón de energía más alta puede ser emitido. La energía de rayos X puede ser medida y es usada para identificar el número atómico del elemento participante. Si la señal del rayo X característico es usada para controlar la intensidad de la imagen barrida, el resultado es un mapeo elemental, mostrando la distribución de un elemento químico en particular dentro de la muestra (Fig. 47).

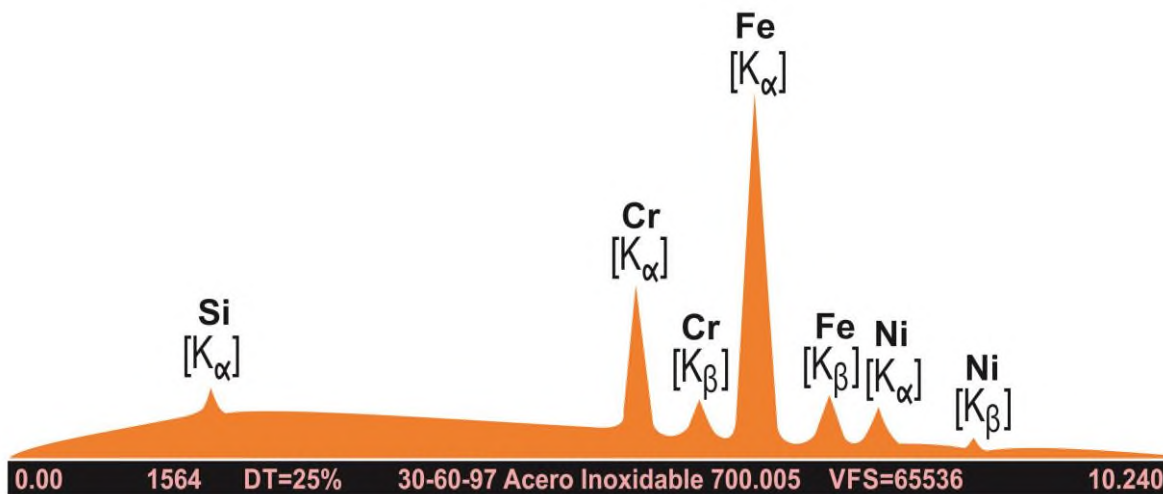


Figura 47. El análisis químico (EDX).

La aplicabilidad particular para el análisis de los elementos del segundo periodo, incluyendo al carbono, nitrógeno y oxígeno, hacen de la técnica EDX un medio muy importante para el análisis estructural de materiales inorgánicos. Los límites de detección dependen del elemento particular a determinar, pero típicamente varía del 5% para elementos ligeros hasta 1% para los elementos pesados. Los

espectros EDX pueden obtenerse de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, y la forma física de la muestra no tiene importancia.

Preparación de la muestra para MEB

Los soportes de muestras del MEB de superficie circular donde se colocan las muestras que deben estar adheridas. Para esto se emplea cinta de carbono (para hacerla conductora) con doble cara adhesiva. Una vez colocada la muestra, si no es conductora será necesario recubrirla con una cinta de carbono para hacerla conductora (Fig. 48). Casi todas las muestras de materiales cerámicos y de polímeros suelen ser no conductoras, por lo que su observación con electrones secundarios es difícil o imposible debido a la acumulación de carga que se produce en su superficie. La acumulación de carga produce una zona de carga espacial que defleca el haz incidente produciendo zonas blancas excesivamente brillantes durante la observación. Sin embargo, en otros materiales cerámicos o vidrios, tales como: vidrios y vitrocerámicos de basalto, ferritas, arcillas o productos cerámicos tradicionales ricos en hierro, la conducción de la muestra es tal que su observación por MEB no requiere más que una buena adhesión entre la muestra y el porta muestras.



Figura 48. Técnica de recubrimiento con oro (Fuente: información obtenida por el técnico Diego A. Quiterio Vargas de IF-UNAM).

C. Microscopia Electrónico de Trasmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión (MET) consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetivas, lentes intermedias y lente proyectora [54]. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; los demás son lentes electromagnéticas (Fig. 49).

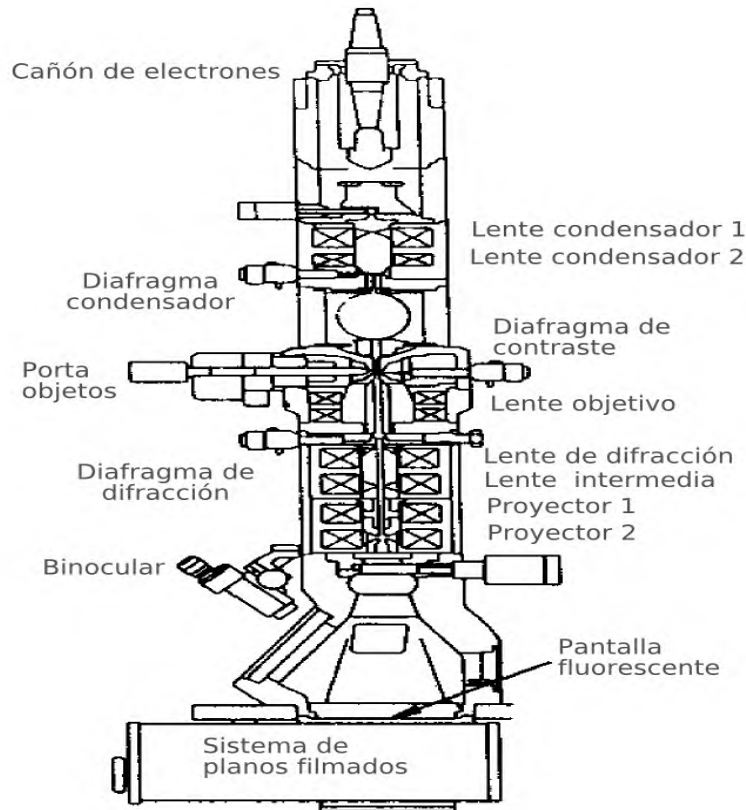


Figura 49. Componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta (Fig. 44).

Los MET de hoy en día (Fig. 50) constituyen la herramienta más eficiente y versátil para la caracterización de materiales en rangos de resolución espacial desde la escala atómica, pasando por el llamado “nano-régimen” (de < 1 nm a aproximadamente 100 nm) y llegando al nivel micrométrico [54].



Figura 50. Microscopio Electrónico de Transmisión, JEOL 4000EX, IF-UNAM.

Un MET es utilizado en cualquier rama de la ciencia y la tecnología donde se desee estudiar la estructura interna, cercana al nivel atómico, de las muestras de interés. Por lo tanto, la muestra debe ser estable y lo suficientemente pequeña ($\sim 3\text{mm}$ de diámetro) para permitir su introducción en la columna en vacío y suficientemente delgada ($< 0.5\mu\text{m}$) como para permitir el paso de los electrones.

D. Análisis térmico

Con el análisis térmico se miden algunas propiedades físicas o químicas de unas sustancias y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura [56]. Los cambios físicos y químicos que tienen lugar al calentar una sustancia dada son característicos de ella. 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 gran aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales tales como polímeros, barnices, pinturas, productos farmacéuticos, arcillas, minerales, vidrios, metales y

aleaciones. El análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) son las dos técnicas más importante del análisis térmico.

Análisis termogravimétrico (ATG)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica donde se observan las variaciones de peso que experimenta una sustancia al modificar su temperatura [52]. En primer lugar se obtiene la temperatura a la que una sustancia pierde peso, lo que ocurre cuando la muestra se descompone o se evapora parte de ella. Además, la temperatura en la que no se produce pérdida de peso se manifiesta como la estabilidad térmica de la sustancia. Así como la temperatura donde la muestra empieza a ganar peso que generalmente se conoce como el proceso de oxidación. Esta información es fundamental durante la investigación de ciertos materiales, donde se precisa conocer los intervalos de temperatura en los que se pueden utilizar con seguridad.

Instrumentación

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan principalmente de: (1) una balanza analítica sensible, (2) un horno, (3) un sistema de gas de purga o de experimentación para proporcionar una atmósfera inerte o de reacción y (4) un microprocesador o microordenador para el control del instrumento, la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema analizador de gases para evaluar las sustancias que se volatilizan.

Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

El análisis diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia cuando la sustancia y el patrón se somete a un programa de temperatura controlado [56].

La figura 51 muestra un esquema del horno de un analizador térmico diferencial. El principio básico de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos portamuestra idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Para realizar dichas mediciones se utilizan pequeñas cantidades de muestra (mg), la cual será colocada en el portamuestra correspondiente. En un experimento dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada y lineal con el tiempo, por lo tanto, comúnmente se utiliza como material de referencia a la alúmina, carburo de silicio o bolitas de vidrio. Las dimensiones y los pesos de la muestra y de la sustancia referencial deben ser virtualmente iguales.

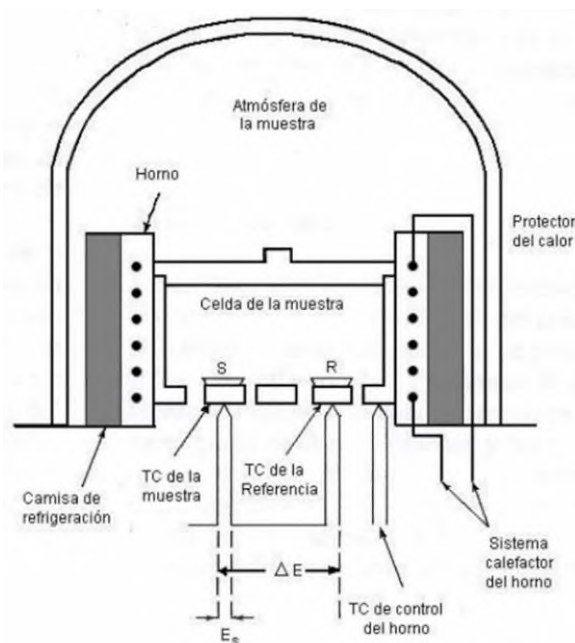


Figura 51. Esquema de un equipo típico para análisis térmico diferencial.

Generalmente, las cámaras de la muestra y de la referencia en un aparato para análisis térmico diferencial están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte (nitrógeno) o un gas reactivo (oxígeno o aire). Algunos sistemas también tienen la capacidad de operar a altas o bajas temperaturas.

El potencial de salida E_s del termopar de la muestra pasa a un microordenador que controla la corriente de entrada al horno de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente y a una velocidad predeterminada. La señal del termopar de la muestra se convierte a unidades de temperatura (T_s) y se registra como la abscisa del termograma diferencial. La diferencia entre las salidas de los termopares de la muestra y de la referencia (ΔE) se amplifican y se convierte a unidades de temperatura (ΔT) que se utiliza como ordenada del termograma. De esta forma se registra una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia cuando en la muestra se produce un cambio físico y se absorba o se desprenda calor.

La diferencia de temperatura $\Delta T = T_r - T_s$ entre la temperatura de la muestra T_s y la temperatura de la sustancia de referencia T_r se controla y se grafica contra la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial (Fig. 52).

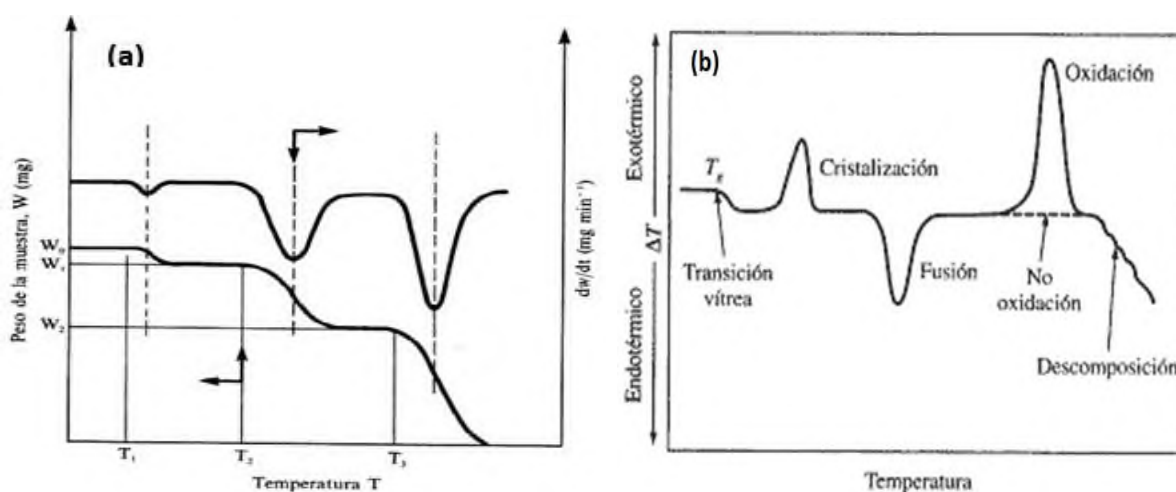


Figura 52. Esquema de un termograma convencional (a) y diferencial (b).