



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN FÍSICA DE LOS MATERIALES

**Aleaciones base Mg
para el almacenamiento de hidrógeno producidas
por aleado mecánico**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
FISICA DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A:

ANGEL FRANCISCO PALACIOS LAZCANO



DIRECTOR DE TESIS: PROF. DR. JOSÉ GERARDO CABAÑAS MORENO

MÉXICO, D.F.

ENERO, 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 09 de Enero del 2012

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM en su sesión Ordinaria No. 14 celebrada el día 22 del mes de Noviembre de 2011 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>Palacios</u>	<u>Lazcano</u>	<u>Ángel Francisco</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre (s)

Con registro:

B	0	4	1	0	2	2
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: **Doctorado en Física de los Materiales**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
"Aleaciones base Mg para el almacenamiento de hidrógeno producidas por aleado mecánico"

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Se anexa hoja

2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:
Dr. José Gerardo Cabañas Moreno

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
El Departamento de Física

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Director(a) de Tesis

Dr. José Gerardo Cabañas Moreno

Aspirante

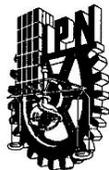
**M. en C. Ángel Francisco
Palacios Lazcano**

Presidente del Colegio

Dr. Miguel Turiso Velázquez



**ESCUELA SUPERIOR DE
FISICA Y MATEMATICAS
I. P. N.
SECCION DE GRADUADOS**



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad México, D. F., siendo las 11:00 horas del día 09 del mes de Enero del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM para examinar la tesis titulada:
"Aleaciones base Mg para el almacenamiento de hidrógeno producidas por aleado mecánico"

Presentada por el alumno:

Palacios
Apellido paterno

Lazcano
Apellido materno

Ángel Francisco
Nombre(s)

Con registro:

B	0	4	1	0	2	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Física de los Materiales

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

Dr. José Gerardo Cabañas Moreno

Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado

Dr. Francisco Cruz Gandarilla

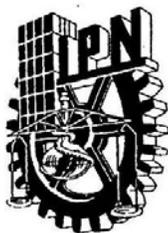
Dr. Jaime Ortiz López

Dr. Miguel Luján Velázquez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Miguel Luján Velázquez
ESCUELA SUPERIOR DE
FÍSICA Y MATEMÁTICAS
I. P. N.
SECCIÓN DE GRADUADOS





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 13 del mes Enero del año 2012,
el (la) que suscribe Ángel Francisco Palacios Lazcano alumno (a) del Programa de
Doctorado en Física de los Materiales con número de registro B-041022,
adscrito a ESFM - IPN, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de
Tesis bajo la dirección de Dr. José Gerardo Cabañas Moreno y cede los derechos del trabajo
intitulado Aleaciones base Mg para el almacenamiento de hidrógeno producidas por aleado
mecánico, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de
investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del
trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido
escribiendo a la siguiente dirección palacios.af@gmail.com. Si
el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente
del mismo.

Ángel F. Palacios Lazcano

Nombre y firma

Resumen

Mediante rutinas de optimización geométrica basadas en la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) para un determinado arreglo de átomos, se calculó la entalpía de formación de hidruros binarios $(Mg,M)H_2$ ($M = Al, Ag, Ga, Li, Sc, Y, Zn$) y, con ello, estimar la desestabilización termodinámica de tales hidruros, con respecto al hidruro MgH_2 , obtenida por la adición del metal M . En forma análoga, se estimó la entalpía de disolución de hidrógeno en una matriz de Mg y en una de $Mg-M$ para encontrar los ambientes más favorables para la disolución de los átomos de H en la matriz de Mg . Los cálculos realizados indican que los elementos aleantes M que inducen la mayor desestabilización de la fase MgH_2 (Ag y Ga) son los que producen la menor reducción en la entalpía de solución del hidrógeno, mientras que aquéllos que más favorecen la solubilidad del hidrógeno (Sc, Y) son los que forman los hidruros termodinámicamente más estables. A pesar de ello, Ag, Li, Ga, Al y Zn parecen proporcionar un efecto positivo tanto en la desestabilización del hidruro, como en proveer ambientes más favorables para la solubilidad del hidrógeno, por lo que podría esperarse obtener con su adición temperaturas más bajas de descomposición del hidruro y velocidades de hidruración/deshidruración más rápidas.

Experimentalmente, polvos elementales de Mg y $Mg-M$ ($M = Al, Ag, Zn, LiH, Fe$ e Y) se sometieron a aleado mecánico (AM) a fin de obtener aleaciones binarias $Mg-M$ ($M = Al, Ag, Zn, LiH, Fe$ e Y). Buscando efectos sinérgicos entre diferentes combinaciones de Mg y metales M , también se prepararon aleaciones ternarias $Mg-M-Fe$ ($M = Ag$ y Zn) y cuaternarias ($Mg-Zn-Ag-Fe$). Los productos de la molienda se caracterizaron mediante las técnicas de DRX, MEB/microanálisis químico y MET. El análisis cuantitativo de fases se realizó por el método de Rietveld. En todos los casos, los productos del AM presentaron tamaños de cristalito inferiores a 50 nm, después de 216 ks de molienda. Las fases resultantes del AM dependieron del metal M agregado, obteniéndose, para las aleaciones binarias $Mg-M$, aparentemente soluciones sólidas de M en Mg ($M = Zn, Al$ y Ag), a juzgar por la presencia de picos de Bragg exclusivamente de Mg en los difractogramas correspondientes. Además de las reflexiones de Mg , se encontraron picos de hidruros de itrio y óxido de magnesio en el caso de la aleación $Mg-Y$. En el caso de la aleación $Mg-Li$ (el Li agregado en forma de LiH), además de los picos de Mg , se encontraron reflexiones de MgO y de Fe , éste último debido a la contaminación por los medios de molienda. Los contenidos de Fe en esta aleación variaron entre 3-6 %p.

El proceso de hidruración se efectuó mediante la exposición de los polvos molidos a una atmósfera de hidrógeno gaseoso en un microreactor a presión. Muestras de los polvos molidos se hidruraron durante 10 y 30 minutos a $200\text{ }^{\circ}C/0.5\text{ MPa }P_{H_2}$ y $300\text{ }^{\circ}C/3\text{ MPa }P_{H_2}$, sin tratamientos previos de activación. Los productos hidrurados se caracterizaron por las técnicas de DRX, MEB/microanálisis y MET. Se efectuó, adicionalmente, una cuantificación de fases por el método de Rietveld. Los contenidos máximos de la fase MgH_2 se dieron en polvos molidos de Mg y de las aleaciones binarias $Mg-Li$ y $Mg-Fe$, a saber, 62, 73 y 81 %p

(correspondientes a 4.8, 5.6 y 6.2 %p de hidrógeno almacenado) al hidrurar a 300 °C/3 MPa P_{H_2} durante 30 minutos. Ninguna de las muestras ternarias y cuaternarias base Mg-Fe estudiadas presentó contenidos mayores de MgH_2 que la binaria Mg-Fe.

Muestras de aleaciones seleccionadas (Mg, Mg-Li y Mg-Fe) se sometieron a reacciones de hidruración/deshidruración *in situ* utilizando un equipo automatizado a fin de obtener información cinética (%p H almacenado o liberado vs. tiempo) y termodinámica (isotermas presión-composición). Las velocidades más elevadas se determinaron para las muestras Mg-Li, Mg-Fe y Mg, a saber, para la hidruración (350 °C/3 MPa P_{H_2}) 0.25, 0.15 y 0.18 %p min⁻¹, respectivamente; mientras que los valores correspondientes a la deshidruración (350 °C/0.01 MPa P_{H_2}) fueron 0.14, 0.09 y 0.09 %p min⁻¹, respectivamente. Aparentemente, la adición de Fe desestabiliza al hidruro MgH_2 , a juzgar por la elevación de los valores de la presión de equilibrio (liberación) estimados a partir de las curvas PCT correspondientes, a saber, 0.38, 0.22 y 0.07 MPa para las muestras Mg-Li, Mg-Fe y Mg, respectivamente. En forma global, la aleación Mg-Li (que además contiene Fe por contaminación) fue la que mostró las mejores propiedades de almacenamiento/liberación de hidrógeno. La presencia combinada de Li y Fe aparentemente es la responsable de las aceleradas cinéticas de hidruración/deshidruración de este material. Estudios experimentales y de simulación más detallados son necesarios para esclarecer los mecanismos catalíticos, tanto de Li como de Fe, en Mg.

Abstract

Geometry optimization jobs based on Density Functional Theory were performed on given atom arrangements to estimate the enthalpy of formation of the hydrides MgH_2 and $(\text{Mg}-\text{M})\text{H}_2$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Li}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ag}$) and assess the thermodynamic destabilization brought about by the addition of M . The effect of the dissolution of hydrogen in Mg and $\text{Mg}-\text{M}$ was also investigated in order to find a more favorable environment for the dissolution of H atoms in the Mg M -substituted matrix. The largest destabilizing effects are found by the alloying additions (Ag and Ga) which produce the smallest reduction of the enthalpy of solution of H . On the other hand, those which favor the dissolution of H the most (Sc and Y) are precisely those which produce the most stable hydrides. Nevertheless, the addition of Ag , Li , Ga , Al or Zn seems to produce both a less stable hydride and a more favorable environment for the dissolution of hydrogen, pointing to the possibility of lower dehydriding temperatures and faster hydriding/dehydriding kinetics.

Experimentally, elemental powders of Mg and $\text{Mg}-\text{M}$ mixtures ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{LiH}, \text{Fe}$ and Y) were subjected to mechanical alloying (MA) in order to produce binary $\text{Mg}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{LiH}, \text{Fe}$ e Y) alloys. Looking up for synergy effects, ternary $\text{Mg}-\text{M}-\text{Fe}$ ($\text{M} = \text{Ag}$ y Zn) and four-element ($\text{Mg}-\text{Zn}-\text{Ag}-\text{Fe}$) alloys were also produced. The as-milled powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), SEM -chemical microanalysis and TEM . Phase quantification by the Rietveld Method was also performed. A crystal size below 50 nm was found in all the as-milled powder alloys after 216 ks of high-energy ball milling. Apparent solid solutions of M in Mg were obtained in the cases of $\text{M} = \text{Al}, \text{Ag}$ and Zn , judging by the presence of only Mg peaks in the corresponding XRD patterns. Reflections from Yttrium hydrides and MgO were found, beside those of Mg , in the XRD pattern of the $\text{Mg}-\text{Y}$ alloy. Bragg reflections from MgO , Mg and Fe were found in the XRD pattern of the $\text{Mg}-\text{Li}$ alloy, the iron presence explained by the wearing-off of the milling media. Fe content in this alloy ranged between $3\text{-}6 \text{ wt. } \%$.

The hydriding reaction was carried out in a pressurized-stainless steel vessel using the MA powder products without any activation treatments under $200 \text{ }^\circ\text{C}/0.5 \text{ MPa } P_{\text{H}_2}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ MPa } P_{\text{H}_2}$ for 10 and 30 minutes. The hydrided powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), SEM -chemical microanalysis and TEM . Phase quantification by the Rietveld Method was also performed. Maximum contents of MgH_2 of 62 , 73 and $81 \text{ wt. } \%$ (corresponding to 4.8 , 5.6 y $6.2 \text{ wt. } \%$ of hydrogen) were found for milled Mg and binary $\text{Mg}-\text{Li}$ and $\text{Mg}-\text{Fe}$ alloys, respectively after hydriding at $300 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ MPa } P_{\text{H}_2}$ for 30 minutes. None of the ternary or four-element alloys showed higher MgH_2 contents than the binary $\text{Mg}-\text{Fe}$ alloy.

Selected alloys (Mg , $\text{Mg}-\text{Li}$ y $\text{Mg}-\text{Fe}$) were also subjected to *in situ* hydriding/dehydriding reactions using an automated thermogravimetric apparatus to obtain kinetic ($\text{wt. } \%$ H vs. time plots) and thermodynamic data (pressure-composition isotherms). Hydriding ($350 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ MPa } P_{\text{H}_2}$) velocities of 0.25 , 0.15 and $0.18 \text{ wt. } \%\text{min}^{-1}$ were found for the $\text{Mg}-\text{Li}$, $\text{Mg}-\text{Fe}$ and Mg samples, respectively. The corresponding values for the dehydriding velocity were 0.14 , 0.09

and 0.09 wt. %min⁻¹, respectively. A destabilizing effect was found by the addition of Fe, according to the values of the equilibrium pressure (dehydrating) of 0.38, 0.22 and 0.07 MPa for the Mg-Li, Mg-Fe and Mg samples. The best hydriding/dehydrating properties were those of the Mg-Li alloy (also containing Fe), presumably by the combined catalytic effect of Li and Fe. More detailed studies, both theoretical and experimental, are required to elucidate the catalytic mechanism of these additions on Mg.

Agradecimientos

Al H. Jurado

Dr. José Gerardo Cabañas Moreno
Dr. Francisco Cruz Gandarilla
Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado
Dr. Jaime Ortiz López
Dr. Jin An Wang
Dr. Gerardo Ortega Cervantez

Por sus sugerencias para mejorar el contenido y la presentación de este trabajo

Al Dr. José Gerardo Cabañas Moreno

Por la dedicación y paciencia que ha mostrado en mi preparación académica y, muy especialmente, por haberme brindado su generosa ayuda en todo momento

Al

Dr. Minoru Umemoto
(Universidad Tecnológica de Toyohashi, Toyohashi, Japón)
Dr. Hiroshi Yukawa
(Universidad de Nagoya, Nagoya, Japón)
Dr. Masahiko Morinaga
(Universidad de Nagoya, Nagoya, Japón)
Ing. Tsunemasa Funatsu
(TechnoSystems Co., LTD, Osaka, Japón)

Por su invaluable apoyo para la realización del presente trabajo durante mi estancia de investigación en Japón

	<i>Página</i>
<i>Lista de acrónimos y abreviaturas</i>	vi
<i>Lista de figuras</i>	vii
<i>Lista de tablas</i>	xiii

Capítulo 1

Introducción	1
---------------------	---

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Almacenamiento de hidrógeno	4
2.2 Almacenamiento de hidrógeno en sólidos	
2.2.1 Clasificación de hidruros metálicos	6
2.2.2 Descripción del sistema Metal-Hidrógeno (M-H)	8
2.3 Almacenamiento de hidrógeno en Magnesio	10
2.4 El aleado mecánico	13
2.5 Simulación molecular de hidruros metálicos	15
 <i>Justificación</i>	 16
 <i>Objetivo</i>	 17

Capítulo 3

Implementación de los Cálculos Teóricos y Desarrollo Experimental

3.1 Implementación de los cálculos teóricos	
3.1.1 Modelos de simulación	18
3.2 Desarrollo experimental	
3.2.1 Materiales	23
3.2.2 Aleado mecánico	23
3.2.3 Experimentos de hidruración/deshidruración	
3.2.3.1 Procedimiento de hidruración en el reactor Parr	25
3.2.3.2 Cinéticas de hidruración/deshidruración y curvas PCT	26
3.3 Caracterización de los Materiales	
3.3.1 Difracción de Rayos X	28
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido y Espectrometría de Rayos X	31
3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión	31

Capítulo 4

Simulación Molecular: Resultados y Discusión

4.1 Optimización geométrica de las superceldas de Mg y MgH ₂ y relajación de la geometría alrededor de M en las superceldas de MgM y (MgM)H ₂	32
4.2 Cálculo de la estabilidad de los hidruros	34

	<i>Página</i>
4.3 Cálculo de la entalpía de solución del hidrógeno en los sistemas MgM	38
4.4 Discusión de los resultados de los cálculos teóricos	
4.4.1 Cálculo de la estabilidad de los hidruros	39
4.4.2 Cálculo de la entalpía de solución de hidrógeno en las aleaciones MgM	45

Capítulo 5

Aleaciones Mg-M (M=Ag, Al, Li, Y, Zn): Resultados Experimentales y Discusión

5.1 Aleado mecánico y pasivación de las mezclas de polvos	47
5.2 Aleado mecánico de las muestras expuestas al aire	59
5.3 Almacenamiento de hidrógeno en muestras almacenadas en aire y en argón utilizando el reactor Parr	
5.3.1 Muestras Mg y Mg-EA	63
5.3.2 Muestras Mg-Zn y Mg-Zn-EA	68
5.4 Almacenamiento de hidrógeno en muestras Mg-M utilizando el reactor Parr	70
5.5 Hidruración y deshidruración de muestras seleccionadas utilizando el equipo PCT-M6000	79
5.5.1 Estimación de la P_{eq} para la formación y la descomposición de hidruros de Mg	88
5.5.2 Estimación de las velocidades de hidruración/deshidruración para las muestras Mg y Mg-Li	91

Capítulo 6

Aleaciones Base Mg-Fe: Resultados Experimentales y Discusión

6.1	Aleado mecánico y pasivación de los sistemas base Mg-Fe	94
6.2	Almacenamiento de hidrógeno en muestras base Mg-Fe utilizando el reactor Parr	101
6.3	Hidruración y deshidruración de muestras seleccionadas utilizando el equipo PCT-M6000	
6.3.1	Cantidades de Hidrógeno Almacenadas y Liberadas por las muestras seleccionadas	104
6.3.2	Estimación de las Velocidades de Hidruración y Deshidruración de las muestras seleccionadas	110
6.3.3	Curvas PCT de las Muestras Seleccionadas	114
6.3.4	Comparación de los Resultados Cinéticos de las Muestras base Mg-Fe con los Reportados en la Literatura	118

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

7.1	Conclusiones (Simulación Molecular)	120
7.2	Conclusiones (Parte Experimental)	120

Apéndices

Apéndice A. Simulación Molecular	123
Apéndice B. El Método Rietveld	135
Apéndice C. Trabajos derivados de la presente investigación	138
Referencias	143

Lista de Acrónimos y Abreviaturas

<i>Acrónimo / Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
PCT	Isotermas de Presión-Composición-Temperatura
E_{tot}	Energía Total
ΔH_f	Diferencia de Entalpías de Formación
$\Delta H_{s.s.}$	Diferencia de Entalpías de Solución
T_{descomp}	Temperatura de descomposición
ΔElect	Diferencia de electronegatividades
P_{eq}	Presión de equilibrio
Vel. Hid.	Magnitud de la velocidad de la reacción de hidruración
Vel. Deshid.	Magnitud de la velocidad de la reacción de deshidruración
TFD	Teoría de Funcionales de la Densidad
DFT	Density Functional Theory
XRD	X-ray diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
CNTP	Condiciones Normales de Temperatura y Presión
AM	Aleado Mecánico
MR	Molienda Reactiva
ACP	Agente de Control de Proceso
R_{wp}	Figura de Mérito del Análisis de Rietveld
ERX	Espectroscopía de Rayos X
FWHM	Siglas en inglés del ancho completo a la altura media
JCPDS	Siglas en inglés del Comité Conjunto de Estándares de Difracción por el Método de Polvos
ICSD	Base de Datos de Estructuras Inorgánicas Cristalinas

Lista de Figuras

<i>Figura</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
2.1	Diagrama PCT ideal que muestra la concentración del hidrógeno en un metal vs. la presión de hidrógeno ($T_1 < T_2 < T_3$)	9
2.2	Diagrama PCT para: a) FeTi amorfo, b) FeTi nanocristalino y c) FeTi policristalino convencional	10
3.1	Supercelda de Mg de tamaño $3 \times 3 \times 2$, que contiene 36 átomos de Mg	20
3.2	Supercelda del sistema Mg-M de tamaño $3 \times 3 \times 2$, que contiene 35 átomos de Mg y un átomo de M (en color azul). Los átomos de Mg considerados como móviles durante el cálculo se señalan en color amarillo	20
3.3	Supercelda del sistema $(Mg-M-H)_{s.s.}$ de tamaño $3 \times 3 \times 2$, que contiene 15 átomos de Mg (en color verde), 1 átomo de M (en blanco) y un átomo intersticial de H (en color azul) que modela la solución de H en una matriz de Mg-M	21
3.4	Celda hipotética para el cálculo de la energía total de la molécula de H_2	21
3.5	Supercelda de tamaño $2 \times 2 \times 2$ de: (a) MgH_2 que contiene 16 átomos de Mg (en color verde) y 32 átomos de H (en color blanco) y (b) $(Mg,M)H_2$ que contiene 15 átomos de Mg, 1 átomo de M (en azul) y 32 átomos de hidrógeno (en blanco). Los átomos en color amarillo se consideraron como móviles durante el cálculo (8 átomos de Mg y 6 de H)	22
3.6	a) Molino FRITSCH-P6 y b) contenedor y medios de molienda	25
3.7	Microreactor usado para los experimentos de hidruración: (a) reactor, (b) reactor y sistema de calentamiento	27
3.8	Equipo automatizado PCT-M6000: (a) Vista completa, (b) vista sin paneles y (c) esquema del sistema de levitación	29
4.1	Superceldas de: (a) Mg, con 36 átomos y (b) MgH_2 , con 16 átomos de Mg (en color gris) y 32 átomos de hidrógeno (en color blanco). En ambos casos, el átomo sustitucional se muestra en color negro. Se indican con flechas los átomos tipo "1", "2" y "3"	33

<i>Figura</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
4.2	Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "1" en la supercelda de $Mg_{35}M$ después de la optimización geométrica	34
4.3	Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "2" en la supercelda de $Mg_{35}M$ después de la optimización geométrica	35
4.4	Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "3" en la supercelda de $Mg_{35}M$ después de la optimización geométrica	35
4.5	Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "1" en la supercelda de $Mg_{16}H_{32}$ después de la optimización geométrica	36
4.6	Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "2" (hidrógeno) en la supercelda de $Mg_{16}H_{32}$ después de la optimización geométrica	36
4.7	Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "3" (hidrógeno) en la supercelda de $Mg_{16}H_{32}$ después de la optimización geométrica	37
4.8	(a) Valores calculados (símbolos con relleno) y experimentales (símbolos sin rellenar) de $\square H$ para hidruros mixtos tipo $(Mg-M)H_2$ y (b) referencias y composiciones atómicas	44
5.1	Difractogramas de Rayos X de polvos de: (a) Zn elemental, (b) Mg elemental, (c) Muestra Mg (216 ks de molienda) y (d) Mezcla de polvos de Mg y Zn elementales (108 ks de AM)	48
5.2	Difractogramas de Rayos X de polvos de las Muestras: (a) Mg (se incluye como referencia), (b) Mg-Zn, (c) Mg-Al y (d) Mg-Ag	48
5.3	Difractogramas de Rayos X de las Muestras: (a) Mg-Y y (b) Mg-Li	52
5.4	Micrografías de MEB de algunos de los polvos elementales de partida de: (a) Mg, (b) Zn, (c) Y, (d) Ag y (e) Al	53

<i>Figura</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
5.5	Micrografía de MEB de la muestra Mg	54
5.6	Micrografías de MEB de las muestras: (a) Mg-Li, (b) Mg-Y y (c) Mg-Al	55
5.7	Micrografías de MEB de las muestras molidas: (a) Mg-Ag, (b) Mg-Zn y (c) Mg-Zn (108 ks de AM)	56
5.8	(a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la Muestra Mg y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente	57
5.9	(a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de polvos molidos de la muestra Mg-Al y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente	58
5.10	(a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la muestra Mg-Zn y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente	58
5.11	(a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la muestra Mg-Ag y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente	59
5.12	(a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la Mezcla Mg-Zn (108 ks de AM) y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente	59
5.13	Difractogramas de Rayos X de las muestras: (a) Mg, (b) Mg-EA, (c) Mg-Zn y (d) Mg-Zn-EA	62
5.14	Difractogramas de Rayos X de polvos hidrurados de las muestras: (a) Mg-EA (200 °C/0.5 MPa), (b) Mg (200 °C/0.5 MPa), (c) Mg-EA (300 °C/3 MPa) y (d) Mg (300 °C/3 MPa)	66
5.15	Difractogramas de Rayos X de polvos hidrurados de las muestras: (a) Mg-Zn-EA (200 °C/0.5 MPa), (b) Mg-Zn (200 °C/0.5 MPa), (c) Mg-Zn-EA (300 °C/3 MPa) y (d) Mg-Zn (300 °C/3 MPa)	67
5.16	Difractogramas de Rayos X de polvos de: (a) Mg elemental, (b) Mg elemental, hidrurado a 200 °C/ 0.5 MPa, (c) Mg elemental, hidrurado a 300 °C/3 MPa, (d) Muestra Mg-Al, hidrurada a 200 °C/0.5 MPa, (e) Muestra Mg-Ag, hidrurada a 200 °C/0.5 MPa, (f) Muestra Mg-Al, hidrurada a 300 °C/3 MPa y (g) Muestra Mg-Ag, hidrurada a 300 °C/3 MPa	69

<i>Figura</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
5.17	Difractogramas de Rayos X de la muestra Mg-Y hidrurada a: (a) 200 °C/0.5 MPa y (b) 300 °C/3 MPa	71
5.18	Contenido de MgH ₂ en las muestras Mg y Mg-M, estimado mediante el Método de Rietveld a partir de los difractogramas correspondientes, después de hidrurar a 200 °C/0.5 MPa y 300 °C/3 MPa	72
5.19	Difractogramas de Rayos X de las muestras hidruradas (30 minutos/300 °C/3 MPa): (a) Mg, (b) Mg-Zn, (c) Mg-Y, (d) Mg-Li, (e) Mg-Al y (f) Mg-Ag	73
5.20	Patrones de DRX de la muestra Mg-Li: (a) 1ª hidruración (10 minutos, 250 °C/4 MPa), (b) 1ª hidruración (30 minutos, 250 °C/4 MPa), (c) 1ª hidruración (10 minutos, 300 °C/3 MPa), (d) 1ª hidruración (30 minutos, 300 °C/3 MPa)	74
5.21	Patrones de DRX de la muestra Mg-Li: (a) 3ª hidruración (10 minutos, 300 °C/3 MPa), (b) 6ª hidruración (10 minutos, 300 °C/3 MPa), (c) 6ª hidruración (30 minutos, 300 °C/3 MPa)	75
5.22	Espectros de Rayos X de la Muestra Mg-Li	76
5.23	Micrografías de MEB de la muestra Mg-Li hidrurada a 300 °C/3 MPa durante 10 minutos: (a) y (d) 1ª hidruración; (b) y (e) 3ª hidruración; (c) y (f) 6ª hidruración	78
5.24	Gráficos de los primeros 2 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno en la muestra Mg a: (a) 300 °C y (b) 350 °C	81
5.25	Fracción de almacenamiento de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 300 °C. (a) 1er ciclo de hidruración y (b) 2º ciclo de hidruración	82
5.26	Fracción de almacenamiento de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 350 °C. (a) 1er ciclo de hidruración y (b) 2º ciclo de hidruración	83
5.27	Fracción de liberación de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 300 °C. (a) 1er ciclo de deshidruración y (b) 2º ciclo de deshidruración	83

<i>Figura</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
5.28	Fracción liberación de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 350 °C. (a) 1er ciclo de deshidruración y (b) 2º ciclo de deshidruración	84
5.29	Curva PCT a 300 °C de la muestra Mg	85
5.30	Curva PCT a 350 °C de la muestra Mg	85
5.31	Gráficos de los 2 primeros ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para la muestra Mg-Li a: (a) 250 °C, (b) 300 °C y (c) 350 °C	86
5.32	Fracción de almacenamiento de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg-Li. Primeros 2 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno a: (a) 250 °C, (b) 300 °C y (c) 350 °C	87
5.33	Curva PCT de almacenamiento / liberación de hidrógeno de la muestra Mg-Li a: (a) 250 °C, (b) 300 °C y (c) 350 °C	88
6.1	Difractogramas de rayos X de las muestras: (a) Mg, (b) MgFe ₃ , (c) MgFe ₆ , (d) ZnFe ₃ , (e) ZnFe ₆ , (f) AgFe ₃ , (g) AgFe ₆ , (h) ZnAgFe ₃ e (i) ZnAgFe ₆	95
6.2	Espectros de Rayos X de las muestras molidas: (a) MgFe ₃ , (b) MgFe ₆ , (c) ZnFe ₃ y (d) ZnFe ₆	97
6.3	Espectros de Rayos X de las muestras molidas: (a) AgFe ₃ , (b) AgFe ₆ , (c) AgZnFe ₃ y (d) AgZnFe ₆	98
6.4	Micrografías de MEB de las muestras: (a) MgFe ₃ , (b) MgFe ₃ hidrurada, (c) MgFe ₆ , (d) MgFe ₆ hidrurada, (e) ZnFe ₃ y (f) ZnFe ₃ hidrurada. La hidruración se llevó a cabo a 300 °C/3 MPa/30 minutos	99
6.5	Micrografías de MEB de las muestras: (a) ZnFe ₆ , (b) ZnFe ₆ hidrurada, (c) AgFe ₃ , (d) AgFe ₃ hidrurada, (e) AgFe ₆ y (f) AgFe ₆ hidrurada. La hidruración se llevó a cabo a 300 °C/3 MPa/30 minutos	100
6.6	Micrografías de MEB de las muestras: (a) ZnAgFe ₃ , (b) ZnAgFe ₃ hidrurada, (c) ZnAgFe ₆ , (d) ZnAgFe ₆ hidrurada. La hidruración se llevó a cabo a 300 °C/3 MPa/30 minutos	101

<i>Figura</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
6.7	Difractogramas de rayos X de las muestras: (a) MgFe ₃ , (b) MgFe ₆ , (c) ZnFe ₃ , (d) ZnFe ₆ , (e) AgFe ₃ , (f) AgFe ₆ , (g) ZnAgFe ₃ y (h) ZnAgFe ₆ , hidruradas por 30 minutos a 300 °C/3 MPa	102
6.8	Curvas de 9 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación MgFe ₃ : (a) 1° y 2° ciclos (350 °C), (b) 3° y 4° ciclos (350 °C), (c) 5° ciclo (350 °C), (d) 6° ciclo (350 °C), (e) 7° y 8° ciclos (300 °C) y (f) 9° ciclo (250 °C)	106
6.9	Curvas de 8 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación MgFe ₆ : (a) 1° y 2° ciclos (350 °C), (b) 3° y 4° ciclos (350 °C), (c) 5° y 6° ciclos (300 °C) y (d) 6° y 7° ciclos (250 °C)	108
6.10	Curvas de 6 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación MgZnFe ₃ : (a) 1° y 2° ciclos (350 °C), (b) 3° y 4° ciclos (350 °C), (c) 5° ciclo (350 °C) y (d) 6° ciclo (300 °C)	110
6.11	Curvas de 7 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación MgZnFe ₆ : (a) 1° y 2° ciclos (350 °C), (b) 3er ciclo (350 °C), (c) 5° y 6° ciclos (350 °C) y (d) 7° ciclo (300 °C)	111
6.12	Velocidades de hidruración y deshidruración de las muestras: (a) MgFe ₃ , (b) MgFe ₆ , (c) ZnFe ₃ , (d) ZnFe ₆ , (e) Mg y (f) Mg-Li	113
6.13	Curvas PCT de la aleación MgFe ₃ para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C	114
6.14	Curvas PCT de la aleación MgFe ₆ para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C, (e) y (f) 250 °C	115
6.15	Curvas PCT de la aleación ZnFe ₃ para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C	116
6.16	Curvas PCT de la aleación ZnFe ₆ para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C	116

Lista de Tablas

<i>Tabla</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
2.1	Materiales para el almacenamiento de hidrógeno	7
2.2	Características sobresalientes de algunos hidruros metálicos	7
2.3	Aspectos sobresalientes del almacenamiento de hidrógeno en materiales base Mg	12
2.4	Aspectos sobresalientes de la liberación de hidrógeno en materiales base Mg	12
3.1	Tamaño y número de átomos en las superceldas de los diferentes sistemas utilizados en las rutinas de optimización de la geometría	19
3.2	Pureza y tamaño de partícula nominales de los polvos iniciales	23
3.3	Composición nominal y condiciones de AM de las muestras molidas y aleadas	24
3.4	Muestras hidruradas en el reactor Parr y condiciones de hidruración	28
3.5	Condiciones de operación del difractómetro BRUKER-D8 (Cu K α)	30
3.6	Tarjetas JCPDS utilizadas para el análisis cualitativo de fases	30
4.1	Parámetros reticulares reportados y calculados para Mg y MgH $_2$	32
4.2	Valores calculados de E $_{tot}$ para los sistemas Mg $_{35}$ M y Mg $_{15}$ MH $_{32}$	37
4.3	Valores calculados de ΔH_f para (MgM)H $_2$, en kJmol $^{-1}$	38
4.4	Valores calculados de E $_{tot}$ para los sistemas (Mg $_{35}$ M-H) $_{ss}$	38
4.5	Valores calculados de ΔH_{ss} de Hidrógeno en MgM	39
4.6	Estimación de la temperatura de descomposición, T $_{descomp}$, de los hidruros (MgM)H $_2$	40

<i>Tabla</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
4.7	Valores del radio atómico y $\Delta Elect$ para Mg y elementos aleantes M	41
5.1a	Valores del ancho completo a la altura media (FWHM) y posición del máximo del pico de difracción para la fase Mg en las Figuras 5.1 y 5.2	50
5.1b	Valores de tamaño de cristalito y microtensión de polvos de Mg elemental, Mg molido y aleaciones binarias	51
5.2	Distancias interplanares estimadas (d_{obs}) y calculadas (d_{calc}) para el indizado de los patrones de difracción de electrones de área selecta de las Muestras Mg, Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Ag y mezcla Mg-Zn (108 ks de AM)	60
5.2bis	Microanálisis químico elemental de aleaciones binarias	61
5.3a	Resultados de la cuantificación de fases (%p) de productos de molienda e hidrurados según el Análisis de Rietveld	64
5.3b	Estimaciones del tamaño de cristalito y de microtensión de productos de molienda e hidrurados según el Análisis de Rietveld	65
5.3c	Valores del FWHM para algunas reflexiones correspondientes a los productos de molienda e hidrurados según el Análisis de Rietveld	65
5.4	Resultados del Análisis de Rietveld de la muestra Mg-Li	75
5.5	Microanálisis químico elemental de la muestra Mg-Li y de sus productos de hidruración	76
5.6	Porcentajes de MgH_2 presentes en las muestras Mg y Mg-M hidruradas por 10 y 30 minutos y los porcentajes de hidrógeno almacenado correspondientes	80
5.7	Estimaciones de la P_{eq} de almacenamiento y de liberación a diferentes temperaturas para las muestras Mg y Mg-Li	89
5.8	Valores de P_{eq} (liberación) para Mg puro a diferentes temperaturas calculados a partir de las ecuaciones 5.3 [14] y 5.4 [75] y experimentales reportados en la literatura	91
5.9	Velocidades estimadas de hidruración (Vel. Hid.) y deshidruración (Vel. Deshid.) de las muestras Mg y Mg-Li	92

<i>Tabla</i>	<i>Leyenda</i>	<i>Página</i>
6.1	Composición nominal, identificación y condiciones de molienda de las aleaciones base Mg-Fe	95
6.2	Composición de las aleaciones base Mg-Fe antes y después del AM (% at.)	96
6.3	Estimación cuantitativa de fases (utilizando PowderCell) de las muestras Mg, Mg-Zn, Mg-Ag y base Mg-Fe, hidruradas a 300 °C/3 MPa/30 min, en %peso	104
6.4	Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra MgFe ₃ ; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas	105
6.5	Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra MgFe ₆ ; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas	107
6.6	Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra ZnFe ₃ ; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas	109
6.7	Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra ZnFe ₆ ; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas	109
6.8	Estimación de la presión de equilibrio, P_{eq} , (de almacenamiento y de liberación de hidrógeno) para aleaciones base Mg-Fe y para Mg y Mg-Li	117
A1	Resumen de algunas características sobresalientes de los métodos de simulación molecular más utilizados	125

Introducción.

La demanda de energía de un gran porcentaje de la población mundial se ha incrementado rápida y significativamente en los últimos 100 años [1] y se prevé que el consumo global de energía se incremente en un 60% durante los próximos 20 años, con un incremento de entre 30 y 40% en el uso del carbón y del petróleo [2]. Este panorama está planteando problemas fundamentales como el agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación ambiental asociada con su empleo. Para ponerlo en perspectiva, ya el hombre del siglo XX utilizó diez veces más energía que la usada durante los mil años anteriores a 1900, siendo los combustibles fósiles la fuente de dicha energía en un 90% [2]. La magnitud de la problemática es tal, que las principales economías del mundo están implementando políticas tendientes a la búsqueda y desarrollo de fuentes alternas de energía, sustentables, económicamente viables y "amigables" con el medio ambiente [1-4]. Eventualmente, acciones similares tendrán que ponerse en práctica en México y otros países en desarrollo.

El planteamiento de desarrollar combustibles que eventualmente replacen a los combustibles fósiles y al carbón no es nuevo; sin embargo, en los últimos años se ha renovado el interés en este tema debido a diversos factores, entre los que se encuentran el cambio climático, los avances tecnológicos, la necesidad de disminuir las importaciones de petróleo o de contar con ventajas competitivas en la industria de los energéticos.

Entre las opciones para sustituir a los energéticos convencionales se encuentran las siguientes: gas natural, metanol, metano, propano e hidrógeno, siendo éste último el que se considera como de mayor potencial para resolver la eventual escasez de combustibles fósiles y el deterioro ambiental causado por su empleo. El hidrógeno resulta ser una alternativa sustentable tanto directamente como combustible [1,2,5-7], como en componentes de pilas y baterías para sistemas eléctricos, electrónicos y opto-electrónicos [1,2,8-11] y se le considera un vector o portador energético ideal por varias razones:

- Puede utilizarse en una gama amplia de convertidores energéticos (desde celdas de combustible hasta motores de combustión interna)
- Es prácticamente inagotable
- No contamina al quemarse, siendo agua el producto de combustión
- Posee un alto contenido energético (121 kJg^{-1} , a diferencia de 50 kJg^{-1} del gas natural o 46 kJg^{-1} de la gasolina, el butano y el propano [12])

- Se obtiene con costos relativamente bajos a partir del carbón mineral [13], como subproducto de algunos procesos petroquímicos o por reformación de gas natural, metano o metanol.
- También puede obtenerse mediante la electrólisis del agua, utilizando electricidad generada por fuentes primarias de energía (nuclear, solar o geotérmica).

Sin embargo, para que el uso masivo de hidrógeno como energético sea una realidad deben resolverse un gran número de cuestiones relacionadas con su producción, transporte, almacenamiento y aplicación final. En particular, este trabajo se centra en la cuestión del almacenamiento del hidrógeno.

En muchas de las aplicaciones se prevé que el hidrógeno se use o se almacene en forma de hidruros. El almacenamiento de hidrógeno en estado sólido en forma de hidruros se considera uno de los medios más eficientes, viables y seguros para lograr disponer de fuentes de este elemento que, reversiblemente, puedan cederlo o almacenarlo según se requiera. Otras formas de almacenamiento de hidrógeno (como gas a presiones elevadas o como líquido a temperaturas lo suficientemente bajas) presentan costos y riesgos actualmente prohibitivos para un uso masivo de este elemento, principalmente para aplicaciones móviles. En cambio, riesgos y costos pueden disminuir si el hidrógeno se encuentra formando parte de un compuesto sólido, particularmente como un hidruro de elementos metálicos. Estos compuestos resultan de interés debido principalmente a su elevada densidad energética por unidad de volumen, superior a la del hidrógeno líquido. A pesar de sus características únicas, el uso comercial de hidruros en aplicaciones energéticas ha estado limitado debido principalmente a su tendencia a desactivarse por una oxidación superficial. Además, la gran mayoría de los hidruros estudiados requieren de un tratamiento complejo de activación (a temperaturas alrededor de 500 K y presiones de hidrógeno superiores a 2 MPa) para funcionar apropiadamente [11-15]. Un camino para disminuir estas desventajas parece ser la obtención de estos materiales en forma nanocristalina, pues se ha mostrado que los materiales nanocristalinos pueden activarse de manera más sencilla y que, adicionalmente, la difusión del hidrógeno en ellos resulta considerablemente acelerada en comparación con los materiales policristalinos convencionales [12,14-17]. Debido a que los fenómenos difusivos son el mecanismo de transporte mediante el cual el hidrógeno penetra y se desprende en sólidos, este aspecto es relevante en el diseño de un material susceptible de almacenar hidrógeno.

El Aleado Mecánico (AM) es uno de los pocos procesos disponibles actualmente para producir cantidades considerables de materiales nanocristalinos [11,12,14-18], es decir, materiales con tamaño de cristalito menor a 100 nm. La naturaleza nanocristalina de los productos del AM no es la única ventaja que puede ofrecer este proceso en la preparación de materiales para el almacenamiento de hidrógeno; otras ventajas notables resultan de la gran cantidad de defectos reticulares que se generan en la estructura cristalina de los materiales producidos por AM, que promueven una activación sencilla del material, rápida difusión del hidrógeno

dentro de ellos [12,14,15,19] y la posibilidad siempre presente de producir materiales metaestables, con lo que se eliminan limitantes sobre la composición química o la estructura del material deseado [12,14-18].

Lo expuesto anteriormente ha dado la pauta para proponer, desde 1998 [20-22], proyectos de investigación encaminados a producir, mediante AM, materiales con la capacidad de almacenar y ceder hidrógeno en cantidades y condiciones atractivas para aplicaciones en las que se requiera el uso de este elemento como combustible. De estos proyectos se derivó el trabajo presente, cuyo objetivo es producir por AM prototipos de materiales base Mg con propiedades atractivas para el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido.

Cabe señalar que el uso de energías alternativas, así como su investigación y desarrollo, es un tema que ha recibido atención creciente en México: En 1999, grupos de investigación del CINVESTAV (Ciudad de México), del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), de la UAEM, del ININ, del IIE, de la UAM, del IPN, de la ENEP Zaragoza y algunas empresas pequeñas de la iniciativa privada acordaron agruparse en un solo organismo para formar un frente común que pudiera incidir en la difusión, investigación, desarrollo y, por qué no, en las políticas referentes a tecnologías energéticas no convencionales. Así, hacia finales de 1999 ya se tenía formada la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, la cual celebró su 1er congreso en dicho año y su edición número 7 en septiembre de 2007. Aunque esta sociedad tiene como prioridad la investigación del Hidrógeno (generación, almacenamiento, transporte, etc.) como energético alternativo, agrupa entre sus miembros investigadores que trabajan en energía solar, eólica, geotérmica, entre otras. Asimismo, se creó en la UNAM la Red Nacional de Hidrógeno, la Red de Energía en el CONACyT y, recientemente (2007), la Red de Tecnologías de Hidrógeno en el propio IPN. Ha sido sólo hasta hace muy poco tiempo que algunas autoridades han comenzado a interesarse también sobre el tema. En ese sentido, la extinta Comisión Nacional de Ahorro de Energía Eléctrica (CONAE) organizó diversos foros tendientes a establecer el panorama general en el que se encuentran las reservas energéticas convencionales y el estado del arte en el que se encuentran las tecnologías de energías no convencionales. Así, entre éste y otros organismos se organizó por primera vez el Congreso Nacional de Energía en abril de 1999 en la ciudad de Mérida, Yucatán y la comunidad científica nacional estuvo presente a través de la Federación de Sociedades Científicas de México. También, la CONAE prestó sus instalaciones para la organización y formación de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno y para la celebración de su primer congreso en diciembre de 1999. Más recientemente, en 2007 CICATA-Querétaro, la Secretaría de Educación Pública y la Secretaría de Energía organizaron el 1er Congreso Nacional de Energías Alternativas, tendiente a presentar el panorama general y el estado del arte de las tecnologías energéticas alternativas en nuestro país. Bajo este panorama, el trabajo presente representa un esfuerzo más en la investigación de tecnologías alternativas por parte del IPN y su difusión en la comunidad científica nacional. Asimismo, pretende formar recursos humanos sensibilizados hacia la necesidad de abordar proyectos de investigación cuyos resultados sean amigables con el medio ambiente para un desarrollo tecnológico sustentable.

Antecedentes.

2.1 Almacenamiento de Hidrógeno

A pesar de que el Hidrógeno es el elemento químico más abundante en el Universo, es difícil encontrarlo en la Tierra como elemento libre, presentándose combinado con otros elementos, como el oxígeno (en el agua, por ejemplo) o el carbono (hidrocarburos y carbohidratos, entre otros).

Asociado con carbono, destacan algunos hidrocarburos (metano, butano o etanol, entre otros) como compuestos almacenadores de hidrógeno por su alto contenido de hidrógeno (24, 16 y 13 % masa, respectivamente [19]). El uso del gas natural (80 % peso de metano, aproximadamente), del butano o algunos alcoholes (metanol, etanol o butanol) como energéticos tiene una ventaja significativa sobre los combustibles fósiles, como la gasolina o el diesel, ya que su combustión no produce monóxido de carbono; asimismo, las emisiones de óxidos de nitrógeno disminuyen considerablemente.

Sin embargo, existen algunas desventajas en el uso del hidrógeno asociado con carbono como energético: su combustión produce dióxido de carbono en cantidades comparables a las de la gasolina. Además, la naturaleza corrosiva del propanol, etanol y metanol posiblemente dificultaría su aplicación práctica. Aunado a lo anterior, hay que recordar que el metanol es una sustancia tóxica (2-7 % masa de metanol en 1 litro de agua puede ser fatal si se ingiere [23]).

Por lo anterior, es deseable separar al hidrógeno del carbono y usarlo en estado puro como un energético más amigable con el medio ambiente. Utilizándolo en forma pura se evitaría la producción tanto de monóxido como de dióxido de carbono, así como de óxidos de nitrógeno, ya que la combustión de hidrógeno sólo genera vapor de agua como subproducto.

El Hidrógeno puede almacenarse en estado puro como un gas o un líquido [1-3,24], adsorbido o absorbido en un material sólido (como en grafito, por ejemplo) [1,25,26] o combinado químicamente en un material gaseoso, líquido o sólido (hidrocarburos o hidruros metálicos) [3-6,12,26-30].

El almacenamiento de hidrógeno en forma segura, económica y versátil es un gran desafío para la ciencia de materiales, ya que se trata de "empaquetar" un gas tan compactamente como sea posible, esto es, alcanzar la máxima densidad por unidad de volumen utilizando tan poco material adicional como sea posible. Debido principalmente a la baja densidad energética del hidrógeno gaseoso, su almacenamiento implica la reducción de un enorme volumen: a

temperatura ambiente y presión atmosférica 1 kg de hidrógeno ocupa un volumen aproximado de 11 m³ [12]. Para aumentar su densidad energética debe realizarse trabajo, ya sea para comprimirlo, para licuarlo o para disminuir las interacciones atómicas o moleculares entre el hidrógeno y otros materiales.

El almacenamiento de hidrógeno como un gas presurizado es el método más ampliamente utilizado hasta la fecha (en cilindros de acero inoxidable austenítico a presiones entre 15 y 20 MPa); sin embargo, los cilindros son demasiado pesados para aplicaciones móviles, por ejemplo. Además, los riesgos se incrementan al almacenar el gas a grandes presiones. Estos cilindros convencionales pueden sustituirse por tanques ligeros hechos con aleaciones de Al y Cu con revestimientos interiores de compuestos poliméricos y de compósitos de fibra de carbono [31], pero actualmente sus costos son elevados. Aunado a lo anterior, los costos aumentan si se toma en cuenta que la compresión isotérmica del hidrógeno de 0.1 hasta aproximadamente 80 MPa consume 2.21 kWh·kg⁻¹ de energía [24].

Por otro lado, el hidrógeno puede licuarse para su almacenamiento, logrando una densidad volumétrica mayor que la del gas comprimido (su volumen disminuye hasta 1/800 del correspondiente al gas en condiciones normales de temperatura y presión, CNTP). La licuefacción se lleva a cabo mediante una serie de pasos en los cuales el hidrógeno se comprime y se enfría para formar un líquido denso, el cual debe mantenerse a temperaturas inferiores a 23 K; sin embargo, los costos del proceso de licuefacción son 4 o 5 veces mayores que los correspondientes al almacenamiento en cilindros a presión [2]. Otra desventaja de este tipo de almacenamiento es que las pérdidas continuas por evaporación son considerables: la velocidad con la que el hidrógeno licuado se evapora de un contenedor criogénico es función de su forma, tamaño y aislamiento térmico [24]. Ya que las pérdidas por evaporación son proporcionales a la razón superficie/volumen, la velocidad de evaporación disminuye al aumentar el tamaño del contenedor. Debido a lo anterior, es probable que el uso de sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido se limite a aplicaciones donde los costos no sean tan importantes (industria aero-espacial, por ejemplo) y a aquéllas donde el tamaño o el volumen no sean una restricción.

Un método de almacenamiento de hidrógeno relativamente reciente es el que hace uso de hidruros metálicos [7, 12-16]. Éstos son compuestos que enlazan químicamente al hidrógeno dentro de la estructura cristalina de un metal o aleación. Desde hace varios años se sabe que algunos metales y sus aleaciones reaccionan con el hidrógeno para formar hidruros [13], siendo los elementos más electropositivos los más reactivos (metales alcalino-térreos, algunos de transición como Sc, Y, Yb, Zr y las series de los lantánidos y actínidos [15,16,24]). Una de las primeras interacciones entre el hidrógeno y la superficie del metal es la fuerza de Van der Waals, que origina la fisisorción de la molécula del hidrógeno cerca de la superficie del metal (~ 0.2 nm, [24]). Más cerca de la superficie metálica, el hidrógeno gaseoso debe superar una barrera de activación para disociarse y formar el enlace metal-hidrógeno atómico (estado quimisorbido). La energía necesaria para librar la barrera de activación depende del metal, compuesto o aleación que se trate, de su microestructura y estado superficial [14]. Los átomos de hidrógeno quimisorbidos pueden tener la suficiente movilidad como para penetrar en la

matriz metálica y difundirse dentro de ella, ya sea para formar soluciones sólidas intersticiales o compuestos hidrurados [11,12,24,25,27,32]. El hidrógeno así almacenado disminuye su volumen hasta 1/1000 del correspondiente al estado gaseoso a CNTP [24]. El mecanismo antes descrito es reversible, es decir, basta calentar al material hidrurado para que el hidrógeno atómico que se encuentra en la matriz metálica se difunda hacia la superficie, se recombine y escape como hidrógeno molecular. Las condiciones de temperatura y presión, tanto para la reacción de hidruración como para la de deshidruración, dependen principalmente de la composición y microestructura del material [14,30,32].

Entre las características más importantes que deben considerarse en el diseño de los materiales potencialmente útiles como medios de almacenamiento de hidrógeno están:

- Cantidad máxima posible de almacenamiento de hidrógeno (por unidad de volumen o de masa).
- Velocidad de las reacciones de hidruración (captura) y deshidruración (desprendimiento).
- Temperatura y presión requeridas para la captura y desprendimiento del hidrógeno.
- Susceptibilidad del material a desactivarse o envenenarse y la duración de su vida útil.
- Disponibilidad y costo de los materiales y de las tecnologías de producción

Se prevé que la mayoría de las opciones de almacenamiento (como gas, líquido o sólido) será necesaria para satisfacer los requerimientos de una utilización masiva del hidrógeno, aunque el almacenamiento en sólidos probablemente presente ventajas significativas en aplicaciones en las que se requieran consumos de hidrógeno relativamente bajos, el menor volumen de almacenamiento posible y seguridad en el manejo (como en autotransportes y otras aplicaciones móviles). El trabajo presente se enfoca precisamente en esta última opción, en el almacenamiento de hidrógeno en sólidos.

2.2 Almacenamiento de Hidrógeno en sólidos

2.2.1 Clasificación de hidruros metálicos

La revisión de la literatura sobre almacenamiento de hidrógeno en sólidos muestra una gran variedad de materiales potencialmente útiles para este fin, que van desde metales puros y aleaciones hasta compuestos inorgánicos, pasando por compuestos intermetálicos, carbono en diferentes formas (grafito, nanotubos de carbono, etc.), materiales cuasicristalinos, materiales amorfos y, por supuesto, mezclas de todos ellos [7-16, 23-34, entre otros]. Esta diversidad de materiales viene acompañada de una extensa variedad de métodos de preparación, lo que permite inferir la complejidad de las características relacionadas con el almacenamiento del hidrógeno en un material dado y lo improbable que resulta que unos cuantos materiales puedan presentar características óptimas en relación con todas las variables involucradas en su uso para almacenar (y usar) hidrógeno.

Los materiales sólidos para almacenar hidrógeno pueden clasificarse en cuatro grandes grupos (Tabla 2.1), a saber: hidruros de metales de transición y tierras raras (aleaciones y compuestos intermetálicos), hidruros base magnesio (aleaciones y materiales compósitos), materiales base carbono (grafito, nanotubos de carbono) e hidruros metálicos complejos (alanatos, boratos, etc.).

Tabla 2.1. Materiales para el Almacenamiento de Hidrógeno

Material	Capacidad de Almacenamiento, %p.	Referencias
Hidruros de metales de transición	0.2 - 6.3	3,16,24,25,34,35
Hidruros de metales de tierras raras	0.8 - 4.6	15,24,25,34,35
Hidruros base magnesio	1.2 - 7.6	7,14,24,25-28,34-36
Materiales base carbono	1.8 - 65.6	24-26,31,34,35
Hidruros metálicos complejos	4.2 - 18.0	7,24-26,29,33,35

Las aleaciones y compuestos basados en metales de transición y tierras raras pueden almacenar hasta un máximo de ~ 6.3 %p [34,35], dependiendo de los elementos involucrados y de las temperaturas y presiones parciales de hidrógeno que se utilicen. Un material que resalta es LaNi_5 , que puede almacenar hasta 1.4 %p de hidrógeno. Aunque este porcentaje es bajo, la hidruración de LaNi_5 puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, convirtiéndolo en un buen candidato para utilizarlo como electrodo negativo en baterías recargables pequeñas [4,15,30,34,36]. En la Tabla 2.2 se presentan algunos de los materiales metálicos más ampliamente estudiados, ya sea por su elevada capacidad de almacenamiento (Mg, ~7.6 %p), por ser relativamente económicos (FeTi) o porque pueden hidrurarse y deshidrurarse a temperatura ambiente (LaNi_5 , TiMn_2).

Tabla 2.2. Características Sobresalientes de Algunos Hidruros Metálicos

Tipo de Hidruro	Ejemplo	Ventajas	Desventajas	Referencias
A	MgH_2	7.6 %p, económico, ligero	Cinética lenta, T elevada (573 K)	13,14,34,35
AB	FeTiH_2	1.8 %p, relativamente económico	Difícil activación, densidad elevada	15,16,34
A_2B	Mg_2NiH_4	3.6 %p, relativamente económico y ligero	Cinética lenta, T elevada (400-573 K)	12,27,28,34,35
AB_2	$\text{TiMn}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{H}_{3.4}$	1.8 %p, almacenamiento a T ambiente	Costo elevado	34,35
AB_5	$\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5}$	1.4 %p, almacenamiento a T ambiente	Costo elevado, degradación severa	15,34,35

Los materiales base carbono, como los nanotubos de carbono, presentan porcentajes de almacenamiento que se han reportado desde 1.8 hasta 65.55 %p [24,26,31,35] (este último valor en controversia). Aunque su capacidad de almacenamiento puede ser elevada, una de las principales desventajas de los nanotubos de carbono es que su preparación es compleja y no se producen aún en cantidades masivas [31]. Además, los porcentajes de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos reportados en la literatura han sido poco reproducibles y, al parecer, dependen del método particular de preparación (síntesis química) que se utilice [31].

A diferencia de los hidruros metálicos que liberan al hidrógeno en una sola etapa, los hidruros complejos (como NaAlH_4 o LiAlH_4) necesitan dos, liberando aproximadamente el 67% de su capacidad teórica en una y el resto en la otra. Este tipo de materiales requiere condiciones de presión y temperatura bastante severas para asegurar la reversibilidad de las reacciones de hidruración / deshidruración ($473 < T < 673 \text{ K}$, $10 < P_{\text{H}_2} < 40 \text{ MPa}$ [33]). Es posible que el dopaje con Ti o algún otro metal de transición pueda catalizar tales reacciones [29], pero a cambio de incrementar significativamente el costo del material. Lo anterior, aunado a una preparación laboriosa [24], hace aún impredecible sus posibilidades de aplicación práctica a corto y mediano plazo.

2.2.2 Descripción del sistema Metal-Hidrógeno (M-H)

Usualmente, el comportamiento durante el almacenamiento (hidruración) o liberación (deshidruración) de hidrógeno en metales (o aleaciones, compuestos intermetálicos o complejos metálicos) se representa mediante un diagrama PCT (Fig. 2.1), que consiste de una serie de isotermas en las cuales puede apreciarse la variación de la presión de hidrógeno (P_{H_2}) con el contenido de hidrógeno dentro del material, expresado como la razón de átomos de hidrógeno "absorbidos" a átomos de metal (H/M) o como el contenido en peso de hidrógeno (H_{cont} , %p).

A una temperatura dada, el hidrógeno atómico ("H") comienza a disolverse gradualmente en la red o estructura de la fase metálica ("M"), aumentando su contenido en ésta conforme la presión aumenta. A esta región monofásica se le conoce como región α del sistema M-H. El punto A en la isoterma ideal de la Fig. 2.1 indica la solubilidad terminal del hidrógeno en la fase α y también la aparición de otra fase diferente, la fase β o fase hidruro metálico. Al formarse la segunda fase sólida, la presión de hidrógeno permanece constante y la gráfica forma una meseta conforme más hidrógeno se introduce al metal (del punto A al B de la Fig. 2.1), la cual continúa mientras las dos fases sólidas coexistan. En la meseta, las concentraciones de H en α y en β permanecen constantes y sólo las cantidades relativas de cada fase varían, esto es, la proporción de la fase β (con respecto a la fase α) aumenta con el contenido de hidrógeno. En esta figura se observa también que el aumento en la temperatura tiende a reducir el intervalo de coexistencia entre las fases y, además, que su disminución repercute en una disminución de la solubilidad máxima del hidrógeno en la fase α .

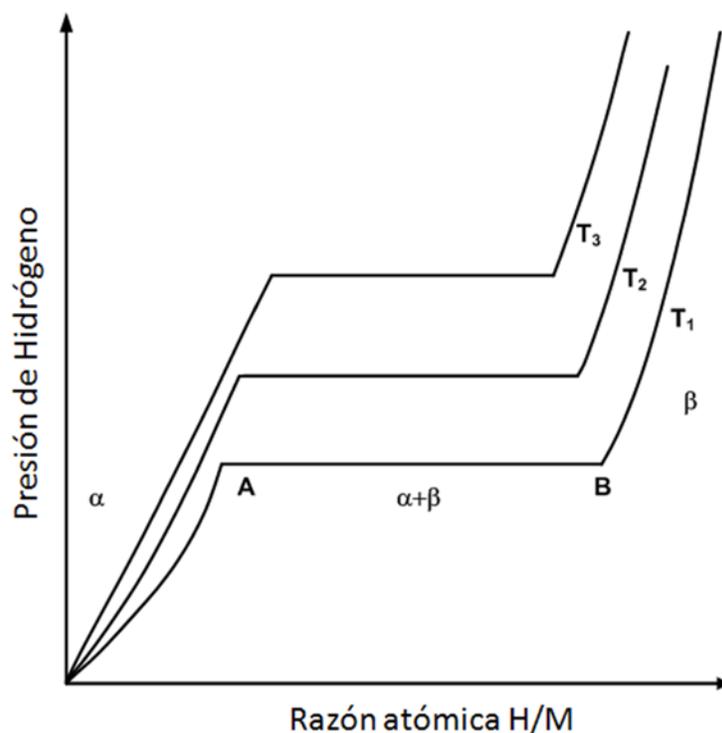


Fig. 2.1. Diagrama PCT ideal que muestra la concentración del hidrógeno en un metal vs. la presión de hidrógeno ($T_1 < T_2 < T_3$) [13]

Cabe señalar que la meseta de presión es una característica de los materiales almacenadores de hidrógeno poli y nanocristalinos. En su forma policristalina convencional, todas las aleaciones estudiadas [16] sufren degradación severa cuando se someten a un determinado número de ciclos de almacenamiento / liberación de hidrógeno, lo cual ha limitado en gran medida su uso práctico. En contraste, en materiales amorfos la meseta de presión desaparece, observándose sólo un incremento monótono lineal de la cantidad de hidrógeno absorbido al aumentar la presión parcial de hidrógeno (Fig. 2.2).

Dado que la pendiente en la meseta de presión de un material policristalino es considerablemente menor que la pendiente del comportamiento lineal del mismo material en estado amorfo, se requerirá de un incremento de presión significativamente menor en el primer caso para lograr un mismo aumento en el contenido de hidrógeno (razón H/M), lo que pudiera significar una desventaja en el uso de un material amorfo. Por otra parte, como se observa en la Fig. 2.2, las aleaciones nanocristalinas pueden combinar las ventajas de las fases cristalinas con aquéllas de los materiales amorfos.

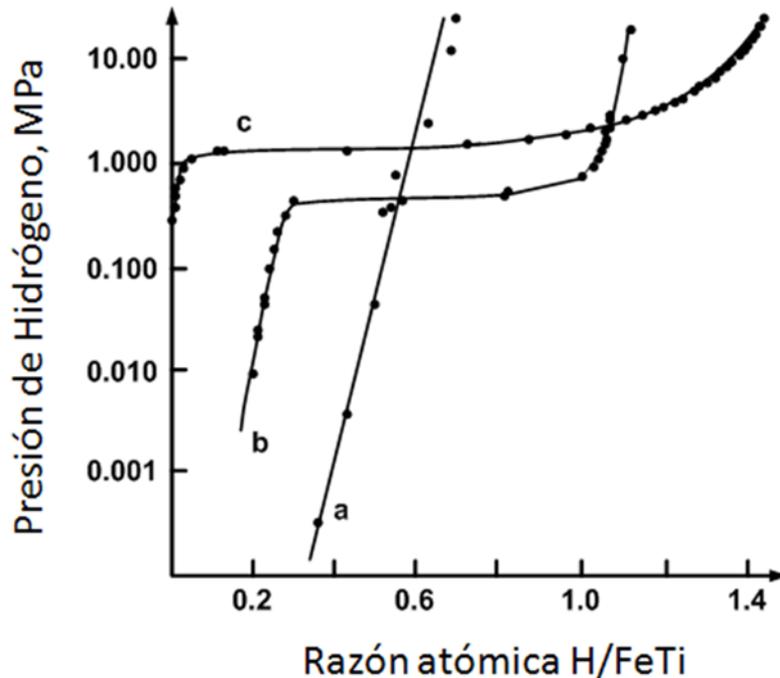


Fig. 2.2. Diagrama PCT para: a) FeTi amorfo, b) FeTi nanocrystalino y c) FeTi policristalino convencional [16]

2.3 Almacenamiento de Hidrógeno en Magnesio

A pesar de sus características únicas, el uso comercial de hidruros metálicos en aplicaciones energéticas ha estado limitado por diversos aspectos, entre los que se encuentran: temperatura o presión de hidruración/deshidruración demasiado elevadas, baja capacidad de almacenamiento, cinética de hidruración lenta y vida útil corta. Por ejemplo, a pesar de la ventaja que representa poderse hidrurar y deshidrurar a temperatura ambiente, la baja capacidad de almacenamiento de LaNi_5 y su tendencia a degradarse rápidamente conforme aumenta el número de ciclos de hidruración/deshidruración [15] limitan en gran medida su aplicación práctica; FeTi o Mg_2Ni policristalinos convencionales requieren de un tratamiento complejo de activación (varios ciclos de calentamiento a temperaturas alrededor de 500 K y presiones de hidrógeno superiores a 2 MPa) para funcionar apropiadamente [16,28]. Además, la elevada densidad de FeTi y la disminución drástica de la capacidad de almacenamiento de Mg al alearlo con níquel en Mg_2Ni (3.6 %p, en contraste con 7.6 %p para Mg puro) los convierte en materiales poco viables para aplicaciones móviles o aquellas donde se requieran grandes flujos de hidrógeno (por ejemplo, en la industria automotriz [4-6]). Asimismo, los costos elevados de los hidruros basados en metales "exóticos" (como aquéllos que contienen V, Mn, Ti, Pd o lantánidos) también suponen una limitante para su uso extenso.

Por otro lado, el Mg presenta varias ventajas que lo convierten en un candidato fuerte para utilizarlo como vector energético: posee una de las más elevadas capacidades de almacenamiento de hidrógeno (~ 7.6 %p), es ligero ($\rho = 1.75 \text{ g/cm}^3$) y relativamente económico [11,14], sobre todo si se compara con Ti, La, Pd, etc. Sin embargo, como se anotó en la Tabla 2.2, entre las principales desventajas del Mg policristalino convencional están que las cinéticas de hidruración y de deshidruración son muy lentas y se requiere de temperaturas superiores a 573 K para que resulten de interés práctico. En general, se han seguido dos caminos para tratar de subsanar estas desventajas, a saber: *i*) probar diferentes rutas de síntesis para modificar las características superficiales y/o microestructurales del material (ofreciendo áreas superficiales elevadas, vías rápidas de difusión y/o sitios activos, etc.) para acelerar las reacciones de hidruración/deshidruración y *ii*) modificar sus propiedades termodinámicas para disminuir las temperaturas requeridas para tales reacciones, variando la composición química del material mediante la adición de diversas especies. Entre los distintos métodos de síntesis utilizados [12,28,36-42] se encuentran el aleado mecánico (AM), la molienda reactiva (MR), la compresión angular por canales iguales (ECAP, por sus siglas en inglés), entre otros. Diversos autores han tratado de acelerar la cinética de almacenamiento y liberación de hidrógeno en Mg, así como de disminuir la temperatura requerida para tales reacciones, mediante la adición de Ti, Pd, Ni, Zr, Mn, V, C, Fe, Y, La y otros elementos [1-3,7-12,24-30,43-45]; así como sales inorgánicas [46-49] y óxidos metálicos [40, 50], sugiriendo que tales adiciones pueden actuar como sitios activos para la disociación de la molécula de hidrógeno (Ni, Pd, Fe, V, CrCl_3), como agentes para promover los eventos de fractura de Mg durante el aleado mecánico (sales inorgánicas y óxidos metálicos), para reducir óxidos superficiales durante la molienda (grafito, sales inorgánicas) o como elementos aleantes que alteren la estabilidad termodinámica de los hidruros formados (La, Al, Zn, entre otros).

Por ejemplo, Bobet y cols. [41] sostienen que con la adición de 10 %p Co se logra capturar ~ 5 %p de hidrógeno a 573 K en 50 minutos durante el segundo ciclo de hidruración. Ivanov y cols. [46] agregaron sales inorgánicas (NaF , NaCl , MgF_2 , entre otras) como sustancias catalíticas para destruir la capa de óxidos en la superficie de Mg y actuar como sitios activos para la disociación del hidrógeno molecular. En esta referencia se sostiene que la adición durante el AM de 5%p de MgF_2 y de NaCl aumenta la cantidad de hidrógeno capturado de 1.4 (para Mg puro obtenido por rocío catalítico) a 4.3 y 6.6 %p en 20 horas a 623 K, respectivamente. Skripnyuk y cols. [37] investigaron las propiedades de hidruración / deshidruración de una aleación de Mg-Zn-Zr, encontrando que acumuló aproximadamente el 82 %p de la capacidad teórica del Mg en sólo 20 minutos a 573 K, en contraste al 30% que almacenó una muestra de Mg puro bajo las mismas condiciones. Otras adiciones cuya finalidad es implantar sitios activos en la matriz de Mg y catalizar las reacciones de hidruración/deshidruración han sido $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ [47] y Ni-CrCl_3 [48], entre otras. Wang y cols. [47] sostienen que con la adición de $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ se catalizó tanto la reacción de hidruración como la de deshidruración en Mg: el hidruro MgH_2 se formó en la aleación Mg + 40 %p $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ mediante molienda reactiva en atmósfera de H_2 después de 4 h de procesamiento, mientras que dicho hidruro resultó imposible de formar al moler Mg puro bajo las mismas condiciones (se requirieron 20 h de molienda reactiva para formarlo). Asimismo, fue posible la liberación de 3.5 %p de hidrógeno

(la capacidad máxima de almacenamiento lograda en Mg + 40 %p ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) en 20 minutos a 543 K, mientras que Mg puro liberó sólo 2 %p a 573 K. Por su parte, Zhenxing y cols. [48] molieron polvos de Mg, Ni y CrCl₃ en atmósfera de hidrógeno, encontrando que el material molido Mg-3Ni-1CrCl₃ (66 h de molienda) almacenó 6.3 %p de hidrógeno en 4 minutos durante del 3er. ciclo de hidruración, en comparación con 3.8% p para Mg-3Ni (66 h de molienda) bajo las mismas condiciones. Estos autores sugieren que el CrCl₃ actúa destruyendo la película de MgO (que inhibe la formación del hidruro), como sitio activo (el ión Cr³⁺) para la disociación de la molécula de H₂ en hidrógeno atómico y como un "agente de control de proceso" que coadyuva en la disminución del tamaño de partícula durante la molienda (generando elevadas áreas superficiales y vías rápidas de difusión en el material).

En la Tabla 2.3 se resumen algunos aspectos sobresalientes sobre el comportamiento de hidruración para materiales base Mg, procesados por AM, reportados en la literatura, mientras que en la 2.4 se presentan algunos correspondientes a la deshidruración.

Tabla 2.3. Aspectos sobresalientes del almacenamiento de hidrógeno en materiales base Mg procesados por AM.

Material	T, K	P, MPa	%p H almacenado	Tiempo de AM, Ks	Referencia
Mg	623	5	1.4	72	46
Mg + 5 %p MgF ₂	623	5	4.3	72	46
Mg + 5 %p NaCl	623	5	6.6	72	46
Mg + 3 %p Ni	473	2	4.3	0.7	48
Mg + 3 %p Ni + 1 %p CrCl ₃	473	2	6.5	0.7	48
Mg + 10 %p Co	573	--	5.0	3	41
Mg + 10 %p Fe	573	--	4.8	5.4	41
Mg + 10 %p V	573	1	4.0	360	43
Mg + 10 %p V + 9 %p C	573	1	4.0	0.6	43

Tabla 2.4. Aspectos sobresalientes de la liberación de hidrógeno en materiales base Mg procesados por AM.

Material	T, K	P, MPa	%p H liberado	Tiempo de AM, Ks	Referencia
Mg	573	--	2.0	2	47
Mg + 40 %p ZrFe _{1.4} Cr _{0.6}	543	--	3.5	1.3	47
MgH ₂	573	0.8	3.0	1.8	40
MgH ₂ + 25 %p Cr ₂ O ₃	573	0.8	4.8	0.3	40
MgH ₂ + 1 %p Cr ₂ O ₃	573	0.8	6.0	0.4	40

2.4 El Aleado Mecánico

Entre los métodos de producción de materiales metálicos para el almacenamiento de hidrógeno se encuentran el rocío catalítico [46], la fundición de aleaciones y su conminución posterior con medios mecánicos [37,39] y la molienda mecánica [51]. Es usual que posteriormente a su producción se requiera de tratamientos físicos o fisicoquímicos (llamados "de activación") para que los materiales almacenen y liberen el hidrógeno en condiciones convenientes. Esta activación se centra en proveer características superficiales a los materiales que permitan la disociación de la molécula de hidrógeno (en hidrógeno atómico o ión hidrógeno) y su transporte dentro del sólido (como hidrógeno atómico, como un ión o como algún complejo metal-hidrógeno formado). En los últimos años se han observado ventajas, principalmente en lo que refiere a la activación y a la cinética de almacenamiento y liberación, con el empleo de materiales nanoestructurados para el almacenamiento de hidrógeno [7,9,11,12,27,28].

Uno de los procesos que se utiliza preferentemente para la producción de polvos nanoestructurados [51] es el aleado mecánico (AM). El AM consiste usualmente en un proceso de molienda en el cual una mezcla de polvos se somete a colisiones de alta energía con medios de molienda (bolas, balines o barras), bajo una atmósfera inerte, aunque también puede emplearse una atmósfera reactiva (N_2 , H_2 , entre otros). Mediante eventos repetitivos de fractura-soldadura-fractura de los polvos, eventualmente se logra la mezcla íntima de ellos y la formación de aleaciones o compuestos diferentes de los de partida. Lo anterior hace del AM un proceso de síntesis relativamente sencillo y económico, sobre todo si se compara con los métodos convencionales metalúrgicos de fusión y vaciado o las rutas de síntesis químicas [12,14-16,28].

Entre las variables importantes del proceso de AM se encuentran el tiempo de molienda, la masa de polvos, la masa de los medios de molienda, la razón masa polvos / masa bolas, el tipo y cantidad de agente de control de proceso (sustancia que se agrega para promover los eventos de fractura y evitar que materiales muy dúctiles se aglomeren o se suelden exageradamente), el tipo de molino y el tamaño y número de los medios de molienda.

Algunas de las características más interesantes que presentan los productos del AM son:

- La ocurrencia frecuente de fases metaestables.
- Un tamaño de cristalito extremadamente fino.
- Un tamaño de partícula de polvos bastante homogéneo.
- Homogeneidad en la composición química de los polvos aleados.

Las ventajas principales de este proceso son que los productos se obtienen nominalmente a bajas temperaturas y que pueden poseer características únicas, en el sentido de que no pueden elaborarse tan fácilmente por otras técnicas debido a las propiedades físicas particulares de sus constituyentes (elementos muy volátiles o con puntos de fusión marcadamente distintos, por ejemplo). Por otro lado, el AM presenta algunas desventajas,

como son la contaminación de los productos por el desgaste de los medios de molienda; cierto grado de pérdidas por material que queda adherido a los medios de molienda; la obtención de un producto que es generalmente un polvo fino y que puede absorber fácilmente gases u oxidarse durante o después de la molienda. Algunas de estas desventajas pueden subsanarse con un buen diseño del equipo o del proceso e, inclusive, se pueden utilizar en beneficio de algún proceso o sistema en particular.

Los productos resultantes de la molienda normalmente almacenan una elevada energía de deformación, que se manifiesta, entre otros aspectos, por la presencia de una variedad de defectos cristalinos (dislocaciones, vacancias, fronteras de grano, etc.) que tienen el efecto de promover la difusión atómica [11, 14-16]. Es posible que ésta sea una de las razones por las cuales los materiales almacenadores de hidrógeno en estado nanoestructurado presenten cinéticas de hidruración / deshidruración más rápidas que sus contrapartes policristalinas convencionales [11,14-16,27,28,52]. Por ejemplo, Zaluska y cols. han reportado [52] cinéticas aceleradas de almacenamiento de hidrógeno en Mg conforme disminuye el tamaño de cristalito del material; así, por ejemplo, reportan cantidades de hidruración en periodos de 20 minutos a 300 °C y 1 MPa P_{H_2} , de ~ 0, 1.5 y 4 %p en Mg cuyo tamaño de cristal es de 1000, 50 y 30 nm, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, una de las propiedades del agente de control de proceso (ACP) es evitar la aglomeración excesiva de los polvos durante la molienda y promover la fractura de las partículas para lograr, así, la disminución de su tamaño (y el refinamiento del tamaño de cristal a escala nanométrica). Este agente puede ser una sustancia líquida (como metanol, por ejemplo) o sólida (otro polvo como carbono, un óxido metálico o una sal inorgánica). Por ejemplo, en el caso particular de la molienda de polvos de Mg, Bassetti y cols. [44] agregaron Si y C (grafito), con lo que evitaron la aglomeración del Mg durante la molienda y obtuvieron polvos con un tamaño de cristal más pequeño que cuando molieron Mg sin aditivos. Estos autores reportan un tamaño de cristal para polvos molidos durante 20 h de Mg puro, Mg + 11 %p C y Mg + 30 %p C de 70 nm, de 42 y de 16 nm, respectivamente. Imamura y cols. [45] utilizaron compuestos orgánicos (benceno, ciclohexeno y ciclohexano) y organometálicos (como trietil aluminio, isopropóxido de titanio, dietil zinc, ferroceno y niqueloceno) como ACP durante la molienda de Mg. Estos autores reportan dificultades para moler Mg cuando no se agrega algún ACP, obteniendo sólo una masa de polvos aglomerados dentro de los contenedores después de 30 minutos de procesamiento. Debido a la aglomeración excesiva de los polvos, el área superficial específica de los polvos molidos no se incrementó con respecto a los polvos de partida. Sin embargo, al moler Mg con alguno de los agentes mencionados, el producto obtenido fue una dispersión de polvos muy finos. Algunas de las áreas superficiales específicas de los productos (después de 30 minutos de molienda) que se reportan en [45] son < 0.01, 0.2 y 0.3 m^2g^{-1} para Mg sin ACP, Mg + Ciclohexano y Mg + Benceno, respectivamente, mientras que los tamaños de cristalito correspondientes son 36, 28 y 28 nm. En esta referencia también se reportan los valores de tamaño de cristalito y área superficial para polvos de MgH_2 molidos por 30 minutos con y sin ACP. La fase MgH_2 , menos dúctil que Mg puro, muestra una menor tendencia a aglomerarse durante la molienda, por lo que es posible obtener polvos más finos y

con menor tamaño de cristal. Los valores del área superficial y tamaño de cristalito para polvos molidos de MgH_2 sin ACP, MgH_2 + Ciclohexano y MgH_2 + Benceno son, respectivamente, 7.5, 18 y 24 m^2g^{-1} y 28, 12 y 16 nm. Al hidrurar polvos molidos de MgH_2 sin ACP y con benceno a 180 °C, los autores encontraron que la razón átomos de H a átomos de Mg es 0.25 y 1, respectivamente. Bouaricha y cols. [43] utilizaron 1 %p de grafito como ACP para evitar la soldadura excesiva de los polvos durante la molienda de Mg. Después de 20 h de molienda, agregaron 10 %p V y molieron durante 20 h más. Al final de 40 h de procesamiento, los productos presentaron un área superficial de 1 m^2g^{-1} (Mg + 10%p V sin grafito) y de 6.98 m^2g^{-1} (Mg + 10%p V con grafito). Sin embargo, el papel del grafito - y de otros compuestos orgánicos derivados del benceno que también utilizaron, como el peryleno ($C_{20}H_{12}$) y el pentaceno ($C_{22}H_{14}$) - no sólo fue inhibir la aglomeración excesiva de los polvos, sino que su adición resultó en un aumento en la cantidad de hidrógeno almacenado en Mg + 10%p V: Después de las 40 h de molienda, los autores agregaron 9%p de grafito y molieron por 30 minutos más. Posteriormente, el sistema Mg + 10%p V/9 %p grafito se hidró a 250 °C y 1 MPa P_{H_2} durante 8 h, encontrándose que almacenó aproximadamente 6 %p de hidrógeno, mientras que una muestra de Mg + 10%p V no almacenó cantidad alguna bajo las mismas condiciones. Asimismo, cantidades cercanas al 6 % p de hidrógeno se almacenaron en polvos de Mg + 10 %p V con adiciones de 9%p de peryleno y pentaceno. Aguey y cols. [50] reportan que moler MgH_2 con MgO, agregado en cantidades menores al 10 %p, también promueve los eventos de fractura durante la molienda, por lo que es posible producir polvos con un tamaño de partícula menor que el que se obtiene en polvos de MgH_2 molidos sin MgO. Así, después de 100 h de molienda, se encontró que el tamaño de partícula promedio de polvos de MgH_2 molidos con y sin MgO fue ~ 0.5 y 1.1 μm . Estos polvos se hidruraron posteriormente a 300 °C, almacenándose aproximadamente 6.5 %p en 100 y 400 segundos, respectivamente.

2.5 Simulación Molecular de Hidruros Metálicos

Por lo que respecta a las variaciones en composición hechas a los materiales más conocidos para el almacenamiento de hidrógeno ($LaNi_5$, Mg_2Ni , FeTi y Mg, entre otros), éstas se han basado empíricamente en principios básicos de difusión, cinética química, fenómenos interfaciales, catálisis sólido-gas y química del estado sólido. Sin embargo, en forma más restringida se ha hecho uso de métodos de simulación molecular aplicados específicamente al desarrollo de materiales sólidos optimizados para el almacenamiento de hidrógeno [53-63]. Este tipo de herramientas de simulación es útil para acotar razonablemente el trabajo experimental de optimización de los materiales sólidos propuestos para el almacenamiento de hidrógeno.

Haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) se han calculado las energías totales de diferentes especies, como H_2 , Mg, Mg-M (M = metal), Mg-H, entre otras, asociadas a configuraciones geométricas de energía mínima, para determinar entalpías de formación (ΔH_f) de diversos hidruros base Mg y, así, diseñar un material que combine una suficiente afinidad para formar hidruros y una inestabilidad del hidruro a temperaturas no demasiado

altas. Con base en los valores calculados de estas energías de formación es posible predecir la estabilidad de un hidruro determinado y la desestabilización que alguna adición metálica pudiera favorecer en un hidruro mixto, $(Mg,M)H_2$ [11, 53,57,58,60-63]. En [11], Shang y cols. reportan las entalpías de formación de hidruros mixtos $Mg_8M_2H_{20}$ ($M=Ti, Nb, Al, Fe, Ni, Cu$ y Mg) calculadas mediante TFD. Los valores calculados de ΔH_f para los hidruros $Mg_8Cu_2H_{20}$, $Mg_8Al_2H_2$ y $Mg_8Mg_2H_{20}$ son + 8.69, - 28.36 y - 75.99 kJmol^{-1} : la adición de Al y Cu creó hidruros más inestables que el hidruro de magnesio puro. En términos prácticos, esto significa que la temperatura requerida para liberar el hidrógeno almacenado en una aleación Mg-Cu o Mg-Al sería menor que la requerida para deshidrurar un material de Mg puro.

Justificación

Con base en lo expuesto en las secciones 2.3-2.5 del presente trabajo, se decidió el estudio de aleaciones binarias nanoestructuradas Mg-M ($M = \text{metal}$) fabricadas mediante AM en relación a sus propiedades de almacenamiento y liberación de hidrógeno. Para acotar razonablemente el trabajo experimental, se decidió calcular las entalpías de formación (ΔH_f) de algunos hidruros mixtos Mg-M mediante la TFD. La selección de M para los cálculos teóricos de ΔH_f de los hidruros mixtos $(Mg,M)H_2$ se realizó con base en el límite de solubilidad de M en Mg, para así evitar cambios de fase en los sistemas Mg-M o la formación de algún compuesto intermetálico. Este criterio y los valores obtenidos de ΔH_f , sirvieron como base para una segunda selección, en la que se escogió a los metales M teóricamente más promisorios y utilizarlos en el laboratorio para la síntesis de las aleaciones Mg-M a hidrurar/deshidrurar. La cantidad de M utilizada en los experimentos se fijó teniendo en mente evitar la disminución significativa de la capacidad de almacenamiento teórica de Mg puro.

Debido a los resultados obtenidos durante la caracterización de algunas de las aleaciones Mg-M sintetizadas, se requirió preparar, además, aleaciones base Mg-Fe, caracterizar sus propiedades de almacenamiento/liberación de hidrógeno y compararlas con el resto de las aleaciones Mg-M originalmente planeadas.

Objetivo

El objetivo general de este trabajo es el estudio de aleaciones nanoestructuradas binarias Mg-M ($M = \text{Al, Ag, Zn, Y, LiH y Fe}$), ternarias Mg-M-Fe ($M = \text{Ag y Zn}$) y cuaternarias (Mg-Zn-Ag-Fe) fabricadas por AM, en relación a sus propiedades de almacenamiento y liberación de hidrógeno.

Para ello, se cumplieron los trabajos parciales siguientes:

- Estimación de la estabilidad de hidruros $(\text{Mg},M)\text{H}_2$ ($M = \text{Al, Ag, Y, Ga, Sc, Zn y Li}$) mediante cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad, TFD
- Producción por AM de aleaciones binarias Mg-M ($M = \text{Al, Ag, Zn, LiH, Fe e Y}$), ternarias Mg-M-Fe ($M = \text{Ag y Zn}$) y cuaternarias (Mg-Zn-Ag-Fe) nanocristalinas
- Pasivación de los polvos producidos, mediante un procedimiento paulatino de exposición al aire para evitar la ignición de los productos al contacto con el aire
- Caracterización morfológica, composicional y de fases de dichas aleaciones
- Hidruración de las aleaciones producidas por AM
- Caracterización morfológica, composicional y de fases de los materiales hidrurados
- Determinación de cinéticas de almacenamiento/liberación de hidrógeno de aleaciones seleccionadas
- Determinación de curvas de equilibrio presión-composición-temperatura (curvas PCT) de aleaciones seleccionadas.

Implementación de los Cálculos Teóricos y Desarrollo Experimental.

3.1 Implementación de los Cálculos Teóricos

Mediante rutinas de optimización geométrica basadas en la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD, [67]) para un determinado arreglo de átomos, se calculó la energía total (E_{tot}) asociada a tal arreglo, con el fin de estimar la entalpía de formación de hidruros binarios ((Mg,M)H₂). En forma análoga, se estimó la entalpía de disolución de hidrógeno en una matriz de Mg y en una de Mg-M.

3.1.1 Modelos de Simulación

Los cálculos de E_{tot} de los diferentes sistemas de átomos estudiados en este trabajo (Tabla 3.1) se efectuaron utilizando el código CASTEP [68], basado en la TFD (ver Apéndice A). CASTEP está integrado en el software Materials Studio™ v. 4.2, que es la interfaz gráfica del usuario para el manejo del código. En el cálculo de E_{tot} se utilizó la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA/PW91) para describir los términos de correlación e intercambio del funcional de la energía. Se emplearon bases de ondas planas para representar las funciones de onda, así como pseudopotenciales ultrasuaves para describir los iones (es decir, los núcleos atómicos más los electrones de las capas internas). El cálculo produce la energía total del sistema para un arreglo atómico dado, en el cual se optimiza su estructura permitiendo a los átomos (y a la celda unitaria) que se relajen. Este procedimiento de optimización de la geometría minimiza las fuerzas y los esfuerzos que actúan sobre el arreglo atómico, con lo que se obtienen configuraciones de energía mínima (a 0 K).

Siendo un método *ab initio*, los únicos datos alimentados al código CASTEP fueron el número atómico de cada uno de los elementos involucrados, el número de átomos de cada elemento en el arreglo atómico y las posiciones de cada átomo (datos cristalográficos). Los arreglos atómicos que se usaron para cada sistema se describen en la Tabla 3.1. Los "arreglos atómicos" no son otra cosa que cierto número de celdas, con sus respectivos parámetros reticulares y posiciones atómicas. Debido a que el tiempo-máquina en un cálculo basado en la TFD es proporcional al cubo del número de átomos en el sistema, es deseable trabajar con el menor número de átomos posible, por lo que se prefiere el uso de celdas primitivas. Por ejemplo, en el caso de Mg se utiliza la celda primitiva, que contiene 2 átomos/celda.

Para el cálculo de E_{tot} de la estructura del Mg se utilizó una supercelda de tamaño 3x3x2, con el fin de tomar en cuenta la posible expansión (o compresión) de la red cristalina durante las rutinas de optimización de la geometría (Fig. 3.1). Esta supercelda se basa en la celda primitiva del Mg (2 átomos/celda, $a = b = 0.32094$ nm, $c = 0.52105$ nm, simetría P6₃/mmc, grupo espacial

194 [64]). Durante la optimización, los parámetros de red a , b , c , α , β y γ se consideraron variables a optimizar, mientras que el grupo espacial se mantuvo constante.

Tabla 3.1 Tamaño y número de átomos en las superceldas de los diferentes sistemas utilizados en las rutinas de optimización de la geometría.

Sistema	Átomos de Mg	Átomos de M1	Átomos de H	Tamaño de la supercelda
Mg	36	---	---	3x3x2
MgM	35	1	---	3x3x2
MgH ₂	16	---	32	2x2x2
(Mg,M)H ₂	15	1	32	2x2x2
(Mg-H) _{s.s.*}	36	---	1	3x3x2
(Mg-M-H) _{s.s.*}	35	1	1	3x3x2

* s.s. = solución sólida

Una vez optimizada la geometría de la supercelda de Mg, ésta se utilizó para determinar la E_{tot} de los sistemas Mg-M (al sustituir un átomo de Mg por uno de M, Fig. 3.2), de la solución sólida de M en Mg (indicado por (Mg-H)_{s.s.}, agregando un átomo intersticial de hidrógeno en la matriz de Mg y en Mg-M (indicado por (Mg-M-H)_{s.s.}), agregando un átomo intersticial de hidrógeno en la matriz de Mg-M, Fig. 3.3. En estos últimos cálculos, a , b , c , α , β y γ se mantuvieron constantes e iguales a los valores previamente optimizados. Además, algunos átomos de Mg (vecinos cercanos al átomo sustitucional M, a no más de 0.5 nm de distancia) se consideraron como "átomos móviles", es decir, durante el cálculo se permitió que su posición se optimizara dada su cercanía al átomo M (en color amarillo en la Fig. 3.2).

Para el cálculo de E_{tot} de la molécula de hidrógeno se utilizaron dos átomos de hidrógeno dentro de una celda cúbica de tamaño arbitrario ($a = 1$ nm), lo suficientemente grande con respecto al radio atómico del hidrógeno (0.025 nm) y a la longitud del enlace hidrógeno-hidrógeno (0.074 nm) en la molécula de H₂ [69] para asegurar que las interacciones atómicas hidrógeno-hidrógeno estuvieran contenidas dentro del volumen de la celda (Fig. 3.4).

La celda tetragonal del MgH₂ ($a = b = 0.45025$ nm, $c = 0.30123$ nm, simetría P42/mnm, grupo espacial 136, átomos de Mg en posiciones 2a (0, 0, 0) y átomos de H en sitios 4f (0.306, 0.306, 0) [65]) se utilizó como base para construir una supercelda de tamaño 2x2x2 para calcular la E_{tot} del hidruro de magnesio (Fig. 3.5a), considerando como variables a las 6 constantes de red. Posteriormente, para el cálculo de E_{tot} de los sistemas (Mg,M)H₂, en la supercelda optimizada de MgH₂ se sustituyó un átomo de Mg por uno de M y se consideraron como átomos móviles a los vecinos cercanos dentro de una distancia de 0.35 nm de M (Fig. 3.5b).

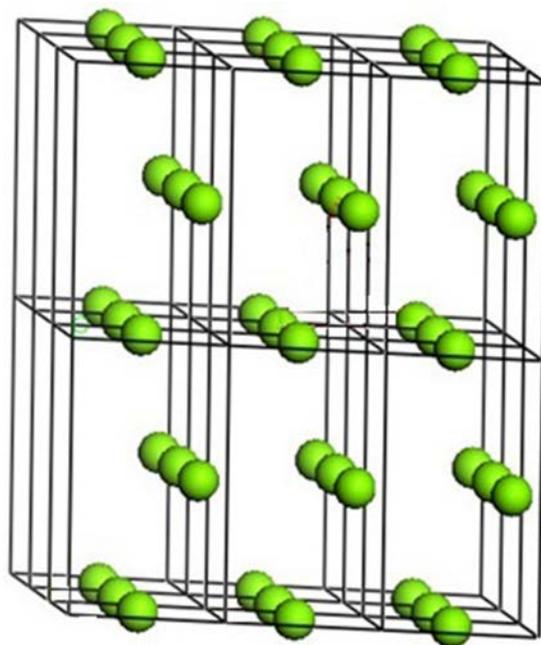


Fig. 3.1 Supercelda de Mg de tamaño 3x3x2, que contiene 36 átomos de Mg.

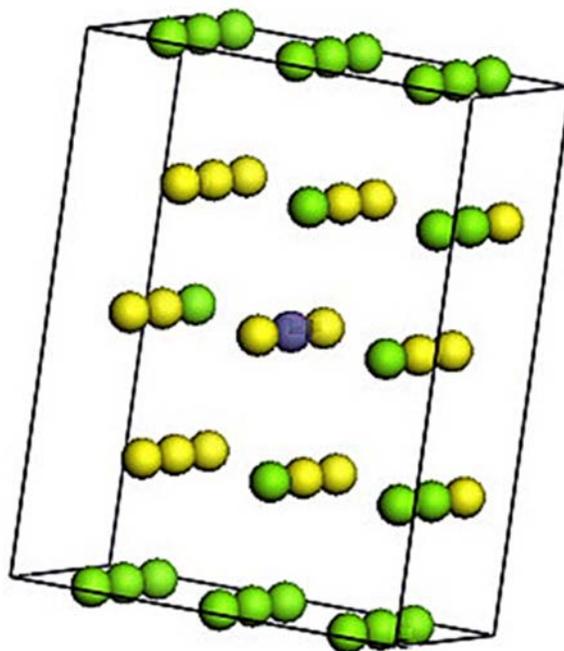


Fig. 3.2 Supercelda del sistema Mg-M de tamaño 3x3x2, que contiene 35 átomos de Mg y un átomo de M (en color azul). Los átomos de Mg considerados como móviles durante el cálculo se señalan en color amarillo.

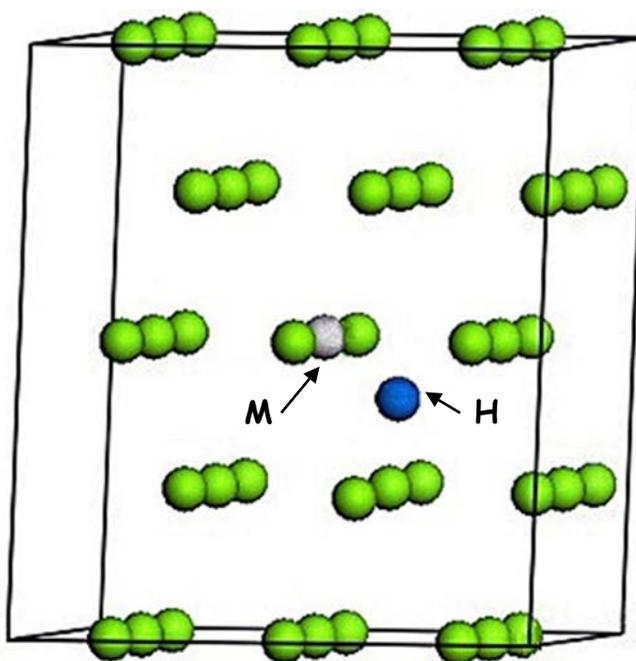


Fig. 3.3 Supercelda del sistema $(\text{Mg-M-H})_{\text{s.s.}}$ de tamaño $3 \times 3 \times 2$, que contiene 15 átomos de Mg (en color verde), 1 átomo de M (en blanco) y un átomo intersticial de H (en color azul) que modela la solución de H en una matriz de Mg-M.

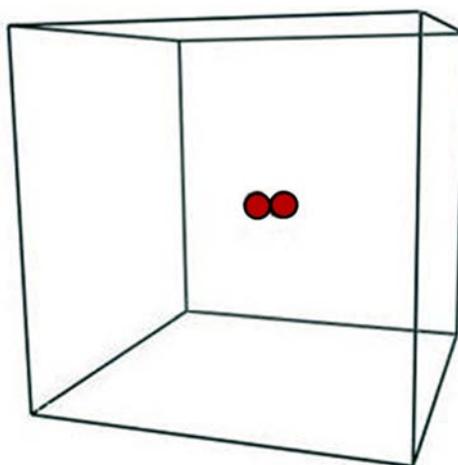


Fig. 3.4 Celda hipotética para el cálculo de la energía total de la molécula de H_2 .

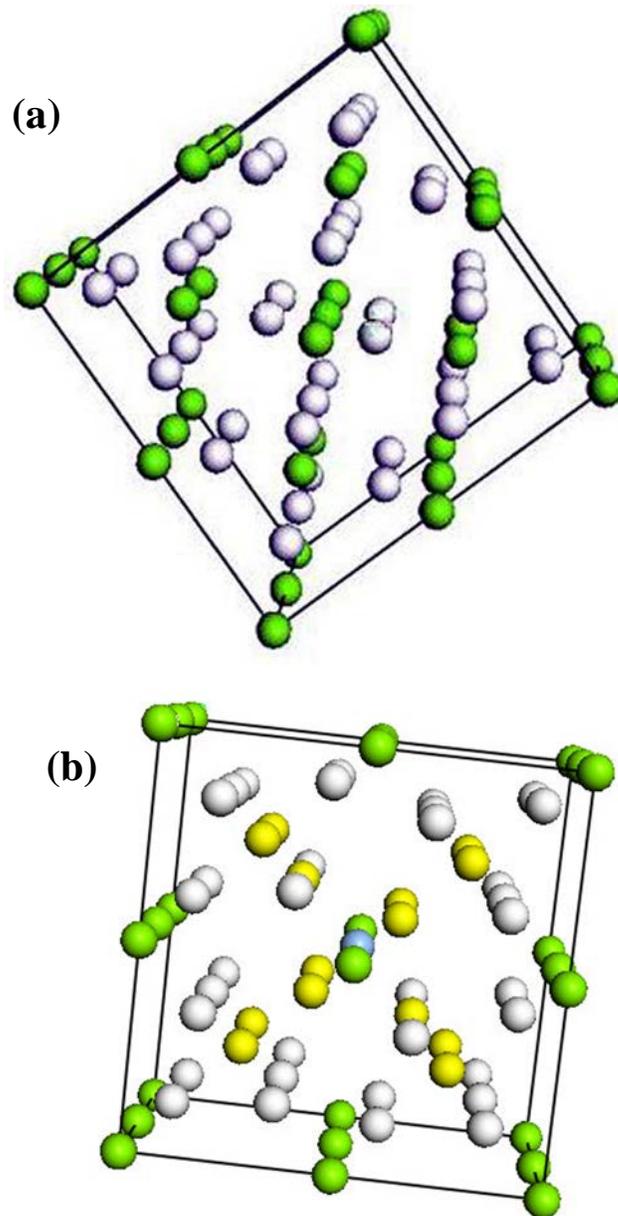


Fig. 3.5. Supercelda de tamaño $2 \times 2 \times 2$ de: (a) MgH_2 que contiene 16 átomos de Mg (en color verde) y 32 átomos de H (en color blanco) y (b) $(\text{Mg},\text{M})\text{H}_2$ que contiene 15 átomos de Mg, 1 átomo de M (en azul) y 32 átomos de Hidrógeno (en blanco). Los átomos en color amarillo se consideraron como móviles durante el cálculo (8 átomos de Mg y 6 de H).

El cálculo de las entalpías, tanto de formación de los hidruros, ΔH_f , como de la formación de la solución sólida de H en los sistemas Mg-M, $\Delta H_{s.s.}$, se realizó con base en la reacción:



Considerando que, en general:

$$\Delta H_f = E_{tot}(\text{Productos}) - E_{tot}(\text{Reactivos})$$

Entonces, y tomando en cuenta la estequiometría de los diferentes sistemas involucrados (Tabla 3.1), se puede escribir para la entalpía de formación de los hidruros binarios:

$$\Delta H_f = E_{tot}(Mg_{15}MH_{32}) + 20E_{tot}(Mg) - E_{tot}(Mg_{35}M) - 16E_{tot}(H_2) \quad (3.2)$$

Mientras que para la entalpía de formación de la solución sólida de H en Mg-M:

$$\Delta H_{ss} = E_{tot}(Mg_{35}M - H_{ss}) + 20E_{tot}(Mg) - E_{tot}(Mg_{35}M) - \frac{1}{2}E_{tot}(H_2) \quad (3.3)$$

3.2 Desarrollo Experimental

3.2.1. Materiales

Los materiales iniciales que se emplearon en los experimentos de molienda, así como su pureza y tamaño de partícula nominales, se enlistan en la Tabla 3.2. Los polvos de partida fueron polvos de los elementos metálicos en el caso de Mg, Y, Ag, Al, Zn y Fe. Debido a la reactividad elevada del Li metálico, éste se agregó como hidruro de Li, LiH.

Tabla 3.2 Pureza y tamaño de partícula nominales de los polvos iniciales.

Polvo	Mg	Y	Ag	Al	Zn	LiH	Fe
Pureza, %	99.8	99.9	99.9	99.5	99.9	95	99.9
Tamaño, μm	< 45	< 425	< 8	< 45	< 106	< 500	< 10

3.2.2 Aleado Mecánico

El aleado mecánico se efectuó en un molino planetario de alta energía, marca FRITSCH, modelo P6 (Figura 3.6a). Cantidades estequiométricas de polvos se sometieron a molienda con el fin de obtener las aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias deseadas (las composiciones nominales se proporcionan en la Tabla 3.3). Polvos de Mg puro (sin adición de aleantes) también se sometieron a molienda a fin de comparar sus propiedades de hidruración / deshidruración con las de las aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias obtenidas por aleado mecánico. Para las moliendas se utilizaron contenedores herméticos de acero inoxidable (de 500 ml de capacidad) y balines de acero al cromo (Figura 3.6b). Los polvos se cargaron en los contenedores y se sellaron en atmósfera de argón para minimizar su oxidación. Con la finalidad de acelerar la obtención de los productos de interés, se variaron los siguientes parámetros experimentales de molienda: número y tamaño de los balines, tiempo de procesamiento, razón

masa de bolas/masa de polvos (b/p) y la cantidad de metanol agregado como agente de control de proceso (ACP).

Tabla 3.3 Composición nominal y condiciones de AM de las muestras molidas y aleadas.

Muestras	Composición Atómica	Identificación	Descripción de los Polvos
Mg y Sistemas Binarios	Mg	Mg	Molidos y pasivados de Mg (60 h de AM)
	Mg ₉₈ Ag ₂	Mg-Ag	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Ag (216 ks de AM)
	Mg ₉₈ Al ₂	Mg-Al	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Al (216 ks de AM)
	Mg ₉₈ Li ₂	Mg-Li	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Li (216 ks de AM)
	Mg ₉₈ Y ₂	Mg-Y	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Y (216 ks de AM)
	Mg ₉₈ Zn ₂	Mg-Zn	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Zn (216 ks de AM)
	Mg	Mg-EA	Molidos de Mg (216 ks de AM), pasivados y almacenados en aire
	Mg ₉₈ Zn ₂	Mg-Zn-EA	Molidos de Mg + 2 % at. Zn (216 ks de AM), pasivados y almacenados en aire
Sistemas con Fe	Mg _{98.7} Fe _{1.3}	Mg-Fe3	Molidos y pasivados de Mg + 1.3 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{97.4} Fe _{2.6}	Mg-Fe6	Molidos y pasivados de Mg + 2.6 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{96.7} Zn ₂ Fe _{1.3}	Zn-Fe3	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Zn + 1.3 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{95.4} Zn ₂ Fe _{2.6}	Zn-Fe6	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Zn + 2.6 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{96.7} Ag ₂ Fe _{1.3}	Ag-Fe3	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Ag + 1.3 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{95.4} Ag ₂ Fe _{2.6}	Ag-Fe6	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Ag + 2.6 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{94.7} Zn ₂ Ag ₂ Fe _{1.3}	Zn-Ag-Fe3	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Zn + 2 % at. Ag + 1.3 % at. Fe (216 ks de AM)
	Mg _{93.4} Zn ₂ Ag ₂ Fe _{2.6}	Zn-Ag-Fe6	Molidos y pasivados de Mg + 2 % at. Zn + 2 % at. Ag + 2.6 % at. Fe (216 ks de AM)

Las condiciones de operación con las que se obtuvieron los productos deseados fueron: 216 ks de tiempo de procesamiento; 1.5 ml de metanol; b/p = 11, utilizando 50 balines de 4 g cada uno y 4 balines de 32 g cada uno. Los polvos ya molidos se pasivaron durante 24 horas, exponiéndolos paulatinamente al aire: Al término de la molienda, el contenedor se dejó enfriar alrededor de 5 horas. Una vez frío, se levantó la tapa aproximadamente 1 mm para dejar escapar la atmósfera de argón y permitir la entrada de aire. Los polvos permanecieron bajo estas condiciones por aproximadamente 12 horas. Durante las 12 horas siguientes, la tapa se fue retirando poco a poco hasta quitarla por completo. Expuestos así al aire, los polvos se trasvasaron a viales de vidrio y se sellaron (con cinta encerada auto adherible) en atmósfera

de argón dentro de una caja de guantes para su caracterización posterior. Muestras de Mg molido y de algunas de las aleaciones producidas se almacenaron también en viales de vidrio, pero se sellaron (con cinta encerada auto adherible) en aire para determinar la influencia en las propiedades de almacenamiento / liberación de hidrógeno del estado superficial de los polvos, en específico, de la presencia de óxidos e hidróxidos. La descripción de las muestras molidas y aleadas, así como su identificación y composición nominal se presentan en la Tabla 3.3.



Figura 3.6. (a) Molino FRITSCH-P6 y (b) contenedor y medios de molienda.

3.2.3 Experimentos de Hidruración / Deshidruración

Los materiales a hidrurar fueron polvos pasivados de Mg molido y de las aleaciones descritas en la Tabla 3.3 obtenidas por aleado mecánico. Estos materiales se utilizaron sin someterlos previamente a tratamiento alguno de activación. El gas hidrógeno que se utilizó para hidrurar fue marca INFRA, grado cromatográfico (pureza nominal > 99.998%).

3.2.3.1 Procedimiento de hidruración en el reactor Parr

Se pesaron aproximadamente 1.2 g de polvos, con una precisión de ± 0.1 mg, y se cargaron en un microreactor de 50 ml de capacidad, marca Parr, modelo 4592, construido en acero inoxidable (Figuras 3.7a-b). El sistema se desgasificó aplicando vacío durante 15 minutos mediante una bomba rotatoria (hasta aproximadamente 1.3×10^{-3} MPa); después se purgó con

hidrógeno a una presión de ~ 0.27 MPa durante 5-10 s y finalmente el hidrógeno de purga se evacuó. Posteriormente, se alimentó H_2 al sistema a temperatura ambiente hasta alcanzar una presión de 0.27 MPa. Enseguida, se incrementó la temperatura del reactor hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada (200, 250, 300 o 350 °C). A unos 20 °C por debajo de la temperatura de reacción seleccionada se ajustó la presión de H_2 hasta obtener la presión de reacción requerida (0.5, 3 o 4 MPa). Una vez obtenidas las condiciones de presión y temperatura deseadas, el sistema se dejó reaccionar por 10 min y/o 30 min. Al término de este tiempo, el sistema se enfrió transfiriendo el microreactor a un baño de agua con hielo hasta alcanzar la temperatura ambiente. El hidrógeno remanente se evacuó una vez enfriado el sistema y, finalmente, los polvos se sacaron del microreactor. Los polvos hidrurados se almacenaron en viales de vidrio sellados en atmósfera de argón para su caracterización posterior. Para las hidruraciones cíclicas (para la muestra MgLi únicamente), el procedimiento de hidruración antes descrito se repitió de 1 a 6 veces, intercalando una etapa de deshidruración sin sacar los polvos del contenedor. La deshidruración consistió en calentar los polvos en vacío desde la temperatura ambiente hasta 280 °C y mantener esta temperatura por 10 min. Al finalizar este tiempo, el sistema se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La presión del hidrógeno dentro del microreactor se monitoreó mediante un manómetro analógico con precisión nominal de 1% (Figura 3.7a). La temperatura de reacción se programó en un controlador digital (Figura 3.7b) con una exactitud nominal de ± 2 K y se monitoreó visualmente en la pantalla del controlador. El extremo inferior del termopar del sistema de control se encuentra localizado dentro del reactor a una distancia de aproximadamente 1 cm sobre la muestra. Una vez programado a una temperatura dada, el controlador se apagaba o encendía automáticamente para mantener la temperatura de reacción dentro de la exactitud nominal del instrumento. La presión de flujo del hidrógeno, se controló manualmente a través de una válvula localizada en la parte superior del microreactor. Esta válvula se abría o cerraba para ajustar la presión de reacción deseada. Las partes y conexiones del sistema completo de hidruración se muestran esquemáticamente en la Figura 3.8. Por lo que respecta al tiempo de reacción, éste se midió mediante un cronómetro analógico convencional con precisión de ± 0.1 s. En la Tabla 3.4 se presenta un resumen de las muestras hidruradas en el reactor Parr, así como de las condiciones de hidruración.

3.2.3.2 Cinéticas de hidruración/deshidruración y Curvas PCT

Las muestras Mg, MgLi, MgFe₃, MgFe₆, ZnFe₃ y ZnFe₆ se seleccionaron para determinar las velocidades de las reacciones de almacenamiento y liberación de hidrógeno. Estos experimentos se realizaron en un equipo automatizado PCT-M6000 de Techno System, Co. LTD (Figura 3.8a), ubicado en el Departamento de Ciencia de Materiales de la ESFM-IPN. Se utilizaron aproximadamente 2 g de muestra sin tratamientos previos de activación. Las temperaturas y presiones de hidruración/deshidruración dependieron de la muestra, pudiendo ser 250, 300 o 350 °C a 3 MPa (hidruración) y 250, 300 o 350 °C a 0.01 MPa (deshidruración), empleándose entre 1 y 8 ciclos de hidruración/deshidruración. Al término de estas pruebas, los polvos de las diversas muestras permanecieron dentro de la cámara de hidruración/deshidruración para la determinación de las curvas PCT respectivas, toda vez que

ya se encontraban activados debido a los ciclos previos de hidruración/deshidruración. Las condiciones de reacción para la determinación de las cinéticas y las curvas PCT se especifican en las Tablas 6.4 y 6.5, respectivamente.

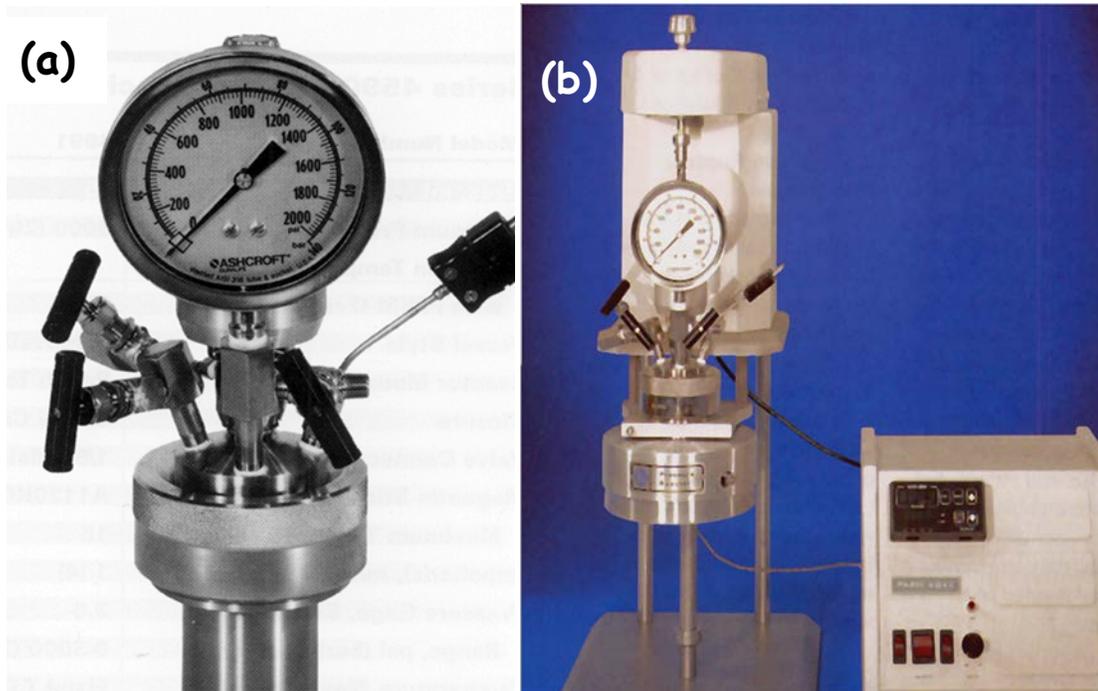


Figura 3.7. Microreactor usado para los experimentos de hidruración: (a) reactor, (b) reactor y sistema de calentamiento.

A diferencia del método volumétrico o de Sievert's [11-16, entre otros], en el que se miden diferencias de volumen para después calcular diferencias de presión y, por ende, la cantidad de hidrógeno almacenado o liberado por la muestra, el PCT-M6000 mide directamente las diferencias de peso asociadas al almacenamiento y liberación de hidrógeno. El equipo cuenta con una balanza analítica electrónica (Figura 3.8b) acoplada a una varilla imantada -que contiene al portamuestras- inmersa en un arreglo de imanes permanentes y un electroimán controlable que permiten la levitación electromagnética del sistema portamuestras-varilla o "flotador" (Figura 3.8c). Cargada la muestra, el flotador se hace levitar y el sistema se tara. Al cambiar la masa de la muestra debido a las reacciones de almacenamiento (o liberación) de hidrógeno, la balanza registra directamente el cambio en peso del sistema. Los cojinetes magnéticos, en general, no producen ruido, presentan menor vibración y menores pérdidas debidas a la fricción que los cojinetes mecánicos tradicionales. Por ello, pueden aplicarse a sistemas de medición de masas, en particular, de masas pequeñas como en el caso presente. Sin embargo, los sistemas termogravimétricos basados en la levitación electromagnética son muy sensibles a cambios en la gravedad de un lugar a otro o a cambios en las condiciones ambientales (como la presión y temperatura ambientales) que pueden afectar la exactitud de las mediciones [70].

Tabla 3.4 Muestras hidruradas en el reactor Parr y condiciones de hidruración.

Sistemas	Muestras Hidruradas	Condiciones de Hidruración
Mg y Sistemas Binarios	Mg	10 y 30 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
	Mg-Ag	10 y 30 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
	Mg-Al	10 y 30 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
	Mg-Li	10 y 30 minutos. 250 °C/ 4 MPa y 300 °C/ 3 MPa. 1, 3 y 6 hidruraciones
	Mg-Y	10 y 30 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
	Mg-Zn	10 y 30 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
	Mg-EA	10 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
	Mg-Zn-EA	10 minutos. 200 °C/ 0.5 MPa y 300 °C/ 3 MPa
Sistemas con Fe	Mg-Fe ₃	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Mg-Fe ₆	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Zn-Fe ₃	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Zn-Fe ₆	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Ag-Fe ₃	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Ag-Fe ₆	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Zn-Ag-Fe ₃	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa
	Zn-Ag-Fe ₆	30 minutos. 300 °C/ 3 MPa

3.3 Caracterización de los Materiales

3.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para determinar las fases presentes en los polvos molidos y en los hidrurados. Adicionalmente, los patrones de difracción obtenidos con esta técnica se emplearon para determinar, mediante el Método de Rietveld, el tamaño de cristalito (método de convolución basado en el ancho integral) y cuantificar las fases presentes para algunas muestras seleccionadas. El difractómetro de Rayos X que se utilizó fue un BRUKER-D8 (Cu K_α), ubicado en el Laboratorio de Espectroscopía Mossbauer del Departamento de Física de la ESFM. Las condiciones de operación del equipo se detallan en la Tabla 3.5. La identificación de las fases a partir de los patrones de DRX se realizó empleando tanto la base de datos JCPDS (Tabla 3.6) como la ICSD COLLECTION. Se compararon las reflexiones obtenidas experimentalmente con las reportadas en dichas bases de datos y se procedió a indizar cada una de ellas.

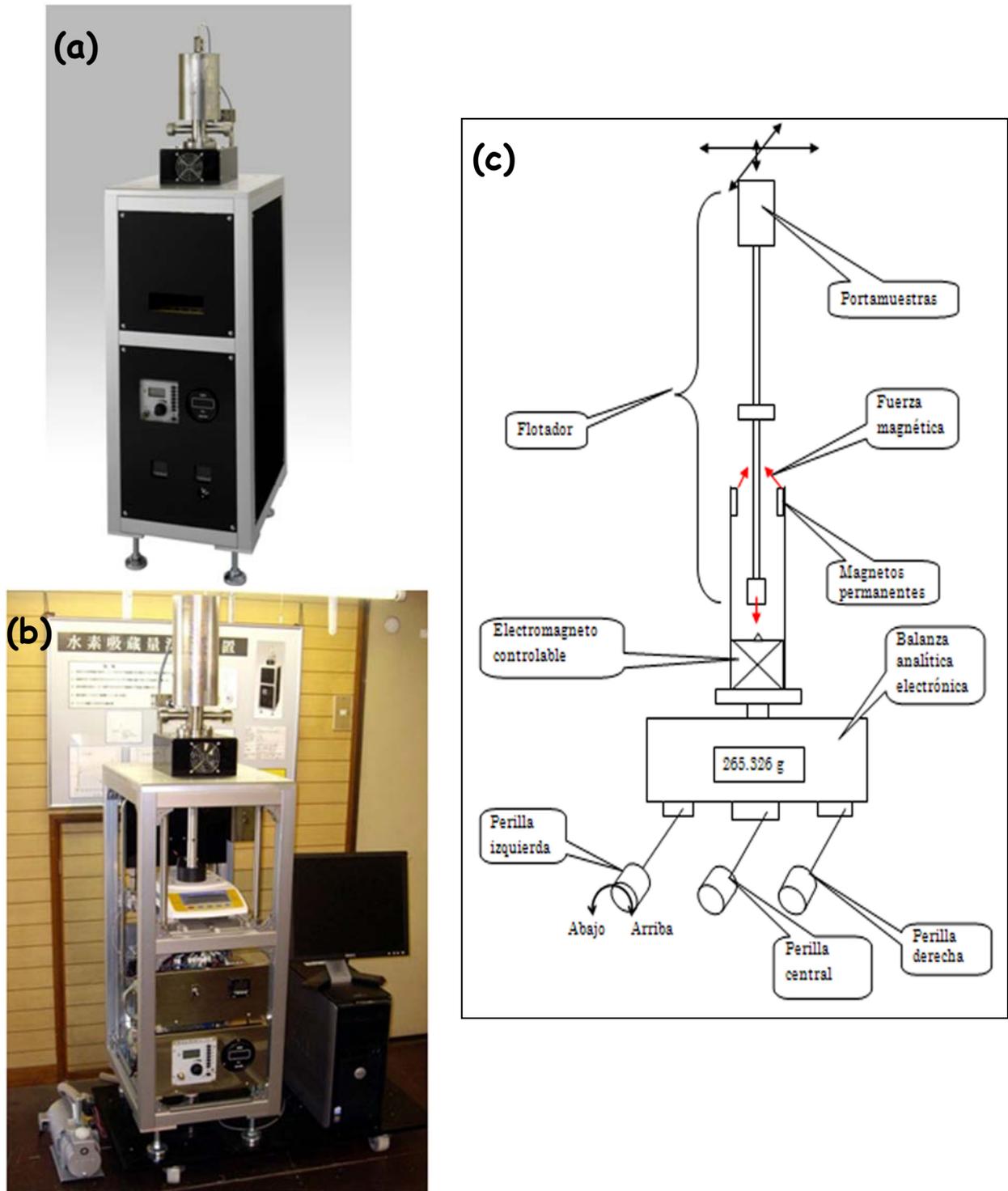


Figura 3.8 Equipo automatizado PCT-M6000: (a) Vista completa, (b) vista sin paneles y (c) esquema del sistema de levitación.

Tabla 3.5 Condiciones de operación del Difractómetro BRUKER-D8 (Cu K α).

Parámetro	Valor
Intervalo de barrido	15 < 2 θ < 80 grados
Rapidez del barrido (por paso)	5 s por paso
Corriente	30 mA
Voltaje	35 kV
Incremento por paso	0.02° (2 θ)

Tabla 3.6 Tarjetas JCPDS utilizadas para el análisis cualitativo de fases

Fase	Tarjeta
Mg	35-0821
Zn	04-0831
Al	04-787
Ag	87-0719
Y	33-1458
Fe	06-0696
MgO	30-0794
MgO ₂	19-0771
Mg(O ₂) ₂	27-0759
MgH ₂	12-0697
Mg(OH) ₂	01-082-2454
Mg ₃ O(OH) ₄	01-070-9188
YH ₂	12-0388
YH ₃	12-0385
Y ₂ O ₃	86-1326
Mg ₂ O(OH) ₂	01-070-9187
AgMg ₃	01-1170
Mg ₅ O(OH) ₈	01-070-9189
MgZn ₂	77-1177
Mg ₄ O ₃ (OH) ₂	01-070-9185

Mediante el Método de Rietveld [64] se estimaron tanto el tamaño de cristalita como la cuantificación de las fases de los productos de la molienda y de la hidruración. Estas estimaciones se realizaron a partir de los difractogramas de rayos X obtenidos para cada muestra, considerando los datos cristalográficos [65] (parámetros de red, grupo espacial, número y tipo de átomos, posiciones atómicas, etc.) de las fases presentes en cada muestra; los parámetros instrumentales (posición del cero del equipo, ancho instrumental, etc.) y una función matemática para ajustar los perfiles del patrón de DRX [64], entre otros. Con esta información se preparó el código fuente necesario para la primera iteración del refinamiento de la estructura cristalina de cada fase con el programa FULLPROF [66] (Versión 0.40, Feb., 2006). El proceso iterativo se continuó hasta obtener el valor mínimo posible del parámetro de convergencia R_{wp} [64]. Para mayores detalles sobre este método véase el Apéndice B. Otra estimación cuantitativa de fases para datos obtenidos con menor precisión se realizó utilizando el software POWDERCELL FOR WINDOWS (versión 2.4 beta).

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría de Rayos X

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó para observar la morfología y el tamaño de partícula de los polvos elementales, de los producidos por el AM y de los obtenidos del proceso de hidruración. Se utilizó un equipo FEI, XL30 Sirion de cañón de emisión (FEG-SEM) ubicado en el Departamento de Ciencia de Materiales de la ESFM. Los polvos se montaron esparcidos sobre cinta de grafito adherida a un portamuestras metálico y se observaron con señal de electrones secundarios. La estimación de la composición química de los mismos materiales se realizó por espectrometría de rayos X (ERX), usando un espectrómetro discriminador de energías acoplado al microscopio electrónico de barrido XL30 Sirion. Se empleó un sistema marca EDAX, modelo Genesis 4000. Los polvos se analizaron esparciéndolos sobre cinta de grafito adherida a un portamuestras metálico. El microanálisis se realizó con barridos en modo área, cubriendo una región sobre las muestras de aproximadamente $400\ \mu\text{m} \times 700\ \mu\text{m}$ en tres zonas diferentes de cada muestra. Los resultados que se reportan en el Capítulo 4 del presente trabajo corresponden al promedio de estas tres mediciones.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) se empleó para complementar los resultados que se obtuvieron del análisis cualitativo de fases efectuado por DRX y para estimar el tamaño de cristal en las aleaciones bajo estudio. Se usaron dos microscopios electrónicos de transmisión, un HITACHI H-800 TEM operado a 200 keV ubicado en el Departamento de Ingeniería de Sistemas de Producción, de la Universidad Tecnológica de Toyohashi, Toyohashi, Japón, y un TECNAI T20 operado en las mismas condiciones, localizado en el Laboratorio M. E. U. A. R. del Instituto Mexicano del Petróleo. Los polvos se montaron sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono, después de haber estado en suspensión en metanol y agitados en un baño ultrasónico por 30 segundos.

Simulación Molecular: Resultados y Discusión.

4.1 Optimización Geométrica de las Superceldas de Mg y MgH₂ y Relajación de la Geometría Alrededor de M en las Superceldas de MgM y (MgM)H₂.

La tabla 4.1 muestra los parámetros reticulares reportados [65] de Mg y MgH₂, comparados con los valores optimizados después de la rutina de minimización de la energía. Los valores optimizados se usaron posteriormente para las rutinas de optimización geométrica de los sistemas binarios (MgM, (MgM)H₂ y (MgM-H)_{s.s.}), donde M = Li, Sc, Y, Ag, Zn, Al y Ga.

Tabla 4.1 Parámetros reticulares reportados y calculados para Mg y MgH₂.

Fase	Estructura Cristalina	Parám. Ret. (Tabulados)			Parám. Ret. (Optimizados)			Diferencias Porcentuales		
		a ₀ , nm	b ₀ , nm	c ₀ , nm	a _f , nm	b _f , nm	c _f , nm	Δa _f , %	Δb _f , %	Δc _f , %
Mg	hcp	0.3209	0.3209	0.5211	0.3211	0.3211	0.5183	-0.06	-0.06	0.54
MgH ₂	tetragonal	0.4503	0.4503	0.3012	0.4531	0.4531	0.3019	-0.62	-0.62	-0.23

Se observa que los valores calculados en el presente trabajo difieren de los valores reportados en proporciones que varían de - 0.6 % a + 0.5 %. En corridas preliminares se llegó a obtener un intervalo de diferencias más estrecho (entre - 0.15% y + 0.001%) al aumentar la calidad de los cálculos, sin embargo el tiempo-máquina aumentó significativamente (de menos de 3 h hasta cerca de 8 h). Dado que todos los cálculos deben hacerse bajo el mismo esquema de calidad, la optimización de sistemas más complejos (como los de las Figuras 3.2-3.3 y 3.5-3.7) no sería viable. Así, se eligió un nivel de calidad que produjera resultados confiables en un tiempo razonablemente corto.

Para determinar cómo cambiaron los alrededores del átomo sustitucional M en la supercelda de Mg₃₅M (átomo en azul en la Figura 3.2) después de la optimización geométrica, se calcularon las distancias interatómicas entre dicho átomo y los tres vecinos a distancias menores de 0.5 nm y rotulados como "1" (a 3.198 Å), "2" (a 3.209 Å) y "3" (a 4.530 Å) en la Figura 4.1a. Estas distancias se grafican en las Figuras 4.2-4.4. La línea de referencia en tales Figuras indica la distancia entre el átomo central de Mg y los 3 vecinos más cercanos antes de su sustitución por un átomo M.

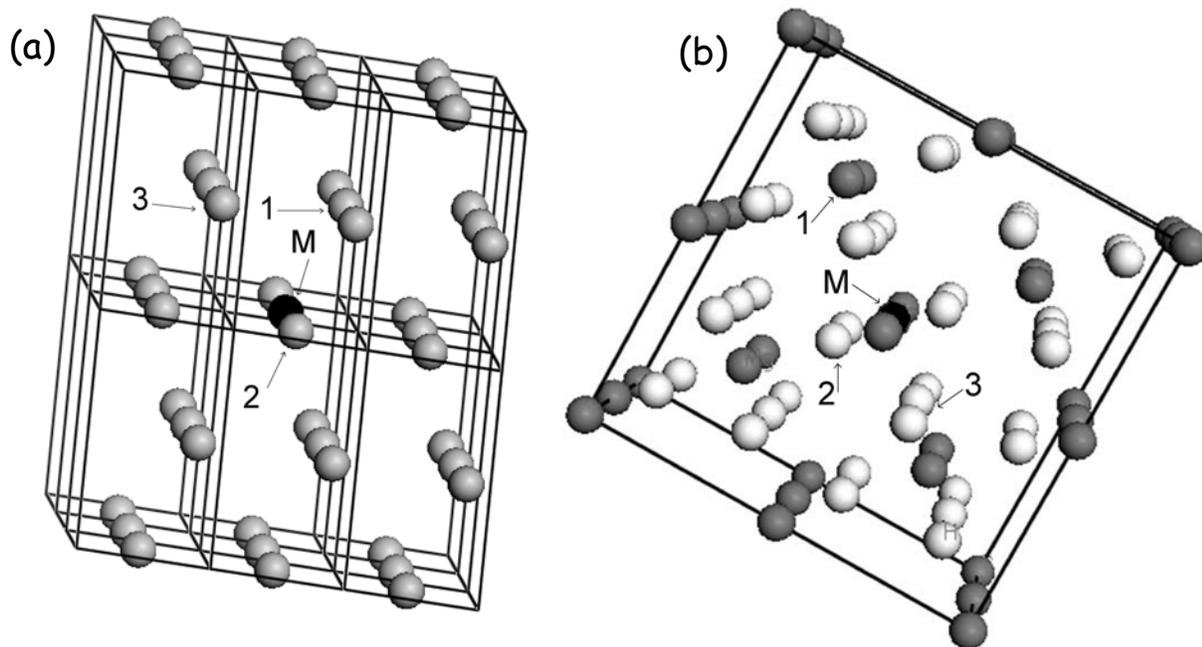


Figura 4.1 Superceldas de: (a) Mg, con 36 átomos y (b) MgH₂, con 16 átomos de Mg (en color gris) y 32 átomos de hidrógeno (en color blanco). En ambos casos, el átomo sustitucional se muestra en color negro. Se indican con flechas los átomos tipo "1", "2" y "3".

Se encontró que los átomos de Mg tipo "1" y tipo "2" se relajan a posiciones más cercanas a M en los casos de M = Ag, Sc, Al, Ga, Zn y Li, como se indica en las gráficas de las Figuras 4.2 y 4.3, siendo este acercamiento máximo para Ag (~ 2%) y mínimo para Li (~ 0.8%). Sólo en el caso de Y los átomos de Mg se alejan (~ 0.7%). Sin embargo, para átomos de Mg tipo "3" los resultados de la Figura 4.4 indican que el efecto es mayoritariamente opuesto: los átomos de Mg se alejan de M cuando M = Ag, Ga, Zn, Sc y Al, mientras que se acercan cuando M = Y y Li. Hasta el momento, no se ha encontrado una explicación satisfactoria para estos hechos, requiriéndose quizá de estudios más detallados. Los gráficos correspondientes para la sustitución de un átomo de Mg por uno de M en la supercelda de Mg₁₆H₃₂ (Figura 4.1b) se muestran en las Figuras 4.5-4.7. Las distancias encontradas antes de la optimización entre M y los átomos tipo "1", "2" y "3" fueron 3.522, 1.9488 y 1.962 Å, respectivamente. Con la adición de M, los átomos de Mg tipo "1" (Figura 4.5) se alejan de M en el siguiente orden decreciente: Y (~ 2%), Ga, Ag, Al, Sc, Li y Zn (~ 0.1%).

Por otro lado, los átomos de hidrógeno tipo "2", dentro de una distancia de ~ 0.2 nm de M a lo largo de las direcciones x' o y', se acercan a M en el caso de Al (~ 7%), Ag, Zn, Li, Sc y Ga (~ 3%), mientras que se alejan de M en el caso de Y (~ 10%). Los átomos de hidrógeno tipo "3", dentro de una distancia de ~ 0.2 nm a lo largo de la dirección z', se acercan a M cuando M = Al (~ 9%), Sc, Li, Zn y Ga (~ 3%), mientras que en el caso de Ag (~ 1%) e Y (~ 8%), los átomos de hidrógeno se alejan. No se ha encontrado ninguna correlación entre estos hechos y variables

tales como el radio atómico, la electronegatividad, la valencia, la estructura cristalina, etc., que pudieran explicarlos.

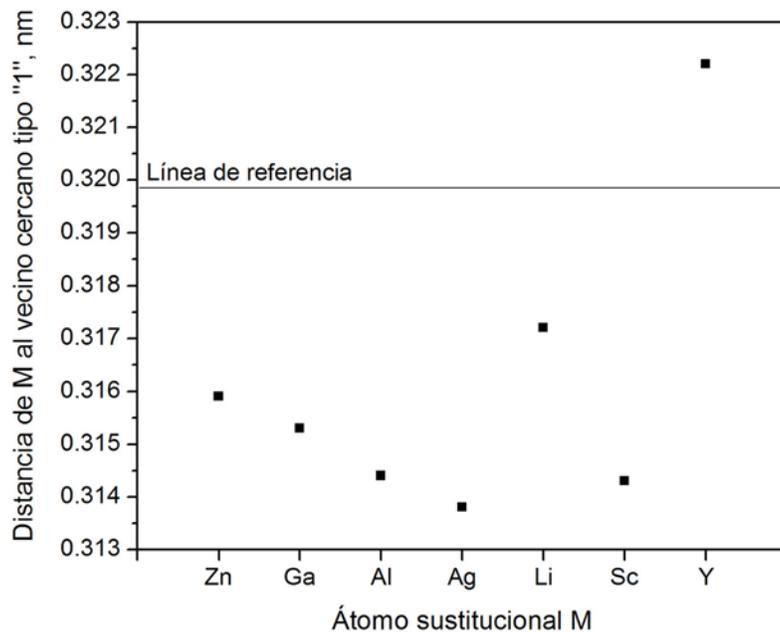


Figura 4.2. Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "1" en la supercelda de $Mg_{35}M$ después de la optimización geométrica.

4.2 Cálculo de la Estabilidad de los Hidruros.

Los valores calculados de E_{tot} para los sistemas $Mg_{35}M$ y $Mg_{15}MH_{32}$ se presentan en la Tabla 4.2. Las energías expresadas en eV, como el de la molécula de hidrógeno, corresponden al total de átomos que se indican en la "fórmula", mientras que aquellas expresadas en kJmol^{-1} (presentadas más adelante) están referidas a 1 mol de $(MgM)H_2$. La energía total por átomo de Mg se calculó dividiendo E_{tot} de $Mg_{35}Mg$ (Tabla 4.2) entre 36.

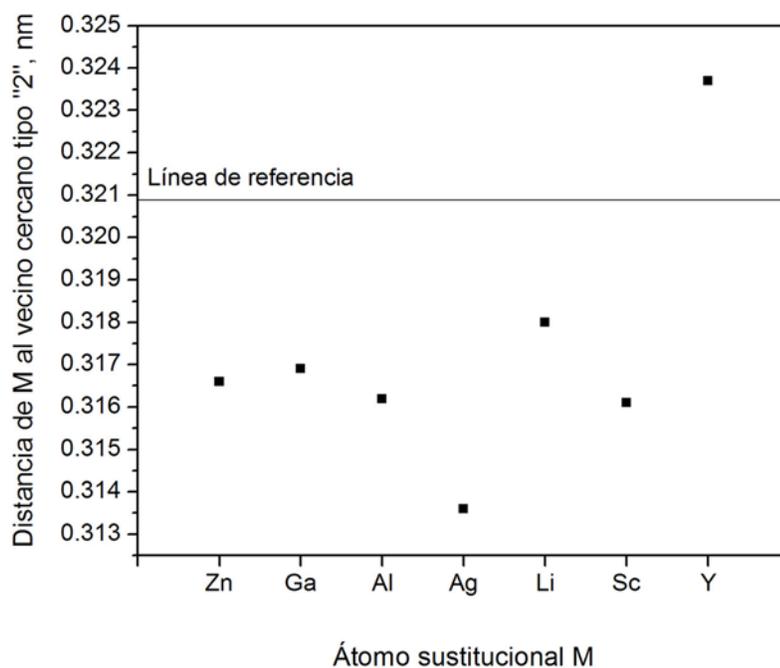


Figura 4.3. Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "2" en la supercelda de $Mg_{35}M$ después de la optimización geométrica.

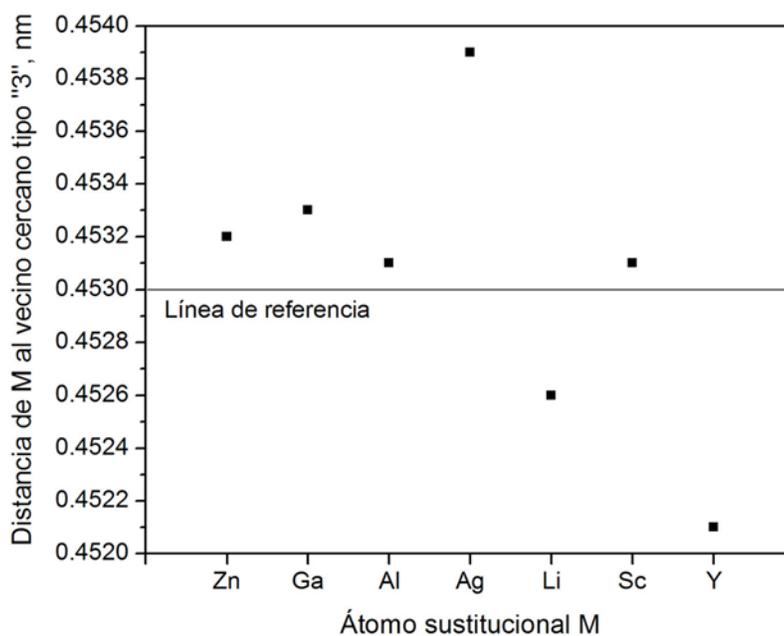


Figura 4.4. Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "3" en la supercelda de $Mg_{35}M$ después de la optimización geométrica.

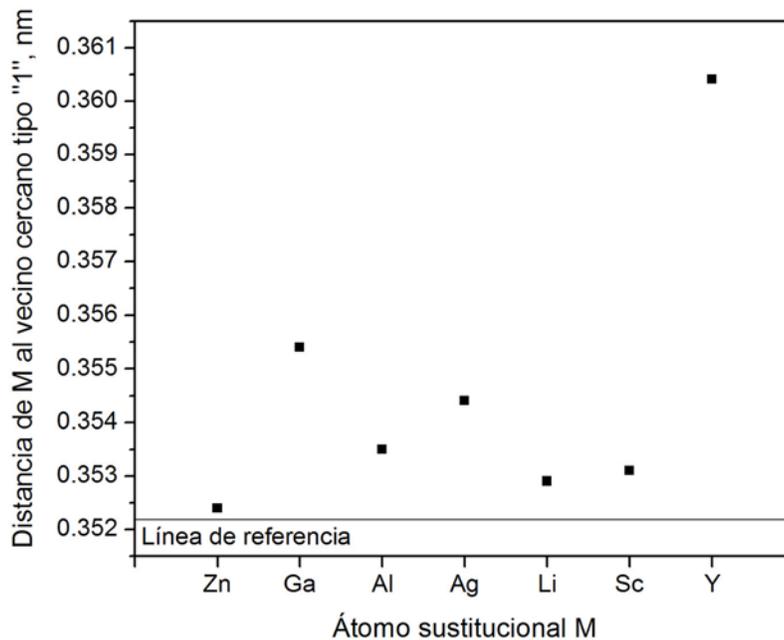


Figura 4.5. Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "1" en la supercelda de $Mg_{16}H_{32}$ después de la optimización geométrica.

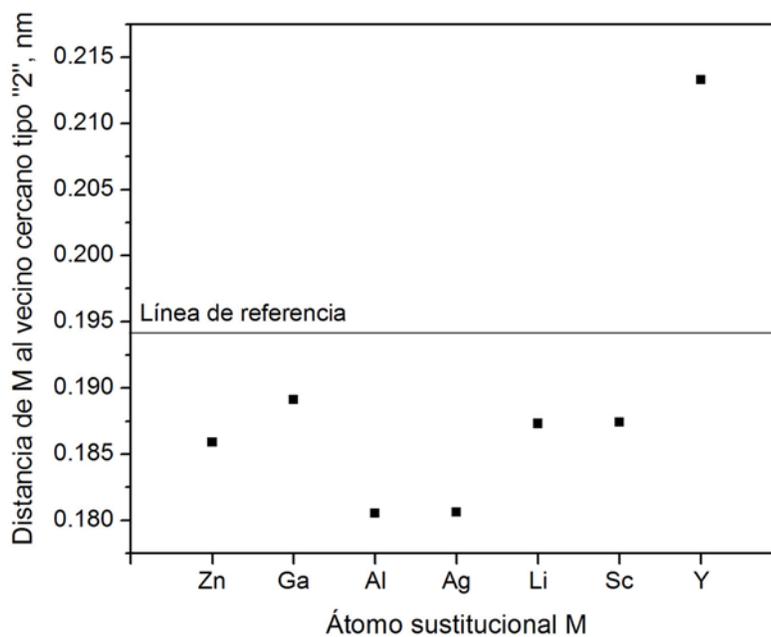


Figura 4.6. Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "2" (hidrógeno) en la supercelda de $Mg_{16}H_{32}$ después de la optimización geométrica.

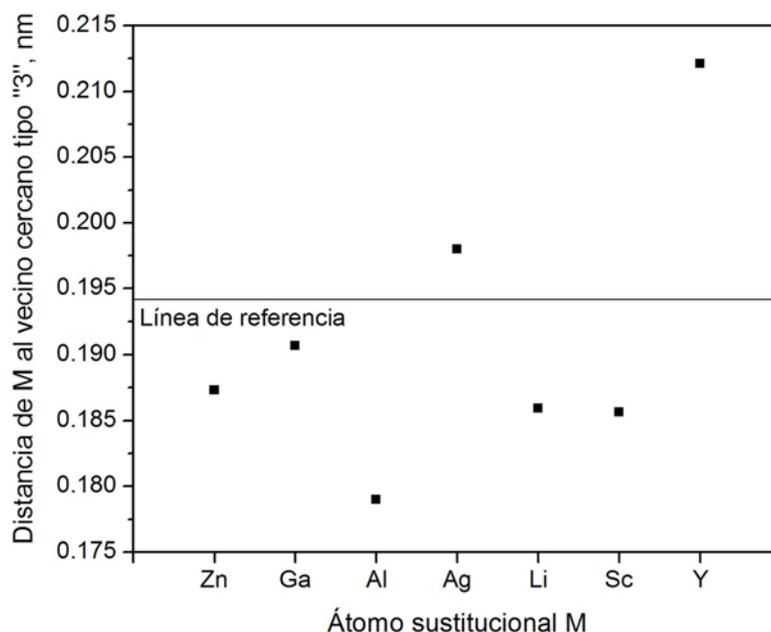


Figura 4.7. Distancia entre el átomo sustitucional M y el vecino más cercano tipo "3" (hidrógeno) en la supercelda de $Mg_{16}H_{32}$ después de la optimización geométrica.

El cálculo de la energía de la molécula de hidrógeno, utilizando el arreglo mostrado en la Fig. 3.4, dio como resultado -31.686 eV ($-3,058.36$ kJmol⁻¹). Sustituyendo este valor y los valores mostrados en la Tabla 4.2 en la ecuación 3.2, se estimaron los valores de ΔH_f para las fases hidruro. Las entalpías de formación así calculadas se reportan en la Tabla 4.3. En esta Tabla se incluye también la diferencia, ΔH_{dif} , con respecto a ΔH_f para MgH_2 puro.

Tabla 4.2 Valores calculados de E_{tot} para los sistemas $Mg_{35}M$ y $Mg_{15}MH_{32}$.

Sistema	$E_{tot}, kJmol^{-1}$	Sistema	$E_{tot}, kJmol^{-1}$
$Mg_{35}Al$	- 3,311,196.71	$Mg_{15}AlH_{32}$	-1,472,175.160
$Mg_{35}Ag$	- 3,405,309.33	$Mg_{15}AgH_{32}$	-1,566,112.299
$Mg_{35}Li$	- 3,324,062.85	$Mg_{15}LiH_{32}$	-1,484,944.640
$Mg_{35}Mg$	- 3,400,172.10	$Mg_{15}MgH_{32}$	-1,561,269.474
$Mg_{35}Sc$	- 3,429,274.86	$Mg_{15}ScH_{32}$	-1,590,381.503
$Mg_{35}Y$	- 3,407,360.91	$Mg_{15}YH_{32}$	-1,568,425.336
$Mg_{35}Zn$	- 3,471,510.70	$Mg_{15}ZnH_{32}$	-1,632,517.209
$Mg_{35}Ga$	- 3,504,680.79	$Mg_{15}GaH_{32}$	-1,665,555.394

4.3 Cálculo de la Entalpía de Solución del Hidrógeno en los Sistemas MgM.

Los valores calculados de E_{tot} para $(\text{Mg}_{35}\text{M}-\text{H})_{\text{ss}}$ se presentan en la Tabla 4.4. Sustituyendo estos valores y los correspondientes a $E_{\text{tot}}(\text{Mg})$, $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{35}\text{M})$ y $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ en la ecuación 3.3, se obtuvieron las entalpías de formación de la solución sólida de Hidrógeno en MgM. Estos valores de ΔH_{ss} se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.3 Valores calculados de ΔH_f para $(\text{MgM})\text{H}_2$, en kJmol^{-1} .

Hidruro	Este Trabajo		ΔH_f Calculados por otros autores
	ΔH_f	ΔH_{dif}^*	
$(\text{MgAg})\text{H}_2$	-53.3	18.4	- 78.0 (átomos en la supercelda: 32 Mg, 64 H, 1 Ag, tipo rutilo) [58]
$(\text{MgGa})\text{H}_2$	-57.8	13.9	No se encontraron valores reportados
$(\text{MgLi})\text{H}_2$	-58.3	13.5	No se encontraron valores reportados
$(\text{MgAl})\text{H}_2$	-64.3	7.4	- 28.4 (átomos en la supercelda: 8 Mg, 20 H, 2 Al, tipo rutilo) [11]
$(\text{MgZn})\text{H}_2$	-66.1	5.7	+ 125.4 (átomos en la supercelda: 1 Mg, 3 H, 1 Zn, tipo perovskita) [62] - 79.0 (átomos en la supercelda: 32 Mg, 64 H, 1 Zn, tipo rutilo) [58]
$(\text{MgY})\text{H}_2$	-69.7	2.1	- 66.0 (átomos en la supercelda: 32 Mg, 64 H, 1 Y, tipo rutilo) [58]
MgH_2	-71.7	0	- 72.5 (átomos en la supercelda: 33 Mg, 64 H, tipo rutilo) [58], - 75.9 (átomos en la supercelda: 10 Mg, 20 H, tipo rutilo) [11]
$(\text{MgSc})\text{H}_2$	-72.3	-0.6	- 70.0 (átomos en la supercelda: 32 Mg, 64 H, 1 Sc, tipo rutilo) [58] - 32.8 (átomos en la supercelda: 1 Mg, 3 H, 1 Sc, tipo perovskita) [62]

* Con respecto a MgH_2

Tabla 4.4 Valores calculados de E_{tot} para los sistemas $(\text{Mg}_{35}\text{M}-\text{H})_{\text{ss}}$.

Hidruro	$E_{\text{tot}}, \text{kJmol}^{-1}$
$(\text{Mg}_{35}\text{Al}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,312,697.523
$(\text{Mg}_{35}\text{Ag}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,406,799.635
$(\text{Mg}_{35}\text{Li}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,325,585.128
$(\text{Mg}_{35}\text{Mg}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,401,640.772
$(\text{Mg}_{35}\text{Sc}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,430,816.099
$(\text{Mg}_{35}\text{Y}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,408,900.844
$(\text{Mg}_{35}\text{Zn}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,473,010.869
$(\text{Mg}_{35}\text{Ga}-\text{H})_{\text{ss}}$	- 3,506,169.355

Tabla 4.5 Valores calculados de ΔH_{ss} de Hidrógeno en MgM.

Sistema	ΔH_{ss} , kJmol ⁻¹
(MgMg-H) _{ss}	60.50
(MgGa-H) _{ss}	40.62
(MgAg-H) _{ss}	38.87
(MgZnH) _{ss}	29.02
(MgAl-H) _{ss}	28.37
(MgLi-H) _{ss}	6.90
(MgY-H) _{ss}	-10.75
(MgSc-H) _{ss}	-12.06

4.4 Discusión de los Resultados de los Cálculos Teóricos.

4.4.1 Cálculo de la Estabilidad de los Hidruros.

Como se mencionó en la sección 2.3 de este trabajo, el hidruro de Mg es un compuesto muy estable que requiere de temperaturas superiores a 300 °C para su descomposición térmica (a presiones inferiores a 1 atm). Diversos autores [36-50] han propuesto que la estabilidad termodinámica de esta fase puede disminuirse con adiciones adecuadas de algunos elementos o compuestos. En el estudio presente, los elementos aleantes M (M = Ag, Al, Zn, Y, Sc, Li y Ga) se escogieron de aquéllos que poseen las solubilidades en equilibrio más elevadas en Mg sólido. Si un determinado elemento posee una solubilidad significativa en Mg sólido, es más probable que se evite la formación de una segunda fase, esto es, un compuesto intermetálico. Para el presente estudio, esto es importante por dos razones: la primera, que los compuestos intermetálicos de Mg almacenan una menor cantidad de hidrógeno que el propio Mg (por unidad de peso). Y segunda, porque el estudio contempla aleaciones con la misma estructura cristalina que el Mg, lo que implica que las aleaciones no sobrepasarían el límite de solubilidad.

El valor de $\Delta H_f = -71.7$ kJmol⁻¹ (columna 2, Tabla 4.3) calculado en este trabajo para MgH₂ se compara razonablemente bien con el valor experimental reportado de -74.5 kJmol⁻¹ [34]. Una buena concordancia se presenta también en el caso de (MgSc)H₂ (-72.3 kJmol⁻¹ contra -78.1 kJmol⁻¹ [71]). Estos resultados indican que el procedimiento de simulación provee una aproximación razonable de los valores experimentales de ΔH_f (± 5 kJmol⁻¹, aproximadamente).

La estabilidad relativa de los hidruros mixtos (MgM)H₂ con respecto a MgH₂ puro se indica en la Tabla 4.3 por medio del valor de ΔH_{dif} . Dentro de la exactitud de los valores calculados, estos resultados predicen un efecto desestabilizador (ΔH_{dif} positivo) mediante la adición de

Ag, Ga, Li, Al y Zn. Por lo tanto, se esperaría que con la adición de estos elementos aleantes se disminuyera la temperatura de descomposición de la fase MgH_2 . Los valores calculados de ΔH_{diff} para el caso de Sc e Y se encuentran dentro de la exactitud de las simulaciones y, por lo tanto, no se esperaría que su efecto se notara en forma significativa. Una estimación de la temperatura de descomposición de MgH_2 y de los hidruros de MgM puede obtenerse utilizando la ecuación de Van't Hoff, a saber:

$$\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} = 0 \quad (4.1)$$

De donde entonces:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (4.2)$$

Si $\Delta H = \Delta H_f$ y $\Delta S = \Delta S_f$, entonces la ecuación 4.2 puede escribirse como:

$$T \equiv T_{descomp} = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \quad (4.3)$$

Usualmente $\Delta S_f \approx -130 \text{ Jmol}^{-1}$ [14], que corresponde aproximadamente al cambio de entropía asociado con la pérdida de grados de libertad de la molécula de hidrógeno al pasar del estado gaseoso al estado sólido (como H al formar parte del hidruro). Sustituyendo en la ecuación 4.3 el valor de $\Delta S_f \approx -130 \text{ Jmol}^{-1}$ y los valores correspondientes calculados para ΔH_f (Tabla 4.3) se obtiene una estimación de la temperatura de descomposición de los hidruros $(MgM)H_2$. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Estimación de la temperatura de descomposición, $T_{descomp}$, de los hidruros $(MgM)H_2$.

Hidruro	$T_{descomp}$, °C
$(MgAg)H_2$	137
$(MgGa)H_2$	172
$(MgLi)H_2$	175
$(MgAl)H_2$	222
$(MgZn)H_2$	235
$(MgY)H_2$	263
$(MgM)H_2$	279
$(MgSc)H_2$	283

Es evidente que la menor temperatura de descomposición se obtiene para el hidruro (MgAg)H₂, es decir, para aquél que mostró la mayor diferencia de ΔH_f (Tabla 4.3) con respecto a MgH₂. En el caso del hidruro (MgSc)H₂ se observa una $T_{descomp}$ ligeramente mayor que la correspondiente al hidruro de Mg, como era de esperarse. Aunque las $T_{descomp}$ reportadas en la Tabla 4.6 se calcularon mediante una aproximación relativamente burda (ecuación 4.3) y, por lo tanto, difícilmente se esperaría en la práctica una disminución tan marcada en las temperaturas de descomposición de los hidruros (MgM)H₂ (de más de 140 °C para el caso de (MgAg)H₂ con respecto al de MgH₂), sirven para inferir que efectivamente se lograría una cierta desestabilización termodinámica de la fase MgH₂ con la adición de M = Ag, Ga, Li, Al e Y.

Dentro de los elementos aleantes incluidos en estos cálculos, aquéllos que presuntamente proveen el menor efecto desestabilizador (ver Tabla 4.3) son los que poseen el mayor radio atómico (Tabla 4.7: Y: 0.18 nm, Sc: 0.162 nm, esto es, 12.5 % y 1.3 % más grandes que Mg, respectivamente [69]) y la menor diferencia en electronegatividad ($\Delta Elect$) con respecto a Mg ($\Delta Elect_{Mg-Y} = 0$, $\Delta Elect_{Mg-Sc} = 0.1$, [69]). Por otro lado, se encontraron valores muy grandes de $\Delta Elect$ para aquellos elementos que presuntamente proporcionan los efectos de desestabilización más grandes ($\Delta Elect_{Mg-M} = 0.7, 0.4, 0.3$ y 0.2 para M = Ag, Ga, Zn, Al y Li, respectivamente [69]). Este comportamiento parece estar de acuerdo con la conclusión a la que llegan Nachman y cols. [72], que sostienen que entre mayor sea la diferencia de electronegatividades, menor será el tamaño de los huecos intersticiales en la aleación Mg-M y, por lo tanto, menos estable será el hidruro mixto (MgM)H₂.

Tabla 4.7 Valores del radio atómico y $\Delta Elect$ para Mg y elementos aleantes M [69].

Elemento	Radio Atómico, nm	$\Delta Elect$
Ag	0.144	0.70
Ga	0.141	0.40
Li	0.155	0.20
Al	0.143	0.30
Zn	0.138	0.40
Y	0.180	0.00
Sc	0.162	0.10
Mg	0.160	---

Otros autores han calculado con anterioridad las entalpías de formación de algunos hidruros base Mg [11, 58, 62] y los valores que reportan se han incluido en la Tabla 4.3. Chen y cols. [58], utilizando una supercelda (de tamaño 2x2x4) con 32 átomos de Mg, 64 de H y 1 de M,

encontraron que los hidruros mixtos $(Mg_{32}Zn)H_{64}$ y $(Mg_{32}Ag)H_{64}$ son más estables que $(Mg_{32}Mg)H_{64}$ puro, mientras que reportan un efecto desestabilizador con la adición de Sc e Y (los hidruros $(Mg_{32}Sc)H_{64}$ y $(Mg_{32}Y)H_{64}$, respectivamente). En el caso de Vegge y cols. [62], se reporta una estructura $(MgZn)H_3$ bastante inestable ($\Delta H_f = +125.4 \text{ kJmol}^{-1}$) y también un valor de ΔH_f sorprendentemente bajo para $(MgSc)H_3$ de -32.8 kJmol^{-1} . Por simplicidad, estos autores utilizaron una celda tipo perovskita de tamaño $1 \times 1 \times 1$ ($8(\frac{1}{8})$ átomos de Mg en las esquinas, 1 de M en el centro y $6(\frac{1}{2})$ átomos de H en las caras) en lugar de la estructura real tipo rutilo de MgH_2 . Shang y cols. [11] encontraron un efecto desestabilizador muy elevado con la adición de Al (ΔH_f de $Mg_8Al_2H_{20} = -28.4 \text{ kJmol}^{-1}$). La supercelda (de tamaño $1 \times 1 \times 5$) utilizada en [11] contiene 8 átomos de Mg, 20 de H y 2 de M. Para mayor claridad estos valores calculados, así como los valores experimentales encontrados en la literatura, se grafican en la Figura 4.8.

Las discrepancias más grandes entre los valores de ΔH_f calculados en este trabajo y los que se indican en la Fig. 4.8, se encuentran con aquéllos calculados por Vegge y cols. [62] para $(MgZn)H_2$ y $(MgSc)H_2$. En esta referencia, los autores utilizaron una supercelda con 1 átomo de Mg, 3 de H y 1 de Zn o Sc, en una estructura de MgH_2 hipotética tipo perovskita, la cual es completamente diferente de la que se utilizó en la presente investigación (Figura 3.2). Sus resultados para el hidruro $MgScH_3$ también se encuentran en clara discrepancia con los calculados por Chen y cols. [58] para hidruros basados en la supercelda descrita en el párrafo anterior. En el trabajo de Vegge et al. [62] no se reporta un valor calculado de ΔH_f para MgH_2 . Por lo tanto, puede decirse que los valores de ΔH_f calculados por Vegge y cols. [62] no tienen relevancia alguna para el caso de hidruros tipo $(MgM)H_2$ con un contenido relativamente bajo de M.

Por otro lado, los valores calculados que Chen y cols. reportan [58] para sistemas representados por $Mg_{32}YH_{64}$, $Mg_{32}ScH_{64}$ y $Mg_{32}H_{64}$ (-66 , -70 y -72.5 kJmol^{-1} , respectivamente) presentan una diferencia menor con respecto a los valores calculados en el presente trabajo (-69.7 , -72.3 y -71.7 kJmol^{-1} , respectivamente), aunque muestran una tendencia diferente: tanto el hidruro de Y como el de Sc resultan ser más inestables que el de Mg, mientras que en este trabajo sólo el hidruro de Y es más inestable que el hidruro de Mg puro. En cambio, el resultado calculado en [58] para $Mg_{32}AgH_{64}$ es un valor de ΔH_f bastante diferente que el calculado en esta investigación (-78 contra -53 kJmol^{-1} , respectivamente). En la ref. [58] se utilizó una estructura cristalográfica similar a la usada en este trabajo, conteniendo 32 átomos de Mg, 64 de H y 1 de M, basada en la estructura tipo rutilo de MgH_2 . Cabe recordar que la supercelda (de tamaño $2 \times 2 \times 2$) que se utilizó en este trabajo (Figura 3.5) contiene 15 átomos de Mg, 1 de M y 32 de H), basada también en la estructura tipo rutilo de MgH_2 .

Por último, el efecto desestabilizador tan elevado que reportan los cálculos de ΔH_f de Shang y cols. [11] para el sistema $Mg_8Al_2H_{20}$ con respecto a su propio valor calculado (y que utilizan como referencia) para $Mg_8Mg_2H_{20}$ difiere significativamente del cambio más modesto calculado en el trabajo presente (ver Tabla 4.3). El cambio relativo entre la ΔH_f de $Mg_8Al_2H_{20}$ y la de $Mg_8Mg_2H_{20}$ calculadas en [11] es de $\sim 62\%$, mientras que el cambio respectivo con los valores

de ΔH_f calculados en esta investigación para $Mg_{15}AlH_{32}$ y $Mg_{15}MgH_{32}$ es de $\sim 10\%$. Es posible que estas diferencias puedan estar relacionadas con las diferencias en composición de los hidruros utilizados para la simulación. Por ejemplo, en [11] la razón atómica Mg:Al en el hidruro es 4, mientras que en el presente trabajo es 15. Sin embargo, Andreasen ha calculado ΔH_f (mediante el Modelo Semi-empírico de Miedema) como función de la composición para aleaciones Mg_xAl_y y sus hidruros correspondientes [70], encontrando cambios relativos porcentuales no mayores al 20% con respecto al valor reportado del hidruro de Mg puro. Con los resultados presentados en dicha referencia, puede calcularse el valor de ΔH_f para los hidruros con razón atómica Mg:Al 15 y 4, a saber ~ -68 y ~ -65 kJmol^{-1} , respectivamente. Es claro que el valor de ~ -68 kJmol^{-1} está en mejor concordancia con el calculado en el presente trabajo que con el reportado por Shang y cols. (-64 y -28 kJmol^{-1} , respectivamente).

Por otro lado, se ha reportado evidencia experimental del efecto desestabilizador proporcionado por Ag, Zn y Al sobre la fase MgH_2 [52, 53, 61, 72, 73]. Adiciones de estos metales han producido mesetas de presión (de equilibrio) más elevadas, comparadas con la de MgH_2 puro, en gráficos PCT tanto para experimentos de almacenamiento como de liberación. Esto significa que es termodinámicamente viable una reducción en la temperatura de descomposición de MgH_2 mediante la aleación con estos elementos. Por ejemplo, Zaluska y cols. [52] hidruraron aleaciones base Mg con contenidos diferentes de Al. Estos autores reportan que la adición de Al modifica la termodinámica de la reacción de hidruración de tal manera que ésta pueda efectuarse a temperaturas menores que 300 $^{\circ}\text{C}$. En esta referencia no se muestran resultados experimentales para todas las aleaciones hidruradas, pero se sostiene que la mayor desestabilización de la fase MgH_2 se obtuvo al hidrurar a 280 $^{\circ}\text{C}$ una aleación $Mg_{50}Al_{50}$ (% at.), reportando una meseta de presión durante la hidruración en aproximadamente 3 atm, esto es, casi 3 veces más elevada que el valor correspondiente para MgH_2 puro (lo que redundaría en la posibilidad de operar dicha aleación a temperaturas menores a 200 $^{\circ}\text{C}$, según los autores). Las fases presentes después de la hidruración fueron MgH_2 y Al.

En la ref. [61], Liang presenta los resultados de la deshidruración a 350 $^{\circ}\text{C}$ de diversas aleaciones binarias base Mg sintetizadas por AM, a saber $Mg_{95}Zn_5$, $Mg_{91}Al_9$, $Mg_{95}Ag_5$, $Mg_{90}Li_{10}$ (% at.) y de Mg puro. Los productos del AM consistieron únicamente en la solución sólida de M en Mg ($M=Zn, Al, Ag$ y Li). Este autor reporta mesetas de presión para la deshidruración de $Mg_{95}Zn_5$, $Mg_{91}Al_9$, $Mg_{95}Ag_5$, $Mg_{90}Li_{10}$ (% at.) y Mg puro a 5.5, 5.4, 5.3, 4.7 y 4.9 atm, respectivamente. Aunque las composiciones de las aleaciones son diferentes de las utilizadas en los cálculos de la presente investigación, estos resultados sí muestran un efecto desestabilizador para el caso de Zn, Al y Ag, como lo señalan también los cálculos presentados en la Tabla 4.3 de este trabajo (aunque la tendencia desestabilizadora reportada en la referencia [61] difiere de la encontrada en este trabajo). El resultado para $Mg_{90}Li_{10}$ es claramente opuesto al obtenido en el trabajo presente: Liang reporta una meseta de presión de 4.7 atm para este material, por lo que se esperarí un aumento en la estabilidad termodinámica del hidruro de Mg, en forma opuesta al efecto desestabilizador calculado en la presente investigación para el caso de la adición de Li (ver Tabla 4.3).

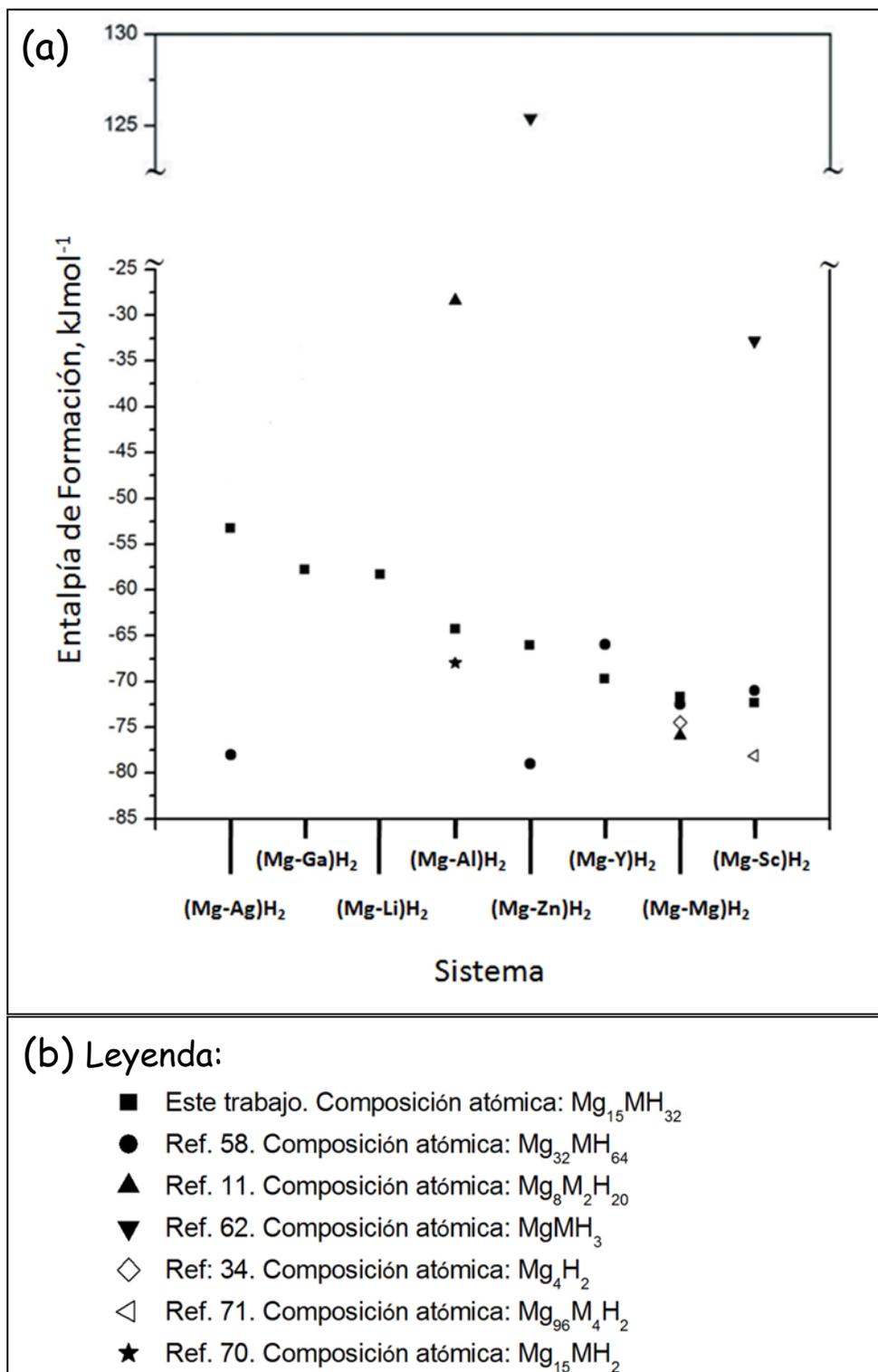


Figura 4.8 (a) Valores calculados (símbolos con relleno) y experimentales (símbolos sin relleno) de ΔH_f para hidruros mixtos tipo $(\text{Mg-M})\text{H}_2$ y (b) referencias y composiciones atómicas.

De acuerdo a los cálculos presentados en el Capítulo 3 de este trabajo, con la adición de Y no se espera una desestabilización significativa y algunos experimentos parecen soportar esta observación. Nachman y cols. [72] citan una meseta de presión para la deshidruración a 320 °C de una aleación Mg-Y (no se proporcionan composiciones) en 3 atm, aproximadamente, y el mismo valor para el caso de la deshidruración de Mg puro a la misma temperatura. Esto sugiere que no sería significativa una reducción en la temperatura de descomposición de un hidruro mixto de Mg-Y. Por lo que respecta al efecto de Sc, Ogawa y cols. [71] reportaron un incremento en la estabilidad termodinámica de $(\text{Mg} + 10 \text{ \%p Sc})\text{H}_2$ (en composición atómica: $\text{Mg}_{96}\text{Sc}_4\text{H}_2$) con respecto a MgH_2 , con valores de ΔH_f de -78.1 kJmol^{-1} y -74.5 kJmol^{-1} , respectivamente, en buena concordancia tanto con el valor como con la tendencia mostrados por los cálculos del trabajo presente.

En forma general, el efecto de la adición de pequeñas cantidades de elementos aleantes sobre la estabilidad termodinámica de MgH_2 , de acuerdo a los resultados presentados en este Capítulo, concuerda razonablemente bien con los resultados experimentales encontrados, incluyendo el efecto pequeño de Y y el efecto desestabilizador de Sc. Lo anterior confirma la utilidad de los cálculos realizados, basados en la TFD, para estimar las entalpías de formación de hidruros mixtos MgM.

Globalmente, parece ser que el uso combinado de una estructura tipo rutilo y una supercelda lo suficientemente grande provee una mejor concordancia entre los valores de ΔH_f calculados y experimentales que el uso de una estructura tipo perovskita y/o una supercelda pequeña, al menos en los casos de los hidruros de Mg puro y de $(\text{MgSc})\text{H}_2$. Lo anterior proporciona una confiabilidad razonable a los resultados calculados de ΔH_f para los demás hidruros $(\text{MgM})\text{H}_2$ en el presente trabajo.

4.4.2 Cálculo de la Entalpía de Solución de Hidrógeno en las aleaciones MgM.

El cálculo de ΔH_{ss} , tal como se indica en la Ecuación 3.3, se ha intentado en pocos casos y aparentemente con poco éxito [60, 74]. En su libro de referencia, Fukai [75] cita un valor experimental de $\Delta H_{ss} = +21 \text{ kJmol}^{-1}$ para Mg puro a 500 °C. En la presente investigación, el valor calculado de $\Delta H_{s.s.}$ a 0 K que se reporta en la Tabla 4.5 para Mg puro es $\approx +60 \text{ kJmol}^{-1}$, esto es, casi 3 veces el valor citado por Fukai. Es posible que parte de la discrepancia entre estos dos valores sea la diferencia de temperatura a la cual se obtuvieron o calcularon. Sin embargo, no se encontraron expresiones de c_p válidas en el intervalo de $0 < T < 773 \text{ K}$ para Mg ni para $(\text{Mg-H})_{ss}$ (despreciando los efectos de M en la matriz de Mg), para poder comparar el valor calculado de 0.63 eV con el experimental a la misma temperatura.

Resultados previos de estudios teóricos y de simulación a 0 K no parecen haber obtenido una aproximación mejor. Popovic y cols. [74] reportaron un valor de -0.05 eV , mientras que Messina y cols. [60] obtuvieron un valor relativamente similar de -0.1 eV . Esta inconsistencia con el valor experimental también podría estar relacionada con el hecho de que el cálculo de $\Delta H_{s.s.}$ involucra la diferencia entre dos cantidades relativamente grandes de magnitud similar

en la ecuación 3.3, $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{35}\text{M-H})_{\text{ss}}$ y $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{35}\text{M})$ - ver Tablas 4.2 y 4.4 - y la sustracción de una cantidad mucho más pequeña, $\frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ [76-77]). Es posible que la exactitud de las simulaciones no sea suficiente para producir valores precisos de la diferencia entre $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{35}\text{M-H})_{\text{ss}}$ y $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{35}\text{M})$. También es probable que el fenómeno físico de la disolución del hidrógeno en Mg no esté completamente representado en el presente esquema de simulación, careciendo de los verdaderos procesos atómicos involucrados en el fenómeno. Por ejemplo, en el presente modelo de simulación la especie en solución es un átomo de H, pero lo que podría estar disolviéndose bien podría ser un ión (positivo o negativo) de H.

Si se asume que los valores calculados de $\Delta H_{\text{s.s.}}$ (a 0 K) que se muestran en la Tabla 4.5 pueden al menos indicar la tendencia de la termodinámica de disolución del hidrógeno en las aleaciones de Mg correspondientes, entonces todas las adiciones de los elementos incluidos en el estudio presente favorecen termodinámicamente la disolución de hidrógeno ($\Delta H_{\text{s.s.}}$ disminuye comparada con la del Mg puro). Como se mencionó anteriormente, no hay información experimental disponible con la cual comparar estas predicciones. Sin embargo, asumiendo que la tendencia encontrada en estos cálculos es correcta, se esperaría un efecto benéfico en la reacción de hidruración de Mg con la adición (en orden creciente de mejora) de Ga, Ag, Zn, Al, Li, Y y Sc.

En forma global, los resultados indican que los elementos aleantes que inducen la mayor desestabilización de la fase MgH_2 (Ag y Ga) son los que producen la menor reducción en la entalpía de solución del hidrógeno. Por otro lado, aquellos elementos que más favorecen la solubilidad del hidrógeno (Sc, Y) son los que forman los hidruros termodinámicamente más estables. A pesar de ello, Ag, Li, Ga, Al y Zn parecen proporcionar un efecto positivo tanto en la desestabilización del hidruro, como en proveer ambientes más favorables para la solubilidad del hidrógeno, por lo que podría esperarse obtener con su adición temperaturas más bajas de descomposición del hidruro y velocidades de hidruración/deshidruración más rápidas.

Aleaciones Mg-M (M=Ag, Al, Li, Y, Zn): Resultados Experimentales y Discusión.

5.1 Aleado Mecánico y Pasivación de las Mezclas de Polvos

En las Figuras 5.1a-b se presentan los difractogramas de los polvos elementales de Zn y Mg, en los cuales se observan únicamente reflexiones de estos elementos, mientras que en la 5.1c se muestra el patrón de difracción de rayos X de los polvos elementales de Mg después de 216 ks de molienda (muestra Mg, véase la descripción de las muestras en la Tabla 3.4). En esta última Figura aparecen sólo picos de Mg, aunque significativamente ensanchados por el tratamiento mecánico de molienda. Cantidades estequiométricas de polvos elementales de Mg y Zn se mezclaron a fin de preparar la aleación de composición atómica nominal $Mg_{98}Zn_2$ mediante AM. El difractograma de esta mezcla después de 108 ks de AM se presenta en la Figura 5.1d y en la cual se aprecia únicamente la reflexión más intensa de Zn (señalado con una flecha), adicionalmente a los picos de Mg. Es claro que la solución sólida deseada aún no se ha obtenido con 108 ks de AM. La solución sólida de Zn en Mg se obtiene aparentemente después de 216 ks de AM, a juzgar por la ausencia del pico más intenso de Zn en la Figura 5.2b (muestra Mg-Zn). Asimismo, es evidente el ensanchamiento de los picos de difracción de esta aleación. Los difractogramas de las aleaciones Mg-Al y Mg-Ag (ambas después de 216 ks de AM) muestran perfiles similares, en lo que respecta a la identidad y ensanchamiento de los picos de difracción, a aquéllos descritos para la aleación Mg-Zn (Figuras 5.2c y d, respectivamente. La Figura 5.2a se muestra únicamente como referencia) de nuevo sugiriendo la disolución de los elementos aleantes correspondientes en la matriz de Mg. El ensanchamiento observado en los difractogramas de las Figuras 5.2b-d apunta hacia la reducción del tamaño de cristalito a escala nanométrica y/o la existencia de microdeformaciones en estas aleaciones. Por supuesto, la generación de estas características microestructurales fue el objetivo primordial de utilizar el proceso de aleado mecánico para preparar las aleaciones. La apreciación cualitativa recién descrita acerca del ensanchamiento de los picos de difracción de los polvos molidos, se corrobora con los valores del ancho completo a la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) de los picos de Mg en las Figuras 5.1b-d y 5.2b-d, obtenidos por el análisis de Rietveld correspondiente.

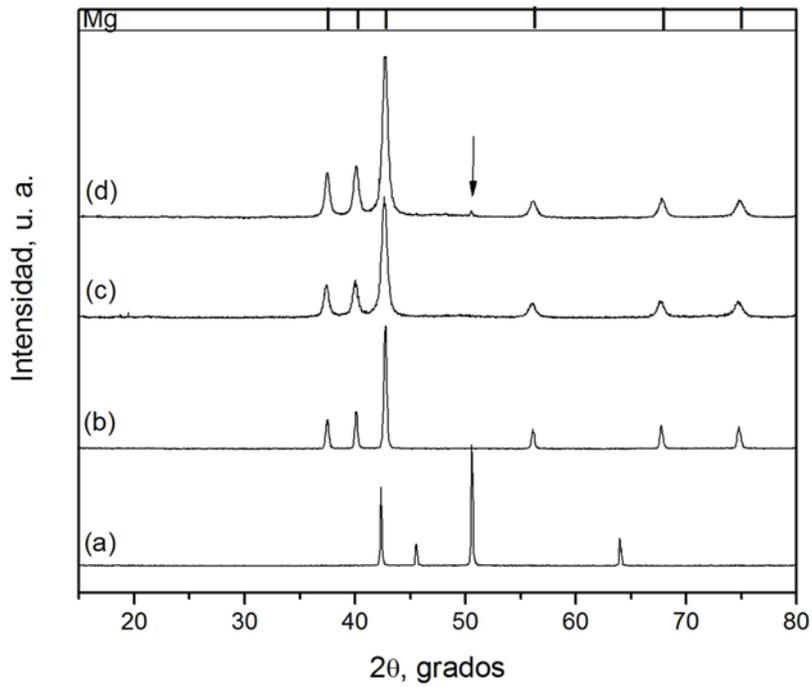


Figura 5.1 Difractogramas de Rayos X de polvos de: (a) Zn elemental, (b) Mg elemental, (c) Muestra Mg (216 ks de molienda) y (d) Mezcla de polvos de Mg y Zn elementales (108 ks de AM).

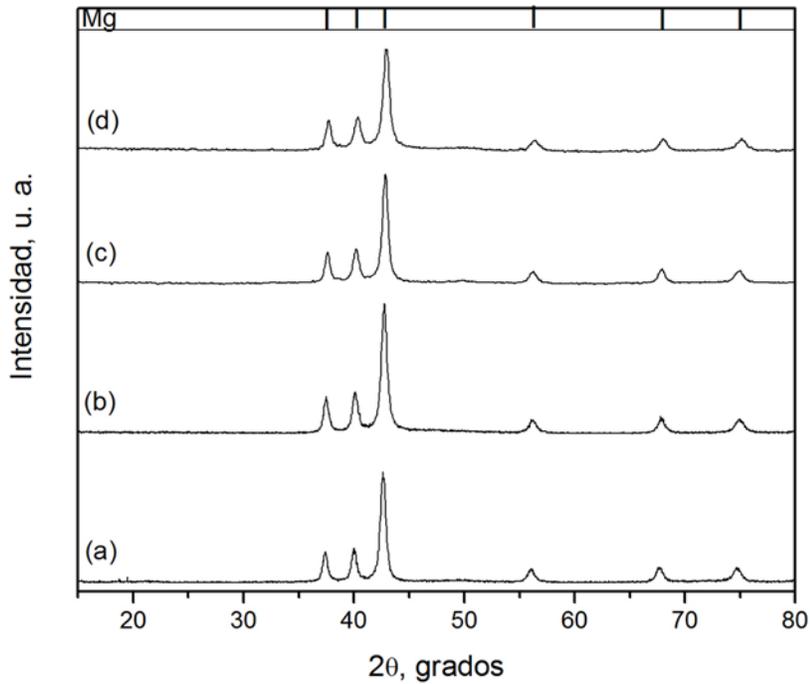


Figura 5.2 Difractogramas de Rayos X de polvos de las Muestras (216 ks de molienda): (a) Mg (se incluye como referencia), (b) Mg-Zn, (c) Mg-Al y (d) Mg-Ag.

Los valores de FWHM, así como la posición del máximo de difracción de cada pico (2θ) se muestran en la Tabla 5.1a. Con respecto a los valores de 2θ , los resultados muestran que la posición del máximo de cada reflexión cambia hacia valores de 2θ más pequeños, al comparan los polvos de Mg sin moler con Mg molido. Esta disminución en 2θ varía entre 0.56 % para la reflexión 100 y 0.36% para la 103. Diversos autores [78-80] han reportado corrimientos similares hacia ángulos de 2θ menores en polvos sometidos a molienda mecánica. Dichos autores coinciden en que el gran número de defectos reticulares y la microtensión inducidos por la molienda deforman la red y alteran el parámetro reticular, con la consiguiente variación en la posición de los picos de difracción de los materiales molidos.

Además, si se comparan las diferentes muestras Mg-M (M=Zn, Al, Ag) aleadas mecánicamente con Mg molido, es claro que la posición de los máximos también cambia, pero hacia valores de 2θ mayores. El aumento varía entre 0.75 % (para la reflexión 002 de Mg en Mg-Ag) y 0.14 % (para la misma reflexión de Mg en Mg-Zn-30, con 108 ks de AM). Este corrimiento hacia valores de 2θ mayores responde a una contracción del volumen de la celda de Mg. Dicha contracción estaría relacionada, en principio, con la formación de la solución sólida de M en la matriz de Mg, ya que los radios atómicos de M son menores que el de Mg (los radios atómicos de Zn, Al, Ag y Mg son 1.38, 1.43, 1.44 y 1.6 Å, respectivamente). Esta disminución en el volumen de la celda de Mg por la formación de la solución sólida Mg-Zn, Mg-Al y Mg-Ag se corrobora en [81], referencia en la que se reporta la disminución de los parámetros a y c de la celda de Mg en función de la concentración de diferentes solutos, entre los que se encuentran Ag, Al y Zn.

Por otro lado, también es claro un ensanchamiento considerable de los picos de difracción después de la molienda. Así por ejemplo, para la reflexión 100 de Mg sin moler el valor del FWHM es 0.13, mientras que el correspondiente para Mg molido por 216 ks es ~ 0.55 . Valores similares se encontraron para el resto de las muestras, a excepción de Mg-Ag, que es de ~ 0.64 . Los valores del FWHM más elevados se obtuvieron para esta muestra, probablemente por ser Ag de los elementos más suaves explorados en este trabajo. Resalta el hecho de que los valores del FWHM de la muestra Mg-Zn-30 (108 ks de molienda) son ligeramente menores que para el mismo material (Mg-Zn), pero molido por el doble de tiempo (216 ks). El mayor tiempo de procesamiento puede explicar un ensanchamiento mayor.

También de acuerdo al análisis de Rietveld de los polvos molidos de Mg, el tamaño de cristalito estimado es de ~ 22 nm, en contraste con un tamaño mucho mayor a 100 nm para Mg sin moler. En el caso de la mezcla de polvos de Mg y Zn (108 ks de AM), el tamaño de cristalito encontrado fue ~ 26 nm. Incrementar el tiempo de AM no disminuye significativamente el tamaño, estimándose entre 20-24 nm para los polvos aleados Mg-Zn, Mg-Al y Mg-Ag. Estos resultados se resumen en la Tabla 5.1b.

Tabla 5.1a Valores del ancho completo a la altura media (FWHM) y posición del máximo del pico de difracción para la fase Mg en las Figuras 5.1 y 5.2

Material	hkl	FWHM	2 θ
Mg (sin moler)	100	0.13	37.60
	002	0.13	40.21
	101	0.14	42.85
	102	0.19	56.22
	110	0.23	67.87
	103	0.26	74.90
Mg (molido)	100	0.56	37.39
	002	0.58	39.99
	101	0.60	42.61
	102	0.71	55.98
	110	0.83	67.62
	103	0.91	74.63
Mg-Zn-30	100	0.53	37.45
	002	0.55	40.05
	101	0.57	42.68
	102	0.67	56.07
	110	0.78	67.73
	103	0.85	74.76
Mg-Zn	100	0.54	37.49
	002	0.56	40.10
	101	0.59	42.72
	102	0.73	56.10
	110	0.86	67.77
	103	0.96	74.80
Mg-Ag	100	0.64	37.66
	002	0.66	40.29
	101	0.68	42.92
	102	0.80	56.32
	110	0.93	67.95
	103	1.02	75.02
Mg-Al	100	0.55	37.57
	002	0.57	40.16
	101	0.59	42.81
	102	0.72	56.15
	110	0.85	67.80
	103	0.94	74.80

En la Tabla 5.1b también se reportan los valores de microtensión para dichas muestras, que varían entre 0.50 % y 0.71 % para los polvos molidos y aleados. La deformación severa sufrida por los polvos después de la molienda incrementa considerablemente la microtensión de estos materiales. En el caso de Mg por ejemplo, el porcentaje de microtensión aumenta de 0.07 % (Mg sin moler) a 0.58 % (Mg molido durante 216 ks). Así, el ensanchamiento de los picos de los polvos molidos es producto tanto de la presencia de microtensiones, como del tamaño de cristalito de orden nanométrico.

Tabla 5.1b Valores de tamaño de cristalito y microtensión de polvos de Mg elemental, Mg molido y aleaciones binarias

Material	Tiempo de Molienda, ks	Tamaño de Cristalito, nm	Microtensión, %
Mg (elemental)	0	>> 100	0.07
Mg	216	22	0.58
Mg-Zn-30	108	26	0.52
Mg-Zn	216	24	0.50
Mg-Al	216	20	0.53
Mg-Ag	216	20	0.71
Mg-Li	216	37	0.65
Mg-Y	216	35	0.61

Por otro lado, los polvos aleados Mg-Li y Mg-Y presentaron reflexiones adicionales a las de Mg después de 216 ks de AM. En la Figura 5.3a se muestra el patrón de difracción de rayos X de la aleación Mg-Y, en el que se aprecian picos que probablemente pertenezcan a dos hidruros de itrio (YH_2 , YH_3) así como de Y elemental, adicionalmente a los de Mg. Además, no puede excluirse la presencia de Y_2O_3 , ya que sus reflexiones se traslapan con las de itrio y sus hidruros. La presencia de estas fases puede explicarse por la elevada reactividad del itrio (especialmente en forma de polvo, como en el caso presente), que probablemente reaccionó con la humedad del aire para formar una cantidad considerable de hidruros de itrio, así como de óxido de itrio, durante la manipulación de los polvos elementales para la molienda y/o después de ésta durante su pasivación al aire.

En el difractograma de la aleación Mg-Li (Figura 5.3b) se identificaron reflexiones de Fe y MgO. La presencia del óxido puede explicarse por la exposición de los polvos aleados al aire durante su pasivación, mientras que el hierro proviene de la contaminación de los polvos con los medios de molienda (balines y paredes de los contenedores) durante el AM. Aunque la contaminación por Fe es frecuente durante la molienda y/o durante el AM [17, 51], ésta fue la única ocasión que se observó en los experimentos de molienda de la presente investigación. De ello se desprende que la fase LiH resultó ser suficientemente abrasiva o reactiva para desgastar los medios de molienda. El tamaño de cristalito de las aleaciones Mg-Y y Mg-Li, determinado por análisis Rietveld, fue de 35 y 37 nm, respectivamente. Estos valores son aproximadamente 30 % más grandes que los obtenidos para las muestras Mg, Mg-Ag, Mg-Al y Mg-Zn. La razón de esta diferencia no es evidente.

La morfología de los polvos iniciales se puede apreciar en las Figuras 5.4a-e para Mg, Zn, Y, Ag y Al, respectivamente, que muestran micrografías obtenidas mediante MEB. En el caso de LiH, no se obtuvieron micrografías por la posibilidad de que el haz de electrones descompusiera la muestra y contaminara la cámara del microscopio electrónico de barrido.

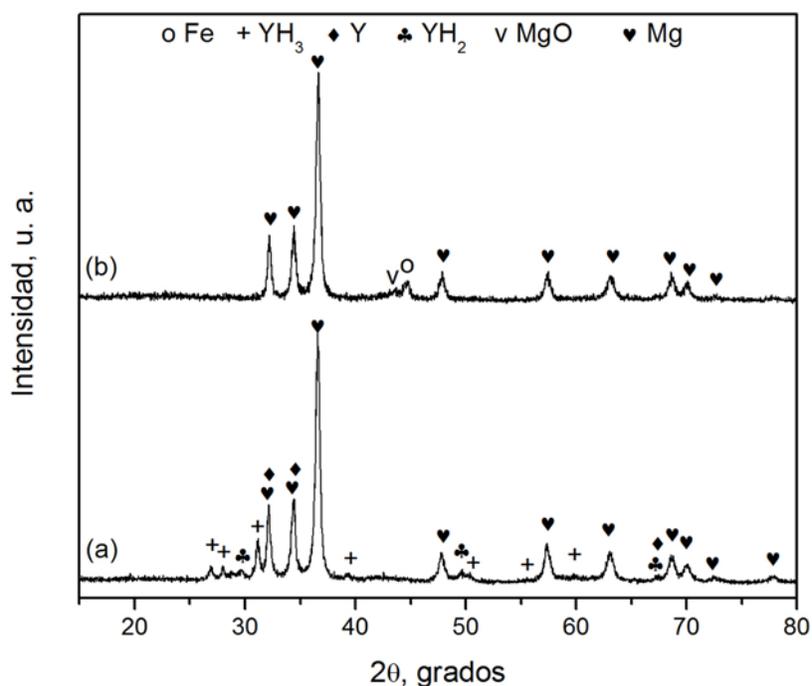


Figura 5.3 Difractogramas de Rayos X de las Muestras: (a) Mg-Y y (b) Mg-Li

En el caso de Mg (Fig. 5.4a) pueden apreciarse partículas globulares de entre 200-300 μm de tamaño, mientras que para Zn (Fig. 5.4b) se observan partículas alargadas de tamaño inferior a 200 μm . Los polvos de Y (Fig. 5.4c) están constituidos por partículas con bordes rectos de tamaño variable (menor a 15 μm). En el caso de Ag (Fig. 5.4d) se aprecian aglomerados de partículas angulares y de tamaño variable (menor a 5 μm), mientras que los polvos elementales de Al (Fig. 5.4e) están constituidos por aglomerados globulares de tamaño inferior a 20 μm .

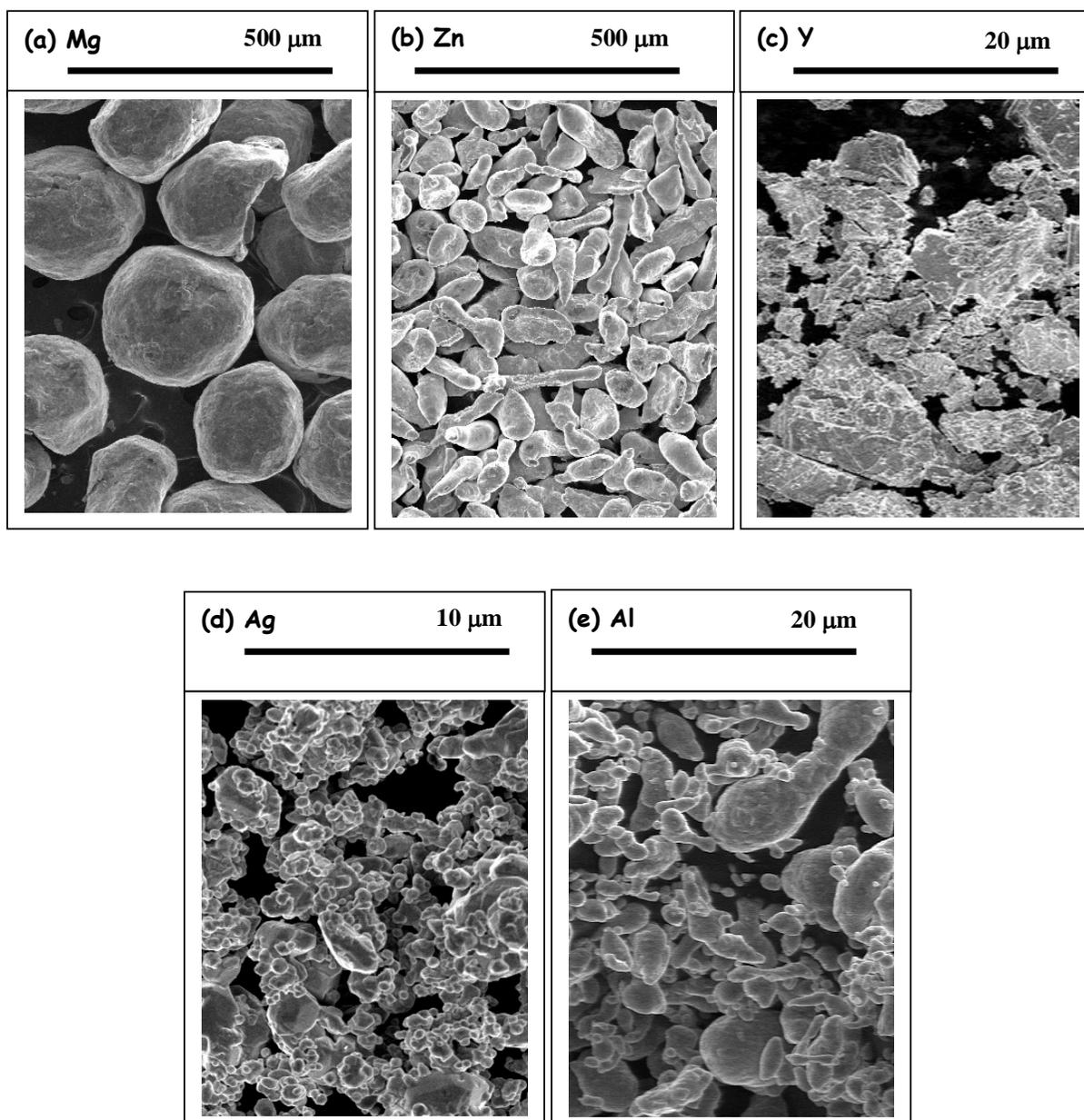


Figura 5.4 Micrografías de MEB de algunos de los polvos elementales de partida de:
(a) Mg, (b) Zn, (c) Y, (d) Ag y (e) Al.

La morfología de los polvos iniciales cambia significativamente con la molienda y el AM, además de obtenerse un tamaño de partícula bastante más homogéneo. Una micrografía de MEB de la muestra Mg se incluye en la Figura 5.5. Los polvos molidos se componen de partículas individuales de morfología irregular (de tamaño menor a 5 μm) que se aglomeran considerablemente. En las Figuras 5.6a-c y 5.7a-b se presentan micrografías de MEB de las muestras Mg-Li, Mg-Y, Mg-Al, Mg-Ag y Mg-Zn, respectivamente. La Figura 5.7c muestra la micrografía correspondiente a la mezcla Mg-Zn después de 108 ks de AM. Como puede observarse, en todos los casos se obtuvieron resultados similares al descrito para la Muestra Mg, en cuanto a la morfología de las partículas y tamaño de los aglomerados. Se hace notar que los polvos de la mezcla Mg-Zn, molida únicamente por 108 ks (Figura 5.7c), presentan tanto morfología como tamaño de partícula similares a los de los polvos procesados hasta 216 ks (Figuras 5.5, 5.6a-c y 5.7a-b). Lo anterior hace evidente que la disminución del tamaño de partícula debida a la molienda llega a un límite después de cierto tiempo. Tiempos de procesamiento más largos no parecen disminuir este tamaño ni cambiar la morfología de las partículas en forma significativa. Sin embargo, en el caso del AM, la mezcla de los elementos involucradas continúa, siendo necesario prolongar el AM de 108 a 216 ks para obtener (al menos en términos de los difractogramas de Rayos X) una solución sólida de M ($M = \text{Zn}, \text{Ag}$ y Al) en Mg (Figuras 5.2b-d).

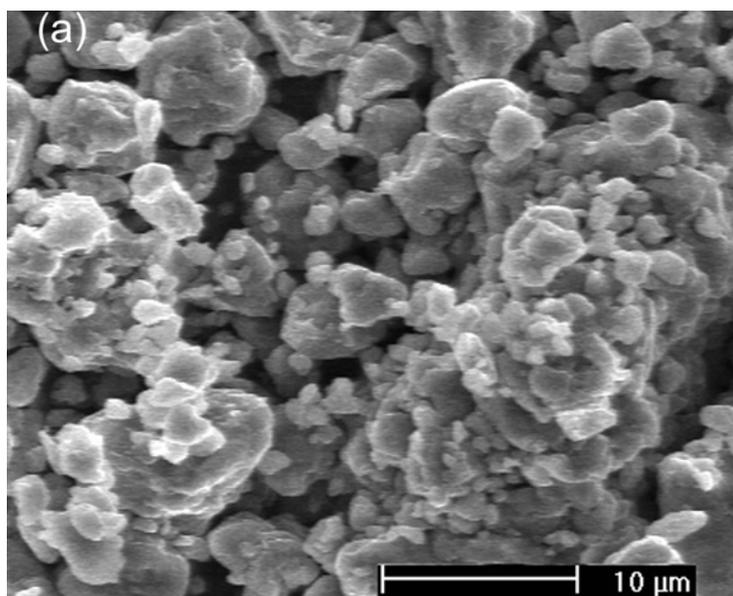


Figura 5.5 Micrografía de MEB de la muestra Mg.

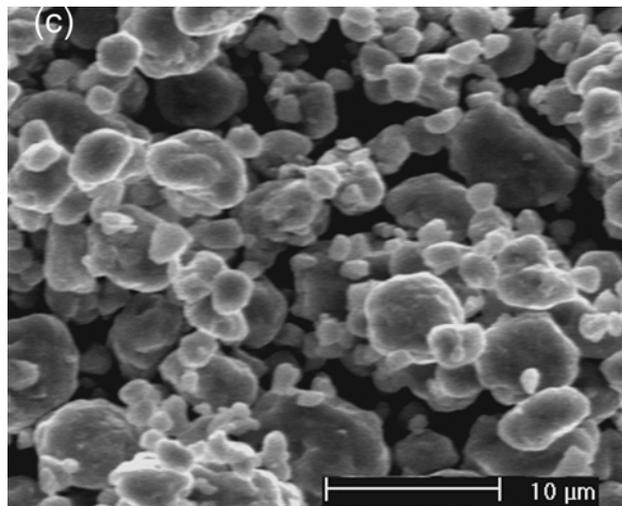
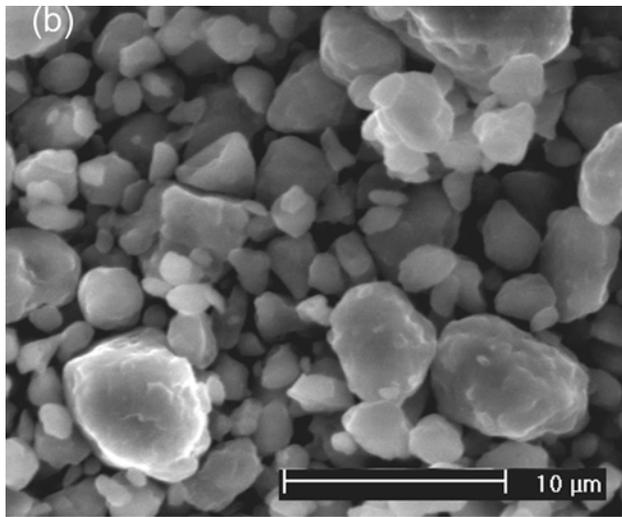
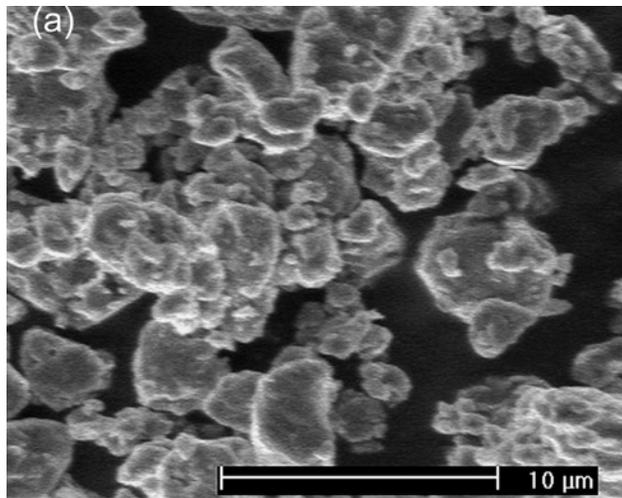


Figura 5.6 Micrografías de MEB de las muestras: (a) Mg-Li, (b) Mg-Y y (c) Mg-Al.

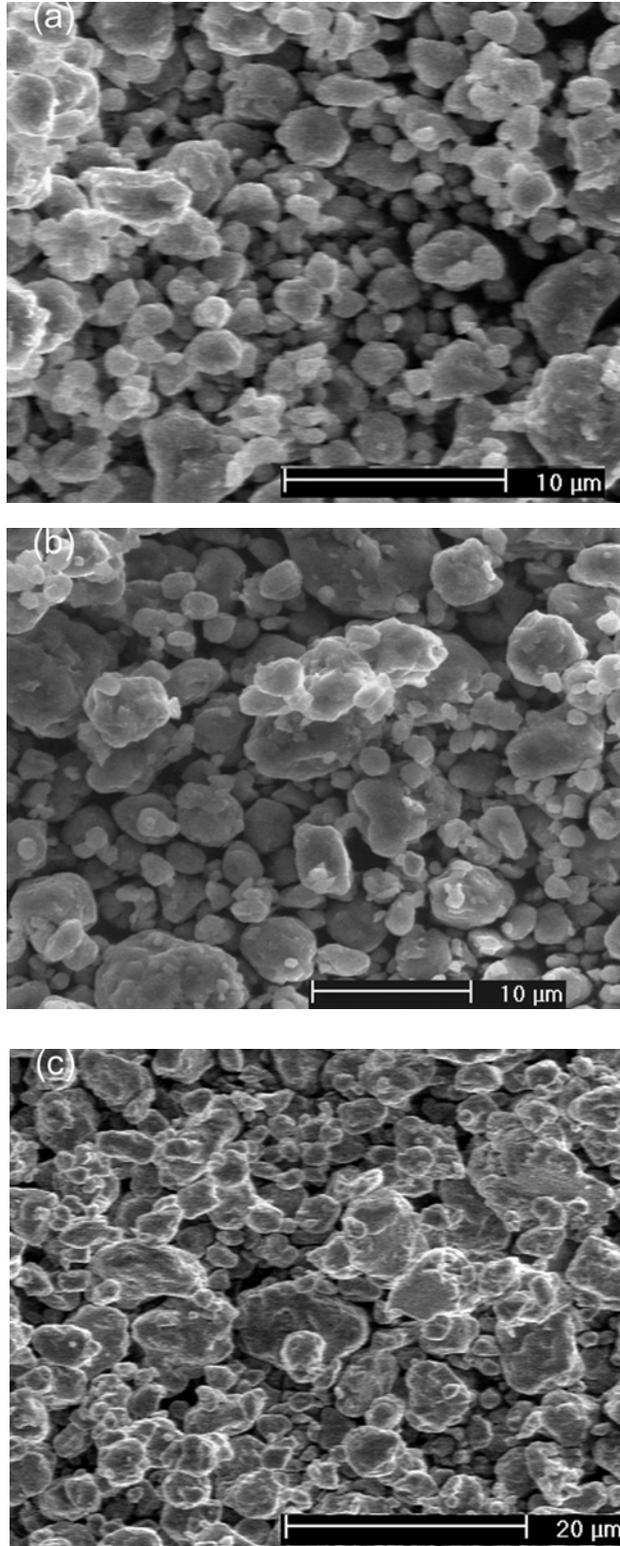


Figura 5.7 Micrografías de MEB de las muestras molidas: (a) Mg-Ag, (b) Mg-Zn y (c) Mg-Zn-30 (108 ks de AM).

La existencia de dominios nanocristalinos en los polvos obtenidos durante la molienda y el AM, inferida a partir del análisis de Rietveld de los difractogramas correspondientes, se confirmó mediante la observación directa mediante MET de las partículas de algunos de los polvos. En la Figura 5.8a se muestra una imagen en campo oscuro de MET de la Muestra Mg en la que se observan dominios cristalininos de tamaño inferior a 30 nm, junto con el patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente (Figura 5.8b). En éste se indizaron anillos pertenecientes a Mg y MgO. Resultados similares, en cuanto al tamaño de los dominios cristalininos y a las fases detectadas, se encontraron para las muestras Mg-Al (Figura 5.9), Mg-Zn (Figura 5.10) y Mg-Ag (Figura 5.11). Una imagen en campo oscuro de MET de los polvos de la Mezcla Mg-Zn (108 ks de AM) se presenta en la Figura 5.12a, en la que también se observan cristalititos de tamaño inferior a 30 nm. Esto confirma los resultados inferidos del análisis de Rietveld, en cuanto a que tiempos mayores de procesamiento no parecen cambiar significativamente el tamaño de cristalito de los polvos aleados (comparar con la Figura 5.10a, correspondiente a la Muestra Mg-Zn procesada hasta 216 ks de AM). El indizado de los patrones de anillos (Tabla 5.2) se realizó por comparación entre las distancias interplanares estimadas (d_{obs}) - a partir de los radios medidos en los patrones de anillos - y las calculadas con el programa PowderCell a partir de los datos cristalográficos [65] de las fases involucradas (d_{calc}).

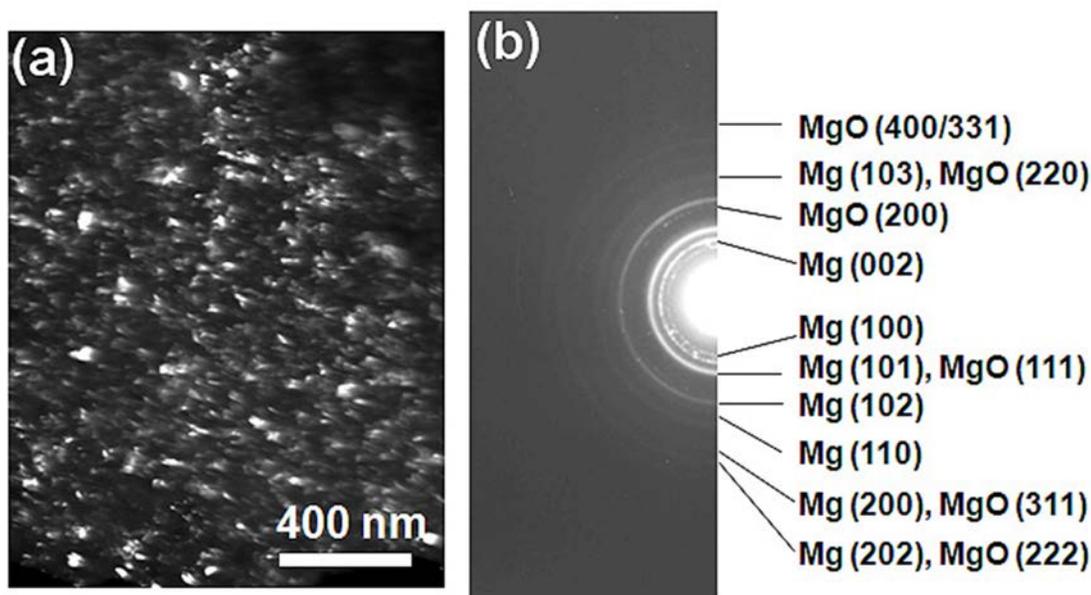


Figura 5.8 (a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la Muestra Mg y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente.

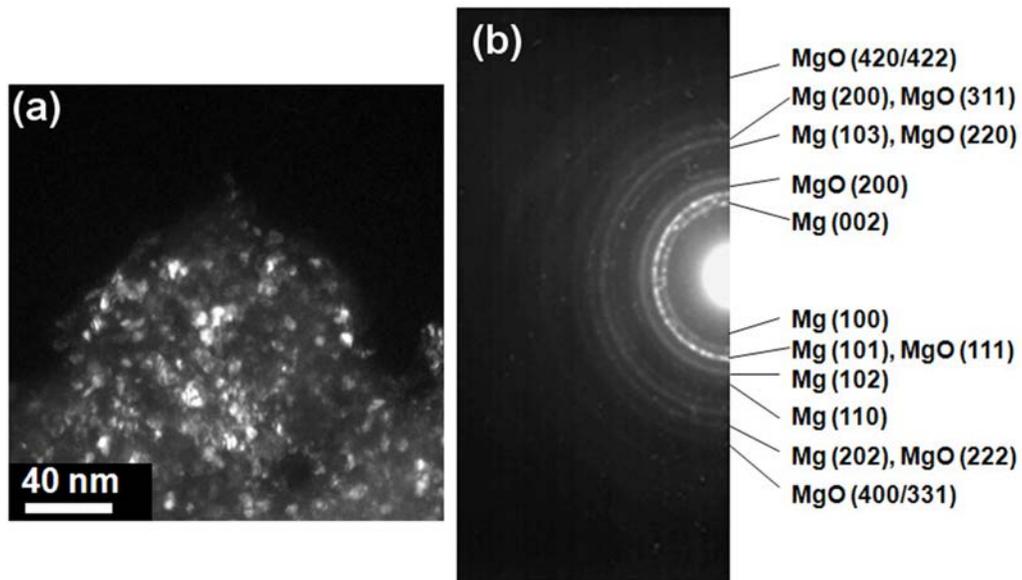


Figura 5.9 (a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de polvos molidos de la muestra Mg-Al y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente.

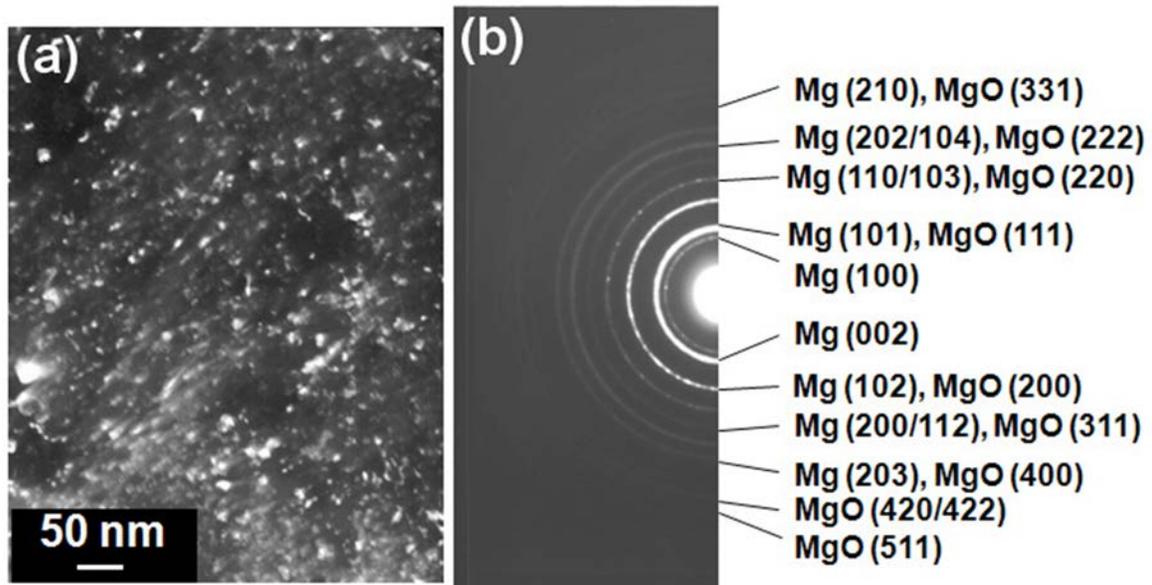


Figura 5.10 (a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la muestra Mg-Zn y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente.

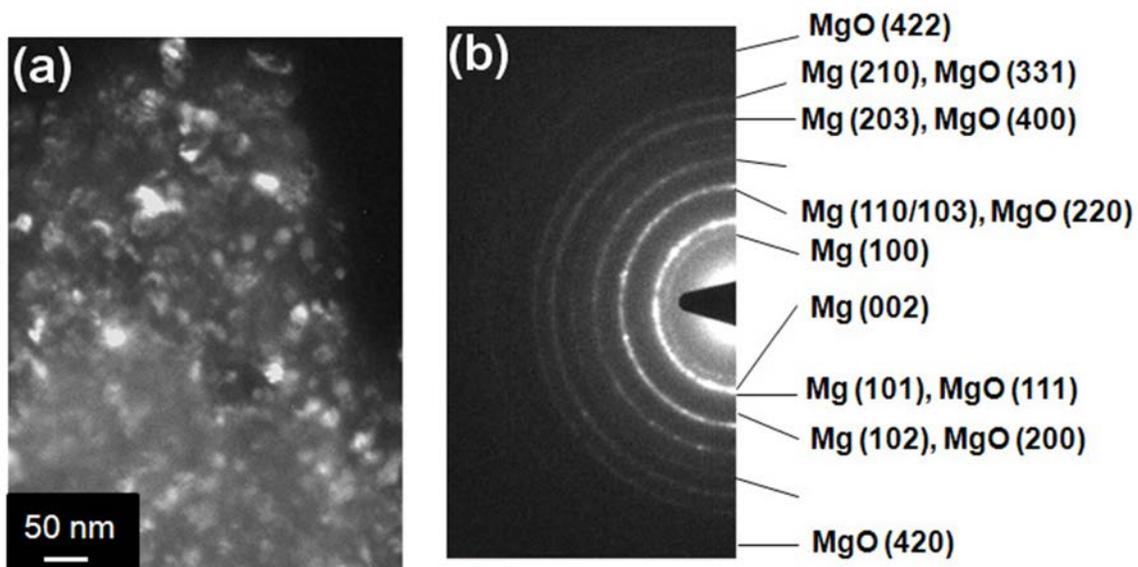


Figura 5.11 (a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la muestra Mg-Ag y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente.

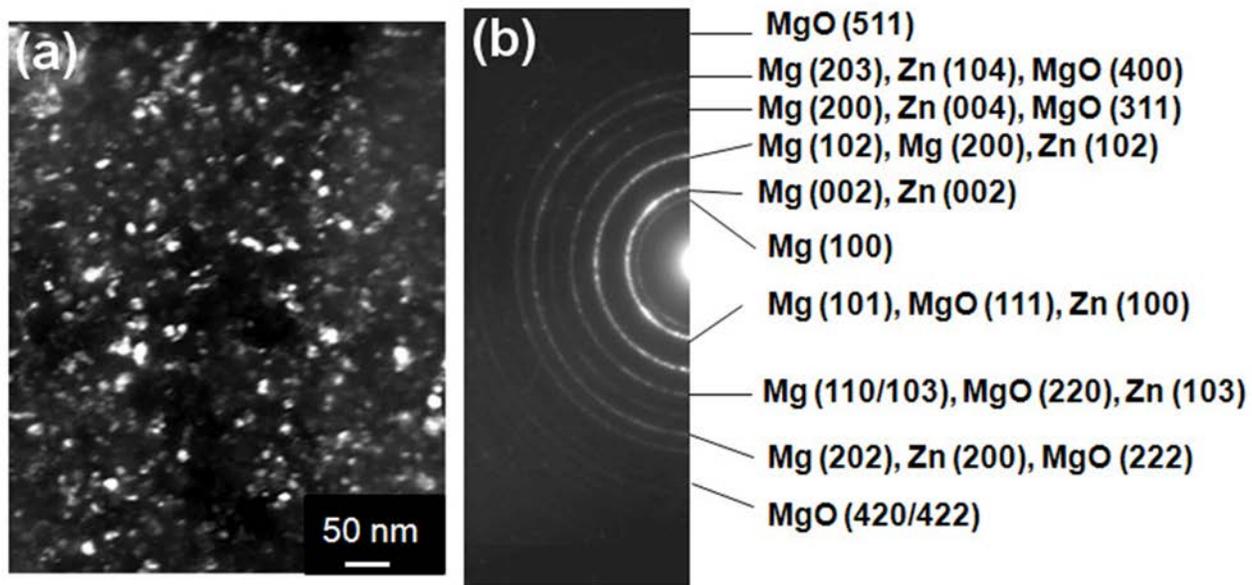


Figura 5.12 (a) Imagen de MET en campo oscuro de una partícula de la Mezcla Mg-Zn (108 ks de AM) y (b) patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente.

Tabla 5.2 Distancias interplanares estimadas (d_{obs}) y calculadas (d_{calc}) para el indizado de los patrones de difracción de electrones de área selecta de las Muestras Mg, Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Ag y mezcla Mg-Zn (108 ks de AM).

Muestra	Anillo	d_{obs}	hkl_{Mg}	$d_{Calc_{Mg}}$	hkl_{MgO}	$d_{Calc_{MgO}}$
Mg	1	2.7	100	2.78		
	2	2.5	002	2.61		
	3	2.4	101	2.45	111	2.43
	4	2.1			200	2.1
	5	1.9	102	1.90		
	6	1.7	110	1.60		
	7	1.5	103	1.47	220	1.49
	8	1.3	200/112	1.38/1.36	311	1.27
	9	1.2	202/104	1.2/1.18	222	1.22
	10	1.0				
	11	1.0	203	1.09	400/331	1.05/0.97

Muestra	Anillo	d_{obs}	hkl_{Mg}	$d_{Calc_{Mg}}$	hkl_{MgO}	$d_{Calc_{MgO}}$
Mg-Al	1	2.8	100	2.78		
	2	2.6	002	2.61		
	3	2.4	101	2.45	111	2.43
	4	2.0			200	2.1
	5	2.1	102	1.90		
	6	1.7	110	1.60		
	7	1.5	103	1.47	220	1.49
	8	1.3	200/112	1.38/1.36	311	1.27
	9	1.2	202	1.20	222	1.22
	10	1.0			400/331	1.05/0.97
	11	0.9			420/422	0.94/0.86

Muestra	Anillo	d_{obs}	hkl_{Mg}	$d_{Calc_{Mg}}$	hkl_{MgO}	$d_{Calc_{MgO}}$
Mg-Zn	1	2.9	100	2.78		
	2	2.5	002	2.61		
	3	2.4	101	2.45	111	2.43
	4	1.9	102	1.9	200	2.1
	5	1.5	110/103	1.6/1.47	220	1.49
	6	1.3	200/112	1.38/1.36	311	1.27
	7	1.2	202/104	1.2/1.18	222	1.22
	8	1.1	203	1.09	400	1.05
	9	1.0	210	1.05	331	0.97
	10	0.9			420/422	0.94/0.86
	11	0.8			511	0.81

Muestra	Anillo	d_{obs}	hkl_{Mg}	$d_{Calc_{Mg}}$	hkl_{MgO}	$d_{Calc_{MgO}}$
Mg-Ag	1	2.8	100	2.78		
	2	2.7	002	2.61		
	3	2.5	101	2.45	111	2.43
	4	1.9	102	1.9	200	2.1
	5	1.6	110/103	1.6/1.47	220	1.49
	6	1.3	200/112	1.38/1.36	311	1.27
	7	1.2	202/104	1.2/1.18	222	1.22
	8	1.1	203	1.09	400	1.05
	9	1.0	210	1.05	331	0.97
	10	0.9			420	0.94
	11	0.85			422	0.86
	12	0.8			511	0.81

Muestra	Anillo	d_{obs}	hkl_{Mg}	$d_{Calc_{Mg}}$	hkl_{MgO}	$d_{Calc_{MgO}}$	hkl_{Zn}	$d_{Calc_{Zn}}$
Mezcla Mg-Zn (108 ks de AM)	1	2.9	100	2.78				
	2	2.6	002	2.61			002	2.47
	3	2.4	101	2.45	111	2.43	100	2.31
	4	1.8	102	1.9	200	2.1	102	1.69
	5	1.4	110/103	1.6/1.47	220	1.49	103/110	1.34/1.33
	6	1.3	200/112	1.38/1.36	311	1.27	004/112	1.24/1.17
	7	1.1	202/104	1.2/1.18	222	1.22	200/201	1.15/1.12
	8	1.0	203	1.09	400	1.05	104/202	1.09/1.05
	9	0.9			420/422	0.94/0.86		
	10	0.8			511	0.81		

En la Figura 5.12b se indizaron anillos pertenecientes a Mg, Zn y MgO. Esta indización coincide con las fases Mg y Zn detectadas por DRX para esta mezcla (Figura 5.1d). Como se anotó anteriormente, aunque tiempos de AM mayores a 108 ks no parecen disminuir adicionalmente el tamaño de cristalito de los polvos, sí son necesarios para obtener una mayor disolución del aleante en la matriz de Mg, como lo sugiere la ausencia de anillos de Zn (y de picos de esta misma fase en el difractograma correspondiente, Figura 5.2b) en la Muestra Mg-Zn molida por 216 ks (Figura 5.10b). La presencia de anillos de MgO en el patrón de difracción de área selecta y la ausencia de picos de dicha fase en el difractograma correspondiente (Figura 5.2b) vuelven a sugerir que estos compuestos se encuentran únicamente sobre la superficie de los polvos.

Por otro lado, el microanálisis químico elemental (por MEB-ERX) de las muestras Mg, Mg-Ag, Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Li y Mg-Y reportó la presencia de C y O, además de Mg y M. En estos casos, la señal de C probablemente proviene de la cinta de grafito sobre la cual se esparcieron los polvos para esta caracterización. A su vez, la presencia de oxígeno es de esperarse, principalmente en la superficie de las partículas, formando óxidos e hidróxidos de Mg, según lo observado por DRX y MET.

En la Tabla 5.2bis se presentan los resultados del microanálisis químico elemental cuantitativo obtenido por ERX. En esta cuantificación, las proporciones de Zn, Al y Ag obtenidas por ERX se encuentran en buena concordancia con las composiciones nominales de las aleaciones. Lo anterior sugiere que no hubo pérdidas significativas de alguno de estos elementos durante la molienda y que la contaminación en estas aleaciones debida a los medios de molienda está por debajo del límite de detección de la técnica empleada (~ 0.2 %). Los valores que se presenta en esta Tabla para cada aleación corresponden al promedio de 4 análisis realizados en áreas diferentes (aproximadamente 400 μm x 700 μm) en cada muestra. Los resultados para la aleación Mg-Li se muestran en la Tabla 5.5 y corresponden al promedio de 2 análisis.

Tabla 5.2bis Microanálisis químico elemental de aleaciones binarias

Aleación	Mg, % at.	Ag, % at.	Al, % at.	Zn, % at.	Y, % at.
Mg-Al	97.5	---	2.5	---	---
Mg-Ag	97.3	2.7	---	---	---
Mg-Zn	97.6	---	---	2.4	---
Mg-Zn (108 ks de AM)	98.0	---	---	2.0	---
Mg-Y	98.3	---	---	---	1.7

5.2 Aleado Mecánico de las Muestras Expuestas al Aire

Los difractogramas de las muestras almacenadas en aire por aproximadamente 1.5 años (muestras EA), se presentan en la Figura 5.13, junto con los difractogramas de los productos almacenados en argón (que se muestran nuevamente con fines comparativos). La caracterización de los polvos EA tuvo la finalidad de determinar el efecto de su exposición al aire en sus propiedades de almacenamiento de hidrógeno.

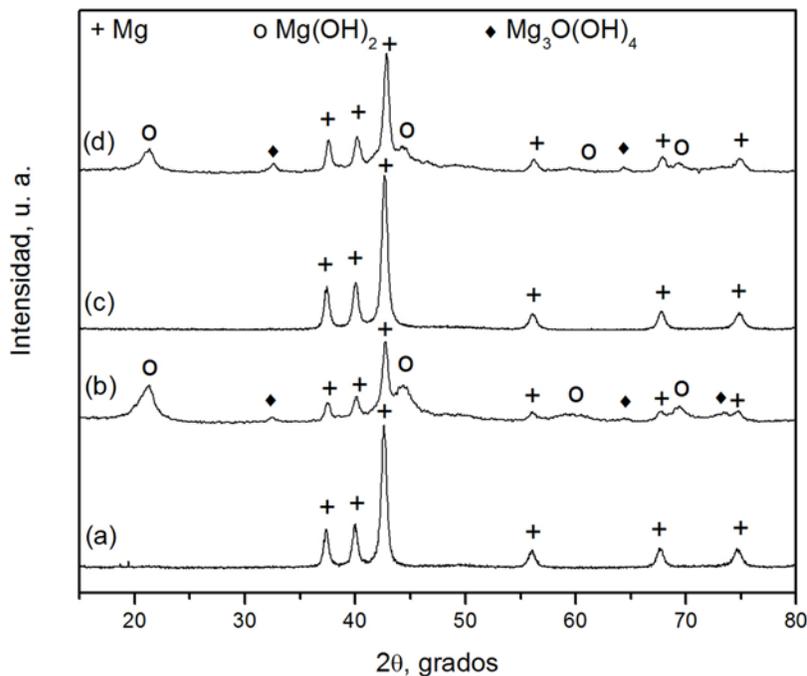


Figura 5.13 Difractogramas de Rayos X de las muestras: (a) Mg, (b) Mg-EA, (c) Mg-Zn y (d) Mg-Zn-EA.

Los polvos EA muestran picos de difracción, adicionales a los de Mg, identificados como una mezcla de hidróxidos de Mg (Figuras 5.13b y d). La presencia de $Mg(OH)_2$ se ha reportado [40] en aleaciones de Mg molidas en atmósfera de hidrógeno, después de haberlas expuesto al aire. Su presencia se explicó por la reacción de la fase MgH_2 (formada durante la operación de molienda reactiva en atmósfera de hidrógeno) con el vapor de agua de la atmósfera. En el presente estudio, la molienda se efectuó en atmósfera de Ar y la única fase detectada por DRX después de la molienda y el AM

fue Mg (Figuras 5.13a y c). Por lo tanto, en esta investigación es la fase Mg la que después de la molienda reacciona con la humedad del medio ambiente para producir los hidróxidos de Mg. Las cantidades relativas de las fases presentes en los polvos EA se muestran en la Tabla 5.3a, deducidas del análisis de Rietveld de los difractogramas correspondientes. De acuerdo con estos resultados, se formó una cantidad ligeramente mayor de hidróxidos de Mg en la muestra Mg-EA que en la Mg-Zn-EA. El tamaño de cristalito y los valores de microtensión para estas muestras, estimados también mediante el análisis de Rietveld, se presentan en la Tabla 5.3b. A partir de estas estimaciones es claro que los polvos EA muestran tamaños de cristalito de orden nanométrico, similares a los de las muestras almacenadas en argón. Los valores de la microtensión son ligeramente mayores para los polvos Mg-EA (0.71%) y Mg-Zn-EA (0.60%) que para Mg (0.58%) y Mg-Zn (0.50%). El ensanchamiento de los picos de difracción correspondientes, ejemplificado mediante el FWHM de las reflexiones 100 ($2\theta = 32.18^\circ$) y 103 ($2\theta = 63.06^\circ$) (Tabla 5.3c) posee entonces una componente asociada a la microdeformación y otra a la microestructura nanocristalina de los polvos.

5.3 Almacenamiento de Hidrógeno en Muestras Almacenadas en Aire y en Argón Utilizando el Reactor Parr

5.3.1 Muestras Mg y Mg-EA

Los difractogramas de estos polvos hidrurados por 10 minutos a 200 °C/0.5 MPa y a 300 °C/3 MPa se presentan en las Figuras 5.14a-d, tanto de los materiales que se envasaron en argón, como de aquéllos que se mantuvieron en aire (muestras EA). Las reflexiones de la fase MgH_2 se identificaron en todas las muestras hidruradas, además de reflexiones de Mg residual. Así, tanto en las muestras EA como en las almacenadas en Ar, la formación del hidruro ocurrió incluso en condiciones débilmente hidrurantes (200 °C/0.5 MPa y con sólo 10 minutos nominales de tiempo de reacción. Sin embargo, se formó una mayor cantidad del hidruro cuando la temperatura y la presión se elevaron a 300 °C y 3 MPa, respectivamente. También resalta el hecho de que, a pesar de no haberse detectado MgO en cantidades significativas en la muestra Mg (Figuras 5.2a y b), reflexiones de esta fase son evidentes en los materiales hidrurados, variando desde muy débiles (Figura 5.14b) hasta muy intensas (Figura 5.14c). Los resultados de la cuantificación de fases de los materiales hidrurados se presentan en la Tabla 5.3a. Se encontró aproximadamente 8 %p de MgH_2 en la muestra Mg-EA después de hidrurarla bajo condiciones relativamente suaves (200 °C/0.5 MPa) y cerca de 13 %p a 300 °C/3 MPa. Los valores correspondientes para la muestra Mg mantenida en Ar son 20 y 63 %p, respectivamente. La cantidad de MgH_2 en los polvos EA hidrurados es claramente menor, comparada con la de los polvos mantenidos en argón. Esto es, las muestras mantenidas en argón almacenaron una mayor cantidad de hidrógeno que los materiales EA, bajo un conjunto específico de condiciones de reacción.

Tabla 5.3a Resultados de la cuantificación de fases (%p) de productos de molienda e hidrurados según el Análisis de Rietveld.

Material	Hidrurado	Mg	MgO	Mg(OH) ₂	Mg ₃ O(OH) ₄	MgH ₂	Ag	Mg ₂ O(OH) ₂	YH ₃	Y ₂ O ₃
Mg-EA	No	18	*	52	30	*	*	*	*	*
Mg-Zn-EA	No	27	*	36	37	*	*	*	*	*
Mg-EA	200 / 0.5	33	46	13	*	8	*	*	*	*
	300 / 3	*	87	*	*	13	*	*	*	*
Mg	200 / 0.5	80	*	*	*	20	*	*	*	*
	300 / 3	15	22	*	*	63	*	*	*	*
Mg-Zn-EA	200 / 0.5	43	28	24	*	5	*	*	*	*
	300 / 3	31	41	*	*	28	*	*	*	*
Mg-Zn	200 / 0.5	85	9	*	*	6	*	*	*	*
	300 / 3	16	43	*	*	41	*	*	*	*
Mg-Ag	200 / 0.5	96	*	*	*	2	2	*	*	*
	300 / 3	44	24	*	3	25	2	2	*	*
Mg-Al	200 / 0.5	90	8	*	*	2	*	*	*	*
	300 / 3	51	36	*	*	13	*	*	*	*
Mg-Y	200 / 0.5	66	9	*	*	20	*	*	4	1
	300 / 3	49	22	*	*	24	*	*	1	4

* Fase no incluida en la cuantificación

Tabla 5.3b Estimaciones del tamaño de cristalito y de microtensión de productos de molienda e hidrurados según el Análisis de Rietveld

Muestra	Polvos Molidos		Polvos Hidrurados a 200 °C		Polvos Hidrurados a 300 °C	
	Tamaño de Cristalito, nm	Microtensión, %	Tamaño de Cristalito, nm	Microtensión, %	Tamaño de Cristalito, nm	Microtensión, %
Mg (elemental)	>> 100	0.07	No hidrurado	No hidrurado	No hidrurado	No hidrurado
Mg-EA	20	0.71	25	0.48	51	0.37
Mg	22	0.58	24	0.44	54	0.39
Mg-Zn-EA	26	0.60	30	0.42	55	0.38
Mg-Zn	24	0.50	25	0.44	49	0.37
Mg-Al	20	0.53	26	0.48	28	0.41
Mg-Ag	20	0.71	26	0.68	42	0.44
Mg-Y	35	0.61	38	0.62	46	0.48

Tabla 5.3c Valores del FWHM para algunas reflexiones correspondientes a los productos de molienda e hidrurados según el Análisis de Rietveld

hkl	Mg			Mg-EA			Mg-Zn		
	Sin Hidrurar	Hidrurados (200 °C)	Hidrurados (300 °C)	Sin Hidrurar	Hidrurados (200 °C)	Hidrurados (300 °C)	Sin Hidrurar	Hidrurados (200 °C)	Hidrurados (300 °C)
100	0.5340	0.4888	0.3197	0.6156	0.5124	0.3865	0.5402	0.4744	0.2404
103	0.8503	0.6968	0.5523	1.1600	0.9051	0.5986	0.9589	0.6840	0.4989
hkl	Mg-Zn-EA			Mg-Al			Mg-Ag		
	Sin Hidrurar	Hidrurados (200 °C)	Hidrurados (300 °C)	Sin Hidrurar	Hidrurados (200 °C)	Hidrurados (300 °C)	Sin Hidrurar	Hidrurados (200 °C)	Hidrurados (300 °C)
100	0.5402	0.4992	0.2880	0.5467	0.5276	0.4238	0.6414	0.5368	0.4766
103	0.9589	0.8438	0.5144	0.9404	0.7334	0.6378	1.0193	0.9004	0.7420

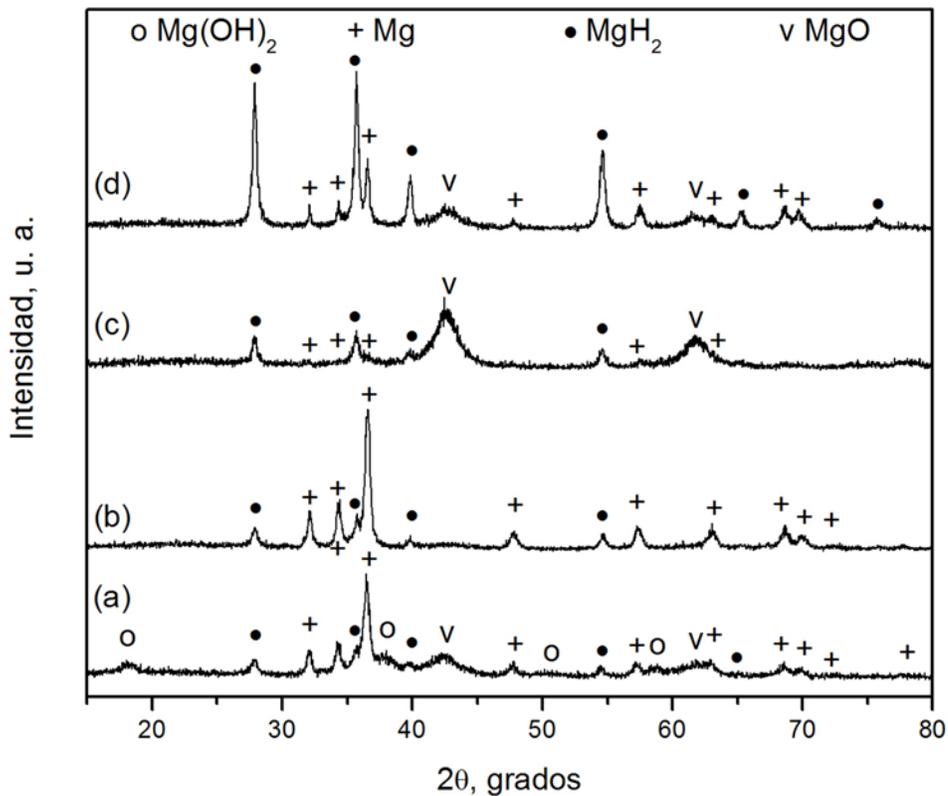


Figura 5.14 Difractogramas de Rayos X de polvos hidrurados de las muestras: (a) Mg-EA (200 °C/0.5 MPa), (b) Mg (200 °C/0.5 MPa), (c) Mg-EA (300 °C/3 MPa) y (d) Mg (300 °C/3 MPa).

Por otro lado, cuando se comparan las muestras que contienen Zn (Figura 5.15) con las de Mg puro, estas últimas almacenaron una mayor cantidad de hidrógeno. En los resultados de la Tabla 5.3 también se observa que el contenido inicial de hidróxidos de Mg en la muestra Mg-AE (en total, 82 %p) se reduce a 13 %p después de hidrurarla a 200 °C y prácticamente es cero después de la hidruración a 300 °C. Por otro lado, el contenido inicial de MgO se incrementa de ~ 0 a 46 y 87 %p después de hidrurar a 200 y 300 °C, respectivamente. Es claro que en este caso la descomposición de los hidróxidos de Mg produce MgO en cantidades significativamente elevadas.

La descomposición de los hidróxidos de Mg durante el calentamiento puede describirse mediante las reacciones:



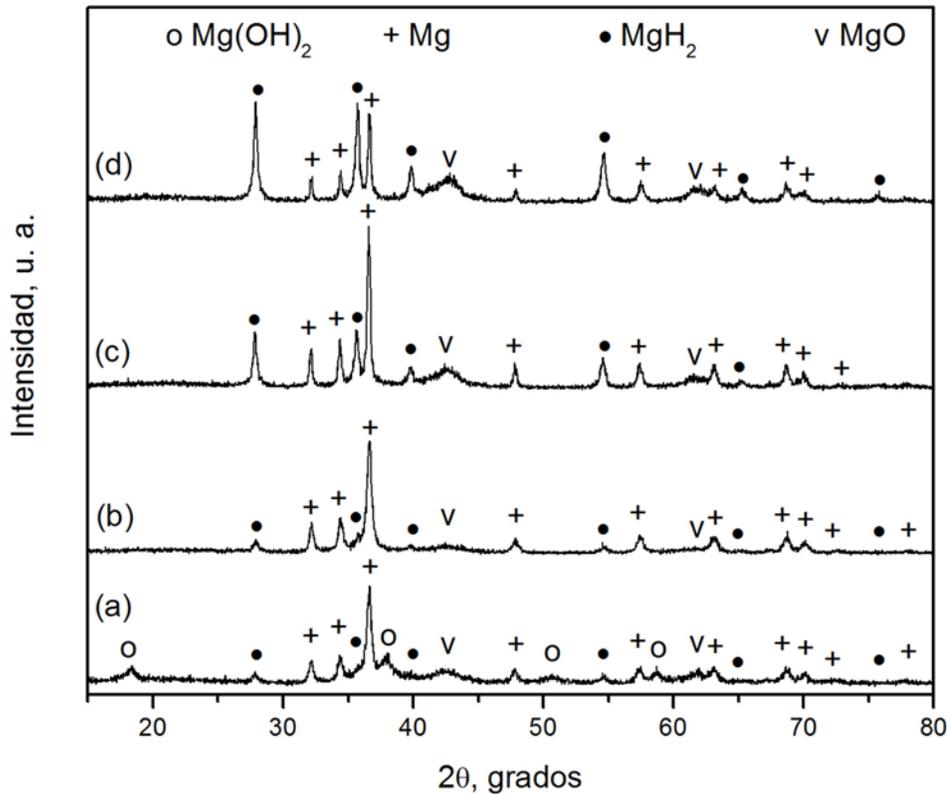


Figura 5.15 Difractogramas de Rayos X de polvos hidrurados de las muestras: (a) Mg-Zn-EA (200 °C/0.5 MPa), (b) Mg-Zn (200 °C/0.5 MPa), (c) Mg-Zn-EA (300 °C/3 MPa) y (d) Mg-Zn (300 °C/3 MPa)

Asimismo, es probable que ocurra la descomposición térmica de $Mg_3O(OH)_4$, aunque la presencia de esta fase en los polvos hidrurados es difícil de asegurar fuera de toda duda, ya que sus reflexiones más intensas se traslapan con las de MgH_2 . En consecuencia, habría una cantidad adicional de MgO producida a partir de la fase $Mg_3O(OH)_4$ durante los tratamientos de hidruración de los polvos EA. Debe notarse que la atmósfera de H_2 utilizada en la reacción de hidruración no pudo reducir el óxido bajo las condiciones de presión y temperatura utilizadas en estos experimentos. Como consecuencia la cantidad máxima de MgH_2 que se produjo fue muy baja (~ 13 %p).

También hay evidencia de la formación de MgO en la muestra Mg después de la hidruración a 300 °C (Figura 5.14d). En la Tabla 5.3a se reporta un contenido de 22 %p de MgO para esta muestra. Una cantidad adicional de este óxido puede haberse formado durante la exposición posterior de los polvos al aire para su caracterización o puede provenir de la capa superficial oxidada presente en los polvos iniciales de Mg (sólo detectada mediante microanálisis químico, pero no en DRX).

El papel del MgO en las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de Mg no es completamente claro. Andreassen [71] reportó que la fase MgO obstaculiza las reacciones de hidruración/deshidruración, ya que forma una capa superficial sobre las partículas de Mg en la cual la difusión del hidrógeno atómico es extremadamente lenta, con lo que se reduce la velocidad de formación (y descomposición) del hidruro de Mg. Por otro lado, se ha reportado [50] que la adición de hasta 10 %p de MgO durante la molienda de MgH₂ acelera la velocidad de liberación y almacenamiento de hidrógeno - aún desde el primer ciclo de hidruración/deshidruración - comparada con la del MgH₂ molido sin MgO. Los autores sostienen que MgO actúa como una partícula dura durante la molienda, lo que permite una reducción significativa del tamaño de cristalito del MgH₂ hasta unos cuantos nanómetros. Es este pequeño tamaño de cristalito obtenido durante la molienda lo que aparentemente acelera las reacciones de hidruración/deshidruración. En los experimentos del presente trabajo podría existir una situación similar: la fase MgO posiblemente obstaculiza parcialmente los procesos de soldadura en frío de las partículas de Mg durante la molienda, favoreciendo los eventos de fractura y, por ende, facilitando la disminución del tamaño de cristalito a escala nanométrica. Sin embargo, los resultados experimentales del presente trabajo a este respecto no son exhaustivos ni concluyentes, requiriéndose de estudios específicamente encaminados a esclarecer el papel del MgO.

Los polvos iniciales de Mg elemental también se sometieron a hidruración bajo las mismas condiciones de reacción. Este material no pudo hidrurarse en absoluto, a juzgar por los difractogramas de rayos X que se muestran en las Figuras 5.16b y c, los cuales presentan el mismo patrón que el de los polvos iniciales de Mg elemental (Figura 5.16a). En contraste, ya se mostró con anterioridad que la muestra Mg reaccionó rápidamente, tanto a 200 °C/0.5 MPa como a 300 °C/3 MPa (Figuras 5.14b y d) y aún los polvos de Mg-EA mostraron evidencias de la formación de MgH₂ (Figuras 5.14a y c). De estas observaciones se deduce que el aumento en la velocidad de almacenamiento en la muestra Mg se debe a la disminución del tamaño, tanto de cristalito como de partícula, impartida por la operación de molienda. En forma global, es posible que pequeñas cantidades de MgO (< 10 %p) proporcionen un efecto benéfico adicional durante la molienda, haciendo posible la obtención de un tamaño menor de partícula y de cristalito ("el efecto de partícula dura" [11]), con lo que se logran cinéticas de hidruración mejoradas en los polvos molidos. Sin embargo, como los resultados de esta sección lo confirman, cantidades elevadas de óxido de Mg especialmente cuando forman películas superficiales sobre las partículas, ciertamente dificultan la formación de MgH₂.

5.3.2 Muestras Mg-Zn y Mg-Zn-EA

Un comportamiento similar al descrito en la sección 5.3.1 para las muestras Mg y Mg-EA se encontró para las aleaciones Mg-Zn y Mg-Zn-EA. Las Figuras 5.15a-d muestran reflexiones de Bragg pertenecientes a Mg, MgH₂ y MgO en todas las muestras hidruradas. La fase Mg(OH)₂ resulta evidente sólo en la muestra Mg-Zn-EA hidrurada a 200 °C/0.5 MPa (Figura 5.15a). Además, es claro que perdura el ensanchamiento de los picos de difracción en todos los

difractogramas de la Figura 5.15, indicando que el tamaño de cristalito de los polvos hidrurados permanece en la escala nanométrica aún después del calentamiento a 200 y 300 °C.

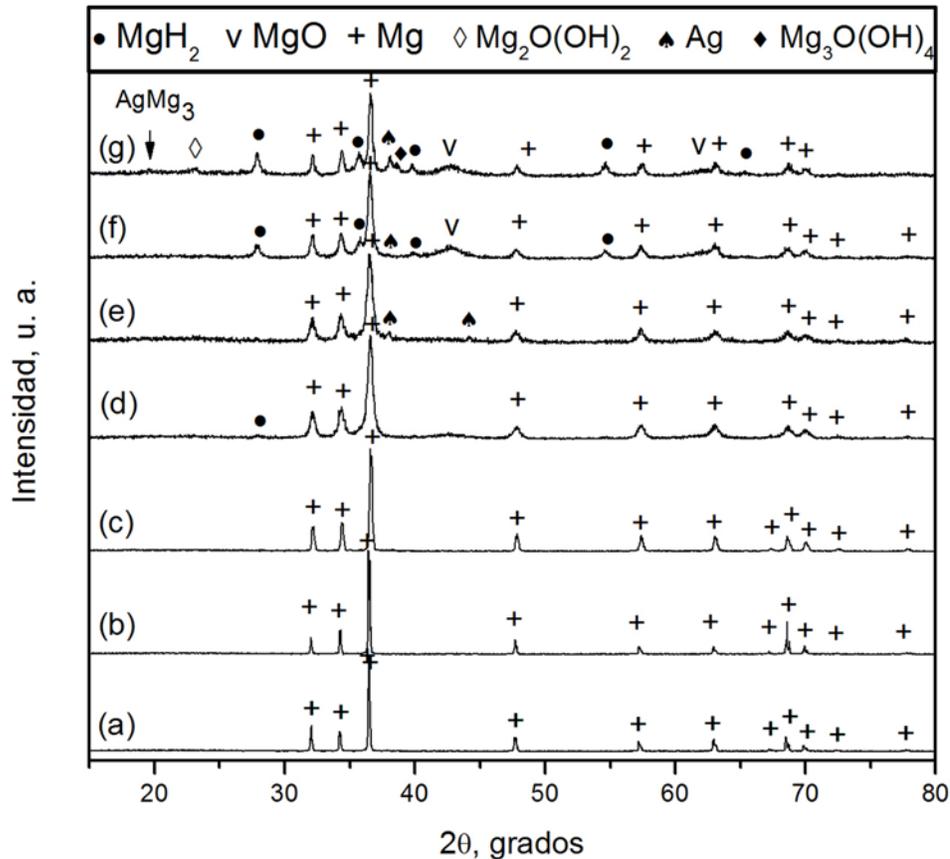


Figura 5.16 Difractogramas de Rayos X de polvos de: (a) Mg elemental, (b) Mg elemental, hidrurado a 200 °C/ 0.5 MPa, (c) Mg elemental, hidrurado a 300 °C/3 MPa, (d) Muestra Mg-Al, hidrurada a 200 °C/0.5 MPa, (e) Muestra Mg-Ag, hidrurada a 200 °C/0.5 MPa, (f) Muestra Mg-Al, hidrurada a 300 °C/3 MPa y (g) Muestra Mg-Ag, hidrurada a 300 °C/3 MPa.

Se encontró una menor cantidad de hidruro de Mg en la muestra Mg-Zn-EA que en la Mg-Zn, como lo indica la cuantificación de fases de los difractogramas correspondientes (Tabla 5.3). Se formó alrededor de 5 y 6 %p de MgH_2 en las muestras Mg-Zn-EA y Mg-Zn, respectivamente, después de su hidruración a 200 °C/0.5 MPa, mientras que los contenidos respectivos en las muestras hidruradas a 300 °C/3 MPa fueron 28 y 41 %p, aproximadamente.

5.4 Almacenamiento de Hidrógeno en Muestras Mg-M Utilizando el Reactor Parr

Debido al pobre desempeño de las muestras EA con respecto a la formación de la fase de interés (MgH_2) sólo las muestras Mg-Al, Mg-Ag, Mg-Y y Mg-Li se utilizaron en los experimentos de hidruración subsiguientes. En las Figuras 5.16d-g se muestran los difractogramas de las muestras Mg-Ag y Mg-Al hidruradas, mientras que los correspondientes a la muestra Mg-Y se presentan en la Figura 5.13.

Los difractogramas de las muestras Mg-Al y Mg-Ag hidruradas por 10 minutos a 200 °C/0.5 MPa (Figuras 5.16d y e) muestran una proporción de MgH_2 muy baja (menos de 3 %p, Tabla 5.3a), significativamente menor que en el caso de las muestras Mg y Mg-Zn. Se identificaron reflexiones de Ag elemental en la muestra Mg-Ag hidrurada a 200 °C, lo que sugiere que esta fase precipita con el calentamiento a partir de la solución sólida de Mg-Ag obtenida después del proceso de AM. La hidruración a 300 °C/3 MPa incrementa la proporción de MgH_2 a 13 y 25 %p en las aleaciones Mg-Al y Mg-Ag, respectivamente (Figuras 5.16f y g, Tabla 5.3). Nuevamente, el calentamiento parece promover la descomposición de la solución sólida Mg-Ag, ya que se identificaron picos del compuesto intermetálico $AgMg_3$ (Figura 5.16g). En esta Figura también se encontraron reflexiones de algunos hidróxidos de Mg.

El calentamiento de los polvos para su hidruración genera un aumento en el tamaño de cristalito, según lo confirma la estimación del tamaño de cristalito mediante análisis de Rietveld (Tabla 5.3b): el tamaño cambia de 20-24 nm en los polvos molidos a 24-26 nm en las muestras hidruradas a 200 °C y a 28-54 nm después de la hidruración a 300 °C para las muestras Mg, Mg-Zn, Mg-Al y Mg-Ag. Si bien es cierto que, en general, el tamaño de los dominios cristalinos aumenta aproximadamente al doble al hidrurar a 300 °C con respecto a su tamaño en las muestras sin hidrurar (o en las hidruradas a 200 °C), los materiales hidrurados mantienen su naturaleza nanocristalina. Con respecto a los porcentajes de microtensión (Tabla 5.3b), éstos disminuyen con la temperatura, por fenómenos de recuperación de la microestructura con el calentamiento. Así, la estimación del FWHM (Tabla 5.3c) de algunas de las reflexiones de las muestras hidruradas (Figuras 5.16d-g) refleja una disminución de entre 3.5-30 % (200 °C) y de entre 22.5-55.5% (300 °C) con respecto a los polvos sin hidrurar. Entonces, la disminución del ensanchamiento de los picos correspondientes a las muestras hidruradas se debe tanto a la liberación de microtensiones, como a un aumento del tamaño de cristalito por el calentamiento.

En las Figuras 5.17a y b se presentan los difractogramas de la muestra Mg-Y hidrurada durante 10 minutos a 200 °C/0.5 MPa y 300 °C/3 MPa, respectivamente. La fase MgH_2 se encuentra presente en una proporción de ~ 20 y 24 %p, respectivamente. Estos contenidos son menores que en el caso de las muestras hidruradas de Mg y Mg-Zn. Además de las fases identificadas en la muestra Mg-Y (Figura 5.3a) se encontraron también picos de óxidos de itrio y de magnesio. El análisis de Rietveld correspondiente reporta tamaños de cristalito de 38 y 46 nm, respectivamente, así como liberación de microtensiones por el calentamiento (Tabla 5.3b).

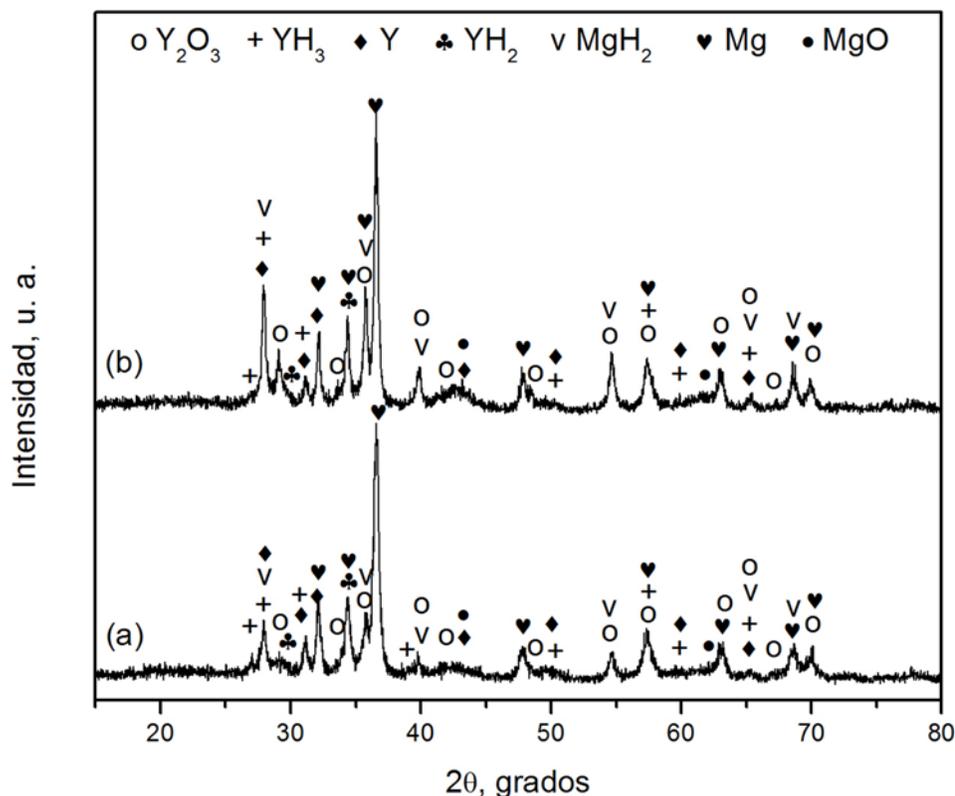


Figura 5.17 Difractogramas de Rayos X de la muestra Mg-Y hidrurada a: (a) 200 °C/0.5 MPa y (b) 300 °C/3 MPa.

De los resultados de la Tabla 5.3a es claro que la proporción de MgH_2 en las diferentes muestras hidruradas se incrementa en el orden Mg-Al, Mg-Ag, Mg-Zn, Mg y Mg-Y para la temperatura de 200 °C y en el orden Mg-Al, Mg-Y, Mg-Ag, Mg-Zn y Mg cuando la hidruración se lleva a cabo a 300 °C. Para mayor claridad, estos resultados se grafican en la Figura 5.18. Bajo las condiciones de hidruración utilizadas en el presente trabajo, y con los contenidos de Zn, Al, Ag e Y presentes en las aleaciones estudiadas, es claro que estos elementos no mejoraron las propiedades de almacenamiento de Mg, juzgando por las cantidades de MgH_2 formadas al hidrurar. Al contrario, los aleantes mencionados disminuyeron en general la proporción de Mg que se transformó en MgH_2 bajo las condiciones de reacción presentes. El caso de la adición de Li (en forma de LiH) se discutirá por separado, ya que se trató del único aleante que tuvo un efecto positivo en la hidruración de Mg (Figura 5.15d). En este momento baste decir que se obtuvo ~ 62 %p de MgH_2 al hidrurar la muestra Mg-Li a 300 °C/3 MPa durante 10 minutos.

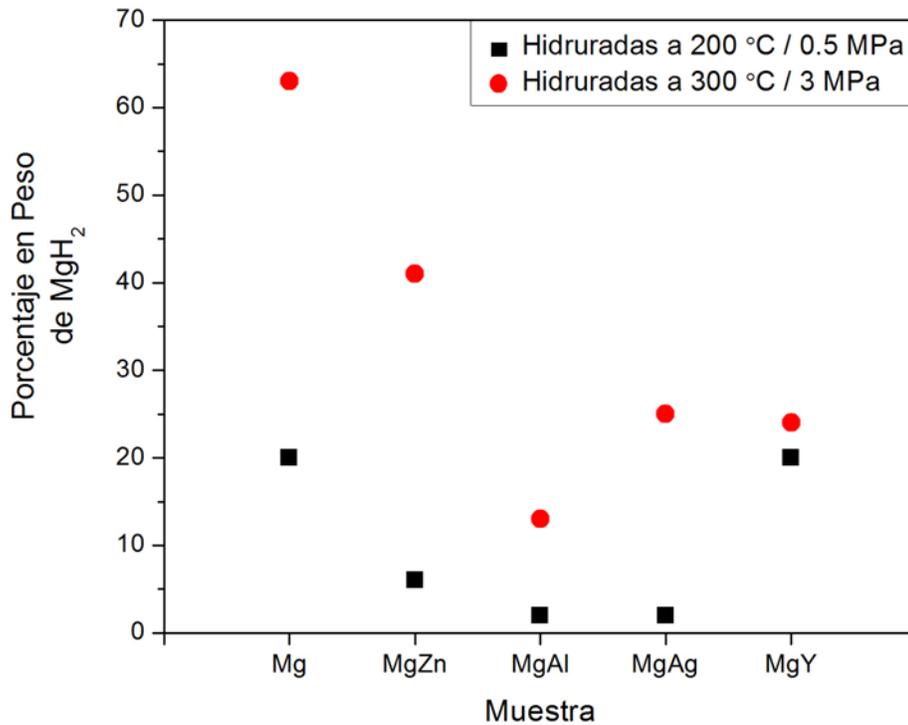


Figura 5.18 Contenido de MgH_2 en las muestras Mg y Mg-M, estimado mediante el Método de Rietveld a partir de los difractogramas correspondientes, después de hidrurar a 200 °C/0.5 MPa y 300 °C/3 MPa.

Con la finalidad de aumentar la cantidad de Mg que pudiera transformarse en MgH_2 en las muestras Mg y Mg-M, se aumentó el tiempo de reacción a 30 minutos, manteniendo la temperatura y la presión de hidruración a 300 °C/3 MPa, que fueron las que mejores resultados proporcionaron al hidrurar durante 10 minutos. En la Figura 5.19 se muestran los difractogramas correspondientes. En las Figuras 5.19a y b se muestran, respectivamente, los patrones de DRX de las muestras Mg y Mg-Zn hidruradas a 300 °C/3 MPa por 30 minutos, en las que se identificaron las mismas fases que al hidrurar durante 10 minutos en las mismas condiciones (Figuras 5.14d y 5.15d, respectivamente). Las proporciones de MgH_2 estimadas por el método de Rietveld fueron 62 y 38 %p, respectivamente, aproximadamente las mismas que al hidrurar por 10 minutos (~ 63 y 41 %p, respectivamente). En las muestras Mg-Al, Mg-Ag y Mg-Y aumentó sensiblemente la cantidad de Mg que se transformó en MgH_2 , a saber 25, 33 y 52 %p, en comparación con los obtenidos al hidrurar durante 10 minutos: 13, 25 y 24%p, respectivamente. En las Figuras 5.19e, f y c pueden observarse reflexiones de Al, Ag e Y elementales, respectivamente, lo que sugiere que los elementos se precipitaron de la correspondiente solución sólida Mg-M durante el calentamiento. En el caso de la muestra Mg-Ag también hay evidencia de la formación del compuesto intermetálico $AgMg_3$, lo que refuerza la noción de la precipitación de Ag elemental.

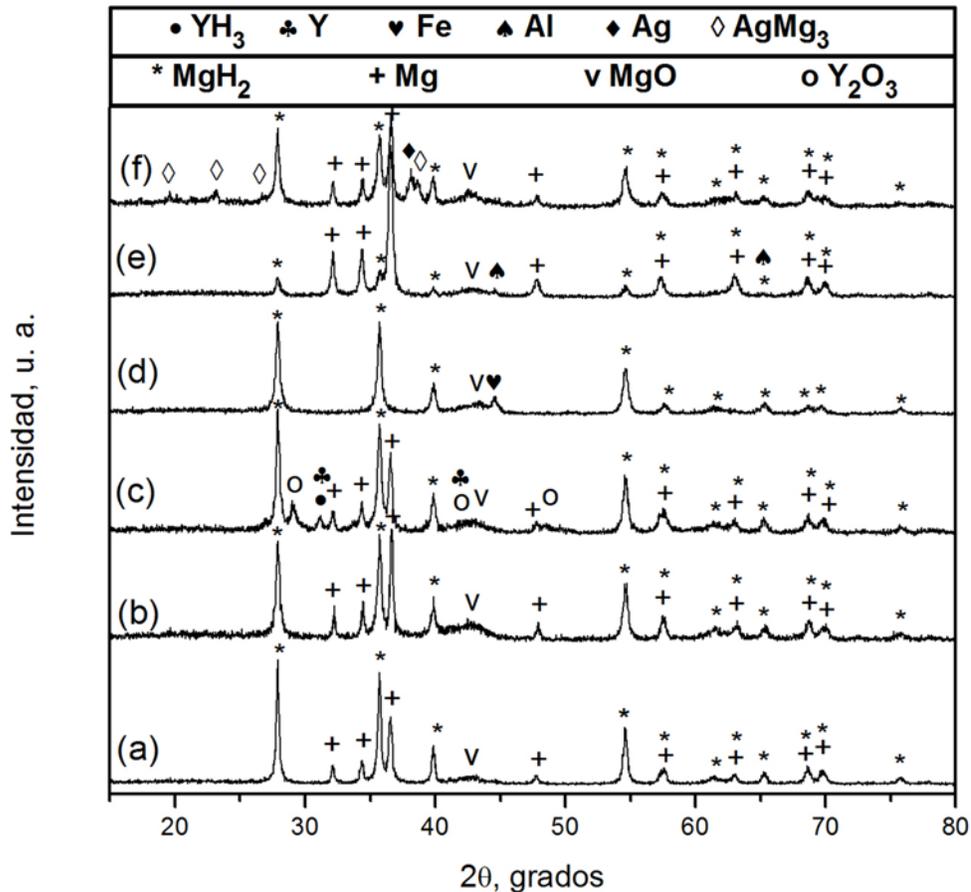


Figura 5.19 Difractogramas de Rayos X de las muestras hidruradas (30 minutos/300 °C/3 MPa): (a) Mg, (b) Mg-Zn, (c) Mg-Y, (d) Mg-Li, (e) Mg-Al y (f) Mg-Ag.

La Figura 5.19d es de llamar la atención por la ausencia de picos de Mg elemental. Este difractograma corresponde a la muestra Mg-Li hidrurada (30 minutos, 300 °C/3 MPa) y sugiere la conversión prácticamente total de Mg a MgH₂ y MgO. El porcentaje correspondiente de MgH₂ en la muestra hidrurada es de ~ 73 %p, aproximadamente. Los contenidos de 62 y 73 %p de MgH₂, obtenidos al hidrurar la muestra Mg-Li a 300 °C/3 MPa durante 10 y 30 minutos respectivamente, dieron la pauta para investigar con mayor detalle el almacenamiento de hidrógeno en este material bajo diferentes condiciones de reacción. Los difractogramas correspondientes se muestran en las Figuras 5.20 y 5.21. La Figura 5.20 presenta aquéllos correspondientes a la primera hidruración, mientras que los obtenidos después de la 3^a hidruración (y 2 deshidruraciones) o 6^a hidruración (y 5 deshidruraciones) se muestran en la Figura 5.21. En la Tabla 5.4 se presenta la cuantificación de fases correspondiente, así como el tamaño de cristalito y las microtensiones. Además, en la columna 7 de la Tabla 5.4 se consigna el porcentaje de hidrógeno almacenado, % H_{abs}, calculado a partir

del porcentaje de la fase MgH_2 cuantificado por el Método de Rietveld (columna 5 de la misma Tabla) y el contenido de hidrógeno de esta fase.

Como se anotó anteriormente, en el difractograma de la muestra Mg-Li (Figura 5.3b), además de las reflexiones de Mg, sólo los picos más intensos de MgO y Fe son (ligeramente) visibles, mientras que no hay evidencia de la fase LiH. El tamaño de cristalito calculado mediante el análisis de Rietveld del difractograma de la Figura 5.3b es aproximadamente 37 nm, valor ligeramente mayor que el obtenido para el resto de las aleaciones Mg-M (ver Tabla 5.1). El análisis cuantitativo de fases reportó ~ 94, 3 y 3 %p de Mg, Fe y MgO, respectivamente (Tabla 5.4). Al igual que para los porcentajes que se reportan en la Tabla 5.3 para MgO, debe tenerse en mente que la cantidad calculada de esta fase puede ser inexacta si el óxido de magnesio posee una perfección cristalina pobre, como parece ser el caso en las muestras Mg, Mg-M, antes o después de la hidruración. El porcentaje de contaminación por Fe (proveniente de los medios de molienda) se confirma con el microanálisis químico realizado (Tabla 5.5) y se ilustra en el espectro mostrado en la Figura 5.22. Las líneas de rayos X características de los elementos Mg, Fe, Cr y O se indican en esta Figura (la señal de C proviene de la cinta de grafito sobre la que se soportaron los polvos). El análisis cuantitativo (excluyendo oxígeno) de los elementos metálicos reportó ~ 95, 4 y 1 %p de Mg, Fe y Cr, respectivamente.

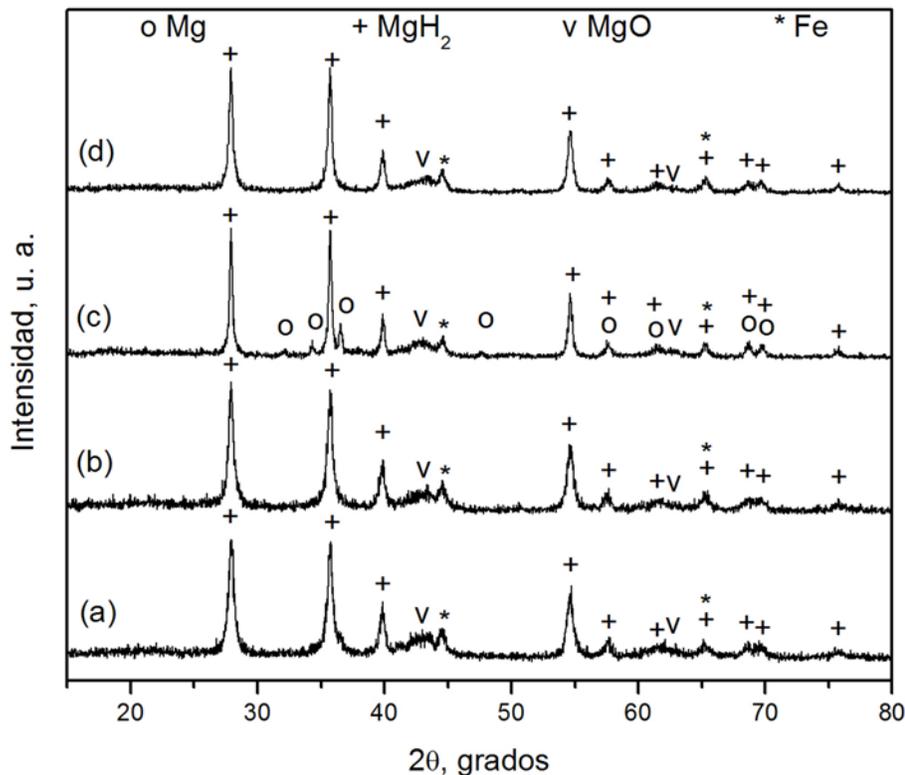


Figura 5.20 Patrones de DRX de la muestra Mg-Li: (a) 1ª hidruración (10 minutos, 250 °C/4 MPa), (b) 1ª hidruración (30 minutos, 250 °C/4 MPa), (c) 1ª hidruración (10 minutos, 300 °C/3 MPa), (d) 1ª hidruración (30 minutos, 300 °C/3 MPa).

Tabla 5.4 Resultados del Análisis de Rietveld de la muestra Mg-Li

300 °C/3 MPa							
Condiciones de hidruración	Mg, %p	MgO, %p	Fe, %p	MgH ₂ , %p	Tamaño de Cristalito, nm	Microtensión, %	H _{abs} , %p
Sin hidrurar	94	3	3	---	37 (Mg)	0.65	---
10 min/1ª hid	9	26	3	62	48 (Mg)	0.61	5
10 min/3ª hid	0	25	3	72	32 (MgH ₂)	0.56	6
30 min/1ª hid	0	23	4	73	33 (MgH ₂)	0.41	6
10 min/6ª hid	15	24	2	59	51 (Mg)	0.33	5
30 min/6ª hid	13	24	2	61	51 (Mg)	0.27	5

250 °C/4 MPa							
Condiciones de hidruración	Mg, %p	MgO, %p	Fe, %p	MgH ₂ , %p	Tamaño de Cristalito, nm	Microtensión, %	H _{abs} , %p
10 min/1ª hid	3	30	4	63	49 (Mg)	0.61	5
30 min/1ª hid	0	24	5	71	31 (MgH ₂)	0.40	6

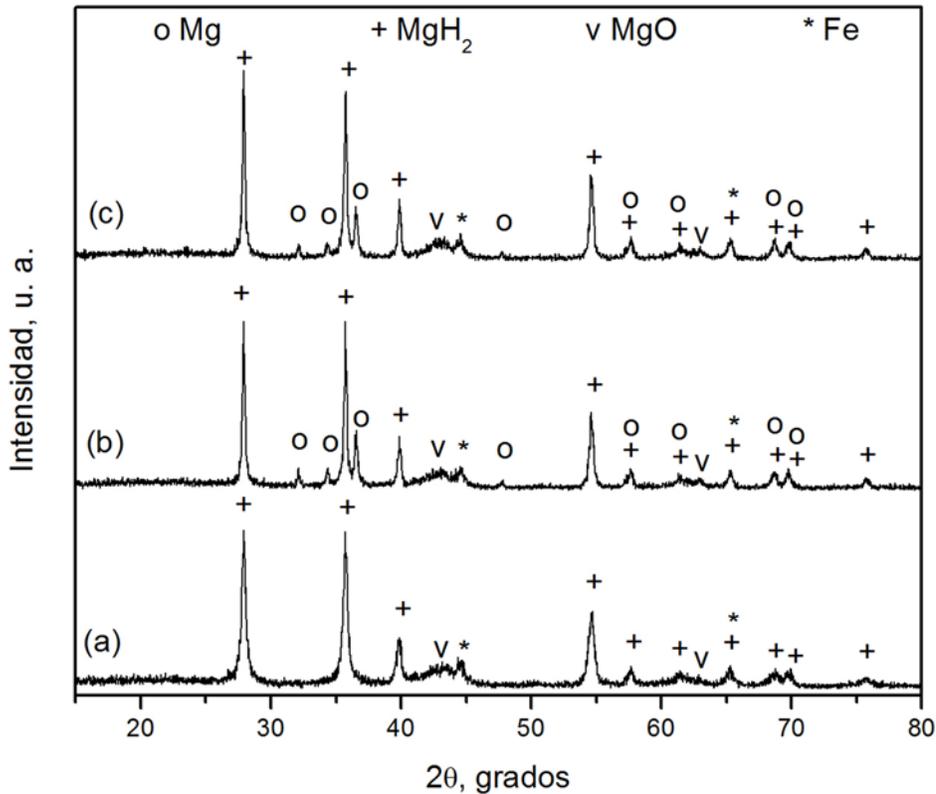


Figura 5.21 Patrones de DRX de la muestra Mg-Li: (a) 3ª hidruración (10 minutos, 300 °C/3 MPa), (b) 6ª hidruración (10 minutos, 300 °C/3 MPa), (c) 6ª hidruración (30 minutos, 300 °C/3 MPa).

Tabla 5.5 Microanálisis químico elemental de la muestra Mg-Li y de sus productos de hidruración

Condic. Hid.	Mg, % p	Fe, % p	Cr, % p
Sin Hidrurar	94.8	3.7	1.5
10 min/3ª hid	92.9	4.9	2.2
30 min/1ª hid	93.5	5.0	1.5
10 min/6ª hid	95.4	3.4	1.2
30 min/6ª hid	94.2	4.8	1.0

Los resultados del microanálisis químico elemental consignados en la Tabla 5.5 concuerdan razonablemente bien con la cuantificación obtenida del análisis de Rietveld (Tabla 5.4) del difractograma correspondiente, considerando la menor sensibilidad de la técnica de rayos X a la detección de pequeñas cantidades (< 5 %p) de una determinada fase. Nótese que el Li no puede detectarse mediante ERX y la adición tan pequeña de LiH haría bastante difícil la observación de un patrón de difracción de esta fase (asumiendo que aún está presente como tal en la muestra Mg-Li).

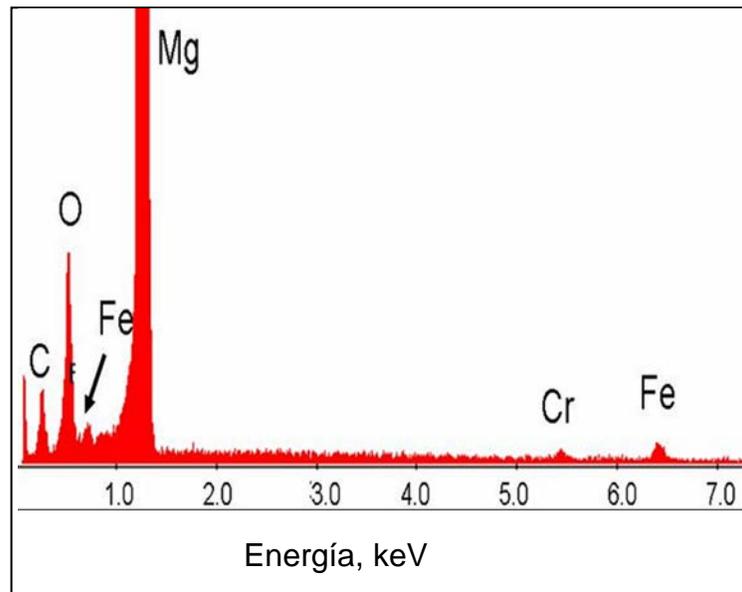


Figura 5.22 Espectrograma de la Muestra Mg-Li.

Las hidruraciones de la muestra Mg-Li a 250 °C/4 MPa por 10 y 30 minutos produjeron una cantidad considerable de MgH₂ (Figuras 5.20a y b), la cual aumenta (de 63 a 71 %p) con el tiempo de reacción (Tabla 5.4). El tratamiento de 30 minutos redujo la cantidad de Mg libre - de alrededor de 3 %p a prácticamente 0 -, así como la fracción de MgO de 30 a 24 %p. Asimismo, la cantidad de Fe permaneció entre 4-5 %p (no se detectaron las reflexiones de Cr). Como puede apreciarse en todos los patrones de DRX de la Figura 5.20, la fase MgO presenta una cristalinidad baja y, como se mencionó con anterioridad, su cuantificación es poco confiable. En cualquier caso, se obtuvo una cantidad considerable de MgH₂ en un tiempo bastante corto.

En forma análoga a las muestras Mg y Mg-M (M = Ag, Al, Zn e Y) hidruradas, la muestra Mg-Li mostró aparentemente una mayor proporción de MgO después de su hidruración que los polvos sin hidrurar correspondientes (comparar la Figura 5.3b con las Figuras 5.20 o 5.21). Este incremento aparente podría deberse: (i) a una mejor definición de los picos de difracción correspondientes (una mayor cristalinidad), (ii) a la oxidación subsecuente de Mg residual al exponer los polvos al aire o (iii) a la descomposición de los hidróxidos de Mg durante la hidruración.

Los patrones de DRX de los polvos Mg-Li hidrurados a 300 °C/3 MPa durante 10 y 30 minutos se presentan en las Figuras 5.20c y d. Considerando la incertidumbre en el análisis de Rietveld, la cuantificación de las diferentes fases en estas muestras no es significativamente diferente de aquella encontrada después de hidrurar a 250 °C/4 MPa (ver Tabla 5.4). Sin embargo, el mayor contenido de MgH₂ calculado en todas estas muestras se encontró después de hidrurar a 300 °C/3 MPa por 30 minutos, es decir, 73 %p.

Posteriormente se realizaron algunos tratamientos de hidruración y deshidruración secuenciales. Así, la Figura 5.21a muestra el patrón de DRX de la muestra Mg-Li sometida a 3 hidruraciones (300 C/3 MPa, 10 minutos). En este caso, el contenido de MgH₂ aumentó aproximadamente en 9 %p con respecto a la muestra hidrurada una sola vez bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y tiempo (Tabla 5.4, Figura 5.16c). Obsérvese que esta diferencia de 9% corresponde a la disminución de Mg libre, remanente aún después de la 1ª hidruración, y que reaccionó para formar una mayor proporción de MgH₂. Así, el contenido de Mg libre después del tratamiento de 3 hidruraciones es prácticamente cero.

Sin embargo, los tratamientos que involucraron 6 hidruraciones en las mismas condiciones de presión y temperatura y por 10 y 30 minutos (Figuras 5.21b y c, respectivamente) resultaron en la regeneración de una cantidad significativa de Mg libre (entre 13 y 15 %p), con la disminución correspondiente de la fase MgH₂ a 59-61 %p. El contenido de MgO permaneció prácticamente constante, alrededor de 24 %p. La presencia de Mg residual después de la 6ª hidruración significa que una cierta fracción del MgH₂ producido durante las hidruraciones se descompone en los pasos de deshidruración subsecuentes, sin que el último paso de hidruración sea capaz de restituir la cantidad de hidruro obtenida en los tratamientos de un solo paso.

El efecto de los tratamientos de hidruración en las partículas de la muestra Mg-Li se ilustra en la Figura 5.23, que muestra micrografías de los polvos tratados bajo las distintas condiciones de hidruración. Al comparar con la Figura 5.4b (polvos MP), aparentemente se producen dos efectos. Por un lado, el tamaño de los aglomerados se incrementa considerablemente con el número y la duración de los tratamientos de hidruración/deshidruración (Figuras 5.23a, c y e). Por el otro, el tamaño promedio de las partículas que conforman tales aglomerados claramente disminuye (Figuras 5.23b, d y f).

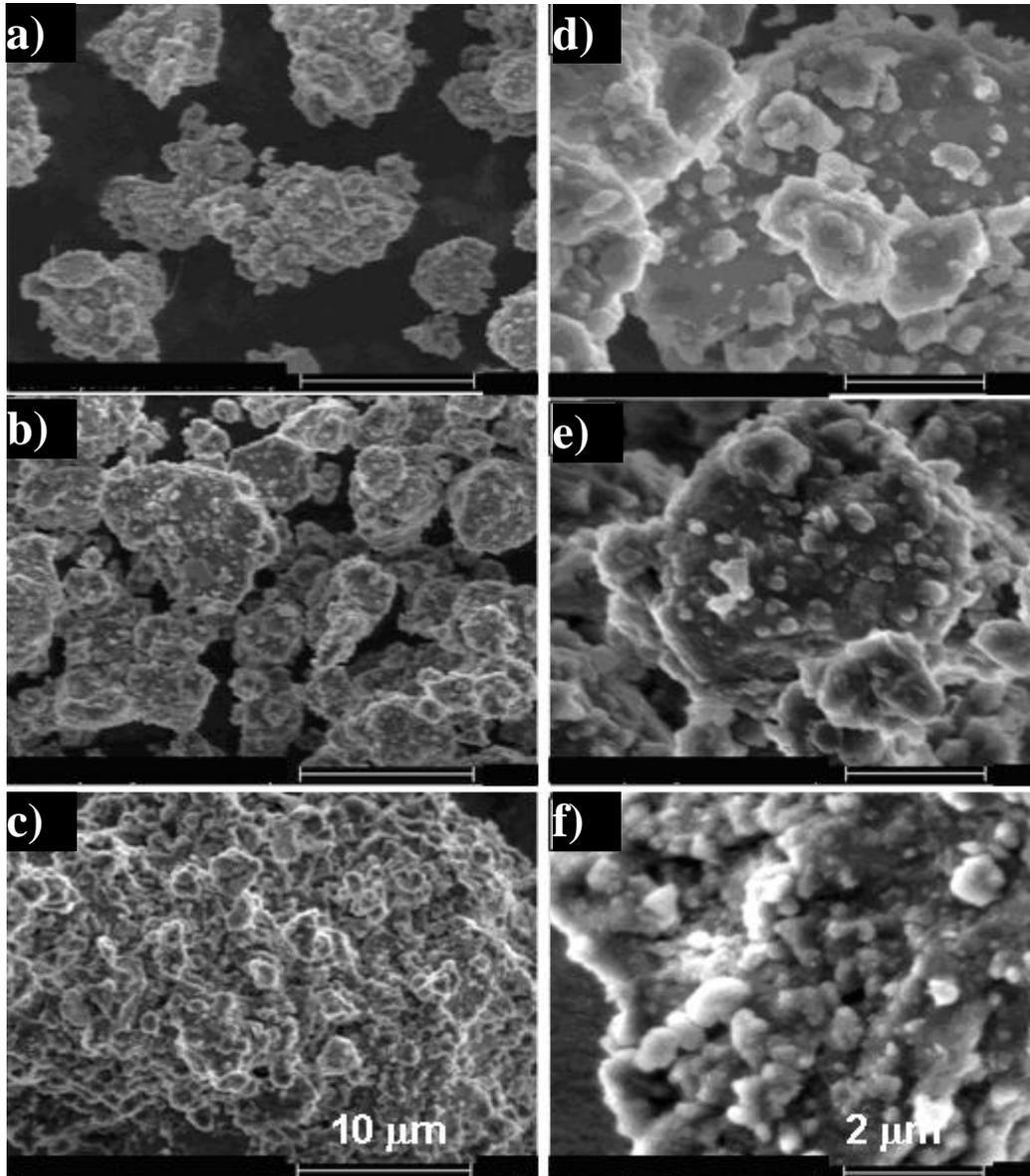


Figura 5.23 Micrografías de MEB de la muestra Mg-Li hidrurada a 300 °C/3 MPa durante 10 minutos: (a) y (d) 1^a hidruración; (b) y (e) 3^a hidruración; (c) y (f) 6^a hidruración (Escala de las figuras a, b y c: 10 μm. Escala de las figuras d, e y f: 2 μm).

En este trabajo, fue intencional la exposición de los diferentes materiales molidos y/o aleados a la atmósfera después de la molienda. Para hacer esto sin provocar una combustión, los polvos se debieron pasivar previamente. La pasivación probablemente propicia la formación de óxidos e hidróxidos de Mg sobre la superficie de las partículas de polvos. Ya que estas fases se forman a temperaturas bajas, muy probablemente no sean del todo cristalinas, como los resultados de DRX parecen sugerir. Sin embargo, durante el calentamiento para alcanzar las temperaturas de hidruración se esperaría que los hidróxidos de Mg se descompusieran y se transformaran en MgO, mientras que la estructura de los óxidos de Mg iniciales (de cristalinidad baja) alcanzaría un estado más ordenado. Aunque la cristalinidad de los óxidos superficiales es todavía pobre (ver los diferentes difractogramas de los polvos hidrurados) después de la hidruración a 200, 250 y 300 °C, estos productos no se redujeron con la atmósfera de H₂ y bajo las condiciones de reacción utilizadas, manteniendo proporciones más o menos constantes, aún en hidruraciones subsecuentes (en el caso de Mg-Li). Por ende, sólo si se logra disminuir las cantidades iniciales de óxidos superficiales sería posible incrementar la cantidad de MgH₂ formado en las muestras Mg y Mg-M.

Un resumen de los porcentajes de MgH₂ calculados para la muestra Mg y las diferentes muestras Mg-M (Tablas 5.3 y 5.4) hidruradas durante 10 y 30 minutos, se presenta en la Tabla 5.6, junto con los porcentajes correspondientes de hidrógeno almacenado. Es claro en todos los casos que, con el incremento en la temperatura y la presión de hidruración, así como en el tiempo de reacción, se obtiene un mayor porcentaje de MgH₂ (o del correspondiente porcentaje de hidrógeno almacenado, H_{abs}), bajo las condiciones experimentales utilizadas en esta investigación. Asimismo, resulta evidente que la adición de Li (en forma de HLi) a Mg es la única opción con la que se logró un mayor porcentaje de conversión de Mg a MgH₂.

5.5 Hidruración y Deshidruración de Muestras Seleccionadas Utilizando el Equipo PCT-M6000

Con base en los resultados que se muestran en la Tabla 5.6, se seleccionó únicamente a las muestras Mg y Mg-Li para su hidruración y deshidruración con el equipo PCT-M6000. Estas muestras fueron las que presentaron una mayor proporción de MgH₂ después de su hidruración en el reactor Parr.

La Figura 5.24 muestra el comportamiento durante los primeros 2 ciclos de hidruración/deshidruración de la muestra Mg a temperaturas de 300 y 350 °C, y presiones de 3 MPa (hidruración) y 0.01 MPa (deshidruración). Los porcentajes máximos de hidrógeno almacenado durante ambos ciclos de almacenamiento son prácticamente iguales a ambas temperaturas (5.2 y 5.4 %p, respectivamente). Sin embargo, estos valores son inferiores a 7.6 %p, la capacidad máxima de almacenamiento reportada usualmente para Mg [11, 14, 34]. La diferencia de alrededor de 2 %p puede explicarse por la presencia de óxidos e hidróxidos de magnesio en los polvos de la muestra Mg, que dificultan la formación de MgH₂. Además, según

lo expuesto en la sección 5.3, los hidróxidos de magnesio pueden descomponerse con el calentamiento durante la hidruración y formar MgO adicional, reduciendo así la cantidad de Mg disponible para formar MgH₂ y, por ende, disminuir la capacidad de almacenamiento de la muestra Mg. Cabe resaltar que la capacidad de almacenamiento de 5.2 %p de esta misma muestra (Figura 5.24a), concuerda bien con el porcentaje respectivo de hidrógeno almacenado inferido a partir del análisis de Rietveld correspondiente, es decir, ~ 4.8 %p (Tabla 5.7, 10 y 30 minutos de hidruración, 300 °C/3 MPa), lo que proporciona una mayor confiabilidad a la estimación cuantitativa de fases obtenida por el método Rietveld en los cálculos presentados en capítulos anteriores.

Tabla 5.6 Porcentajes de MgH₂ presentes en las muestras Mg y Mg-M hidruradas por 10 y 30 minutos y los porcentajes de hidrógeno almacenado correspondientes

Muestra	Condiciones de Hidruración	%p MgH ₂	%p H _{abs}
Mg	200 / 0.5	20	1.5
	300 / 3	63	4.8
	300 / 3 (30 min)	62	4.8
Mg-Zn	200 / 0.5	6	0.5
	300 / 3	41	3.1
	300 / 3 (30 min)	38	2.9
Mg-Ag	200 / 0.5	2	0.2
	300 / 3	25	1.9
	300 / 3 (30 min)	33	2.5
Mg-Al	200 / 0.5	2	0.2
	300 / 3	13	1.0
	300 / 3 (30 min)	25	1.9
Mg-Y	200 / 0.5	20	1.5
	300 / 3	24	1.8
	300 / 3 (30 min)	52	3.9
Mg-Li	250 / 4	63	4.8
	300 / 3	62	4.7
	300 / 3 (30 min)	73	5.6

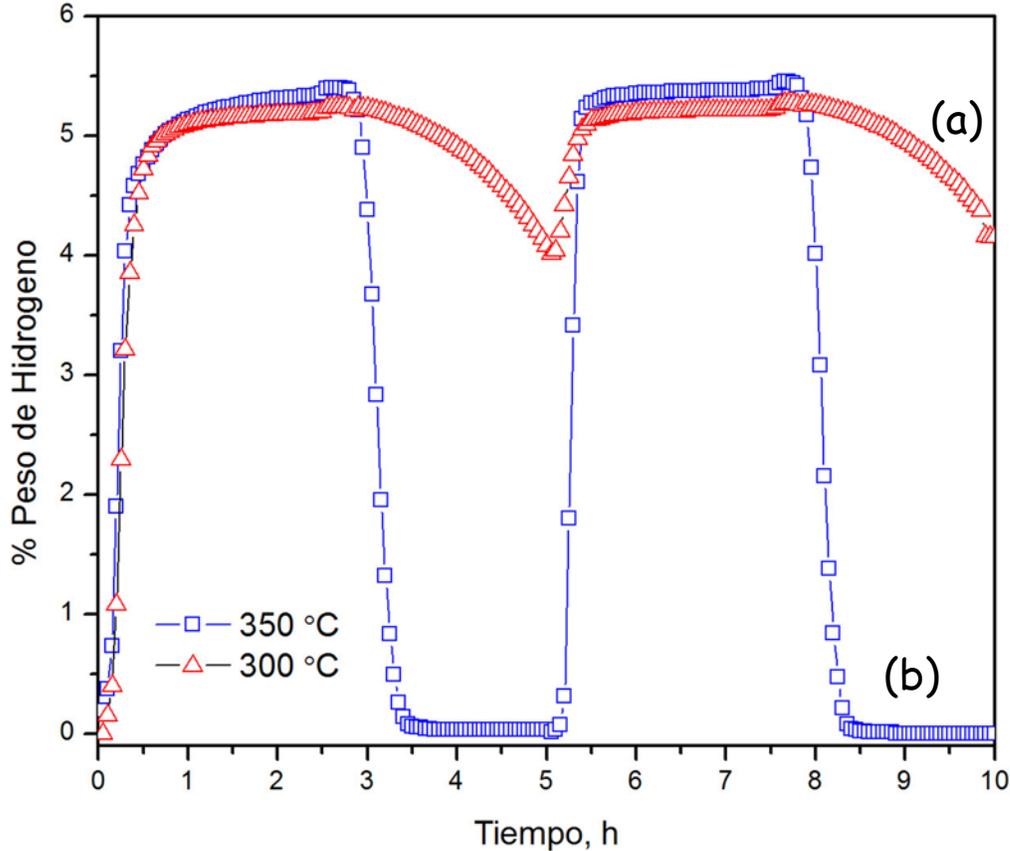


Figura 5.24 Gráficos de los primeros 2 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno en la muestra Mg a: (a) 300 °C y (b) 350 °C.

Por lo que respecta a la deshidruración de la muestra Mg, existe una diferencia notable entre el comportamiento a 300 y a 350 °C, según las Figuras 5.24a y b. Es claro que a 300 °C y con un tiempo de 2.5 h, la deshidruración no es total, liberándose en ambos ciclos de deshidruración únicamente alrededor del 1% del hidrógeno almacenado (Figura 5.24a). Resulta evidente que si se desea liberar una cantidad mayor de hidrógeno, se requiere aumentar el tiempo de deshidruración a 300 °C. Por otro lado, con el incremento de la temperatura a 350 °C se logra liberar prácticamente todo el hidrógeno almacenado, a juzgar por los resultados de la Figura 5.24b.

Las Figuras 5.25 a 5.28 muestran las cinéticas de almacenamiento y liberación de hidrógeno en términos de la fracción almacenada vs. tiempo para la muestra Mg y los ciclos de hidruración/deshidruración correspondientes a las Figuras 5.24a y b. Los procesos de

almacenamiento en esta muestra son bastante rápidos; por ejemplo, a 300 °C (Figura 5.25a) se logra almacenar aproximadamente el 70 % del total en 20 minutos y cerca del 97% en 45 minutos. En el 2° ciclo de hidruración, el perfil de la curva de la Figura 5.25b sugiere una velocidad de almacenamiento similar a la del primer ciclo (~ 18 minutos en aumentar la cantidad almacenada del 75 al 95%). En el experimento a 350 °C, la muestra almacena el 70 % en aproximadamente 15 minutos y cerca del 94% en 45 minutos durante el 1er ciclo (Figura 5.26a), es decir, una velocidad muy similar a la correspondiente a 300 °C. El perfil de la curva del 2° ciclo a 350 °C indica una cinética de almacenamiento más rápida, con un almacenamiento del 98% en 30 minutos y de 99% en 45 minutos.

Las cinéticas de liberación de hidrógeno para la muestra Mg a 300 °C/0.01 MPa en los dos ciclos de deshidruración que se presentan en las Figuras 5.27a y b, son prácticamente iguales, observándose que únicamente se logra liberar, como máximo, ~ 22% del hidrógeno previamente almacenado (en 2.5 h de deshidruración). Las curvas correspondientes a 350 °C/0.01 MPa se muestran en las Figuras 5.28a y b. En este experimento, se logra la liberación de prácticamente todo el hidrógeno almacenado durante los ciclos de almacenamiento. Las velocidades de deshidruración son aproximadamente las mismas: ~ 40 minutos para liberar el 80% del hidrógeno y ~ 1 h para liberar prácticamente el 100%.

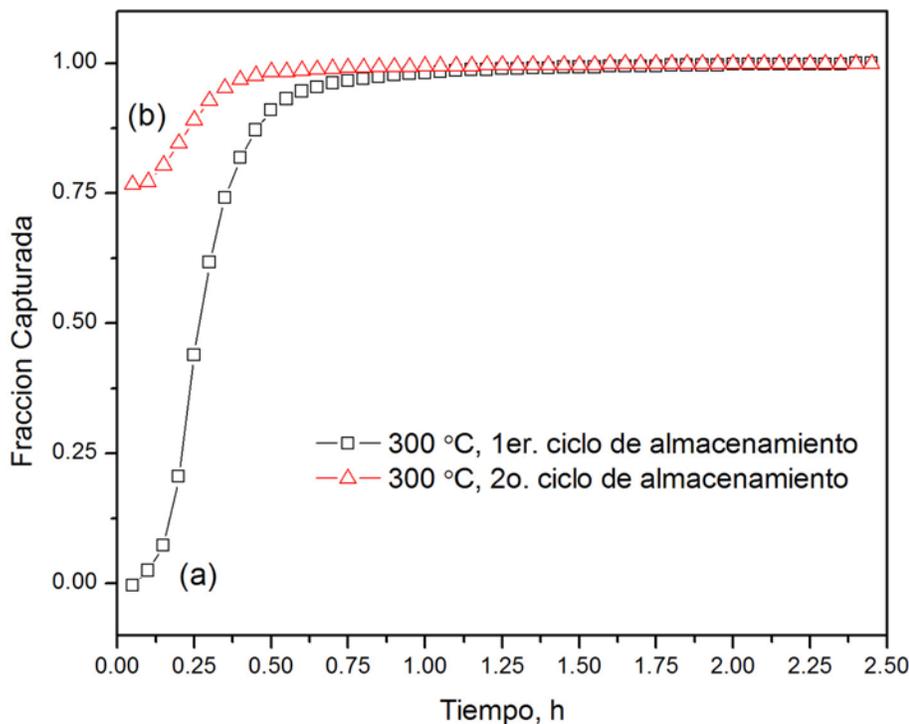


Figura 5.25 Fracción de almacenamiento de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 300 °C. (a) 1er ciclo de hidruración y (b) 2° ciclo de hidruración.

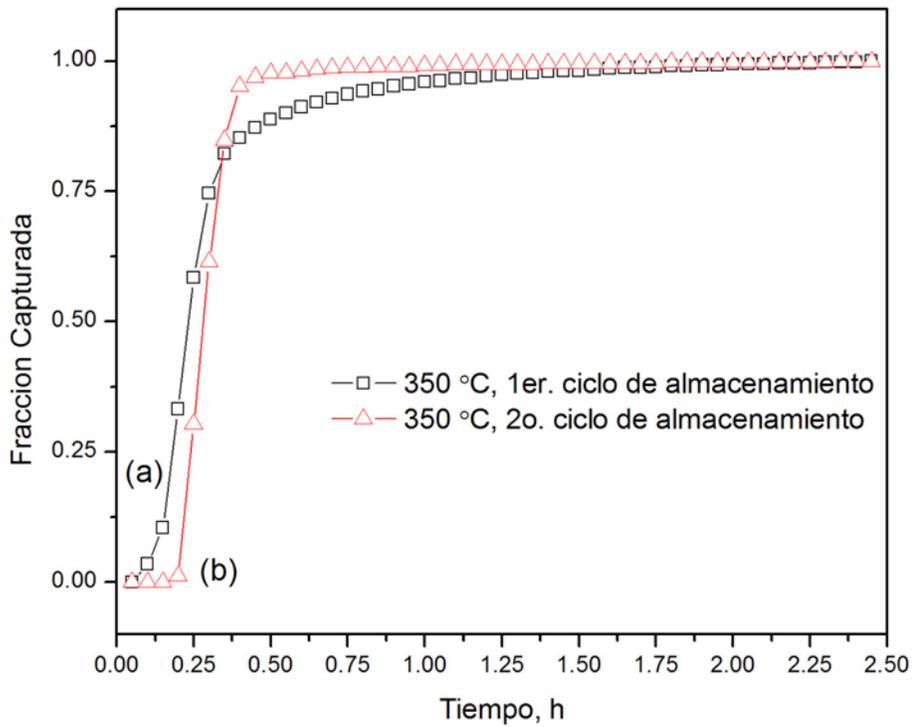


Figura 5.26 Fracción de almacenamiento de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 350 °C. (a) 1^{er} ciclo de hidruración y (b) 2^o ciclo de hidruración.

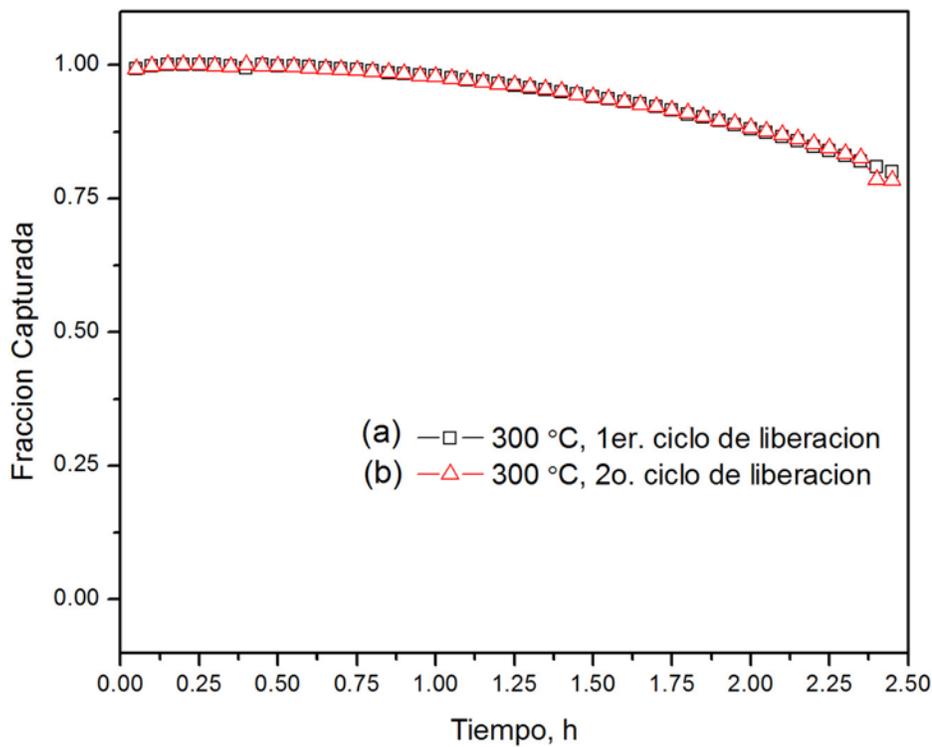


Figura 5.27 Fracción de liberación de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 300 °C. (a) 1^{er} ciclo de deshidruración y (b) 2^o ciclo de deshidruración.

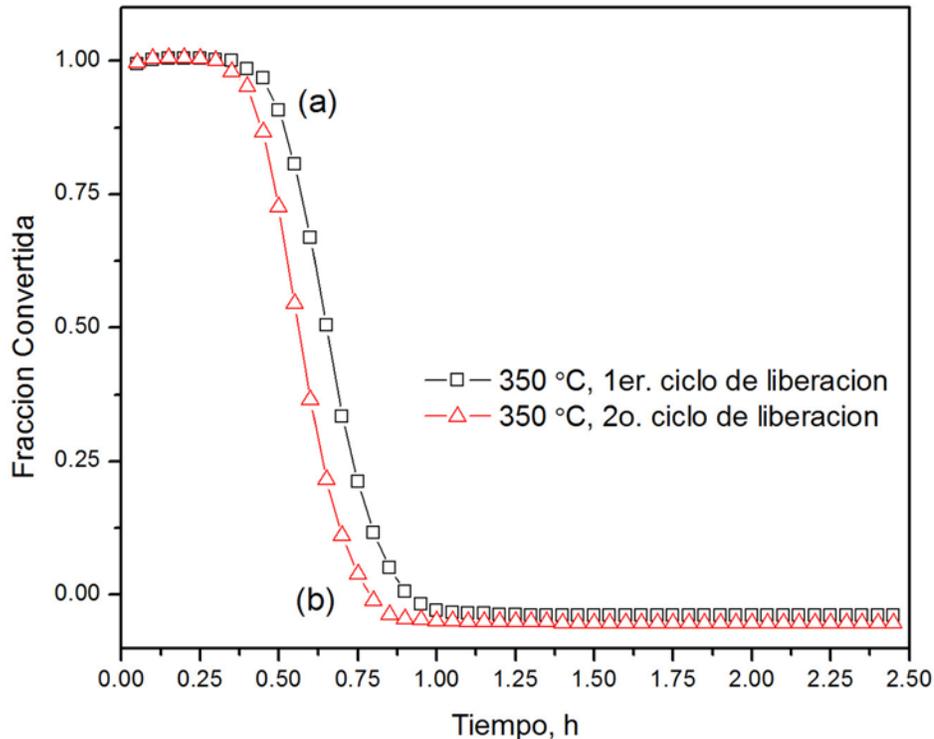


Figura 5.28 Fracción de liberación de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg a 350 °C. (a) 1^{er} ciclo de deshidruración y (b) 2^o ciclo de deshidruración.

En la Figura 5.29 se presenta la curva PCT a 300 °C de la muestra Mg. La formación del MgH_2 no se lleva a cabo a una presión constante, como sucedería en condiciones de equilibrio termodinámico, sino que la curva presenta una pendiente significativa: $\sim 0.4 \text{ MPa}(\%p)^{-1}$ en el intervalo de 0.4 - 4.5 %p. Idealmente, una curva se obtiene bajo condiciones de equilibrio, sin embargo, la existencia de una pendiente en la sección intermedia de la curva de la Figura 5.29 (para la cual se programaron 5 horas para el almacenamiento y 5 para la liberación de hidrógeno) sugiere que no se proporcionó el tiempo suficiente para lograr el equilibrio de punto a punto durante la etapa de almacenamiento. Por lo que respecta a la etapa de liberación, es evidente a partir de la Figura 5.29 que no se logró la liberación masiva del hidrógeno.

La curva PCT a 350 °C se presenta en la Figura 5.30. A esta temperatura se aprecian mejor las mesetas de presión correspondientes a la hidruración y a la deshidruración, con una pendiente de $\sim 0.3 \text{ MPa}(\%p)^{-1}$ para la primera y $\sim 0.01 \text{ MPa}(\%p)^{-1}$ para la segunda, en el intervalo de 0.4 - 4.5 %p. La cantidad máxima de hidrógeno almacenado es $\sim 5.2 \text{ \%p}$, lográndose la liberación prácticamente total de éste durante la deshidruración. Nuevamente, existe una diferencia de alrededor de 2.4 %p entre la capacidad de almacenamiento máxima alcanzada por la muestra Mg ($\sim 5.2 \text{ \%p}$) y la reportada comúnmente para Mg (7.6 %p). Esta diferencia puede explicarse si se toma en cuenta que el 7.6 %p generalmente se logra en Mg previamente activado, es

decir, sometido a numerosos ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno, mientras que la curva de la Figura 5.30 (o 5.29) se obtuvo inmediatamente después de los 2 ciclos indicados en las Figuras 5.24a y b. La presencia de MgO (ver Tabla 5.3) remanente sin reducir en la muestra Mg evita su hidruración total.

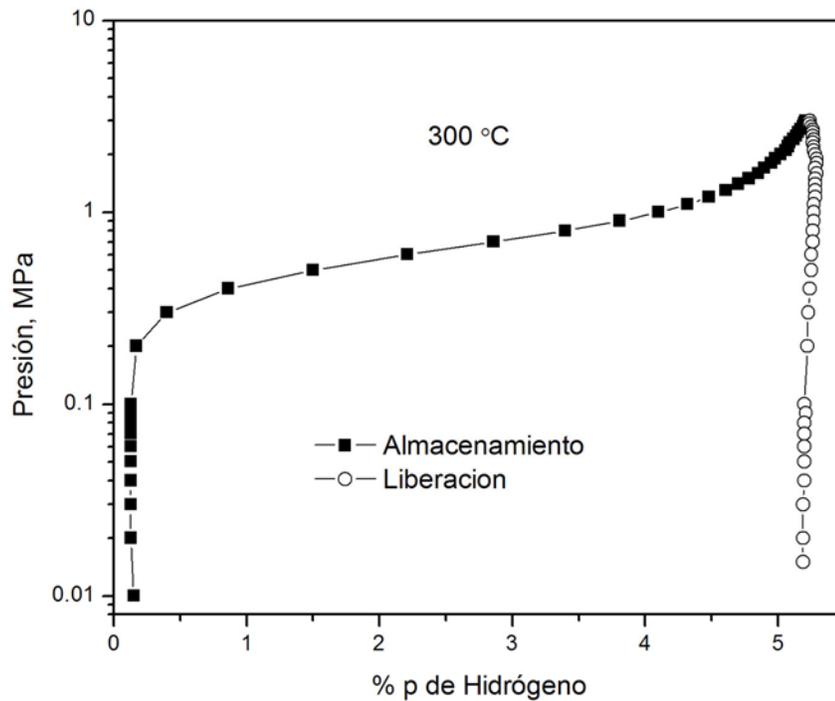


Figura 5.29 Curva PCT a 300 °C de la muestra Mg.

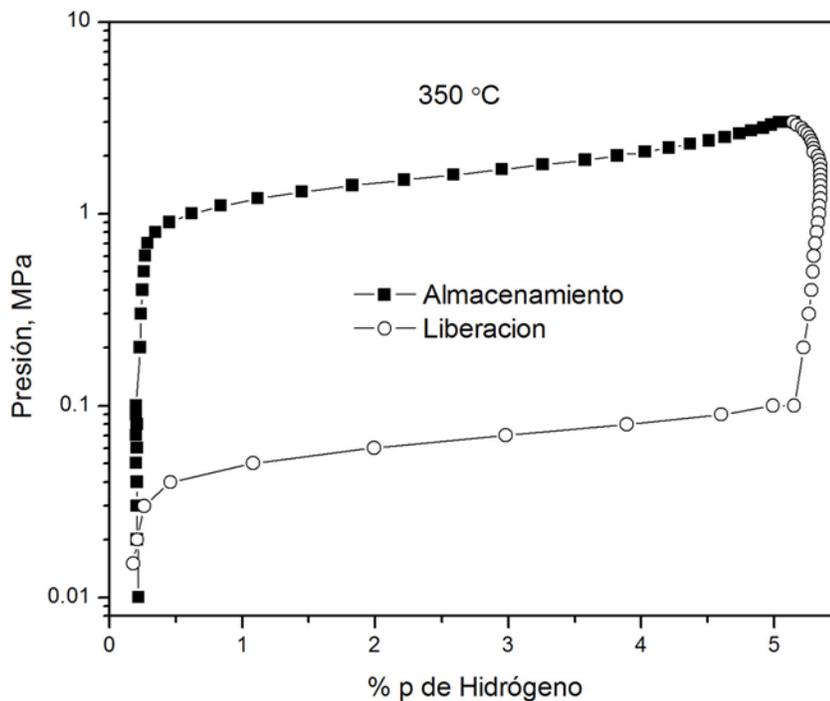


Figura 5.30 Curva PCT a 350 °C de la muestra Mg.

En la Figura 5.31 se presentan las gráficas de las cinéticas de los dos primeros ciclos de almacenamiento (a 3 MPa) y liberación (a 0.01 MPa) de hidrógeno de la muestra Mg-Li a diferentes temperaturas (una muestra diferente para cada temperatura). Es evidente a partir de estos resultados que la etapa de almacenamiento es bastante rápida y que la velocidad de almacenamiento aumenta con la temperatura y del 1° al 2° ciclo. La etapa de deshidratación es muy lenta a 250 °C (Figura 5.31a) y, más aún, no se logra la liberación total del hidrógeno almacenado. Sin embargo, la velocidad de liberación aumenta significativamente con la temperatura y, aparentemente, no sufre cambios del 1° al 2° ciclo. Además, se logra la liberación de prácticamente toda la cantidad almacenada en ambos ciclos, tanto a 300 °C (Figura 5.31b) como a 350 °C (Figura 5.31c). Las cantidades almacenadas por la muestra Mg-Li son ~ 4.7, 5.3 y 5.6 %p a 250, 300 y 350 °C, respectivamente, durante el primer ciclo de almacenamiento para cada temperatura. Los contenidos respectivos para el segundo ciclo son ~ 4.8, 5.4 y 5.5 %p. Estos porcentajes de almacenamiento muestran una buena concordancia con los inferidos a partir de la cuantificación de fases por el método de Rietveld de la muestra Mg-Li hidrurada bajo diversas condiciones en el reactor Parr, los cuales variaron entre ~ 4.5 y 5.6 %p (Tabla 5.4). Al igual que la muestra de Mg (Figura 5.24), bajo las condiciones exploradas en esta investigación, la aleación Mg-Li no logró almacenar la cantidad máxima teórica que se reporta usualmente (~7.6 %p) debido a la presencia de MgO en esta muestra (ver sección 5.1). En la Figura 5.32 se muestra la fracción almacenada de hidrógeno como función del tiempo para los dos primeros ciclos de hidratación/deshidratación de la muestra Mg-Li a diferentes temperaturas.

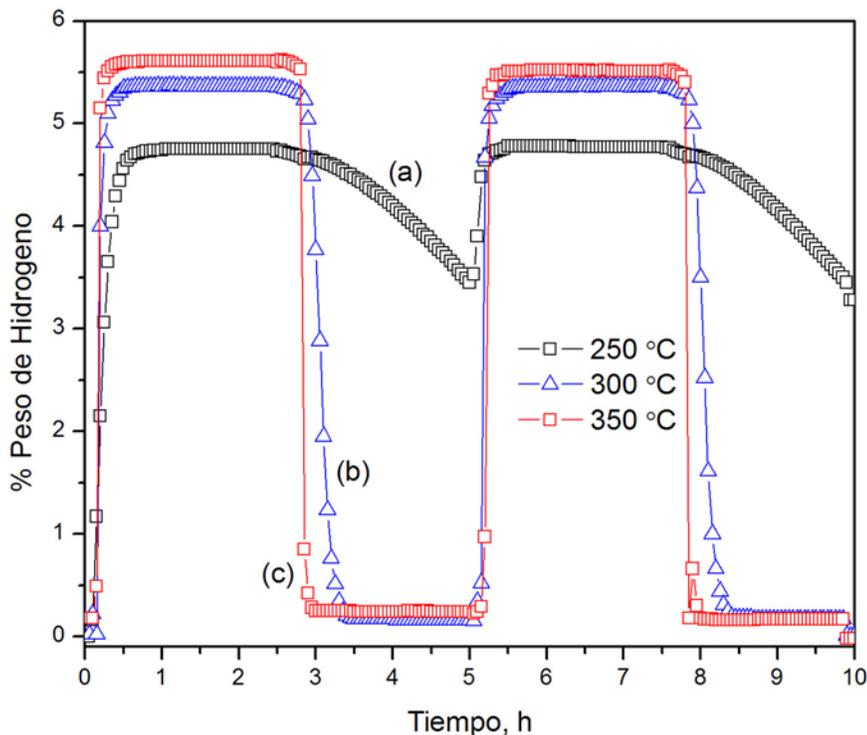


Figura 5.31 Gráficos de los 2 primeros ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para la muestra Mg-Li a: (a) 250 °C, (b) 300 °C y (c) 350 °C.

A partir de las Figuras 5.31 y 5.32, es claro que la adición de Li (como LiH) mejora las características de almacenamiento/liberación de hidrógeno de Mg. Por un lado, la muestra Mg-Li almacena prácticamente el total de su capacidad (~ 5.5 %p) en menos de media hora, tanto a 300 como a 350 °C. Aún a 250 °C, esta muestra logra almacenar ~ 4.7 %p de hidrógeno en aproximadamente 40 minutos. En contraste, la muestra Mg requiere alrededor de 1 h para el almacenamiento de ~ 5.2 %p (Figura 5.24), tanto a 300 como a 350 °C. Por otro lado, la deshidruración también se ve mejorada significativamente: la muestra Mg-Li se deshidrura prácticamente en forma total en 0.5 h a 300 °C, mientras que la muestra Mg sólo logra liberar ~ 1 %p de hidrógeno en 2.5 horas a esta temperatura. A 350 °C, la muestra Mg-Li libera la totalidad del hidrógeno almacenado en menos de 10 minutos, mientras que la muestra Mg requiere aproximadamente de 0.5 h. Aún a 250 °C, la muestra Mg-Li logra liberar alrededor de 1 %p de hidrógeno en 2.5 h, comportamiento similar al de la muestra Mg a 300 °C, es decir, a una temperatura 50 °C menor. Los resultados de la simulación molecular expuestos en el Capítulo 4 pueden explicar el efecto benéfico de Li en Mg: la ΔH_{ss} de hidrógeno en el sistema (MgLi-H)_{ss} es casi 10 veces menor que en (MgMg-H)_{ss} (ver Tabla 4.5), lo que se refleja en cinéticas de hidruración/deshidruración más rápidas para la muestra Mg-Li que para la muestra Mg. Asimismo, la desestabilización que brinda la presencia de Li a la fase MgH₂ (ΔH_{dif} = 13.5 kJmol⁻¹, ver Tabla 4.3) es lo que permite la liberación de hidrógeno de la muestra Mg-Li a 300 y 250 °C.

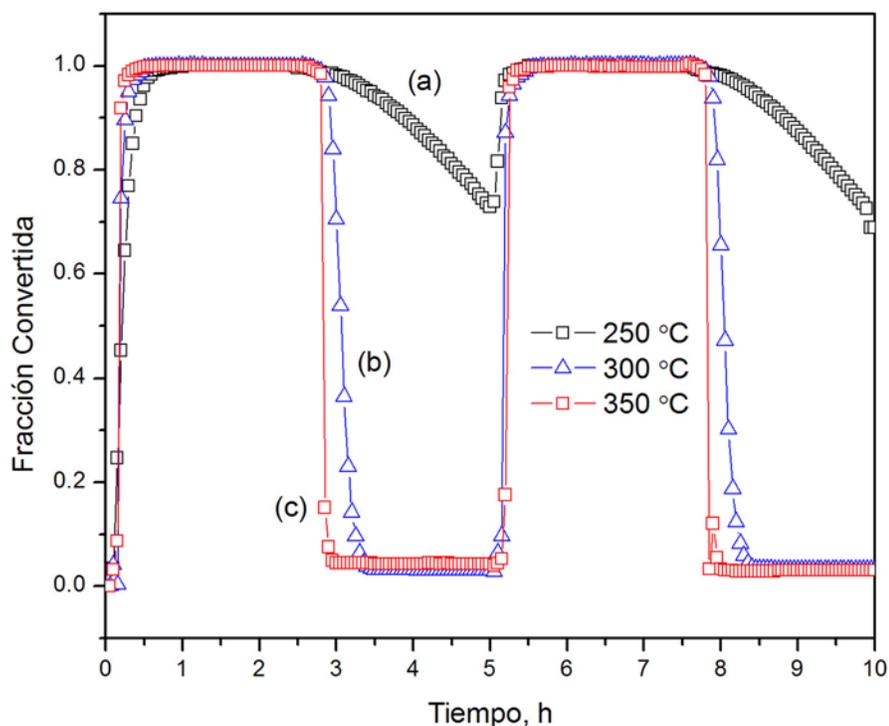


Figura 5.32 Fracción de almacenamiento de hidrógeno como función del tiempo para la muestra Mg-Li. Primeros 2 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno a: (a) 250 °C, (b) 300 °C y (c) 350 °C.

Las curvas PCT de la muestra Mg-Li a 250, 300 y 350 °C se presentan en las Figuras 5.33a, b y c, respectivamente (la misma muestra para las tres temperaturas). La meseta de presión para la etapa de almacenamiento presenta una ligera pendiente en los tres casos, a saber: 0.45, 0.14 y 0.07 MPa(%p)⁻¹, respectivamente. Las mesetas de presión para la etapa de liberación también presentan cierta pendiente, con valores de 0.03 y 0.02 MPa(%p)⁻¹ para los casos de 300 y 350 °C (a 250 °C no hubo liberación de hidrógeno). Los porcentajes máximos de hidrógeno almacenado son ~ 5.1, 5.3 y 5.4 %p a 250, 300 y 350 °C, respectivamente. Los porcentajes de hidrógeno liberado son ~ 0.1, 4.1 y 5.3 %p para las temperaturas de 250, 300 y 350 °C.

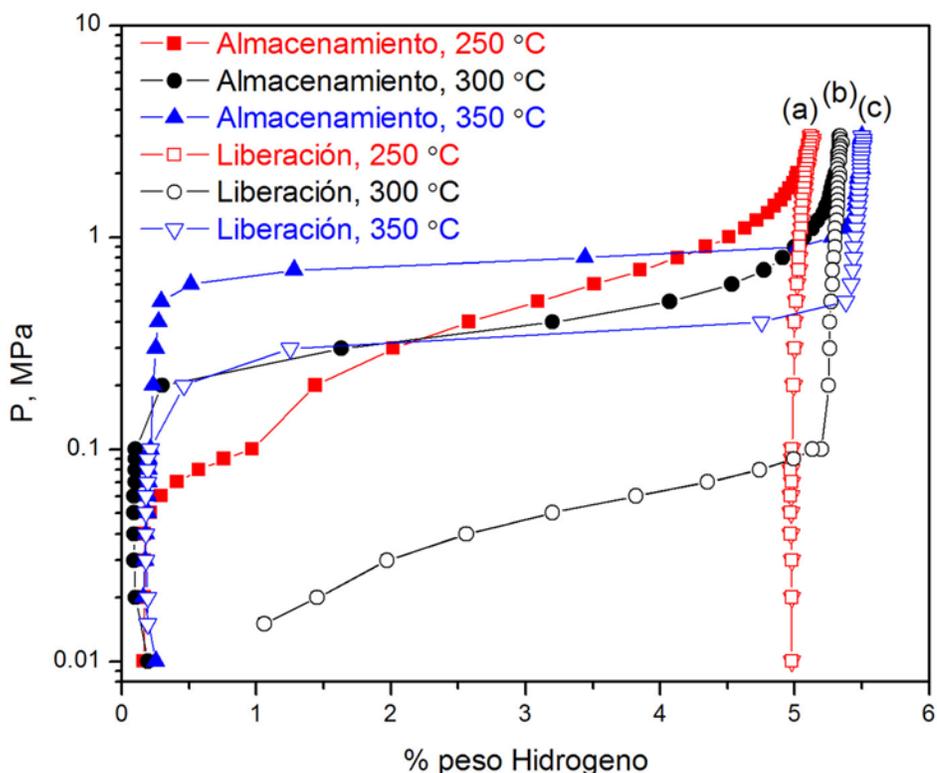


Figura 5.33 Curvas PCT de almacenamiento / liberación de hidrógeno de la muestra Mg-Li a: (a) 250 °C, (b) 300 °C y (c) 350 °C.

5.5.1 Estimación de la P_{eq} para la formación y la descomposición de hidruros de Mg

Idealmente, el perfil de la etapa de deshidruración de una curva PCT debería estar superpuesto con la parte de la formación del hidruro a una temperatura dada (Figura 2.1), de tal manera que pudiera hablarse de una presión de equilibrio, P_{eq} , a dicha temperatura. Sin

embargo, dependiendo de la naturaleza del material, puede presentarse el fenómeno de histéresis, es decir, una diferencia entre las trayectorias que sigue la gráfica durante la hidruración y la deshidruración. La histéresis está asociada a los cambios en el volumen de la celda unitaria, y el correspondiente "mismatch" o desajuste entre las redes cristalinas de la matriz metálica y del hidruro. Así, normalmente difieren la "presión de formación" y la "presión de disociación". Zeng y cols. [73] citan que, para ciertos sistemas (como Pd-H o Mg-H), la presión de disociación coincide con o se encuentra muy cerca de la presión de equilibrio, por lo que se suelen reportar presiones de disociación como presiones de equilibrio. Sin embargo, en la misma referencia se cita a otros autores que sostienen que P_{eq} se encuentra a alguna presión entre la de formación y la de disociación. Por falta de consenso, en este trabajo se reportan tanto la presión de formación como la de disociación.

Es evidente la existencia de histéresis entre las curvas de almacenamiento y liberación de la muestra Mg (Figura 5.30), lo que era de esperarse debido al cambio de fase que sufre el Mg con la hidruración: de tener estructura hcp como Mg metálico, a tetragonal como MgH_2 . Si se toma como referencia el punto medio de la meseta de presión para tener una estimación del valor de P_{eq} , para la muestra Mg, a partir de la Figura 5.30 se obtiene $P_{eq} \approx 1.6$ MPa (almacenamiento) y $P_{eq} \approx 0.07$ MPa (liberación). Esto es, existe una diferencia de ~ 1.5 MPa, aproximadamente, entre las presiones de equilibrio asociada al fenómeno de histéresis. Una estimación análoga se realizó para la muestra Mg-Li, a partir de las Figuras 5.29, 5.30 y 5.33a-c), obteniéndose los valores consignados en la Tabla 5.7. Para una temperatura dada, la P_{eq} de formación del hidruro tiene un valor inferior que el correspondiente a la muestra Mg. Sin embargo, la P_{eq} de liberación posee un valor superior -que, en principio, significaría una desestabilización de la fase hidruro - lo cual redundaría en la posibilidad de descomponer el hidruro a una temperatura inferior. Esto parece corroborarse con los resultados presentados, en el sentido de que no fue posible la deshidruración de la muestra Mg a 300 °C (Figura 5.29), pero a esta misma temperatura la muestra Mg-Li logró liberar una cantidad significativa de hidrógeno (Figura 5.33b).

Tabla 5.7 Estimaciones de la P_{eq} de almacenamiento y de liberación a diferentes temperaturas para las muestras Mg y Mg-Li y valores experimentales reportados en la literatura

Muestra	Temperatura, °C	Este trabajo		Reportas en la literatura	
		P_{eq} , MPa (Almacenamiento)	P_{eq} , MPa (Liberación)	P_{eq} , MPa (Almacenamiento)	P_{eq} , MPa (Liberación)
Mg	300	0.6	No liberó	0.1 [52], 0.2 [73]	0.1 [24, 73]
Mg	324	Sin determinar	Sin determinar	*	0.3 [13]
Mg	350	1.6	0.07	*	0.5 [73]
Mg-Li	250	0.4	No liberó	*	No liberó
Mg-Li	300	0.42	0.04	*	*
Mg-Li	350	0.85	0.38	*	0.47 [63] para $Mg_{90}Li_{10}$

* No se encontraron datos a estas temperaturas en la literatura consultada

Debido a la existencia de una pendiente considerable en las "mesetas" de la Figura 5.33, las estimaciones de P_{eq} de las muestras Mg y Mg-Li no pueden compararse con las reportadas en la literatura (columnas 5 y 6 de la Tabla 5.7), las cuales se obtuvieron bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Por lo mismo, quizá la única comparación posible sea la de la muestra Mg-Li a 350 °C, temperatura a la cual la P_{eq} (liberación) estimada (0.38 MPa) presenta cierta concordancia con la reportada (0.47 MPa, [63]).

Por otro lado, se han reportado expresiones para la estimación de P_{eq} como función de la temperatura para Mg puro, aparentemente sin mucho éxito. Por ejemplo, Klyamkin [14] sostiene que puede obtenerse una estimación aceptable de P_{eq} (liberación) a partir de:

$$\ln(P) = 7.056 - \left(\frac{3888}{T}\right) \quad (5.3)$$

Por su parte, Bogdanovic y cols. [75] obtienen la expresión siguiente para P_{eq} (liberación) partiendo de entalpías de formación:

$$\begin{aligned} \ln(P) = & -7477.09\frac{1}{T} - 24.1781 + 6.57578\ln T - 7.0423(10^{-3})T - 2.57404(10^{-7})T^2 \\ & - 2.042794(10^4)\left(\frac{1}{T^2}\right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Algunos valores de P_{eq} (liberación) calculados a partir de las ecuaciones 5.3 y 5.4 (presión en MPa y temperatura en K) se enlistan en la Tabla 5.8. Al comparar estos valores con los que se presentan en la Tabla 5.7 es claro que no existe una buena concordancia en general. Por ejemplo, para la muestra Mg a 350 °C los valores de P_{eq} calculados a partir de las ecuaciones 5.3 y 5.4 son, respectivamente, 0.23 y 0.49 MPa mientras que el determinado en este trabajo es 0.07 MPa, esto es, un valor ~ 3 y 7 veces menor, respectivamente. Estas diferencias tan significativas son de esperarse debido a que los valores de P_{eq} que se reportan en la Tabla 5.7 no se obtuvieron en el equilibrio y representan sólo una estimación burda de una P_{eq} promedio. Por otro lado, aún entre los valores calculados que se enlistan en las columnas 3 y 4 de la Tabla 5.8 existen diferencias bastante significativas. Aparentemente, estas discrepancias son menores en el intervalo de temperaturas entre 300 y 350 °C, aproximadamente.

Al comparar los valores calculados de P_{eq} (liberación) para Mg puro (columnas 3 y 4 de la Tabla 5.8) con los valores experimentales correspondientes encontrados en la literatura (columnas 5 y 6 de la Tabla 5.7) se pueden apreciar algunas discrepancias. Por ejemplo, Zuttel reporta [24] un valor de $P_{eq} = 0.1$ MPa a 300 °C, aparentemente en buena concordancia con los valores de 0.13 y 0.14 MPa calculados a la misma temperatura con las ecuaciones 5.3 y 5.4, respectivamente. Sin embargo, Reilly [13] reporta una P_{eq} de 0.3 MPa a 324 °C, mientras que los calculados con las ecuaciones 5.3 y 5.4 son respectivamente 0.17 y 0.27 MPa, esto es, hay una discrepancia de aproximadamente el doble en el primer caso y una mucho mejor

concordancia con el segundo. A su vez, Liang [63] reporta un valor de $P_{eq} = 0.49$ MPa a 350 °C, mientras que los calculados correspondiente son 0.23 y 0.49 MPa, existiendo de nuevo una diferencia aproximadamente del doble con respecto al primero y una coincidencia total con el segundo. La comparación anterior parece demostrar que la expresión propuesta en [14] proporciona una estimación burda poco confiable de P_{eq} (liberación) si se compara con algunos de los valores experimentales reportados, mientras que la obtenida en [75] aparentemente presenta una muy buena concordancia con los experimentales, al menos en el intervalo de temperaturas entre 300 y 350 °C.

Tabla 5.8 Valores de P_{eq} (liberación) para Mg puro a diferentes temperaturas calculados a partir de las ecuaciones 5.3 [14] y 5.4 [75] y experimentales reportados en la literatura

Temperatura, K	Temperatura, °C	P_{eq} , MPa (Liberación, [14])	P_{eq} , MPa (Liberación, [75])
473	200	0.03	0.005
523	250	0.07	0.032
573	300	0.13	0.142
597	324	0.17	0.265
623	350	0.23	0.492
673	400	0.36	1.388

5.5.2 Estimación de las velocidades de hidruración/deshidruración para las Muestras Mg y Mg-Li

Con base en los resultados que se muestran en la Figura 5.24 para la muestra Mg, es posible estimar velocidades de almacenamiento y liberación de hidrógeno a fin de compararlas con las reportadas en la literatura. Estas velocidades se estimaron dividiendo la cantidad máxima almacenada (o liberada) de hidrógeno entre el tiempo requerido para ello, en el intervalo de 0 a 1.5 h (almacenamiento) y de 2.6 a 3.5 %p (liberación) para la muestra Mg y de 0 a 0.5 h (almacenamiento) y de 2.5 a 3 %p (liberación) para Mg-Li. Las velocidades de almacenamiento para la muestra Mg en el 1er ciclo de hidruración son 0.12 y 0.18 %p min^{-1} a 300 y 350 °C, respectivamente. Los valores correspondientes para la deshidruración son 0.01 y 0.09 %p min^{-1} a 300 y 350 °C, respectivamente. Los valores calculados a 350 °C, a partir de los datos que reportan Konstanchuk y cols. [76], para Mg puro (molido mecánicamente durante 5 minutos), son 0.002 y 0.06 %p min^{-1} para velocidades de almacenamiento y liberación, respectivamente. Ambos valores son menores que los medidos en este trabajo a la misma temperatura, posiblemente debido al mucho mayor tiempo de molienda aplicado aquí a los polvos de Mg.

Algunos autores [40, 50, 72, 77, entre otros] prefieren realizar la molienda directamente de polvos de MgH_2 (en lugar de Mg elemental), pues sostienen que la operación se facilita ya que el hidruro es menos maleable que el Mg elemental, se evita la aglomeración de los polvos dentro de los contenedores, se reducen los problemas de oxidación superficial y, además, puede alcanzarse un tamaño de partícula (y de cristalito) menor, el cual aceleraría las cinéticas de hidruración y deshidruración. Por ejemplo, Klassen y cols. [77] reportan 0.48 y 0.07 %pmin⁻¹ a 300 °C como las velocidades promedio de almacenamiento y liberación en MgH_2 comercial sometido a 20 h de molienda mecánica. Esto representa un almacenamiento ~ 4 veces más rápido que el determinado para la muestra Mg y una deshidruración ~ 7 veces más rápida. Por su parte, Huot y cols. [72] reportan 0.38 y 0.06 %p min⁻¹ como las velocidades de almacenamiento y liberación de hidrógeno a 300 °C, respectivamente, para MgH_2 comercial también sometido a 20 h de molienda mecánica. En esta misma referencia, se indica que los polvos originales de MgH_2 comercial (con un tamaño de partícula de ~ 20 μm y sin someterse a molienda mecánica) no mostraron liberación de hidrógeno, mientras que su velocidad de hidruración fue de 0.09 %p min⁻¹ a 300 °C. La comparación anterior tiende a confirmar la hipótesis planteada sobre el aumento de las velocidades de almacenamiento y liberación de hidrógeno en polvos de Mg al disminuir el tamaño de partícula y de cristalito, ya sea con el empleo de mayores tiempos de molienda (como en el presente trabajo) o con el uso de materiales de partida menos maleables que el Mg puro, como el hidruro de magnesio.

Las velocidades de hidruración y deshidruración de la muestra Mg-Li, estimadas a partir de la Figura 5.31, a 250, 300 y 350 °C son, respectivamente, 0.16, 0.18 y 0.21 %p min⁻¹ para la hidruración y 0.01, 0.09 y 0.18 %p min⁻¹ para la deshidruración. Estos resultados se resumen en la Tabla 5.9. Al comparar estas estimaciones con las correspondientes a la muestra Mg, en principio, podría ser posible que el aumento en las velocidades de almacenamiento y liberación de hidrógeno que presenta la muestra Mg-Li se deba a la adición de Li (en forma de LiH), por las razones comentadas en la sección 5.5.

Tabla 5.9 Velocidades estimadas de hidruración (Vel. Hid.) y deshidruración (Vel. Deshid.) de las muestras Mg y Mg-Li

Muestra	Vel. Hid., %p min ⁻¹	Vel. Deshid., %p min ⁻¹	Condiciones de Hidruración	Condiciones de Deshidruración
Mg	0.12	0.01	300 °C / 3 MPa	300 °C / 0.01 MPa
Mg	0.18	0.09	350 °C / 3 MPa	350 °C / 0.01 MPa
Mg-Li	0.16	0.01	250 °C / 3 MPa	250 °C / 0.01 MPa
Mg-Li	0.18	0.09	300 °C / 3 MPa	300 °C / 0.01 MPa
Mg-Li	0.21	0.18	350 °C / 3 MPa	350 °C / 0.01 MPa

Es conveniente recordar, como se mencionó en la sección 5.4 del presente trabajo (ver Tabla 5.6) que, de las aleaciones Mg-M sintetizadas en esta investigación, la muestra Mg-Li fue la que presentó los mayores porcentajes de hidrógeno almacenado en los experimentos realizados en el reactor Parr, siendo precisamente esta misma muestra la única que presentó contaminación por Fe (debida a los medios de molienda). Así, la adición de Li podría no ser la única causa de las aceleradas cinéticas de hidruración/deshidruración que presenta esta muestra, ya que la presencia de Fe (en porcentajes del 3-5 %p, ver Tablas 5.4 o 5.5) también podría haber influido en las cinéticas observados. Sin embargo, se requieren de experimentos sistemáticos más detallados para esclarecer tanto el papel del Li como el de Fe en las cinéticas mejoradas de almacenamiento/liberación de hidrógeno que presentó la muestra Mg-Li.

Aleaciones Base Mg-Fe: Resultados Experimentales y Discusión

6.1 Aleado Mecánico y Pasivación de las Sistemas Base Mg-Fe

A pesar de que no se consideró como átomo sustitucional al Fe en los estudios de estabilidad termodinámica que se reportan en el Capítulo 4 de este trabajo, se produjeron varias aleaciones base Mg-Fe para determinar si la presencia de Fe podría ser la responsable del aumento en el porcentaje de MgH_2 obtenido en las muestras hidruradas de Mg-Li, dado que se detectó la presencia de dicho elemento en estas muestras como resultado de la contaminación con los medios de molienda (y/o los contenedores) durante el proceso de AM (Capítulo 4). Cuantificados mediante el Método de Rietveld (Tabla 5.4), los contenidos de Fe en la aleación Mg-Li variaron entre 2 y 5 %p, mientras que los microanálisis químicos correspondientes (Tabla 5.5) reportaron valores entre 3 y 5 %p. Con base en estos resultados, se produjeron aleaciones base Mg-Fe con contenidos de Fe de 3 %p (1.3 % at.) y 6 %p (2.6 % at.). La descripción de estas aleaciones se proporciona en la Tabla 3.3, mientras que las condiciones de molienda se describen en la sección 3.2.2, pero para mayor claridad su composición nominal y su identificación se repiten en la Tabla 6.1. Se escogieron Zn y Ag como aleantes adicionales en sistemas ternarios y cuaternarios según los resultados expuestos en el Capítulo 4 de este trabajo. Después del proceso de AM, los polvos se pasivaron al aire (sección 3.2.1.2) y se almacenaron en viales de vidrio bajo atmósfera de Ar para su caracterización posterior.

Los difractogramas de rayos X de los polvos aleados se muestran en las Figuras 6.1b-i, junto con el de la muestra Mg, que se presenta como referencia (Figura 6.1a). En todos los casos se presentan picos anchos relacionados con la existencia de microtensiones y/o tamaño de cristalitas de orden nanométrico. Además de las reflexiones de Mg, en las Figuras 6.1b-i son evidentes los picos más intensos de Fe, en concordancia con la solubilidad insignificante de Fe en Mg [82]. En algunos de los difractogramas (Figuras 6.1 c, d, h, i) se indexaron reflexiones pertenecientes a hidróxidos de magnesio, formados probablemente por la manipulación de los polvos al aire. En el caso de los sistemas cuaternarios (Figuras 6.1h-i) se detectaron reflexiones de Zn y Ag, mientras que en las aleaciones ternarias correspondientes sólo son evidentes picos de Mg y Fe (Figuras 6.1 d-g).

Tabla 6.1 Composición nominal e identificación de las aleaciones base Mg-Fe.

Composición Atómica (nominal)	Identificación
$Mg_{98.7}Fe_{1.3}$	MgFe3
$Mg_{97.4}Fe_{2.6}$	MgFe6
$Mg_{96.7}Zn_2Fe_{1.3}$	ZnFe3
$Mg_{95.4}Zn_2Fe_{2.6}$	ZnFe6
$Mg_{96.7}Ag_2Fe_{1.3}$	AgFe3
$Mg_{95.4}Ag_2Fe_{2.6}$	AgFe6
$Mg_{94.7}Zn_2Ag_2Fe_{1.3}$	ZnAgFe3
$Mg_{93.4}Zn_2Ag_2Fe_{2.6}$	ZnAgFe6

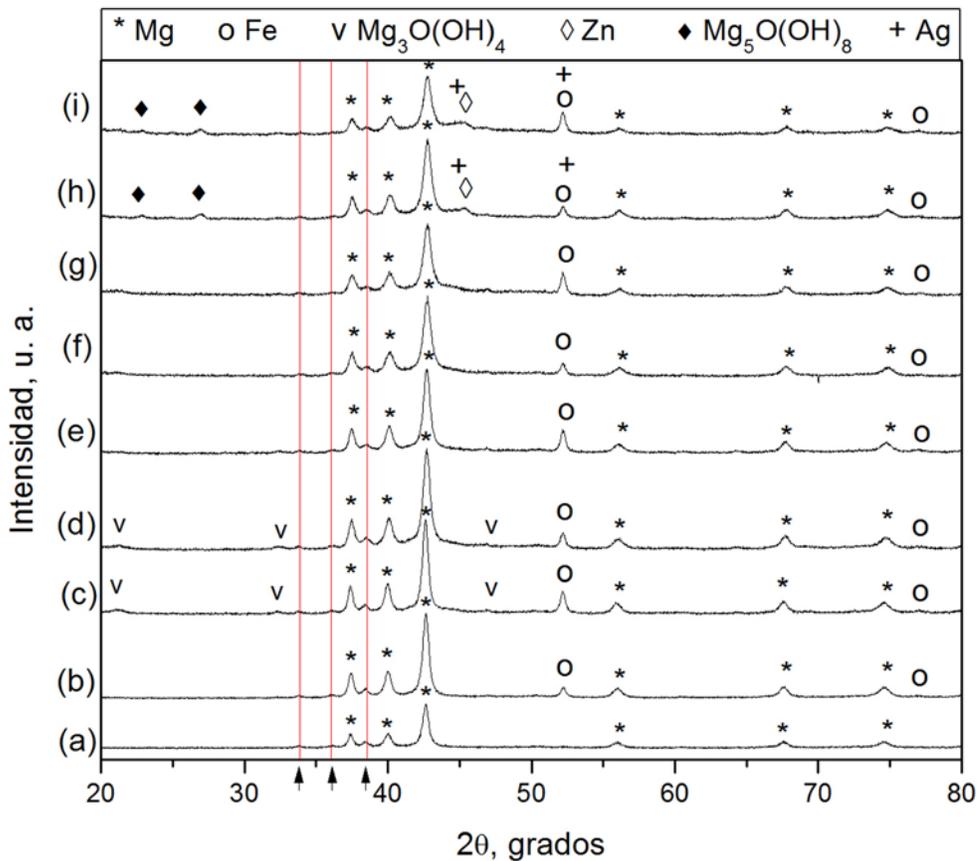


Figura 6.1 Difractogramas de rayos X de las muestras: (a) Mg, (b) MgFe3, (c) MgFe6, (d) ZnFe3, (e) ZnFe6, (f) AgFe3, (g) AgFe6, (h) ZnAgFe3 e (i) ZnAgFe6.

Nota: Las reflexiones en $2\theta \approx 34, 36$ y 38° (señaladas con líneas verticales y adscritas a la radiación K_β de Mg) son producto de un desperfecto en el sistema óptico del difractómetro utilizado.

Los espectros del microanálisis químico cualitativo de los diversos sistemas aleados se muestran en las Figuras 6.2 (binarios y ternarios) y 6.3 (cuaternarios y de 5 elementos). En estas Figuras, además de Mg y los elementos aleantes correspondientes (Fe, Zn, Ag), pueden observarse señales de C y O. La señal de O se explica por la oxidación sufrida por los polvos durante su pasivación, mientras que la de C es una señal espuria procedente de la cinta de grafito donde se dispersaron los polvos para la caracterización por MEB. Las composiciones de las diversas muestras después del AM, con base en el microanálisis cuantitativo elemental correspondiente (sin cuantificar O y C), se presentan en la Tabla 6.2. En esta Tabla se observa que las composiciones de los sistemas aleados y las mezclas nominales son prácticamente las mismas.

La morfología de los polvos aleados se puede observar en las micrografías de MEB que se presentan en las Figuras 6.4 a,c,e y Figura 6.5. En ellas se aprecia la morfología y tamaños típicos de los productos del aleado mecánico, es decir, partículas angulares de tamaño menor a 1 μm que forman aglomerados de tamaño entre 5 y 40 μm .

Tabla 6.2 Composición de las aleaciones base Mg-Fe antes y después del AM (% at.).

Composición Nominal	Composición Obtenida
$\text{Mg}_{98.7}\text{Fe}_{1.3}$	$\text{Mg}_{98.2}\text{Fe}_{1.8}$
$\text{Mg}_{97.4}\text{Fe}_{2.6}$	$\text{Mg}_{97.0}\text{Fe}_{3.0}$
$\text{Mg}_{96.7}\text{Ag}_{2.0}\text{Fe}_{1.3}$	$\text{Mg}_{96.0}\text{Ag}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}$
$\text{Mg}_{95.4}\text{Ag}_{2.0}\text{Fe}_{2.6}$	$\text{Mg}_{95.0}\text{Ag}_{1.9}\text{Fe}_{3.1}$
$\text{Mg}_{96.7}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{1.3}$	$\text{Mg}_{96.6}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{1.4}$
$\text{Mg}_{95.4}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{2.6}$	$\text{Mg}_{95.5}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{2.5}$
$\text{Mg}_{94.7}\text{Zn}_{2.0}\text{Ag}_{2.0}\text{Fe}_{1.3}$	$\text{Mg}_{94.6}\text{Zn}_{2.0}\text{Ag}_{2.0}\text{Fe}_{1.4}$
$\text{Mg}_{93.4}\text{Zn}_{2.0}\text{Ag}_{2.0}\text{Fe}_{2.6}$	$\text{Mg}_{93.1}\text{Zn}_{1.9}\text{Ag}_{2.3}\text{Fe}_{2.7}$

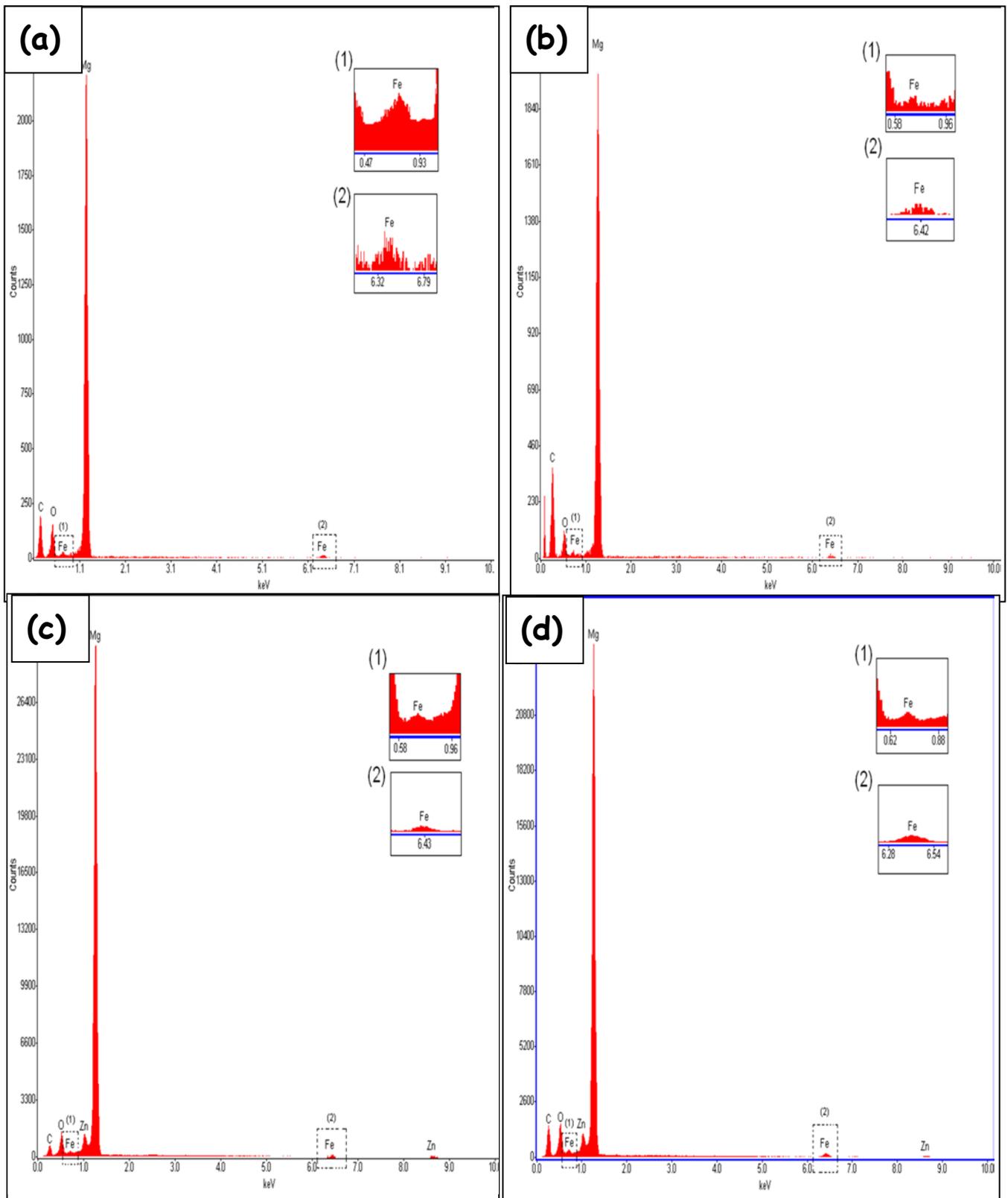


Figura 6.2 Espectros de Rayos X de las muestras molidas: (a) MgFe₃, (b) MgFe₆, (c) ZnFe₃ y (d) ZnFe₆.

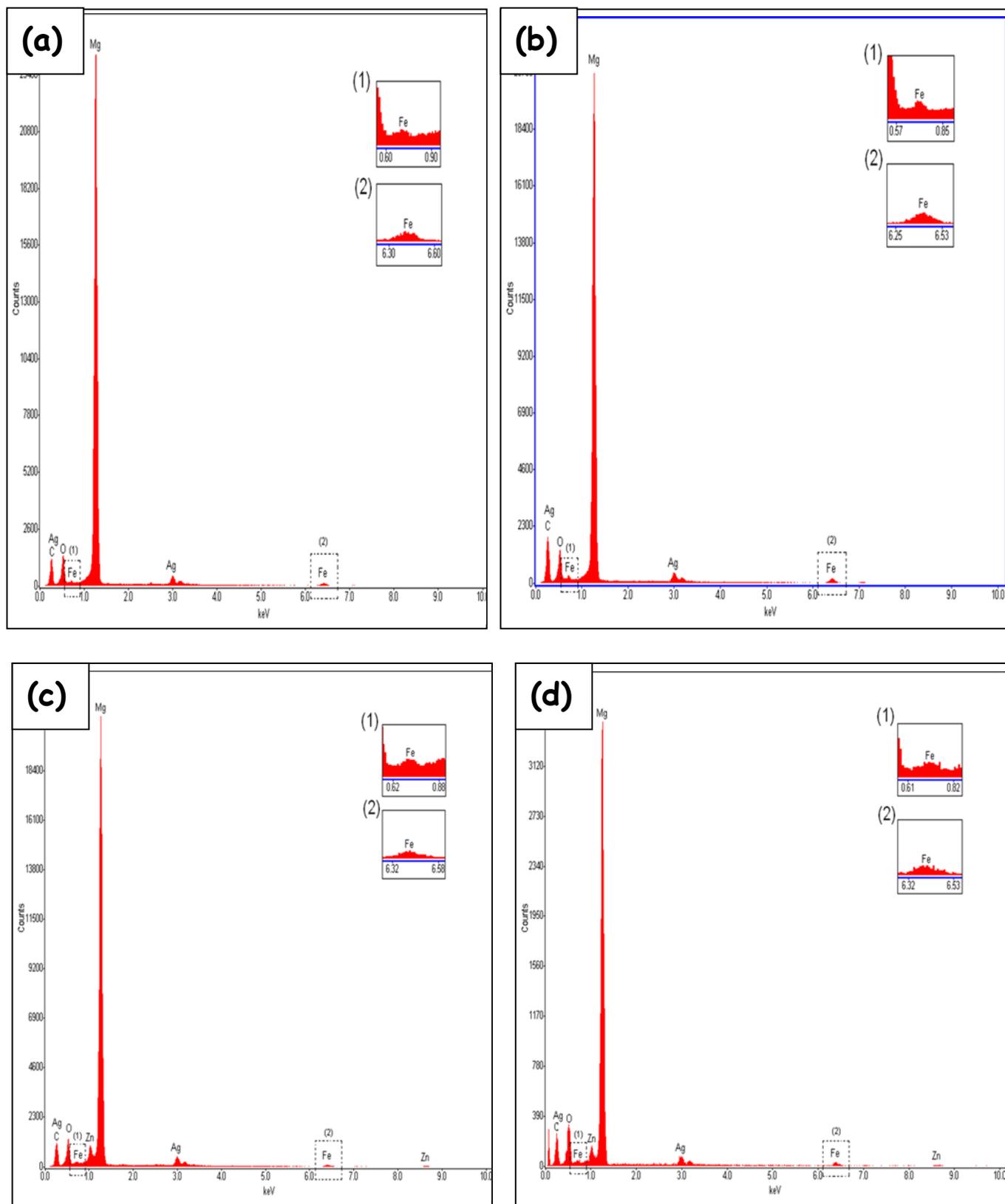


Figura 6.3 Espectros de Rayos X de las muestras molidas: (a) AgFe₃, (b) AgFe₆, (c) AgZnFe₃ y (d) AgZnFe₆.

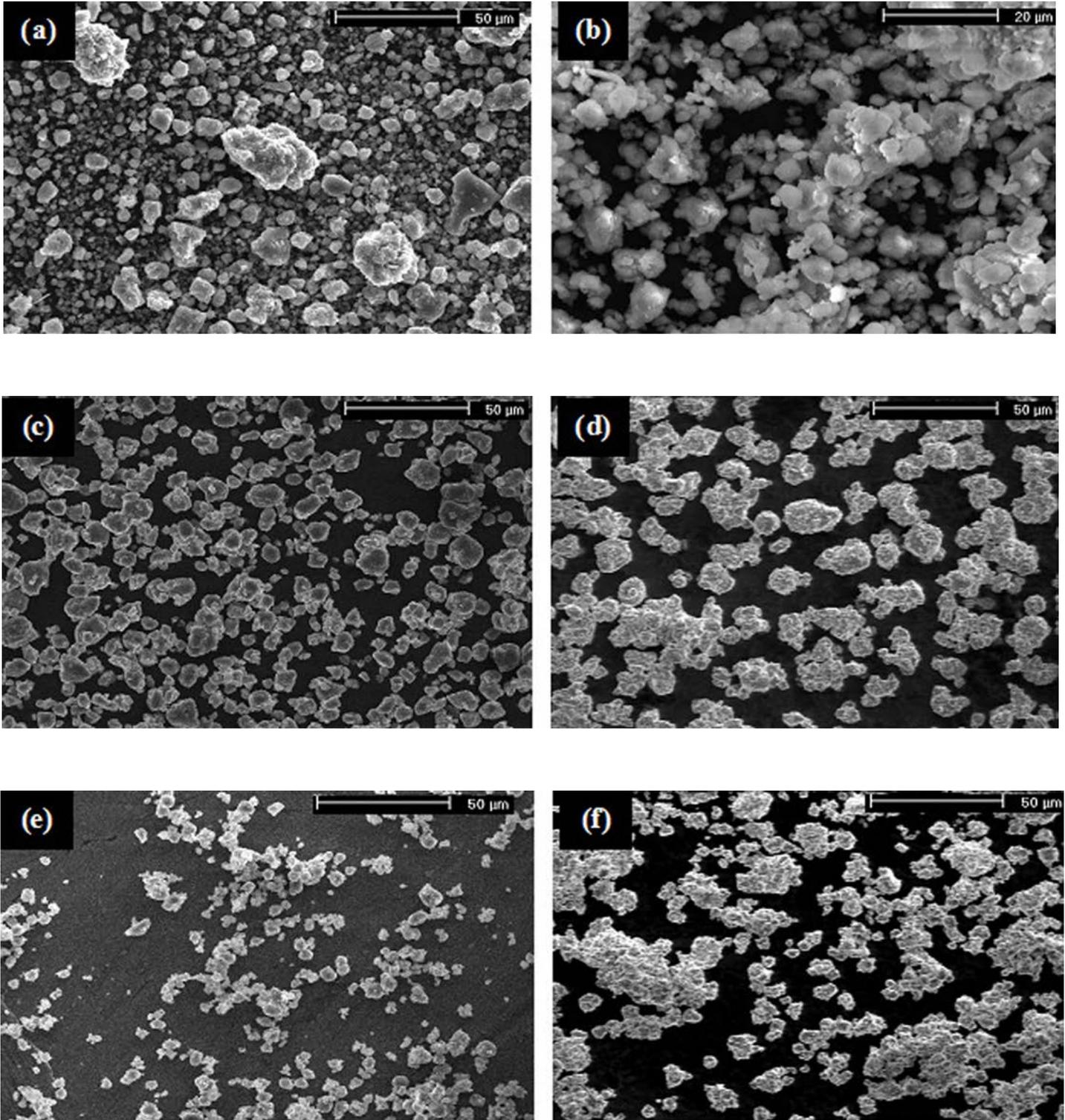


Figura 6.4 Micrografías de MEB de las muestras: (a) $MgFe_3$, (b) $MgFe_3$ hidrurada, (c) $MgFe_6$, (d) $MgFe_6$ hidrurada, (e) $ZnFe_3$ y (f) $ZnFe_3$ hidrurada. La hidruración se llevó a cabo a 300 °C/3 MPa/30 minutos.

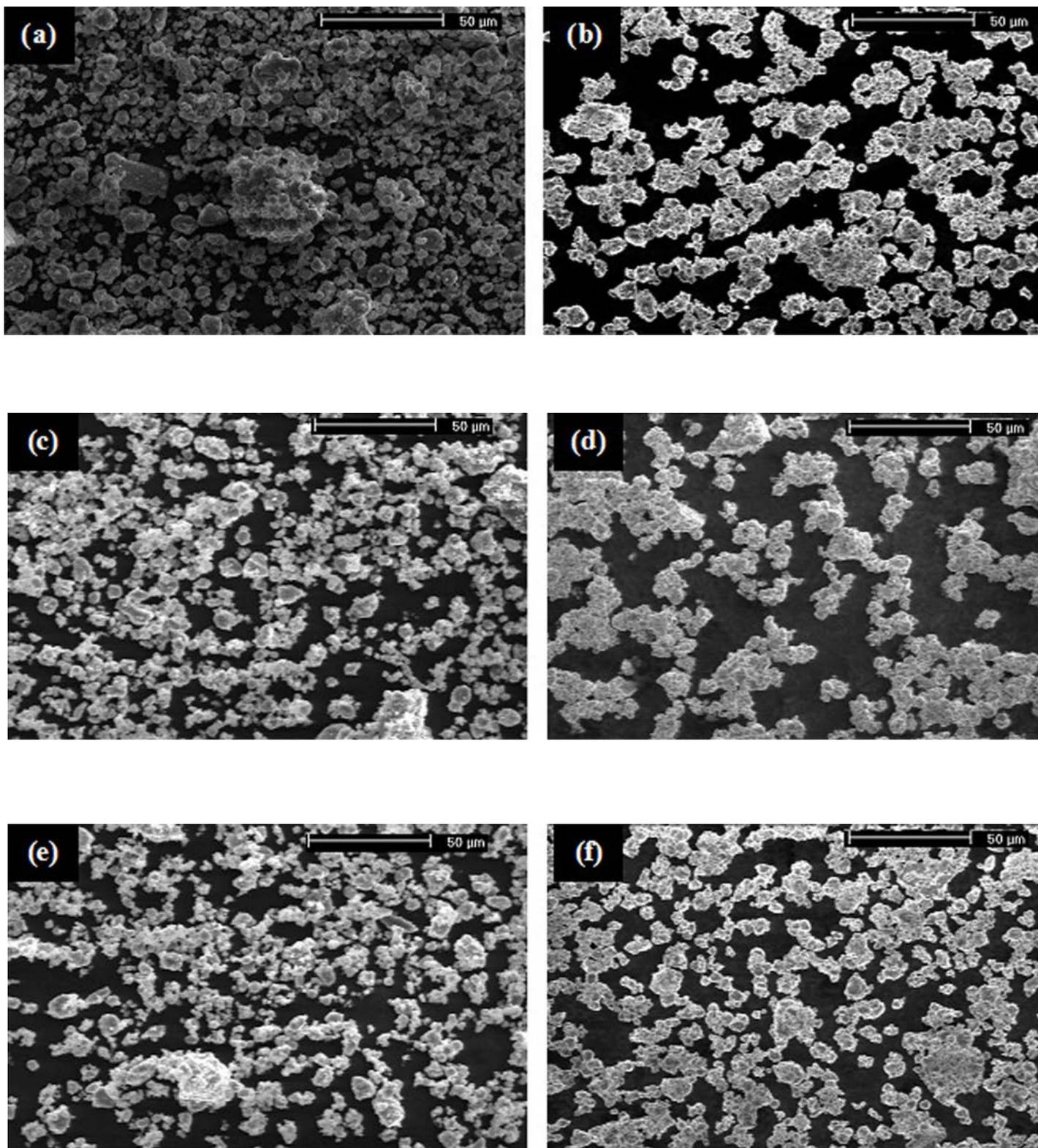


Figura 6.5 Micrografías de MEB de las muestras: (a) ZnFe6, (b) ZnFe6 hidrurada, (c) AgFe3, (d) AgFe3 hidrurada, (e) AgFe6 y (f) AgFe6 hidrurada. La hidruración se llevó a cabo a 300 °C/3 MPa/30 minutos.

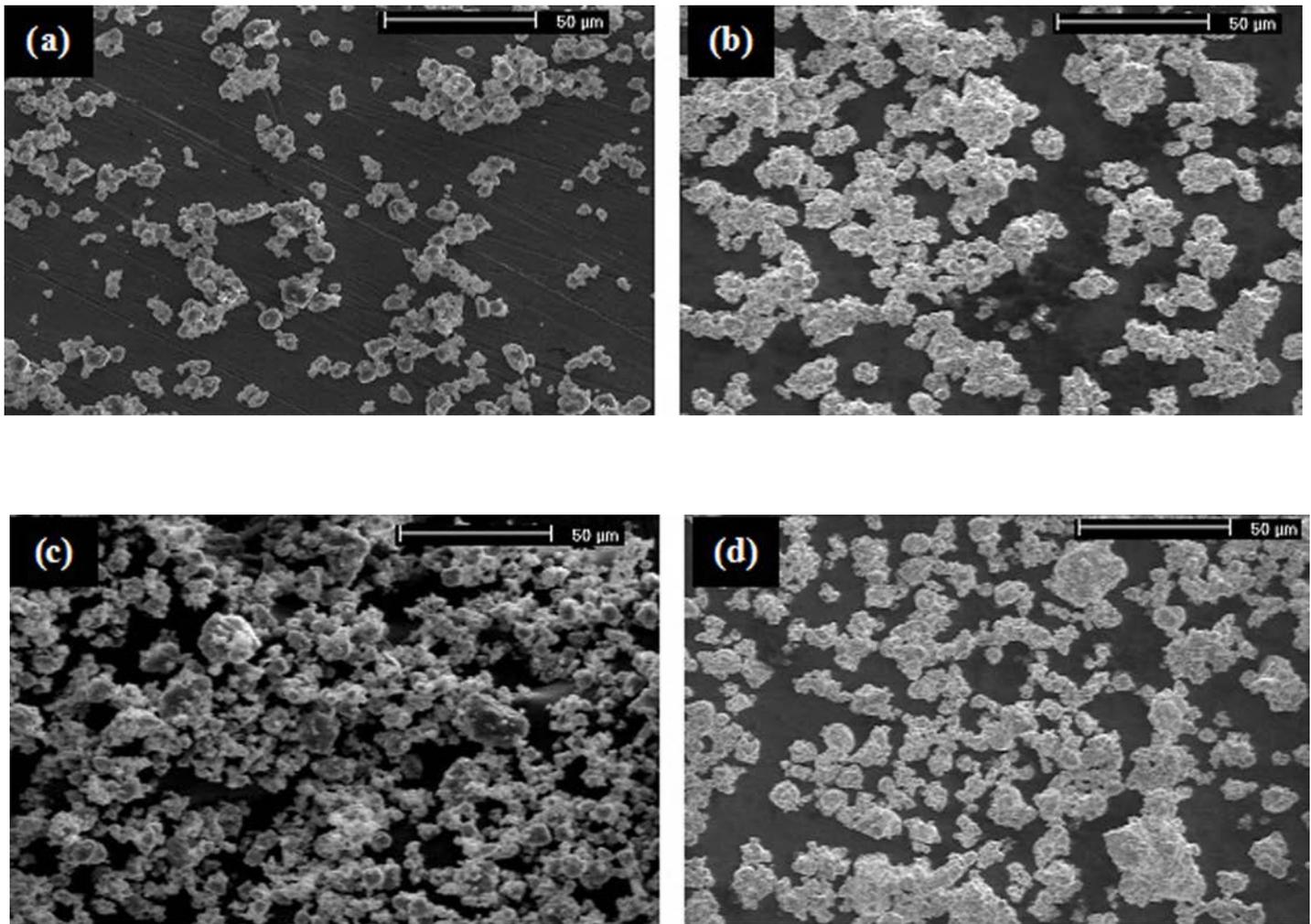


Figura 6.6 Micrografías de MEB de las muestras: (a) ZnAgFe_3 , (b) ZnAgFe_3 hidrurada, (c) ZnAgFe_6 , (d) ZnAgFe_6 hidrurada. La hidruración se llevó a cabo a $300\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ MPa}/30\text{ minutos}$.

6.2 Almacenamiento de Hidrógeno en Muestras Base Mg-Fe Utilizando el reactor Parr

En las Figuras 6.4b,d,f, 6.5b,d,f y 6.6b,d se puede apreciar la morfología de los polvos hidrurados. Estas Figuras muestran partículas de tamaño inferior a $5\text{ }\mu\text{m}$, de morfología angular y que forman aglomerados de hasta $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$. Estas partículas presentan una morfología similar a la de los polvos sin hidrurar (Figuras 6.4a,c,e, 6.5a,c,e y 6.6a,c). Sin embargo, aparentemente, el número de aglomerados de gran tamaño (superior a $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$) es mayor en los polvos antes que después de hidrurar, fenómeno asociado posiblemente a la expansión y fractura de los polvos al cambiar el volumen de los mismos durante la hidruración (cambio de fase de Mg a MgH_2 , con un incremento en el volumen de $\sim 25\%$).

En la Figura 6.7 se presentan los patrones de DRX de las diferentes aleaciones base Mg-Fe, hidruradas a 300 °C/3 MPa durante 30 minutos. En estos se pueden observar picos de difracción de ancho considerable, lo que sugiere la persistencia de microtensiones y/o tamaño de cristalito de escala nanométrica en estos materiales. Asimismo, es evidente la presencia de las reflexiones principales de Fe, (110) y (200); de MgO, (200); de Mg y MgH₂. A juzgar por la intensidad relativa que presentan los picos de difracción de Mg y MgH₂, es claro que se logró la conversión de una cantidad considerable de Mg en MgH₂ durante del proceso de hidruración.

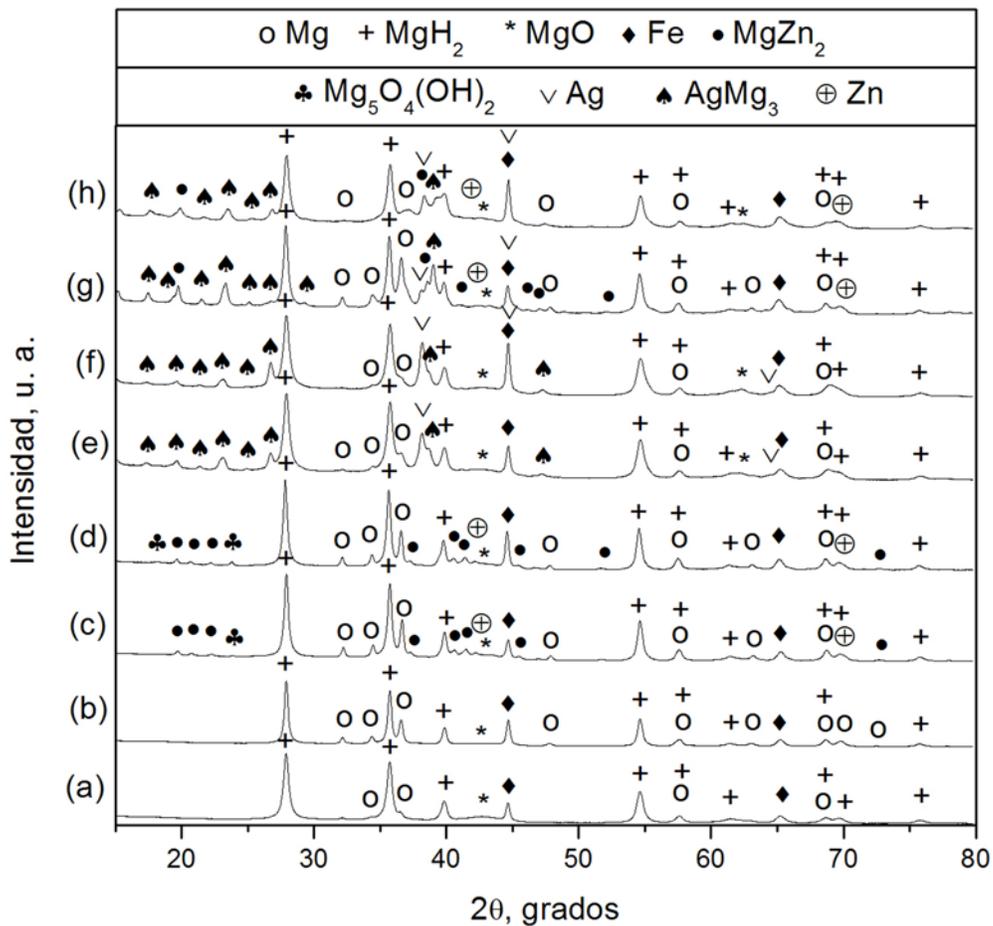


Figura 6.7 Difractogramas de rayos X de las muestras: (a) MgFe₃, (b) MgFe₆, (c) ZnFe₃, (d) ZnFe₆, (e) AgFe₃, (f) AgFe₆, (g) ZnAgFe₃ y (h) ZnAgFe₆, hidruradas por 30 minutos a 300 °C/3 MPa.

En las aleaciones binarias MgFe₃ y MgFe₆ hidruradas sólo se identificaron las fases Mg, MgH₂, MgO y Fe (Figuras 6.7a y b respectivamente). Además de las fases anteriores, en las muestras ternarias que contienen zinc se identificaron Zn y MgZn₂ (Figuras 6.7c y d), mientras que en las que contienen plata, se identificaron Ag y AgMg₃ (Figuras 6.7e y f). En las

aleaciones de 4 elementos (Figuras 6.7g y h) se indexaron las fases Mg, MgH₂, MgO, Fe, Zn, MgZn₂, Ag y AgMg₃. Estos resultados sugieren la precipitación tanto de los elementos metálicos Zn y Ag, como de los compuestos intermetálicos MgZn₂ y MgAg₃ con el calentamiento de las muestras durante la hidruración, en relación con la ausencia de las reflexiones de dichos intermetálicos en los difractogramas correspondientes a los polvos molidos (Figura 6.1).

Como se anotó en la sección 3.3.1, no fue posible realizar un análisis cuantitativo de fases riguroso y completo utilizando los datos de DRX correspondientes a la Figura 6.7. En su lugar, se hizo únicamente una estimación aproximada de fases con el software PowderCell, que requiere menos información de entrada sobre las variables involucradas en el refinamiento*. Así, en la Tabla 6. 3 se presenta la cuantificación de fases de las muestras hidruradas base Mg-Fe. Para fines comparativos, en esta misma Tabla 6.3 se presenta también la cuantificación de fases de las muestras Mg, Mg-Zn y Mg-Ag (hidruradas a 300 °C/3 MPa/30 min) obtenida del refinamiento con PowderCell. Con base en el porcentaje estimado para MgH₂ se calculó el porcentaje de hidrógeno almacenado correspondiente (columna 12 de la misma Tabla).

De estos resultados puede decirse que la adición de Fe tuvo un efecto positivo en cuanto a la cantidad de Mg transformado en MgH₂. Así, por ejemplo, la muestra Mg presentó ~ 61 %p de MgH₂ (que corresponde a ~ 4.7%p de hidrógeno almacenado), mientras que los contenidos de MgH₂ en las muestras MgFe₃ y MgFe₆ fueron 81 (6.2 %p hidrógeno) y 70 % (5.4 %p hidrógeno), respectivamente, después de ser hidruradas en las mismas condiciones. Es decir, se confirma que la presencia de Fe acelera la reacción de hidruración, almacenándose un mayor porcentaje de hidrógeno (última columna de la Tabla 6.3) para un tiempo de reacción dado. También resulta evidente que la adición de Fe en aleaciones binarias con Mg produjo mejores resultados que Zn o Ag, siendo los porcentajes de hidrógeno almacenado en las muestras MgFe₃, Mg-Zn y Mg-Ag de 6.2, 3.8 y 3.5 %p, respectivamente. Este mismo efecto es bastante notorio al comparar las muestras Mg-Zn y ZnFe₃ (o ZnFe₆), y Mg-Ag y AgFe₃ (o AgFe₆); los sistemas con Fe almacenaron entre 1.5 y 2 %p más hidrógeno que los sistemas sin Fe.

Comparando entre sí los diversos sistemas base Mg-Fe, es claro que el mayor porcentaje de hidrógeno capturado se dio en la aleación binaria MgFe₃ (6.2 %p). En todos los casos, el porcentaje disminuyó al aumentar el contenido de Fe. También se observa que los contenidos de hidrógeno disminuyen conforme aumenta el número de elementos aleantes en las muestras base Mg-Fe. Así, para las aleaciones cuaternarias el contenido es ~ 5 %p, es decir, aproximadamente 1 %p menor que el correspondiente a la muestra MgFe₃.

* Siendo un paquete más sencillo, el refinamiento que reporta PowderCell no proporciona, por ejemplo, los valores de tamaño de cristalito y de microtensiones o las posiciones refinadas de los átomos de las distintas fases.

Es evidente que un mayor número de aleantes y/o un porcentaje mayor de cada uno de ellos, necesariamente disminuye la capacidad de almacenamiento de Mg puro, al disminuir en la aleación la cantidad de Mg (que es la fase susceptible de almacenar hidrógeno). Asimismo, la presencia de otras fases que contienen Mg (óxidos e hidróxidos y compuestos intermetálicos) también contribuye a una menor cantidad de Mg que puede transformarse en MgH₂ en los sistemas base Mg-Fe.

Tabla 6.3 Estimación cuantitativa de fases (utilizando PowderCell) de las muestras Mg, Mg-Zn, Mg-Ag y base Mg-Fe, hidruradas a 300 °C/3 MPa/30 min, en %peso.

Muestra	Mg	MgH ₂	MgO	Ag	Fe	Zn	MgZn ₂	Mg ₂ O(OH) ₂	Mg ₃ O(OH) ₄	Mg ₅ O ₄ (OH) ₂	H ₂
Mg	23	61	16	*	*	*	*	*	*	*	4.7
Mg-Zn	20	49	31	*	*	*	*	*	*	*	3.8
Mg-Ag	29	46	17	3	*	*	*	1	4	*	3.5
MgFe ₃	2	81	14	*	3	*	*	*	*	*	6.2
MgFe ₆	16	70	8	*	6	*	*	*	*	*	5.4
ZnFe ₃	13	70	9	*	2	2	3	*	*	1	5.4
ZnFe ₆	12	68	8	*	4	2	4	*	*	2	5.2
AgFe ₃	12	72	9	4	3	*	*	*	*	*	5.5
AgFe ₆	13	70	10	3	4	*	*	*	*	*	5.4
ZnAgFe ₃	17	67	7	3	3	2	1	*	*	*	5.1
ZnAgFe ₆	16	66	8	3	4	1	2	*	*	*	5.0

* Fase no incluida en el refinamiento

Por otro lado, se hace notar que los porcentajes de las fases Ag, Fe y Zn calculados con PowderCell en las muestras hidruradas (Tabla 6.3), se encuentran en buena concordancia tanto con las composiciones nominales, como con las obtenidas del microanálisis químico (Tabla 6.2). Esta comparación resalta el hecho de que las cuantificaciones de fases realizadas con este software son suficientes para esta discusión comparativa. Los valores menores a 3%p que se reportan en la Tabla 6.3 deben tomarse con cierta cautela, dado que son del mismo orden de magnitud de la precisión de la técnica.

6.3 Hidruración y Deshidruración de Muestras Seleccionadas Utilizando el Equipo PCT-M6000.

6.3.1 Cantidades de Hidrógeno Almacenadas y Liberadas por las Muestras Seleccionadas

En las Figuras 6.8a-f se presentan 9 ciclos de hidruración (P = 3 MPa) /deshidruración (P = 0.01 MPa) a diferentes temperaturas de una muestra de la aleación MgFe₃. Los ciclos se

realizaron secuencialmente en una misma muestra, empezando a 350 °C y terminando a 250 °C). A partir de estas Figuras, se estimaron los porcentajes de hidrógeno almacenado y liberado, así como los tiempos transcurridos para ello. Además, con estos datos se estimaron las velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.). Estos resultados se presentan en la Tabla 6.4.

La tendencia general que muestran estos datos es que tanto la cantidad almacenada, como la liberada aumentan con la temperatura. Para la temperatura de 350 °C, para la cual se realizaron un mayor número de ciclos, es claro que tanto la cantidad almacenada como liberada aumenta con el número de ciclos. Este hecho corrobora lo expuesto en la sección 2.3, en lo referente a que los tratamientos de activación de una muestra (diversos ciclos de hidruración/deshidruración) eliminan impurezas o contaminantes que pudieran interferir en los procesos de almacenamiento y liberación de hidrógeno.

Tabla 6.4 Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra MgFe₃; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas.

Ciclo	Temperatura, °C	Cantidad		Tiempo		Vel. Hid. %p min ⁻¹	Vel. Deshid. %p min ⁻¹
		Almacenada, %p	Transcurrido, min	Liberada, %p	Transcurrido, min		
1	350	4.8	41	4.4	50	0.12	0.09
2	350	4.9	43	4.9	39	0.11	0.13
3	350	5.4	51	5.4	63	0.11	0.09
4	350	5.4	51	5.4	51	0.11	0.11
5	350	5.6	40	5.6	81	0.14	0.07
6	350	5.6	30	5.6	32	0.19	0.18
7	300	5.4	60	5.0	60	0.09	0.08
8	300	5.4	41	5.0	62	0.13	0.08
9	250	4.9	59	1.2	61	0.08	0.02

Es interesante hacer notar que, a pesar de tratarse del 9° ciclo de captura/liberación de hidrógeno, la muestra MgFe₃ mostró una cinética de almacenamiento relativamente lenta a 250 °C y sólo logró liberar alrededor del 1.2 %p del hidrógeno capturado (Figura 6.8f). Sin embargo, la adición de Fe a Mg, bajo las condiciones estudiadas en este trabajo, posibilita la hidruración/deshidruración de MgFe₃ a 250 °C, a diferencia de la muestra Mg, que no se hidruró a esta temperatura.

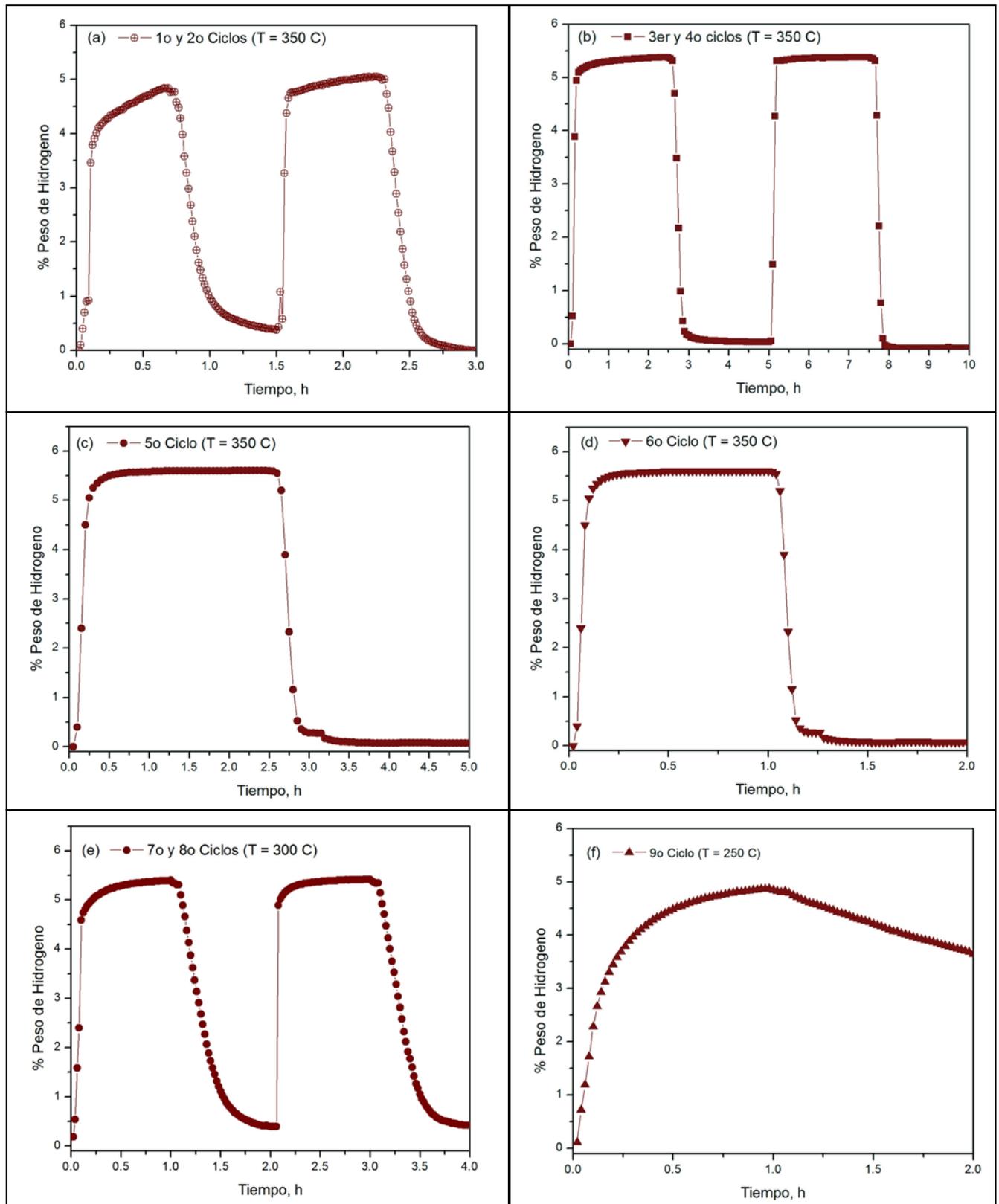


Fig. 6.8 Curvas de 9 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación MgFe₃: (a) 1^o y 2^o ciclos (350 °C), (b) 3^o y 4^o ciclos (350 °C), (c) 5^o ciclo (350 °C), (d) 6^o ciclo (350 °C), (e) 7^o y 8^o ciclos (300 °C) y (f) 9^o ciclo (250 °C).

Las Figuras 6.9a-d muestran 8 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno de una muestra de la aleación MgFe6 a diferentes temperaturas. Los porcentajes de hidrógeno almacenado y liberado respectivos se presentan en la Tabla 6.5. A partir de estos datos puede observarse, en general, un incremento tanto en la cantidad almacenada (entre 10-30%p) como en la liberada (entre 20-150%p) con respecto a la muestra MgFe3. Asimismo, es notoria una menor variación en los porcentajes de hidrógeno almacenado y liberado por la muestra MgFe6 (en los diferentes ciclos a una misma temperatura) con respecto a la muestra MgFe3. Por ejemplo, los porcentajes tanto de almacenamiento como de liberación de la aleación MgFe6 tuvieron una variación aproximada del 8% a 350 °C, mientras que los correspondientes a la muestra MgFe3 tuvieron una variación de ~ 16 y ~ 30 %, respectivamente, a la misma temperatura. Existen dos diferencias entre estas muestras que pudieran explicar conjuntamente este comportamiento: por un lado, MgFe3 mostró un mayor contenido de MgO que MgFe6 (14 %p contra 8 %p, respectivamente. Ver Tabla 6.3) y así, según lo expuesto en la sección 5.3.1, esta última muestra podría almacenar (y liberar) una mayor cantidad de hidrógeno que la muestra MgFe3 a una temperatura dada. Por otro lado, MgFe6 al tener un mayor contenido de Fe que MgFe3, puede ofrecer una mayor proporción de sitios activos que coadyuvan en la disociación de la molécula de H₂, con lo que se lograría una mayor cantidad de hidrógeno almacenado. Asimismo, una cantidad menor de MgO reduciría, en principio, la cantidad de ciclos o tratamientos necesarios para activar una determinada muestra, lo que respondería a la menor variación en las cantidades almacenadas y liberadas por la muestra MgFe6 en los diferentes ciclos a una temperatura dada.

Tabla 6.5 Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra MgFe6; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas.

Ciclo	Temperatura, °C	Cantidad		Tiempo		Vel. Hid. %p min ⁻¹	Vel. Deshid. %p min ⁻¹
		Almacenada, %p	Transcurrido, min	Liberada, %p	Transcurrido, min		
1	350	6.1	58	5.6	46	0.11	0.12
2	350	5.7	54	6.0	58	0.11	0.10
3	350	6.0	56	6.1	55	0.11	0.11
4	350	6.2	56	6.2	56	0.11	0.11
5	300	6.1	55	6.1	44	0.11	0.14
6	300	6.0	60	6.0	45	0.10	0.13
7	250	5.0	60	2.9	60	0.08	0.05
8	250	2.8	60	3.0	58	0.05	0.05

En la Figura 6.10 se presentan 6 ciclos secuenciales de hidruración/deshidruración para una misma muestra de la aleación ZnFe3 a diferentes temperaturas, mientras que los porcentajes

de almacenamiento y liberación de hidrógeno correspondientes se reportan en la Tabla 6.6. La cantidad almacenada a 350 °C varió entre 5.3 %p en el 1er ciclo a 5.7 %p en el 5° ciclo, mientras que la cantidad correspondiente a la liberación lo hizo de 4.6 %p (1er. ciclo) a 6.1 %p (5° ciclo), lo que indica una ligera variación en dichas cantidades para una misma temperatura (~ 9 % para el almacenamiento y ~ 32 % para la liberación), debida posiblemente al bajo contenido de MgO presente en esta muestra (~ 9 %p, Tabla 6.3). Sin embargo, esta variación es mayor en ambos casos que la mostrada por la aleación MgFe6 (con un contenido similar de MgO), pero del mismo orden de magnitud que la de la muestra MgFe3 (contenido de MgO ~ 14 %). Dado que la presencia de Zn es la diferencia fundamental entre las muestras MgFe3 y ZnFe3, puede pensarse que la fase Zn altera el comportamiento cinético de este sistema.

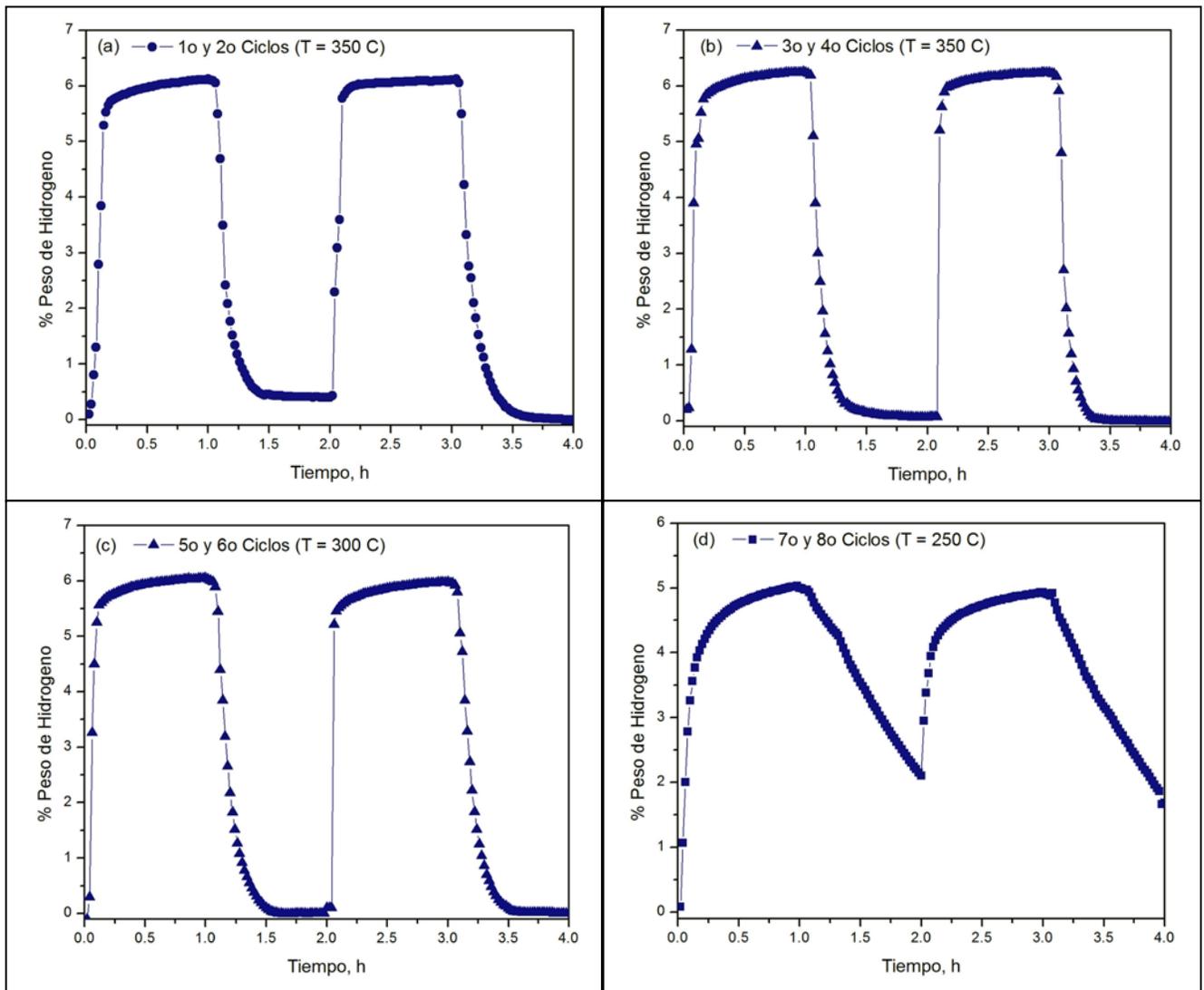


Fig. 6.9 Curvas de 8 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación MgFe6: (a) 1° y 2° ciclos (350 °C), (b) 3° y 4° ciclos (350 °C), (c) 5° y 6° ciclos (300 °C) y (d) 7° y 8° ciclos (250 °C).

En la Figura 6.11 se presentan 7 ciclos secuenciales de hidruración/deshidruración a diferentes temperaturas para una misma muestra de la aleación ZnFe6, mientras que los porcentajes de hidrógeno almacenados y liberados se reportan en la Tabla 6.7. Los contenidos de hidrógeno a 350 °C variaron entre 4.7 y 5.5 %p (variación ~ 15 %), mientras que los porcentajes liberados lo hicieron entre 4.1 y 5.6 %p (variación ~36 %). A este respecto, la muestra ZnFe6 presentó un comportamiento similar al de la aleación ZnFe3.

Tabla 6.6 Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra ZnFe3; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas.

Ciclo	Temperatura, °C	Cantidad		Tiempo		Vel. Hid. %p min ⁻¹	Vel. Deshid. %p min ⁻¹
		Almacenada, %p	Liberada, %p	Transcurrido, min	Transcurrido, min		
1	350	5.3	4.6	32	31	0.17	0.15
2	350	5.7	5.7	14	30	0.41	0.19
3	350	5.7	5.5	13	30	0.44	0.18
4	350	5.5	5.6	10	29	0.55	0.19
5	350	5.7	6.1	16	32	0.36	0.19
6	300	5.6	0.6	34	60	0.16	0.01

Tabla 6.7 Cantidades de hidrógeno almacenadas y liberadas por la Muestra ZnFe6; tiempos correspondientes y velocidades de hidruración (Vel. Hid) y de deshidruración (Vel. Deshid.) respectivas a diferentes temperaturas.

Ciclo	Temperatura, °C	Cantidad		Tiempo		Vel. Hid. %p min ⁻¹	Vel. Deshid. %p min ⁻¹
		Almacenada, %p	Liberada, %p	Transcurrido, min	Transcurrido, min		
1	350	5.0	4.1	15	31	0.33	0.13
2	350	4.7	5.6	12	31	0.39	0.18
3	350	5.5	5.6	21	69	0.26	0.08
4	350	5.5	5.5	24	48	0.23	0.11
5	350	5.4	5.3	41	64	0.13	0.08
6	300	5.0	5.2	17	29	0.29	0.18
7	300	5.3	1.0	59	60	0.09	0.02

Cabe hacer notar que el comportamiento de las muestras ZnFe3 y ZnFe6 a 300 °C es similar al de las muestras MgFe3 y MgFe6 a 250 °C (Figuras 6.8f y 6.9d), en cuanto al perfil cinético de almacenamiento y las cantidades liberadas de hidrógeno, lo que confirmaría que la adición de Zn a estos sistemas tiende a disminuir las cantidades de hidrógeno almacenado y liberado por dichos materiales.

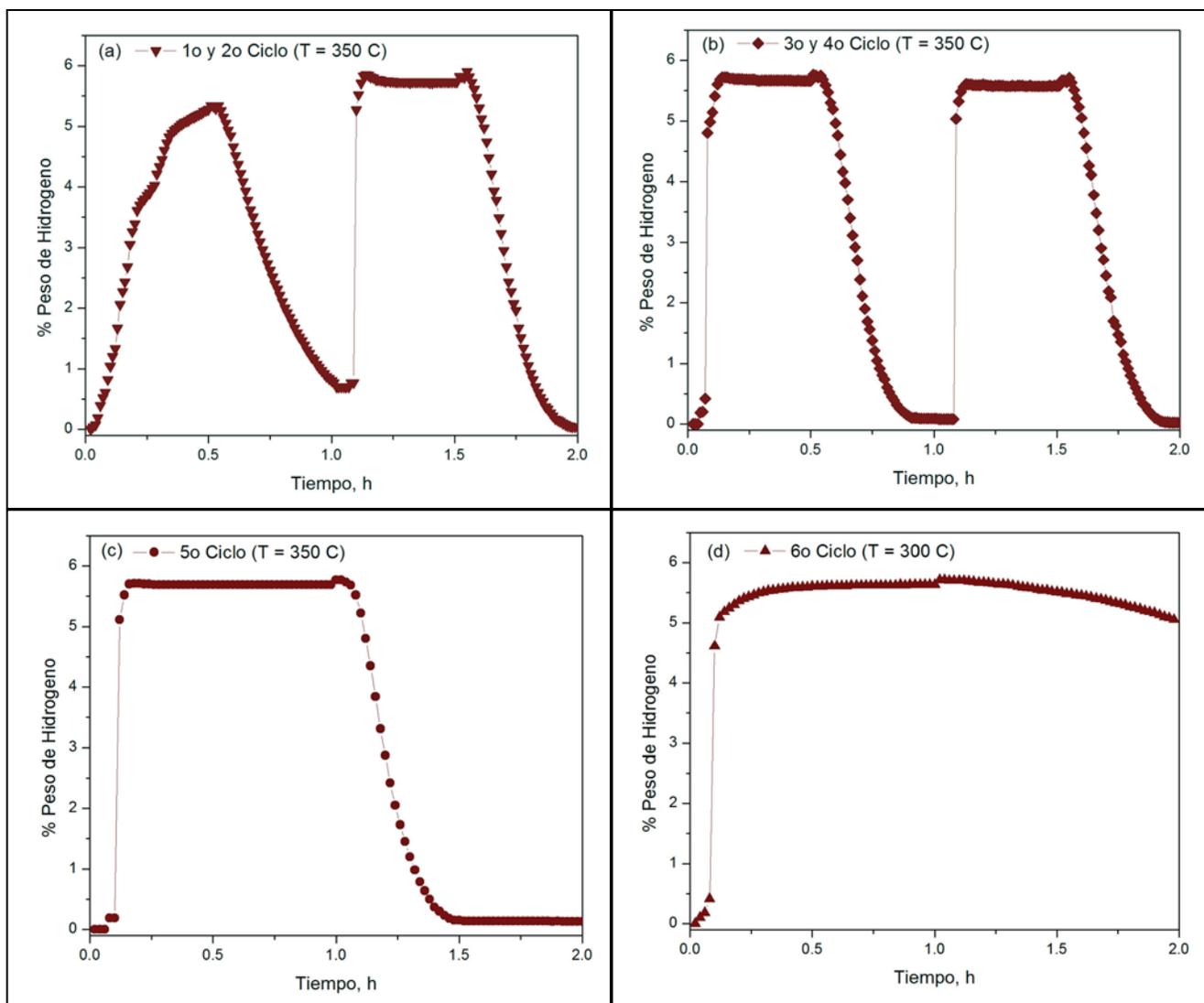


Fig. 6.10 Curvas de 6 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación ZnFe₃: (a) 1° y 2° ciclos (350 °C), (b) 3° y 4° ciclos (350 °C), (c) 5° ciclo (350 °C) y (d) 6° ciclo (300 °C).

6.3.2 Estimación de las Velocidades de Hidruración y Deshidruración de las Muestras Seleccionadas

Con las cantidades almacenadas y liberadas de hidrógeno por las diferentes muestras, así como con los tiempos empleados para ello, se estimaron las velocidades respectivas de almacenamiento (Vel. Hid.) y liberación (Vel. Hid.) que se reportan en las Tabla 6.4 a 6.7. A partir de estos cálculos, puede decirse que la tendencia general es que la velocidad de hidruración es mayor que la de deshidruración para una temperatura dada. Que la velocidad de deshidruración sea menor que la de hidruración para estos sistemas se explica por la menor movilidad de los átomos de hidrógeno en una matriz de MgH₂ que en una de Mg (la difusión de

átomos de H en MgH_2 es aproximadamente 3 órdenes de magnitud menor que en Mg, [83]). Así por ejemplo, la diferencia porcentual entre ambas velocidades varía desde $\sim 1500\%$ ($ZnFe_3$ a $250\text{ }^\circ\text{C}$) hasta $\sim 7\%$ (para $MgFe_3$ o $MgFe_6$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$). La excepción de este comportamiento es la muestra $MgFe_6$, para la cual algunas de las velocidades de deshidruración estimadas son mayores que las de hidruración (por ejemplo, a $300\text{ }^\circ\text{C}$). Es necesario un estudio más detallado (mayor número de ciclos de almacenamiento/liberación, por ejemplo) para dilucidar si este comportamiento tiene relación con el mayor contenido de Fe en esta muestra (que de alguna manera afectara positivamente la velocidad de deshidruración) o si se trata de algún error experimental de medición. Es claro también, que las menores diferencias porcentuales entre ambas velocidades se presentaron en esta muestra.

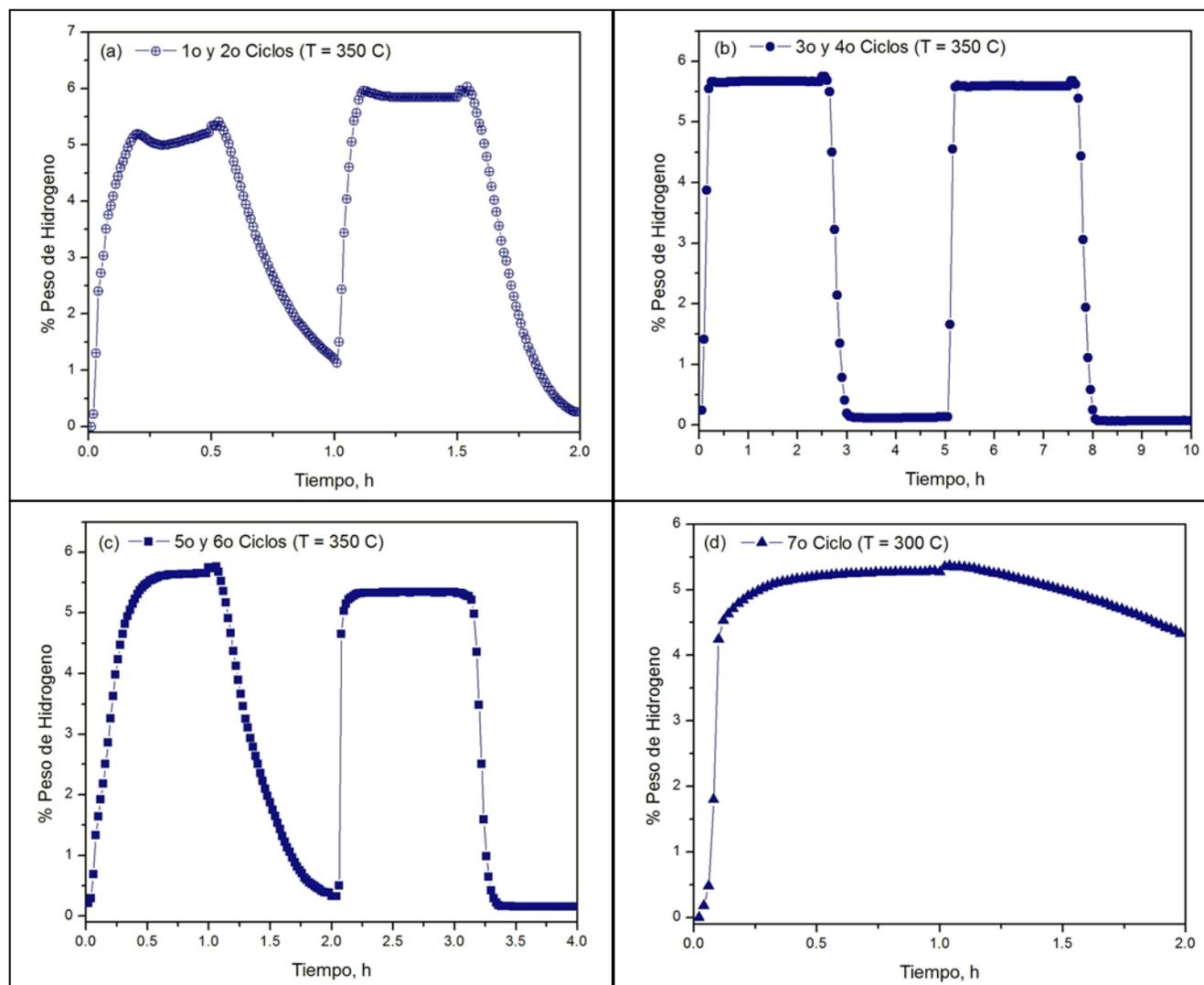


Fig. 6.11 Curvas de 7 ciclos de almacenamiento/liberación de hidrógeno para una muestra de la aleación $ZnFe_6$: (a) 1º y 2º ciclos ($350\text{ }^\circ\text{C}$), (b) 3er ciclo ($350\text{ }^\circ\text{C}$), (c) 5º y 6º ciclos ($350\text{ }^\circ\text{C}$) y (d) 7º ciclo ($300\text{ }^\circ\text{C}$).

Además, las velocidades de almacenamiento y liberación aumentan con la temperatura para las muestras MgFe₃, ZnFe₃ y ZnFe₆, que es la tendencia esperada. Una vez más, es la muestra MgFe₆ la que presenta un comportamiento diferente, en especial a 300 °C (ver Tabla 6.5). El incremento en la velocidad de hidruración con la temperatura varía entre ~ 150 % (para la muestra MgFe₃) a ~ 250 % (para ZnFe₃). El aumento correspondiente en la velocidad de deshidruración varía entre ~ 180 % (MgFe₆) a 1800 % (ZnFe₃). Por otro lado, a partir de las Tablas 6.4-7.6, es claro que las velocidades más elevadas tanto de hidruración como de deshidruración son las de la muestra ZnFe₃. Por ejemplo, para los diferentes ciclos a 350 °C, las velocidades de hidruración promedio son 0.13, 0.11, 0.38 y 0.27 %p min⁻¹ para las muestras MgFe₃, MgFe₆, ZnFe₃ y ZnFe₆, respectivamente. Los valores promedio correspondientes para la velocidad de deshidruración son 0.11, 0.11, 0.18, 0.12 %p min⁻¹.

En síntesis, al comparar los diversos sistemas base Mg-Fe entre sí, resalta el hecho de que las muestras sin Zn (MgFe₃ y MgFe₆) pudieron almacenar y liberar hidrógeno a 250 °C, mientras que las que sí lo contienen no lo hicieron. Al aumentar la temperatura a 300 y 350 °C, aunque en general las muestras con Zn almacenaron (y liberaron) cantidades de hidrógeno ligeramente menores que las que no lo contienen, las velocidades tanto de hidruración como de deshidruración de las primeras son superiores a las de las segundas. Sin embargo, debido principalmente a la presencia de MgO en las muestras, no es posible aislar con precisión el efecto de Zn. En las Figuras 6.12a-f se resumen las velocidades de hidruración y deshidruración de los sistemas base Mg-Fe, además de las correspondientes a las muestras Mg y Mg-Li, que se presentan con fines comparativos (un solo ciclo a cada temperatura).

A partir de estas Figuras, resalta el hecho de que las únicas muestras que lograron hidrurarse a 250 °C fueron MgFe₃, MgFe₆ y Mg-Li, siendo la velocidad de hidruración de ésta última la más elevada, a saber 0.08, 0.07 (promedio de dos ciclos a esta temperatura) y 0.16 %p min⁻¹, respectivamente. Este último valor corresponde al 1er (y único) ciclo de almacenamiento/liberación de la muestra Mg-Li, mientras que los de las muestras MgFe₃ y MgFe₆ corresponden a los ciclos de almacenamiento/liberación 9 y 7 y 8 (promedio de ambos valores), respectivamente. Ya que podrían considerarse como "activadas" las muestras MgFe₃ y MgFe₆ después de dicho número de ciclos, la diferencia entre las velocidades de hidruración puede adscribirse a la presencia de Li en la muestra Mg-Li, más que a un proceso de activación de esta última muestra (recordar que esta muestra contiene entre 3-6 %p de Fe debido a la contaminación durante la molienda). Al aumentar la temperatura a 300 °C, el efecto del Li es menos notorio, de tal manera que las velocidades (el promedio de los diferentes ciclos) de hidruración y deshidruración de la muestra Mg-Li son comparables a las de la muestra MgFe₃, a saber 0.18 (Vel. Hid.) y 0.09 %p min⁻¹ (Vel. Deshid.) contra 0.19 (Vel. Hid.) y 0.1 %p min⁻¹ (Vel. Deshid.), respectivamente, que son de las velocidades de hidruración y deshidruración más elevadas a dicha temperatura. A 350 °C, la muestra ZnFe₃ es la que presenta la velocidad de hidruración más elevada, seguida por ZnFe₆ y Mg-Li (los valores promedio de los diferentes ciclos, a saber 0.38, 0.27 y 0.21 %p min⁻¹, respectivamente). Estas mismas muestras son las que tienen la velocidad promedio de deshidruración más elevada, aunque en un orden diferente (0.18, 0.12 y 0.18 %p min⁻¹).

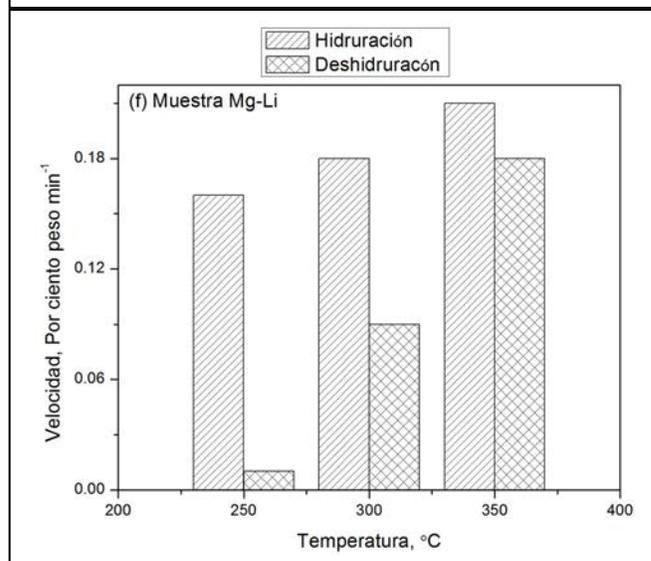
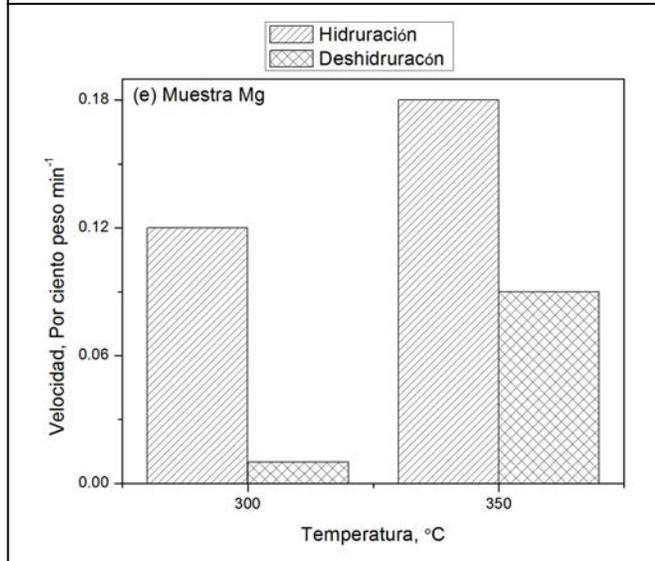
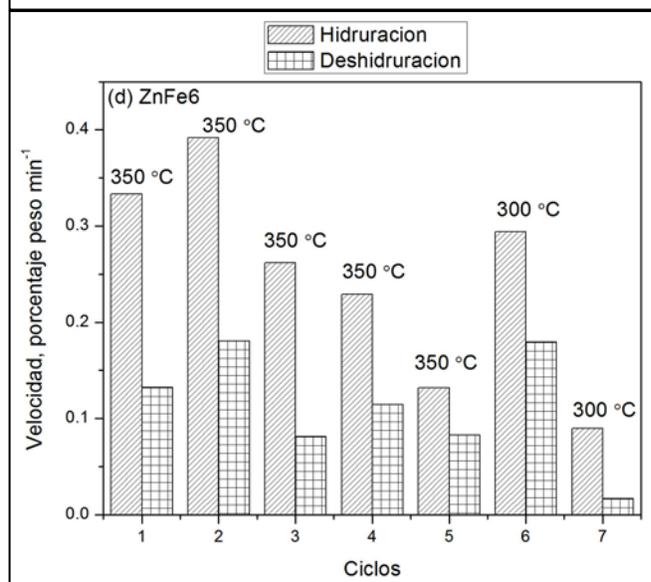
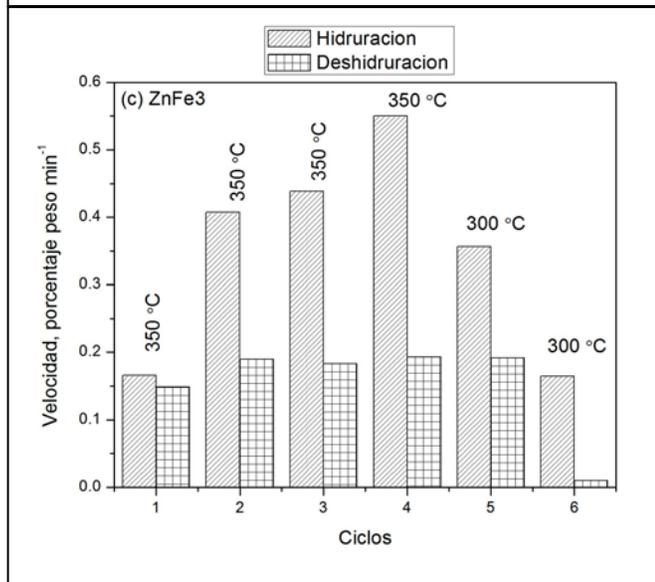
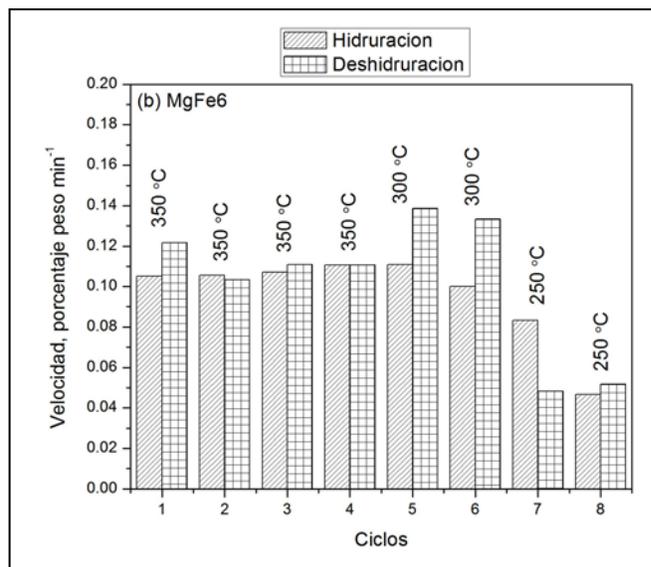
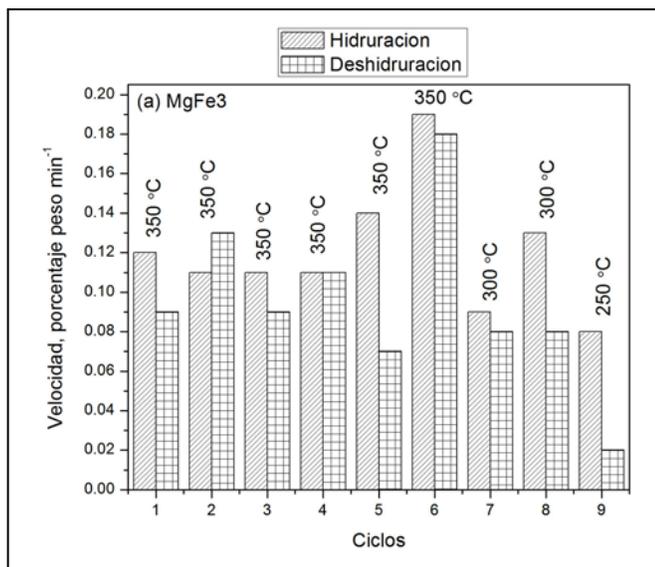


Fig. 6.12 Velocidades de hidratación y deshidratación de las muestras: (a) MgFe3, (b) MgFe6, (c) ZnFe3, (d) ZnFe6, (e) Mg y (f) Mg-Li.

Por último, es interesante hacer notar que las cantidades de hidrógeno almacenadas por las aleaciones base Mg-Fe, calculadas a partir de la estimación cuantitativa de fases utilizando el software PowderCell (Tabla 6.3, última columna), concuerdan en forma razonable con los porcentajes de hidrógeno almacenado medidos para dichas muestras utilizando el equipo PCT-M6000 (Tablas 6.4-6.7).

6.3.3 Curvas PCT de las Muestras Seleccionadas

En las Figuras 6.13-6.16 se presentan las curvas PCT de almacenamiento/liberación de hidrógeno a diferentes temperaturas de las aleaciones MgFe₃, MgFe₆, ZnFe₃ y ZnFe₆. A las temperaturas de 350 y 300 °C, las curvas PCT de las muestras MgFe₃ (Figuras 6.13a-d) y MgFe₆ (Figuras 6.14a-c) presentan el perfil esperado, es decir, las mesetas de presión (tanto para la captura, como para la liberación) aparecen a una presión mayor conforme aumenta la temperatura. Además, dichas mesetas sólo muestran una ligera pendiente, por lo que podría decirse que estas gráficas se obtuvieron en condiciones cercanas al equilibrio.

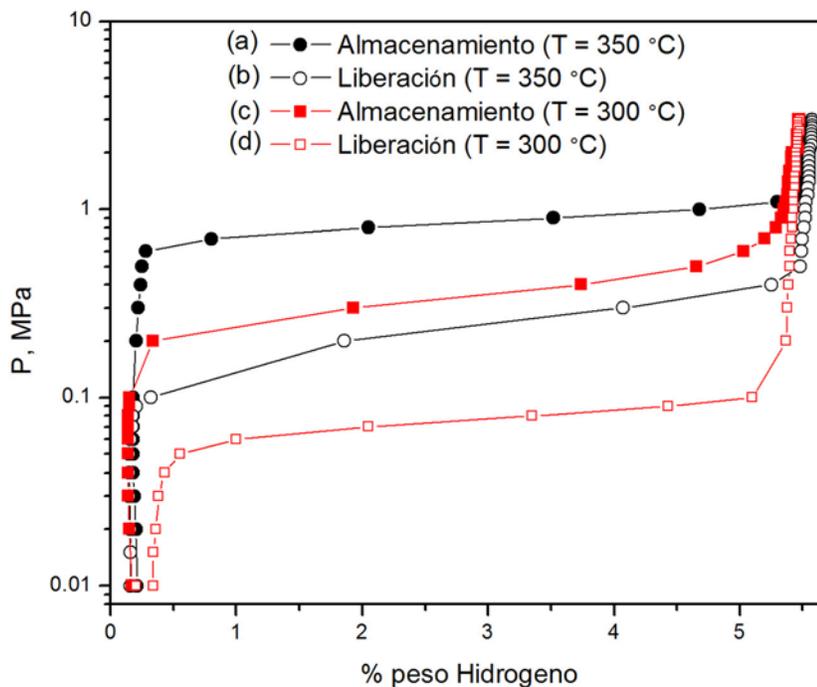


Figura 6.13 Curvas PCT de la aleación MgFe₃ para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C.

A 250 °C sólo se obtuvo la curva PCT para la muestra MgFe₆ (Figuras 6.14e-f) y es claro de la gráfica que no se obtuvo bajo condiciones de equilibrio; no hay meseta de presión para la etapa

de almacenamiento, sino un incremento casi monótono y lineal del porcentaje de hidrógeno almacenado conforme aumenta la presión, mientras que prácticamente no hay liberación de hidrógeno a esta temperatura en el tiempo predeterminado. Obsérvese que este mismo comportamiento se presenta para las muestras ZnFe3 (Figuras 6.15a-d) y ZnFe6 (Figuras 6.16a-d), pero a una temperatura 50 °C mayor, es decir, a 300 °C. Esto indica nuevamente que la presencia de Zn en las aleaciones Mg-Fe (esto es, las aleaciones ZnFe3 y ZnFe6) es desventajosa para las reacciones de hidruración/deshidruración bajo las condiciones exploradas en este trabajo.

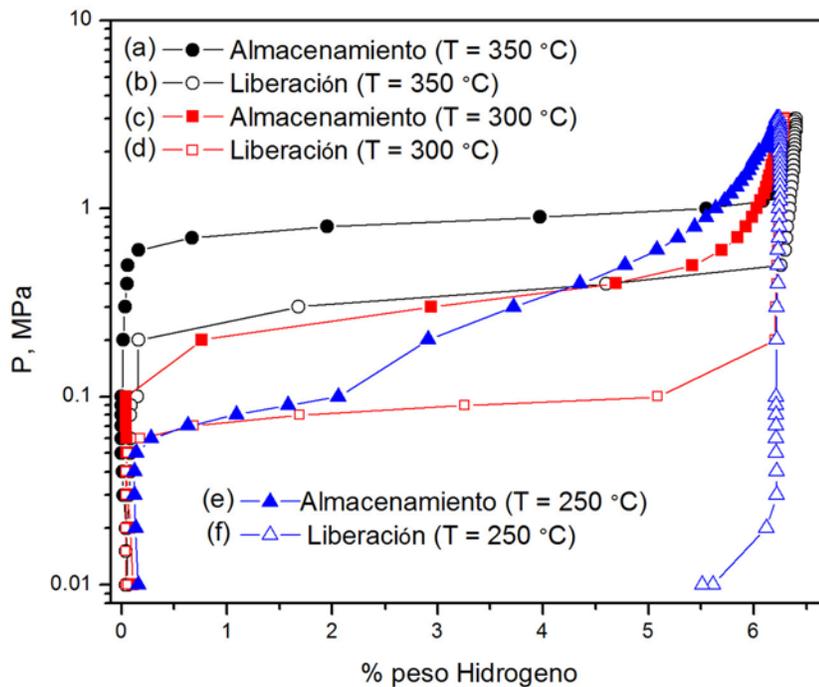


Figura 6.14 Curvas PCT de la aleación MgFe6 para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C, (e) y (f) 250 °C.

De forma análoga a la estimación de la presión de equilibrio, P_{eq} , (de almacenamiento y de liberación de hidrógeno) para las aleaciones Mg y Mg-Li (sección 5.5, Tabla 5.7), se estimaron las presiones correspondientes para las muestras MgFe3, MgFe6, ZnFe3 y ZnFe6. Los valores determinados, tanto para las aleaciones base Mg-Fe como para Mg y Mg-Li (que se repiten para facilitar la comparación) se presentan en la Tabla 6.8.

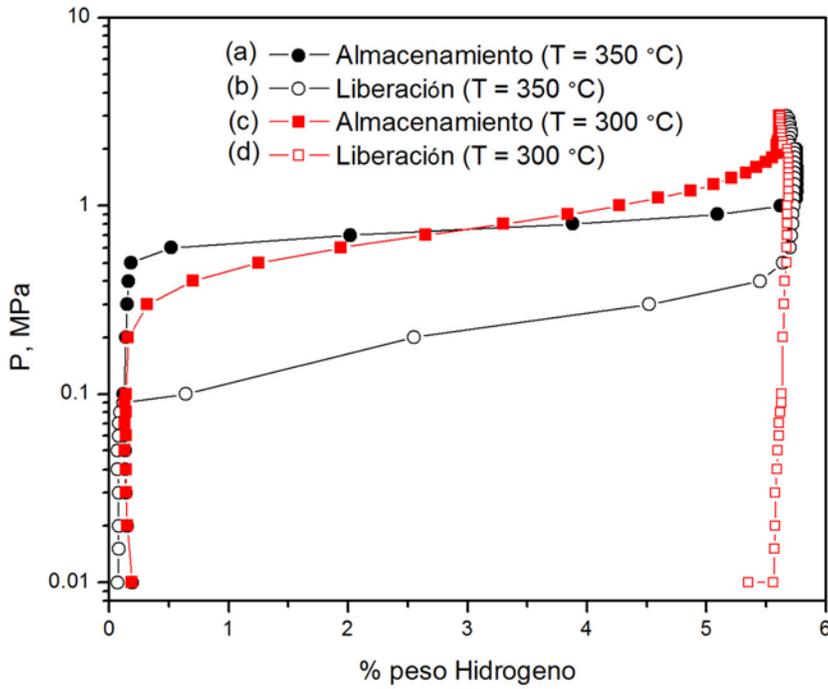


Figura 6.15 Curvas PCT de la aleación ZnFe3 para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C.

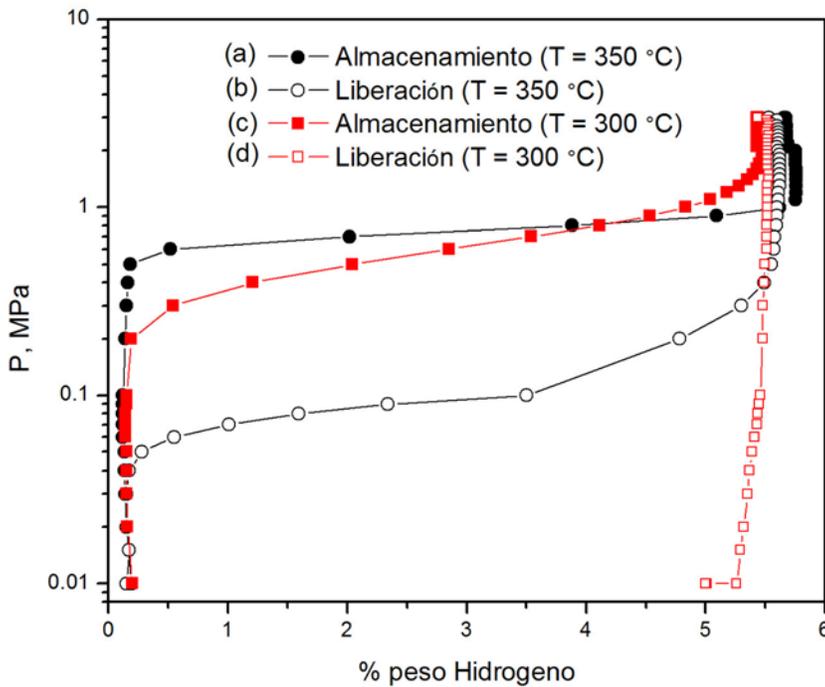


Figura 6.16 Curvas PCT de la aleación ZnFe6 para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno a: (a) y (b) 350 °C, (c) y (d) 300 °C.

Tabla 6.8 Estimación de la presión de equilibrio, P_{eq} , (de formación y descomposición del hidruro) para aleaciones base Mg-Fe y para Mg y Mg-Li.

Aleación	Temperatura, °C	P_{eq} , MPa	
		(Formación del Hidruro)	(Descomposición del Hidruro)
MgFe3	300	0.32	0.08
	350	0.85	0.22
MgFe6	250	0.22	No hubo
	300	0.30	0.09
	350	0.82	0.35
ZnFe3	300	0.70	No hubo
	350	0.71	0.20
ZnFe6	300	0.60	No hubo
	350	0.71	0.09
Mg	300	0.60	No hubo
	350	1.60	0.07
Mg-Li	250	0.40	No hubo
	300	0.42	0.04
	350	0.85	0.38

Es claro que la adición de Fe al Mg permitió la liberación de hidrógeno a 300 °C en las muestras MgFe3 y MgFe6, lo que no ocurrió para Mg puro. Cuantitativamente, la adición de Fe elevó P_{eq} (liberación) hasta un valor de 0.08 y 0.09 MPa, respectivamente, con relación a la de Mg puro (< 0.02 MPa, Figura 5.29). Este incremento apunta hacia una desestabilización de la fase MgH_2 en las aleaciones base Mg-Fe. Ya se ha señalado que en la aleación Mg-Li se observa un efecto similar a 300 °C, pero debe tenerse en mente que esta aleación también contiene Fe y, por lo tanto, no es posible asociar el incremento en el valor de P_{eq} únicamente al Li o al Fe. A 350 °C, el efecto de desestabilización de la fase Fe es más marcado; los valores de P_{eq} (liberación) para MgFe3 y MgFe6 son, respectivamente, 0.22 y 0.35 MP e incluso el valor correspondiente a la muestra Mg-Li es del mismo orden (0.38 MPa).

Concluyendo, la adición de Fe a Mg aumenta las velocidades de hidruración y deshidruración (Tablas 6.4-6.7) y desestabiliza en cierta medida la fase MgH_2 (Tabla 6.8). Por otra parte, la presencia de Zn (aleaciones ZnFe3 y ZnFe6) resulta ser contraproducente en el sentido de que evita la deshidruración de dichas aleaciones a 250 °C. Sin embargo, son precisamente las

muestras ZnFe3 y ZnFe6 las que presentan las velocidades de hidruración/deshidruración más elevadas (a 300 y 350 °C), bajo las condiciones estudiadas en este trabajo.

Por otro lado, globalmente, las velocidades de hidruración y de deshidruración de la aleación Mg-Li son más elevadas que las de las aleaciones MgFe3 y MgFe6, indicando que la presencia combinada de Fe y Li acelera aún más estas reacciones. Asimismo, la presencia combinada de Fe y Li en la aleación Mg-Li desestabiliza la fase MgH₂ en esta muestra, con respecto a la muestra Mg, a juzgar por el hecho de que en esta última muestra no hubo descomposición del hidruro a 300 °C, mientras que en la primera sí la hubo (Tabla 6.8). Esta desestabilización es mayor a 350 °C que a 300 °C, en comparación con las encontradas para las aleaciones MgFe3 y MgFe6, bajo las condiciones exploradas en esta investigación.

6.3.4 Comparación de los Resultados Cinéticos de las Muestras base Mg-Fe con los Reportados en la Literatura

No se encontraron reportes en la literatura de sistemas base Mg-Fe que coincidieran totalmente con las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo (materias primas, método de síntesis, composiciones, temperaturas de hidruración/deshidruración, etc.), sin embargo, los trabajos que mayores similitudes experimentales tienen con la presente investigación se mencionan a continuación. Baum y cols. [84] reportan porcentajes de hidrógeno almacenado en polvos molidos (e hidrurados) de Mg con 10 % p Fe de ~ 4.7, 4.8 y 4.6 %p a 290, 300 y 350 °C, respectivamente. Estas capacidades de almacenamiento son inferiores a las que presentaron las muestras MgFe3 y MgFe6 a 300 y 350 °C (5.4 y 5.3 %p en promedio, respectivamente). Es más, aún a 250 °C, estas muestras presentan capacidades de almacenamiento mayores (de 4.9 y 5.0 %p, ver Tablas 6.4 y 6.5). Sin embargo, con los datos reportados en [85] pueden estimarse velocidades de deshidruración de 0.21, 0.29 y 1.5 %p min⁻¹ para el material Mg + 10 %p Fe a 290, 300 y 350 °C, respectivamente, valores significativamente más grandes que los obtenidos para las muestras base Mg-Fe de esta investigación (Tablas 6.4 a 6.7 o Figura 6.12). Por su parte, Liang y cols. [86] reportan capacidades de almacenamiento en polvos molidos (e hidrurados) de MgH₂ + 5 % at Fe de 4.6 y 5.2 %p a 250 y 300 °C. Las capacidades correspondientes de la muestra MgFe3 son 4.9 y 5.4 (promedio) %p, mientras que las de MgFe6 son 3.9 (promedio) y 6.1 (promedio) %p. Asimismo, las velocidades de almacenamiento estimadas a partir de los datos reportados en [86] para MgH₂ + 5 % at Fe son 0.64, 0.92 y 1.04 %p min⁻¹ a 235, 250 y 300 °C, también superiores a las encontradas para las muestras MgFe3 y MgFe6.

El efecto ventajoso de las adiciones de Fe (o Li) a Mg descrito en los párrafos anteriores ha tratado de ser explicado por diversos autores [84-90]. Khrussanova y cols. [85] sostienen que el mecanismo catalítico de las adiciones metálicas a Mg puede dividirse en dos grupos, a saber: a) metales que forman hidruros binarios (como Ce, Ti, Li, Nb, entre otros) y que pueden "bombear" átomos de hidrógeno a la superficie de Mg y b) metales que no forman hidruros binarios (Fe, Co, Cr entre otros) y que actúan como sitios activos que facilitan la disociación de

la molécula de hidrógeno. Por su parte, Konstanchuk y cols. [87] comparten este punto de vista al sugerir que los metales adicionados actúan como catalizadores que proveen átomos de hidrógeno hacia la superficie del Mg, ya sea generando sitios activos para la disociación de la molécula de H₂ (y la posterior combinación entre átomos de H y átomos de Mg) o formando su propio hidruro y funcionando como las llamadas "bombas de hidrógeno". La generación de sitios activos que proporcionan ciertas adiciones metálicas en Mg, ha tratado de explicarse con base en estudios de propiedades electrónicas, tanto teóricos (semiempíricos y ab-initio) como experimentales [85-89]. Por ejemplo, Baum y cols. [84] sostienen que la presencia de orbitales "d" parcialmente ocupados en ciertos metales (como en el caso de Fe: [Ar] 2d⁶ 4s²) es una característica que favorece la disociación de la molécula de hidrógeno y, por ende, el almacenamiento de hidrógeno en materiales base Mg que los contengan. Bajo esta perspectiva, puede explicarse el comportamiento superior de las muestras base Mg-Fe con respecto a Mg puro. Asimismo, podría explicarse al menos en parte, que las muestras Mg-Fe adicionadas con Zn hayan almacenado una menor cantidad de hidrógeno que los materiales sin este último elemento, ya que la estructura electrónica de Zn presenta orbitales "d" completamente ocupados y, además, el orbital más externo completamente lleno (Zn: [Ar] 3d¹⁰ 4s²). En el caso de la muestra Mg-Li podría estar presente tanto el mecanismo de generación de sitios activos debido al Fe (producto de la contaminación por la molienda), como el mecanismo de "bombeo" de átomos de hidrógeno por la presencia de Li. Sin embargo, se requiere de estudios más detallados para esclarecer esta situación.

Por otro lado, Okonska y cols. [88] sugieren que la presencia en solución de metales de transición modifica la estructura electrónica de Mg, lo que influye fuertemente en las propiedades de almacenamiento/liberación de hidrógeno de este metal. Jurczyk y cols. [89,90] han reportado un ensanchamiento considerable de la banda de valencia en Mg nanocrystalino debido a la presencia de cristalitas altamente deformados, en comparación con Mg policristalino convencional. Según estos autores, las fuertes microtensiones al interior de los nanocristales aumentan las distancias entre los átomos localizados en las fronteras de grano, por lo que éstas se transforman en vías rápidas de difusión. Debido a ello, las velocidades de almacenamiento/liberación de hidrógeno que presenta Mg nanocrystalino con respecto a su contraparte policristalina son superiores. Además, en [89,90] se reporta un ensanchamiento adicional de la banda de valencia de Mg nanocrystalino con la adición de metales de transición, ya que dicha adición aumenta el desorden y las microtensiones del material, dando lugar a estructuras altamente deformadas que funcionarían como vías rápidas de difusión.

Capítulo 7

7.1 Conclusiones (Simulación Molecular)

Los cálculos efectuados permiten deducir que:

- La desestabilización termodinámica (aumento en el valor de ΔH) de la fase MgH_2 con la adición de M aumenta en el orden: $Sc < Mg < Y < Zn < Al < Li < Ga < Ag$
- El valor de la entalpía de solución del hidrógeno en la matriz formada por una solución sólida de M en magnesio disminuye en el orden: $Mg < Ga < Ag < Zn < Al < Li < Y < Sc$
- Los elementos aleantes que inducen la mayor desestabilización de la fase MgH_2 (Ag y Ga) son los que producen la menor reducción en la entalpía de solución del hidrógeno, mientras que aquéllos que más favorecen la solubilidad del hidrógeno (Sc, Y) son los que desestabilizan menos al hidruro de magnesio
- Ag, Li, Ga, Al y Zn parecen proporcionar un efecto positivo tanto en la desestabilización del hidruro (lo que redundaría en temperaturas más bajas de descomposición del hidruro), como en proveer ambientes más favorables para la solubilidad del hidrógeno

7.2 Conclusiones (Parte Experimental)

La molienda de polvos de Mg, así como el aleado mecánico de Mg-M (M = Ag, Al, Fe, LiH, Zn e Y) bajo las condiciones exploradas (216 ks, 1.5 ml de ACP), permiten deducir que:

- Los productos obtenidos del aleado mecánico fueron de naturaleza nanocrystalina, con dominios cristalinos de tamaño inferior a 30 nm
- Como resultado de su naturaleza nanocrystalina, los polvos molidos/aleados de Mg y Mg-M se pudieron hidrurar sin tratamientos previos de activación, en algunos casos a temperaturas tan bajas como 200 °C
- A juzgar por el ensanchamiento de los picos de difracción en los difractogramas de los polvos hidrurados, se conservó la naturaleza nanocrystalina de los mismos aún después de hidrurar a 300 °C
- La mayor proporción de MgH_2 se formó en las muestras $MgFe_3$, $Mg-Li$ y $AgFe_3$ (81, 73 y 72 %p, correspondiente a 6.2, 5.6 y 5.5 %p de hidrógeno, respectivamente), al hidrurar durante 30 min (300 °C / 3 MPa) en el reactor Parr

- Los sistemas en los que menor cantidad de MgH_2 se formó fueron Mg-Ag, Mg-Al y Mg-Zn (2, 2 y 6 %p, correspondientes a 0.2, 0.2 y 0.5 %p de hidrógeno, respectivamente), al hidrurar durante 10 min (200 °C / 0.5 MPa) en el reactor Parr
- Las aleaciones binarias Mg-M (M = Ag, Al, Zn e Y) almacenaron menores cantidades de hidrógeno que Mg puro (muestra Mg). Sólo la aleación Mg-Li almacenó cantidades de hidrógeno mayores que la muestra Mg
- Todas las aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias base Mg-Fe almacenaron cantidades mayores de hidrógeno que Mg puro. Sin embargo, la tendencia general fue la disminución del porcentaje de hidrógeno almacenado conforme aumenta el número de aleantes. Así, la muestra $MgFe_3$ almacenó 6.2 %p, mientras que el porcentaje correspondiente de la muestra cuaternaria $ZnAgFe_6$ fue 5.0 %p (la muestra Mg almacenó 4.7 %p) al hidrurarse durante 30 min (300 °C / 3 MPa)
- Muestras expuestas por períodos prolongados (meses) al aire de laboratorio formaron menores cantidades de MgH_2 en comparación con muestras almacenadas en argón. Esto se explica por la elevada cantidad de MgO presente en las primeras.
- La adición de Fe a Mg incrementa las velocidades de deshidruración y de deshidruración de Mg y permite tanto su hidruración, como su deshidruración a temperaturas tan bajas como 250 °C
- Las velocidades de hidruración y de deshidruración más elevadas se encontraron en las muestras $ZnFe_3$ (0.19 y 0.18 %p min^{-1} , respectivamente, a 350 °C. Para Mg: 0.18 y 0.1 %p min^{-1} , respectivamente) y $ZnFe_6$ (0.11 y 0.14 %p min^{-1} , respectivamente, a 300 °C. Para Mg: 0.12 y 0.01 %p min^{-1} , respectivamente). Sin embargo, estas muestras no pudieron hidrurarse a 250 °C
- El efecto ventajoso de la adición de Li o de Fe (o ambos) es más notorio a la temperatura de 250 °C, lográndose la hidruración y deshidruración a esta temperatura de muestras de $MgFe_3$, $MgFe_6$ y Mg-Li, mientras que el Mg puro molido no pudo hidrurarse a dicha temperatura.
- La desestabilización termodinámica predicha por la simulación no pudo corroborarse experimentalmente mediante las curvas PCT, debido a que las muestras se oxidaron al contacto con el aire (en mayor o menor grado) y en los cálculos teóricos no se tomó en consideración dicha oxidación. También es posible que el modelo utilizado para los cálculos teóricos no represente fidedignamente los procesos atomísticos involucrados en las reacciones de hidruración y deshidruración.

APÉNDICES

Simulación Molecular

La búsqueda por sintetizar materiales susceptibles de almacenar hidrógeno (en formas y cantidades atractivas para su aplicación práctica) se ha basado fundamentalmente en métodos empíricos de prueba y error: haciendo pequeñas modificaciones en materiales de propiedades conocidas y probándolos experimentalmente en el laboratorio. Si bien es cierto que estas variaciones se fundamentan en mayor o menor medida en algunos principios básicos de difusión, cinética química, fenómenos interfaciales y catálisis sólido-gas, el elevado número de combinaciones que tendrían que probarse experimentalmente hace que la búsqueda de nuevos materiales sea laboriosa, lenta, tediosa y cara. Un camino alternativo sería aquél en el cual las propiedades deseadas pudieran predecirse mediante un cálculo y así diseñar o confeccionar un material viable *antes* de sintetizarlo y probarlo en el laboratorio. Este cálculo sería necesario para acotar razonablemente el trabajo experimental.

Afortunadamente, ya se cuenta con esta herramienta de "cálculo" para modelar propiedades de la materia condensada: la *simulación molecular*. La meta de la simulación molecular es el modelado o descripción de sistemas moleculares o atómicos reales usando tan pocos parámetros arbitrarios o empíricos como sea posible (o, de preferencia, ninguno). Los métodos que se utilizan para el cálculo de las propiedades de sistemas de moléculas o átomos pueden dividirse en 4 grandes grupos, a saber:

- *Métodos Empíricos*: Como el Ciclo de Born-Haber. Utiliza parámetros obtenidos por calorimetría o derivados de curvas PCT. Restringido únicamente a la estimación de entalpías de formación.
- *Métodos Semiempíricos (o Parametrizados)*: Utilizan parámetros obtenidos experimentalmente para la descripción de las propiedades moleculares. Pueden combinar parámetros obtenidos experimentalmente con aproximaciones mecano-cuánticas (como el método de Hückel) o estimar propiedades únicamente mediante el uso intensivo de parámetros (como el modelo de Miedema o el método de la Mecánica Molecular, que describe los enlaces químicos como sistemas armónicos simples, esto es, como resortes).
- *Métodos Ab Initio (o de "Primeros Principios")*: No utilizan parámetros empíricos en la descripción de las propiedades de un sistema, tan sólo constantes y cantidades físicas fundamentales (como el número atómico, por ejemplo). Se basan en la solución de la ecuación de onda molecular para la descripción de las propiedades moleculares.

- *Método del Funcional de la Densidad*: No intenta el cálculo de la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular y la energía electrónica a partir de la densidad. Los puristas separan este método de los métodos *ab initio*, puesto que en la teoría de funcionales de densidad (TFD) no se resuelve el Hamiltoniano correcto. Si bien es cierto que los funcionales que se utilizan se derivan usualmente de datos experimentales, sólo se usan para parametrizar la densidad electrónica y no se requieren parámetros diferentes para átomos diferentes. Además, sólo se requiere una cantidad mínima de parámetros (< 20). Por estas razones es usual que los métodos TFD también se consideren como *ab initio*.

Los cuatro métodos poseen ventajas y desventajas. Por ejemplo, una ventaja de los métodos empíricos o de los semi-empíricos es que el tiempo-máquina requerido para un cierto cálculo es pequeño, desde unos cuantos minutos hasta unas cuantas horas, dependiendo del método. En contraste, el mismo cálculo realizado con un método *ab initio* podría tardar días o semanas para llevarse a cabo, suponiendo que se efectuaran en las mismas plataformas computacionales. Debido a lo anterior, el número de átomos que un método dado puede manejar en forma práctica es máximo para un método empírico (sistemas de miles de átomos) y mínimo para uno basado en Primeros Principios (desde decenas hasta unos cuantos átomos, dependiendo del método y la calidad del cálculo). En la Tabla A1.1 se resumen algunas de las características más importantes de algunos de los métodos empíricos, semi-empíricos, TFD y *ab initio* más conocidos.

Una desventaja de los métodos empíricos y semi-empíricos es que están fuertemente parametrizados, requiriendo entre decenas o miles de parámetros (dependiendo del método) cuyos valores se deben obtener experimentalmente. Sobra decir que muchos de estos parámetros sólo pueden aplicarse a un determinado sistema o grupo de átomos (por ejemplo, existen parámetros aplicables sólo a compuestos intermetálicos y que no podrían aplicarse a soluciones sólidas, aunque estuvieran involucrados los mismos elementos metálicos). En contraste, los métodos TFD y *ab initio* sólo requieren los valores de algunas variables (y constantes) físicas fundamentales (como el número atómico de los elementos involucrados, es decir, el número de electrones del sistema). Además, por lo general los métodos empíricos (y semi-empíricos) proporcionan una menor cantidad de información sobre las propiedades de un determinado sistema o arreglo atómico, mientras que los basados en Primeros Principios pueden proporcionar una descripción más detallada de los sistemas atómicos (o moleculares).

En general, la información que más comúnmente se extrae de los métodos empíricos y semi-empíricos se relaciona con las longitudes de enlace y/o propiedades termodinámicas (como la entalpía de formación o la energía potencial de un determinado arreglo atómico).

Tabla A.1. Resumen de algunas características sobresalientes de los métodos de simulación molecular más utilizados

Método	Tipo	Número de Átomos	Escalamiento de tiempo*	Ventajas	Desventajas
Hückel	Semi-empírico	< 5,000	N^3	- Útil para estimar propiedades dominadas por electrones pi	- No puede efectuar rutinas de optimización geométrica
Campo de Fuerza	Semi-empírico	< 1,000	N^2	- Rápido - Útil para estudios de estereoquímica	- Implementación difícil para compuestos nuevos - Fuertemente parametrizado (miles de parámetros)
TFD	Mecano-cuántico	< 100	N^3	- Exactitud razonable (costo/beneficio) - Razonablemente rápido	- Proceso iterativo - Requiere de cierta parametrización
Ab Initio	Mecano-cuántico	< 10	N^4	- Exacto - Proporciona gran cantidad de información	- Costo computacional elevado - Poco práctico para sistemas con más de ≈ 5 átomos
Hartree-Fock/ Correlación e intercambio	Mecano-cuántico	< 5	$N!$	- Exacto - Proporciona gran cantidad de información	- Demasiado lento para aplicación práctica

* N = Número de átomos del sistema

Por otro lado, de un cálculo *ab initio* o TFD se puede extraer una gran cantidad de información sobre las propiedades de un sistema: propiedades electrónicas (superficies de energía potencial, energías totales; análisis de frecuencia y modos de vibración, etc.), cristalográficas (optimización de geometrías: posiciones atómicas, parámetros reticulares) o termodinámicas (entalpías de formación, energías libre de Gibbs o de Helmholtz, calores de solución, constantes de equilibrio, capacidades caloríficas, etc.). Dada la gran cantidad de información que es posible obtener mediante un cálculo *ab initio* y, ya que se tuvo la oportunidad de realizar cálculos con un software basado en la TFD para algunos de los materiales caracterizados en este trabajo (ver sección 3.1), la discusión que sigue se centra en los métodos de Primeros Principios y, en particular, en la TFD.

En principio, los métodos *ab initio* funcionan por la capacidad de la mecánica cuántica para describir el enlace químico. Como alguna vez dijera Edwin Schrödinger: "Si uno puede resolver la ecuación de onda para algo (un átomo, una molécula o un cúmulo de átomos) en sólidos o líquidos, se pueden predecir todas y cada una de las propiedades físicas de ese sistema" [68]. La mecánica cuántica provee una manera confiable de calcular lo que los electrones y los núcleos atómicos "hacen" en una situación cualquiera. En particular, la mayoría de las propiedades de los materiales (a excepción de los procesos nucleares) son función del comportamiento de los electrones. Por lo tanto, pueden describirse las propiedades de un material basándose únicamente en los valores de variables y constantes físicas fundamentales - y sin necesidad de parámetros arbitrarios - al resolver la ecuación de onda para los electrones en un material.

Para describir el estado de un sistema en el contexto de la mecánica cuántica, se postula la existencia de una función que depende de las coordenadas de las partículas que forman el sistema. A esta función se le conoce como función de onda o función de estado Ψ y también depende del tiempo, dado que el sistema en general, cambia con el tiempo. Esta función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Si se conoce el estado presente (o inicial) de un sistema y se desea conocer el estado futuro de éste, se requiere de una ecuación que indique cómo cambia la función de onda Ψ en el espacio y en el tiempo. A esta ecuación se le conoce como "ecuación de Schrödinger o ecuación de onda de Schrödinger" dependiente del tiempo.

En muchas de las aplicaciones de la mecánica cuántica a la química, no es necesario utilizar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, sino la más sencilla ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, lo cual simplifica considerablemente su resolución. Es interesante recordar que un principio básico de la química es la Ley de la Conservación de la Energía, en donde la energía total de un sistema no cambia al pasar de un estado inicial a uno final, es decir, se trata de estados de energía constante (o "estados estacionarios"). Son precisamente los estados estacionarios (que no cambian con el tiempo), los que pueden describirse adecuadamente mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Así, la ecuación de Schrödinger puede utilizarse para predecir o calcular la energía de los átomos mientras los electrones se mueven alrededor de los núcleos., y es el punto de partida para la mayoría de los cálculos mecanocuánticos que describen propiedades de sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, dicha ecuación sólo se puede resolver en forma exacta (analíticamente) para átomos con un electrón (el átomo de hidrógeno). Resolverla (numéricamente) para un sistema más grande que un átomo y un electrón requiere de hacer diversas aproximaciones y cada una de éstas contribuye, en mayor o menor medida, a la inexactitud del resultado final. La diferencia entre la solución aproximada y la solución "verdadera", es decir, la inexactitud en el resultado depende de la "calidad" de las aproximaciones. En general, entre mejor sea la aproximación, menor será la inexactitud, pero el costo (en términos de tiempo y recursos computacionales) se incrementa significativamente. La Aproximación de Born-Oppenheimer es una de las varias aproximaciones que tienen que efectuarse al tratar de resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas más complejos que el átomo de Hidrógeno. Mediante esta aproximación, se separa el movimiento de los electrones del movimiento de los núcleos, con base en la idea de que la masa de los núcleos es muchas veces mayor que la masa de los electrones por lo que los núcleos se tratan como partículas virtualmente fijas. En esto consiste la primera parte de la Aproximación de Born-Oppenheimer.

Si se supone que los núcleos y los electrones son masas puntuales y se desprecian algunas interacciones (como la de espín-órbita y otras relativistas), puede demostrarse que el operador Hamiltoniano completo para un sistema molecular (llamado también "el Hamiltoniano molecular") es:

$$\hat{H} = \hat{T}^{\text{núcleos}}(R) + \hat{T}^{\text{electrones}}(r) + \hat{V}^{\text{núcleos}}(R) + \hat{V}^{\text{núcleos-electrones}}(R, r) + \hat{V}^{\text{electrones}}(r) \quad (\text{A. 1})$$

donde,

R es la distancia entre dos núcleos cualesquiera

r es la distancia entre 2 electrones cualesquiera

Puede demostrarse que, para un sistema molecular con 2 átomos, el Hamiltoniano molecular completo es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (\text{A. 2})$$

Si se compara término a término la ecuación A.2 con la A. 1 se observará que el primer término de la ecuación A.2 es el operador energía cinética de los 2 núcleos α y β ; el segundo es el operador energía cinética de los electrones i y j ; el tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos α y β ; el cuarto término es la energía potencial de las

atracciones entre los electrones y los núcleos, mientras que el último es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, donde:

$$\begin{aligned}
 r_{\alpha,\beta} &= \text{distancia entre los núcleos } \alpha \text{ y } \beta \\
 Z_{\alpha} &= \text{número atómico de } \alpha \\
 Z_{\beta} &= \text{número atómico de } \beta \\
 r_{i,\alpha} &= \text{distancia entre el electrón } i \text{ y el núcleo } \alpha \\
 r_{i,j} &= \text{distancia entre el electrón } i \text{ y el electrón } j
 \end{aligned}$$

Tomando en cuenta la primera parte de la Aproximación de Born-Oppenheimer, entonces los núcleos están fijos mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento: durante el tiempo de un ciclo del movimiento de los electrones, el cambio en la configuración nuclear - en buena medida - puede despreciarse. Por ende, si los núcleos están fijos se puede despreciar el primer término en la ecuación A.2. Si, además, el tercer término en la ecuación A.2 - la repulsión nuclear - se define como:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (A.3)$$

Entonces se puede escribir:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (A.4)$$

donde,

\hat{H}_{el} es el Hamiltoniano puramente electrónico

U es la energía electrónica que incluye la repulsión internuclear

con:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (A.5)$$

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (A.6)$$

Entonces, la ecuación A.4 puede escribirse como:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (A.7)$$

y donde

E_{el} es la energía puramente electrónica

Es precisamente la ecuación A.7, la ecuación de Schrödinger electrónica, sobre la que actúan las demás aproximaciones tendientes a resolverla. La segunda parte de la Aproximación de Born-Oppenheimer se relaciona con tomar en cuenta los movimientos nucleares. Una vez resuelta la ecuación A.7 para E_{el} y utilizando la A.3 para calcular V_{NN} puede estimarse U : si los núcleos cambian ligeramente su configuración de un estado 1 a un estado 2, entonces los electrones se ajustan inmediatamente al cambio, pasando la función ψ_{el} de un estado 1 al estado 2 e, igualmente, la energía electrónica U se ajusta y cambia del estado 1 al estado 2. Así, conforme los núcleos se mueven U varía en función de los parámetros que definen la configuración nuclear y, por lo tanto, $U = U(q_\alpha)$ es la energía potencial para el movimiento nuclear y donde q_α simboliza las coordenadas nucleares. Si la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (A.8)$$

Y se puede escribir que:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_0) \quad (A.9)$$

Entonces, el valor propio de la energía E en la ecuación (A.9) es la energía total de la molécula, ya que el Hamiltoniano de la ecuación A.9 incluye los operadores tanto para la energía nuclear, como para la electrónica. E es un escalar y no depende de ninguna coordenada.

Se mencionó con anterioridad que para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas más complejos que el átomo de hidrógeno son necesarias algunas aproximaciones, siendo la primera de ellas la de Born-Oppenheimer. Las demás tienen que aplicarse con el fin de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (ecuación A.8). Existen diversos métodos matemáticos para aproximar la solución de esta ecuación:

- *Teoría del campo autoconsistente*: Desarrollada por Doug Hartree, hace la aproximación de que cada electrón del sistema se mueve en un campo esférico simétrico. Expresa ψ , la función de onda total del sistema, como el producto de orbitales espaciales de un solo electrón. Con esta aproximación, la ecuación de Schrödinger puede resolverse para cada partícula en forma separada y luego sumar todas las soluciones. Un "orbital espacial" es una función de onda

monoelectrónica, donde la palabra "espacial" se refiere a que la función de onda depende de las tres coordenadas espaciales del electrón (x, y, z o r, θ, φ)

- *Aproximación de Hartree-Fock (HF)*: Modificación de la teoría del campo autoconsistente de Hartree, que intenta tomar en cuenta el espín del electrón. Este proceso iterativo comienza con un juego de orbitales para todos los electrones del sistema: se selecciona un electrón y se calcula el potencial en el que se mueve dicho electrón, congelando la distribución de todos los demás electrones y tratando su distribución promedio como la fuente centrosimétrica del potencial. La ecuación de Schrödinger se resuelve para este potencial y proporciona un orbital nuevo. El proceso se repite para todos los demás electrones del sistema usando los electrones de los orbitales congelados como la fuente del potencial. Al final del primer ciclo, existen nuevos orbitales diferentes del juego inicial. El proceso se repite hasta que no hay un cambio significativo en los orbitales. En el caso de la Aproximación de HF, los orbitales espaciales de la teoría del campo autoconsistente se sustituyen por los llamados "espín-orbitales", es decir, orbitales que no sólo dependen de las tres coordenadas espaciales del electrón, sino que al tomarse en cuenta el espín del electrón se añade una cuarta coordenada a la función de onda monoelectrónica. Cabe mencionar que un cálculo HF se hace por lo general desarrollando cada espín-orbital como una combinación lineal de "funciones de base". Una "función de base" es una tabla de números que estima matemáticamente dónde pueden encontrarse los electrones. También puede verse como el "espacio" que se les da a los electrones para acomodarse alrededor del núcleo. Así, entre más grande y compleja sea la función de base, mayor exactitud se tendrá al resolver la ecuación de Schrödinger, pero el costo computacional será más elevado.
- *Método de Correlación e Interacción o de Interacción de Configuraciones (CI)*: Las energías calculadas mediante el método de HF tienen aproximadamente un error del 0.5% [67]. Parecería que este valor no es considerable, pero si se toma en cuenta que, por ejemplo, la energía total del átomo de carbono es de aproximadamente - 1000 eV, el error sería de ≈ 5 eV [67]. Las energías de enlace químico son del orden de 5 eV, por lo que su cálculo mediante el método Hartree-Fock no sería confiable, requiriéndose mayor exactitud para resolver la ecuación de Schrödinger. Las funciones de onda de HF tienen en cuenta las interacciones entre los electrones solamente de manera promediada. Como los electrones se repelen entre sí, tienden a alejarse unos de otros, por lo que se requiere tomar en cuenta sus interacciones instantáneas: si un electrón está cerca del núcleo en un instante dado, entonces será energéticamente más favorable que otro electrón se encuentre lejos del núcleo en ese mismo instante. Se dice entonces que los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí. El método CI toma en cuenta esta correlación electrónica instantánea en su función de onda, aproximando la solución de la ecuación de Schrödinger

prácticamente al valor "verdadero". Sin embargo, esto lo hace a un precio (computacionalmente hablando) muy elevado: los cálculos sólo pueden efectuarse en supercomputadoras y, aún así, son tan largos que su aplicación práctica es hoy en día imposible.

- *Teoría del Funcional de la Densidad:* Utiliza inicialmente la "mejor estimación o conjetura" para posteriormente, por un proceso iterativo, ir refinando esta estimación para describir sistemas de tamaño ≤ 100 átomos. Los métodos basados en la función de onda (como el HF o el CI) tratan de determinar el valor propio de la ecuación de Schrödinger que corresponde al Hamiltoniano puramente electrónico, \hat{H}_{el} (ecuación A.26), para posteriormente calcular U mediante las ecuaciones A.3 y A.6. La TFD toma un camino completamente diferente de los métodos de función de onda y es tanto una teoría exacta para la interacción de los electrones, como una receta práctica para el cálculo en términos de ecuaciones de un electrón. Lo importante de la TFD es que no hace intento alguno por calcular la función de onda para muchos cuerpos, si no que expresa la energía E en términos de la densidad de electrones. Así, la variable fundamental no es ψ sino la densidad electrónica $\rho(r)$, donde r representa las 3 coordenadas espaciales de un electrón. Esto hace que no se trabaje con una función de onda multidimensional (ψ de una molécula de n electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín), sino con un escalar, $E = E[\rho(r)]$. La TFD se basa en los Teoremas de Hohenberg y Kohn [53], a saber:

- i) La energía total (E_{tot}) de un sistema de electrones y núcleos es un funcional único de la densidad electrónica (y no sólo E_{tot} , son también de todas las propiedades del estado base: el potencial, la función de onda, el Hamiltoniano, etc.). Esto significa que la $\rho(r)$ determina en forma única el potencial que actúa sobre los electrones y viceversa.
- ii) El mínimo variacional de la energía equivale exactamente a la energía del estado base del sistema. Esto es, es posible obtener la energía total del sistema si se minimiza $E = E[\rho(r)]$, con respecto a la densidad electrónica (número de partículas constante).

Así, el problema original de $3n$ dimensiones para encontrar las n funciones de onda puede, en principio, reducirse a un problema de 3 dimensiones para encontrar la densidad electrónica. Entonces, la energía puede escribirse como:

$$E = E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r) dr + F[\rho(r)] \quad (\text{A.10})$$

Donde $V(r)$ es el potencial externo que actúa sobre un electrón y es de la forma del segundo término de la ecuación A.5. La ecuación A.10 es la suma de dos funcionales: así como una función regresa un número a partir de una variable, un

funcional regresa un número a partir de una función - el dominio de una función es un número, mientras que el dominio de un funcional es una función -. La TFD establece que la energía de estado está dada para cualquier densidad, sin importar el arreglo de electrones que genere esta densidad. También predice que existe un funcional exacto que representa la correlación y el intercambio de electrones en cualquier situación. Sin embargo, la TFD no dice qué funcional es éste ni cómo encontrarlo. Tampoco dice cómo calcular E a partir de $\rho(r)$, ya que $F[\rho(r)]$ se desconoce. Más aún, tampoco indica cómo calcular $\rho(r)$ sin obtener primero ψ (en los métodos *Ab Initio* primero se obtiene ψ y luego ρ por integración). Kohn y Sham [53] idearon un método para obtener $\rho(r)$ y, por lo tanto E , a través de las llamadas "ecuaciones de Kohn-Sham". Son n ecuaciones tipo Schrödinger para n electrones no interactuantes (sistema ficticio) que se mueven bajo un potencial "efectivo", es decir, un potencial externo que hace que la $\rho(r)$ del sistema ficticio sea igual a la $\rho(r)$ del sistema real. A través de ellas, $F[\rho(r)]$ puede expresarse como:

$$F[\rho(r)] = E_K[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{CI}[\rho(r)] \quad (A.11)$$

con:

E_K = Término Hartree-Coulomb (no incluye efectos de correlación e intercambio)

E_H = Energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes que genera la densidad electrónica $\rho(r)$

E_{CI} = Término de corrección para hacer que $F[\rho(r)]$ sea exacta

De estos tres términos, el único que no se conoce en forma exacta es E_{CI} . Combinando las ecuaciones A.10 y A.11 puede demostrarse que:

$$\begin{aligned} E = E[\rho(r)] &= \int \rho(r)V(r) dr + E_K[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{CI}[\rho(r)] \\ &= \int \rho(r)V(r) dr + \frac{1}{2} \int \rho(r) dr \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + E_H[\rho(r)] + E_{CI}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (A.12)$$

Al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de la forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v\right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (A.13)$$

con la condición:

$$\sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 = \rho(r) \quad (A.14)$$

Entonces, la energía cinética del gas de electrones no interactuantes se obtiene con:

$$E_H[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \int v(r)\rho(r) dr \quad (A.15)$$

donde

$$v(r) = \varphi(r) + v_{CI}(r) \quad (A.16)$$

con $\varphi(r)$ = potencial electrostático dado por:

$$\varphi(r) = v_{CI}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (A.17)$$

y donde el potencial de correlación e intercambio se define como:

$$v_{CI}(r) = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (A.18)$$

Al resolver las ecuaciones A.13 y A.14 por un proceso iterativo, puede obtenerse $\rho(r)$ y E .

La clave para efectuar con precisión un cálculo DFT de las propiedades moleculares es contar con una buena aproximación de E_{CI} . Existen diversas aproximaciones para E_{CI} , aunque la "Local Density Approximation" (LDA, por sus siglas en inglés) y la GGA ("Generalized Gradient Approximation") son, quizá, las más utilizadas. En la aproximación LDA, la energía de correlación e intercambio se supone igual a aquella de un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(r)$. Esta aproximación describe satisfactoriamente las constantes de red, el módulo de bulto, etc., entre otras. Sin embargo, es una aproximación errónea ya que la densidad de carga electrónica alrededor de los núcleos atómicos es altamente no uniforme. En los casos en los cuales la LDA proporciona resultados muy pobres (como es la estimación de la constante dieléctrica o de aquellas propiedades en las que intervengan energías de enlace o rompimiento de enlaces), existen funcionales que toman en cuenta las variaciones espaciales de la densidad, como la aproximación GGA, que incluyen la dependencia con el gradiente de la densidad. Esta aproximación es la que se utilizó para el cálculo de las energías totales empleadas para estimar las entalpías de formación de los hidruros binarios y ternarios de este trabajo, debido al rompimiento de enlaces y formación de otros nuevos durante las reacciones de hidruración/deshidruración.

En esta investigación en particular, se calcularon las energías totales de diversos sistemas atómicos (cristalinos) bajo la rutina de la "Optimización Geométrica" de las estructuras de tales sistemas. El cálculo produce la energía total del sistema para un arreglo de átomos dado, en el cual la estructura (cristalina, en este caso) se optimiza al permitir que tanto las posiciones de los átomos dentro de la estructura cristalina, como los parámetros reticulares de la celda unitaria, se relajen. Este procedimiento minimiza las fuerzas y los esfuerzos que actúan sobre la celda con el fin de obtener configuraciones o arreglos atómicos de energía mínima. Existen muchos procedimientos matemáticos sistemáticos para encontrar un mínimo local de una función de varias variables. Estos algoritmos encuentran, en el mejor de los casos, un mínimo local de la energía en las proximidades de la geometría inicialmente propuesta. Algunos procedimientos de minimización de la energía (u optimización de la geometría) requieren sólo repetir el cálculo de dicha energía para varios valores de sus variables, pero son altamente ineficientes. Un procedimiento más eficiente requiere del cálculo de la energía y de sus derivadas. La serie de primeras derivadas parciales de la energía con respecto a cada una de sus variables forma un vector llamado "gradiente" de la energía. En el mínimo local, el gradiente debe ser cero, lo que significa que cada una de las primeras derivadas parciales de la energía debe ser cero. Los puntos en los cuales el gradiente es cero se llaman puntos estacionarios o críticos y, en principio, pueden corresponder a un mínimo, un máximo o un punto silla (es decir, aquél que es un mínimo en una dirección, pero un máximo en las restantes o viceversa). Debido a lo anterior, es deseable confirmar que lo que se ha encontrado es un mínimo y no un punto silla, por ejemplo. Entonces, es esencial comprobar la naturaleza del punto estacionario encontrado por la rutina de optimización geométrica y esto se hace con lo que se conoce como un "análisis de frecuencias" para la geometría encontrada. Para un verdadero mínimo, todas las frecuencias vibracionales (los núcleos atómicos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio) deben ser reales, mientras que para un punto silla de n -ésimo orden, n de las frecuencias calculadas serán imaginarias.

El Método de Rietveld

El método de Rietveld es, hoy por hoy, una herramienta ampliamente reconocida para el análisis de estructuras cristalinas de casi todo tipo de materiales policristalinos. El objetivo primordial del método es refinar estructuras cristalinas mediante la manipulación numérica de parámetros en modelos matemáticos relacionados tanto con la muestra, como con el instrumento de medición. La importancia del método reside en su capacidad de extraer información detallada de la estructura cristalina de una muestra a partir de datos de difracción (de Rayos X, por ejemplo) de polvos, esto es, de realizar refinamientos sistemáticos estructurales y microestructurales. El refinamiento se hace mediante un análisis de mínimos cuadrados hasta que se obtiene el "mejor ajuste" entre el patrón de difracción (de polvos) completo observado y el patrón completo calculado, ajustando simultáneamente los modelos de la (s) estructura(s) cristalina(s), de los efectos de la óptica de la difracción, de los factores instrumentales y de otras características de la muestra (por ejemplo, los parámetros reticulares). En principio, pueden ajustarse tantos factores como se deseen (en la práctica, el número de factores a refinar puede estar limitado por el código computacional particular que se utilice) o tantos como puedan modelarse.

En el Método de Rietveld la información básica observada es el número de fotones de Rayos X (o neutrones en su caso) que se contabilizan en un determinado punto de un patrón de difracción de polvos. Así, esta información de difracción se registra en la forma (i, y_i) , es decir, como un valor numérico de la intensidad y_i en cada uno de (por lo general) miles de incrementos i (o pasos) iguales en el difractograma. El "mejor ajuste" es aquél que por mínimos cuadrados ajuste mejor a todos los miles de y_i simultáneamente. La cantidad a minimizar es, entonces,

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (B.1)$$

donde,

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

y_i = intensidad observada neta en el i -ésimo paso

y_{ci} = intensidad calculada en el i -ésimo paso

y donde la suma es sobre todos los puntos.

El difractograma de un material policristalino puede verse como un conjunto de perfiles de difracción, en los que cada uno contiene la altura, la posición, el ancho y el área integrada de un pico. Esta área integrada es proporcional a la intensidad de Bragg I_K (K representa los índices de Miller h, k, l). Además, I_K es proporcional al valor absoluto del factor de estructura $|F_K|^2$. En el caso general, estos perfiles de difracción no están totalmente resueltos, sino que se traslapan uno sobre otro en cierta medida. Cabe hacer notar que en el Método de Rietveld no se hace intento alguno por asignar cierta intensidad observada a una reflexión de Bragg particular y, por lo tanto, es necesario partir de un modelo lo más acercado a la realidad como sea posible.

Por lo general, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la observada y_i en un punto dado i en el difractograma. Por lo que respecta a las intensidades calculadas y_{ci} , éstas se determinan a partir de los valores de $|F_K|^2$ - calculados a partir del modelo para la estructura - mediante la suma de las contribuciones calculadas para reflexiones de Bragg vecinas (esto es, dentro de un cierto intervalo especificado) más la intensidad del fondo:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (B.2)$$

donde,

s es el factor de escala

K representa los índices de Miller h, k, l de una reflexión de Bragg

L_K contiene los factores de multiplicidad, de polarización y de Lorentz

φ es la función del perfil de difracción

P_K es la función de orientación preferencial

A es un factor de absorción

F_K es el factor de estructura para la K -ésima reflexión de Bragg

y_{bi} es la intensidad del fondo en el i -ésimo paso

Para la mayoría de los difractómetros de Rayos X, el factor de absorción A se toma como una constante, siempre y cuando la geometría que se utilice sea aquella de una muestra plana cuya superficie se mantenga normal al vector de difracción mediante una relación $\theta - 2\theta$ entre la rotación de la muestra y la rotación del detector alrededor del eje del difractómetro.

El procedimiento de mínimos cuadrados es una técnica útil para estimar los valores de un conjunto de parámetros a ajustar dentro de un modelo $M(x)$ que predice los valores de un conjunto de cantidades observables y lo que se busca es minimizar una función, en general no lineal, llamado residuo o función residual. En el caso particular del Método de Rietveld, el método genera un sistema de ecuaciones que involucran las derivadas de todas las intensidades calculadas, y_{ci} , con respecto a cada uno de los parámetros a ajustar. Este sistema se resuelve por inversión de la matriz. Así, el problema del ajuste se reduce a la creación y la inversión de una matriz de tamaño $m \times m$, donde m es el número de parámetros a refinar. Dado que el residuo es no lineal, el conjunto solución debe encontrarse por iteración. Los cambios

calculados se aplican a los valores iniciales de los parámetros a ajustar para producir un modelo mejorado. El procedimiento iterativo se repite hasta la convergencia (dentro de una cierta tolerancia dada).

En el Método de Rietveld, dada la relación no lineal entre los parámetros a ajustar y las intensidades, el modelo inicial debe estar cerca del modelo real para que la minimización produzca un mínimo global, en lugar de que no converja o produzca un mínimo falso. Los parámetros que pueden modelarse no sólo incluyen posiciones atómicas, sino también reticulares, para el fondo, para las características ópticas y geométricas del instrumento, para la muestra (desplazamiento y transparencia, entre otros) y para otras variables que producen ensanchamiento de los picos de difracción (tamaño de cristalita y microtensiones, por ejemplo). Se pueden ajustar fases múltiples simultáneamente y comparar sus factores de escala globales, con lo que representa una de las formas más confiables para realizar análisis cuantitativo de fases.

El fondo puede modelarse mediante una tabla de intensidades proporcionada por el usuario, por interpolación entre algunos puntos del patrón de difracción seleccionados por el usuario o mediante el uso de una función que incluya parámetros que puedan refinarse para representar contribuciones tales como la presencia de algún componente amorfo. La función φ para el perfil de los picos de difracción aproxima los efectos tanto de las características del instrumento (asimetría del perfil de difracción, ensanchamiento de los picos debido al instrumento, etc.), como de la muestra (presencia de microtensiones y/o tamaño pequeño de cristalito en la muestra, desplazamiento de la misma, etc.). Existen diversas funciones analíticas para representar el perfil de difracción [64], que van desde las puramente Gaussianas a las totalmente Lorentzianas, pasando por aquéllas que involucran un factor de mezcla para ambos tipos.

Como se mencionó con anterioridad, el refinamiento de Rietveld ajusta los parámetros en el modelo hasta que el residuo (ecuación B.1) se minimice, esto es, obtener el "mejor ajuste" entre el patrón completo calculado y el obtenido experimentalmente. Sin embargo, este "mejor ajuste" está en función de qué tan cerca de las características físicas (del instrumento y de la muestra) se encuentre el modelo inicial y de que, si lo que se obtuvo al final de la minimización, es un mínimo global o uno falso. Por ende, se requiere de algún criterio de ajuste, de preferencia algún indicador que reporte al final de cada ciclo iterativo, el avance del proceso. Se cuenta con diversos criterios numéricos de ajuste [64], sin embargo, el que quizá sea el más representativo es el llamado R_{wp} , el factor R-patrón ponderado, ya que el numerador de este factor es la función residual que se está minimizando (ecuación B.1) y, por lo tanto, proporciona una idea de cuánto se acerca el modelo al difractograma real. Posiblemente por esta razón sea el criterio que mejor refleja el progreso del refinamiento.

Trabajos derivados de la presente investigación

Artículos.

- 2007 *Microstructural Study of Mg-Zn Alloys Prepared by Mechanical Alloying*
Revista Mexicana de Física, S 53 (5) (2007) pp. 72-77.
- 2009 *Hydriding and Dehydriding Properties of Mg₂Ni/Ni and Mg₂Ni/Ni + 5wt. % Cu Prepared by Mechanical Alloying*
Revista Mexicana de Física, 55 (5) (2009) pp. 367-372.
- 2009 *Hydrogen Storage in Nanostructured Mg-base Alloys*
Journal of Nano Research, Vol. 5 (2009), pp. 213-221.

Libros.

- 2009
Co-autor del Libro de Ciencia y Tecnología No. 2, Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como Fuentes de Energía. Capítulo 7. Almacenamiento de Hidrógeno
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Editor, 1ª Edición, México, 2009. pp. 235-264. ISBN 978-607-95065-0-6.
- Co-autor del Libro "Nanomaterials Synthesis and Applications". Capítulo: Hydriding of nanocrystalline Mg-LiH Alloys*
TransTech Publications Inc., Edited by Umapada, P., ISBN /ISBN-13: 0-87849-331-X / 978-0-87849-331-9.

Congresos.

- 2004
Production of Nanocrystalline Hydrogen-Absorbing Mg-Ni Alloys and their Characterization by XRD and TEM
International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials", Michigan, United States

2005

Substituting Effect of M (M=Y, Sc, Ga, Li, Al, Zn and Ag) on the Stability of MgH₂

XV International Materials Research Congress, Cancun,, Quintana Roo, Mexico

Caracterización Microestructural de Aleaciones Base Mg Producidas por Aleado Mecánico,

Congreso Nacional Politécnico de Investigación Estudiantil, Ciudad de México, México

2006

Estudio de Polvos de Mg-Zn Aleados Mecánicamente para ser usados como Material para Almacenar Hidrógeno,

VIII Congreso Nacional de Hidrógeno, Zacatecas, México,

Microstructural Characterization of Mg-Zn Alloys Produced by Mechanical Alloying,
1st Mexican Workshop on Nanostructured Materials, Puebla, México

Nanocrystalline Mg-based Alloys for Hydrogen Storage

International Symposium on Metal-Hydrogen Systems- Fundamentals and Applications, Maui, Hawaii, United States

Characterization of Mg-based Alloys Prepared by High Energy Ball Milling

XVI International Materials Research Congress, Cancun, Quintana Roo, México

2007

On the Dehydriding Behavior of Air-exposed Mechanically Milled Mg-base Alloys

International Conference and Exhibition Materials and Ausceram, Sydney, Australia

Hydrogen Storage in Nanostructured Mg-base Alloys

2nd Mexican Workshop on Nanostructured Materials, Puebla, México

Dehydriding Behavior of Mechanically Alloyed Mg Alloy Powders

Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium, VII, Mérida, Yucatán, México.

Alteración de la Temperatura de Captura y Liberación de Hidrógeno del Mg mediante Aleado Mecánico con Zn

XII Reunión Nacional Académica de Física, Ciudad de México, México.

Hidruación de Soluciones Sólidas Mg-Zn para Almacenar Hidrógeno

1er Congreso Nacional de Energías Alternativas, Querétaro, México

Caracterización de Aleaciones Base Mg para el Almacenamiento de Hidrógeno
XLII Congreso Mexicano de Química, Guadalajara, Jalisco, México

Cuantificación de Fases en Aleaciones Mg-M y en sus Hidruros Binarios (Mg-M)H₂
(M=Al, Ag, Ga, Li, Sc, Y)
VI Congreso Nacional de Cristalografía, Guadalajara, Jalisco, México

Almacenamiento y Liberación de Hidrógeno en Aleaciones base Mg con y sin Exposición a la Atmósfera
VII Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Chihuahua, México

Aleaciones Mg-M (M=Ag, Al, Y) para el Almacenamiento de Hidrógeno
VII Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Chihuahua, México

A DFT Approach to Assess the Destabilizing Effect of Y, Sc, Li, Zn, Ga, Al and Ag on MgH₂
IV Congreso Internacional de Ingeniería Física, Ciudad de México, México

Hydriding Properties of Nanostructured Mg-Base Alloys
IV Congreso Internacional de Ingeniería Física, Ciudad de México, México

2008

Hydrogen Storage in Nanostructured Mg-base Alloys
2nd International Workshop for R & D Networking Among Korea and Mexico in Eco-materials Processing, Korea

Aleaciones Binarias y Ternarias Base Mg para el Almacenamiento de Hidrógeno
VII Simposio Internacional de la ESIQIE, Ciudad de México, México

Almacenamiento y Liberación de Hidrógeno en un Equipo Automatizado
Almacenamiento de Hidrógeno en Aleaciones Mg-Li Preparadas por Aleado Mecánico
Hidruración de Aleaciones Ternarias Base Mg Sintetizadas por Aleado Mecánico
Mezclas Mg-Ni para el Almacenamiento de Hidrógeno
Estudio de Hidruración y Deshidruración en Aleaciones Mg-Fe-X (X = Ag, Zn) para el Almacenamiento de H₂
VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Ciudad de México, México.

2009

*Almacenamiento de Hidrógeno en Aleaciones Nanoestructuradas Base Magnesio
Aleaciones Mg-Ni para el Almacenamiento de Hidrógeno*

2º Congreso Internacional de Energías Alternativas, Querétaro, México.

2010

Hidruros Metálicos: Un Vector Energético Alternativo

*Diseño de Materiales Mediante Métodos de Primeros Principios y Teoría de
Funcionales de Densidad*

1ª Reunión de Investigación Básica y Aplicada - ICE-ESIME-Z, Ciudad de México,
México.

REFERENCIAS

Referencias

1. Eyre, B. L., Matthews, J. R., "Materials for the Power Industry", MRS Bulletin, 26 (2001), p. 547.
2. Dunn, S., "Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System", Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002), p. 235.
3. Ritter, J. A., Ebner, Q. D., Wang, J., Zidan, R., "Implementing a Hydrogen Economy", Materials Today, September 2003, p. 18.
4. Miyamoto, K., "The Status and Direction of Energy Conservation Technologies in the Consumer Sector", Science and Technology Trends, Quarterly Review No. 8 (2003), p. 88.
5. Birnbaum, H. K., "Fueling the Freedom Car", Mat. Today, 8 (2005), p. 164.
6. Yamin, J. A., Gupta, H. N., Bansal, B. B., Srivastava, O. N., "Effect of Combustion Duration on the Performance and Emisión Characteristics of a Spark Ignition Engine Using Hydrogen as a Fuel", Int. J. Hydrogen Energy, 25 (2000), p. 581.
7. Trudeau, M. L., "Advanced Materials for Energy Storage", MRS Bulletin, November 1999, p. 23.
8. Johansson, E., Chacon, C., Zlotea, C., Andersson, Y., Hjörvarsson, B., "Hydrogen Uptake and Optical Properties of Sputtered Mg-Ni Thin Films", J. Phys: Condens. Matter, 16 (2004), p. 7649.
9. Zhang, Y., Chen, L. X., Lei, Y. Q., Wang, Q. D., "The Reduction of Cycling Capacity Degradation of Mg-Ni Based Electrode Alloys by Fe Substitution", Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002), p. 501.
10. Ovshinsky, S. R., "New Science and Technology the Basis of the Hydrogen Economy", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 801 (2004), p. BB1.2.1
11. Shang, C. X., Bououdina, M., Guo, Z. X., "Mechanical Alloying and Electronic Simulations of (MgH₂ + M) Systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for Hydrogen Storage", Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004), p. 73-80.
12. Palacios, A. F., "Preparación por Aleado Mecánico de Aleaciones Mg-Ni y Mg-Ni-Cu para el Almacenamiento de Hidrógeno", Tesis de Maestría, ESIQIE-IPN, México (2004), p. 1.
13. Reilly, J. J., "Metal Hydrides as Hydrogen Storage Media and their Applications", in "Hydrogen: Its Technology and Applications", compiled by K. D. Williamson and K. E. Cox, CRC Press, Vol. II, (1980), p. 13.
14. Klyamkin, S. N., "Metal Hydride Compositions on the Basis of Magnesium as Materials for Hydrogen Accumulation", Russ. J. Gen. Chem., 77 (4) (2007), pp. 712-720.
15. Zaluski, L., Zaluska, A., Tessier, P., Ström-Olsen, J. O., Schulz, R., "Catalytic Effect on Hydrogen Absorption in Mechanically Alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi", J. Alloys Compd, 217 (1995), pp. 295-300.
16. Zaluski, L., Tessier, P., Ryan, D. H., Doner, C. B., Zaluska, A., Ström-Olsen, J. O., Trudeau, M. L., Schulz, R., "Amorphous and Nanocrystalline Fe-Ti Prepared by Ball-Milling", J. Mater. Res. 8 (12) (1993), pp. 3059-3068.

17. Lu, L., Lai, M. O., "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publishers (1998), p. 133.
18. ZOZ GmbH, http://www.zoz-group.d/zoz.main/pdf_content/publications/v14.pdf
19. Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S., Buchanan, M. V., "The Hydrogen Economy", Physics Today, December (2004), p. 39.
20. Cabañas-Moreno, J. G., "Materiales Nanocristalinos para Aplicaciones Químicas", Proyecto de Investigación CONACyT No. 28617-U, México (1998).
21. Cabañas-Moreno, J. G., "Materiales Base Mg para el Almacenamiento de Hidrógeno", Proyecto de Investigación CONACyT SEP-2004-C01-48045/A-1, México (2004).
22. Cabañas-Moreno, J. G., "Materiales Base Mg para el Almacenamiento de Hidrógeno", Proyecto de Investigación SIP-IPN No. 20071360, México (2007).
23. Lovins, A. B., "Twenty Hydrogen Myths", Report #E03-05, Rocky Mountain Institute, September (2003), p. 1.
24. Züttel, A., "Materials for Hydrogen Storage", Materials Today, September 2003, p. 24.
25. Chao, B. S., Young, R. C., Myasnikov, V., Li, Y., Huang, B., Gingl, F., Ferro, P. D., Sobolev, V., Ovshinsky, S. R., "Recent Advances in Solid Hydrogen Storage Systems", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 81 (2004), p. BB1.4.1.
26. Kajiuira, H., Tsutsui, S., Kadono, K., Murakami, Y., Kakuta, M., Ata, M., "Hydrogen Storage Using Carbon Materials at Room Temperature", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 81 (2004), p. BB5.2.1.
27. Palacios-Lazcano, A. F., Cabañas-Moreno, J. L., Bonifacio-Martínez, J., Iturbide-García, J. L., Cruz-Ganadarilla, F., Calderón H. A., "Hydriding and Dehydriding Properties of Mg₂Ni/Ni and Mg₂Ni/Ni+ 5wt. % Cu Prepared by Mechanical Alloying", Rev Mex Física 55 (5) (2009), p. 367.
28. Zaluski, L., Zaluska, A., Ström-Olsen, J. O., "Hydrogen Absorption in Nanocrystalline Mg₂Ni formed by Mechanical Alloying", J. Alloys Compd., 217 (1995), p. 245.
29. Bogdanovic, B., Sandrock, G., "Catalyzed Complex Metal Hydrides", MRS Bulletin, September 2002, pp. 712-716.
30. Tamou, Y., Ogata, T., "Hydrogen Storage Materials, Key Technology for the Wide Use of Fuel-Cell-Powered Vehicles", Science and Technology Trends, Quarterly Review No. 8 (2003), p. 73.
31. Lamari-Darkrim, F., Malbrunot, P., Tartaglia, G. P., "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002), p. 193.
32. Varin, R. A., Czujko, T., "The Effect of Atomic Volume on the Hydrogen Storage Capacity of Hexagonal Metals / Intermetallics", Scripta Mater., 46 (2002), p. 531.
33. Majzoub, E. H., Stumpf, R., Spangler, S., "Compound Formation in Ti-doped Sodium Aluminum Hydrides", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 801 (2004), p. BB4.2.1.
34. Obtenido de: Sandrock, G., Thomas, G., Hydride Information Center, Sandia National Laboratories, <http://hydpark.ca.sandia.gov/DBFrame.html>, Agosto, 2007.
35. Obtenido de: U.S.-Department of Energy, www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/, Agosto, 2007.
36. Cui, N., He, P., Luo, J. L., "Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials Modified by Mechanical Alloying", Acta Mater., Vol. 47, No. 14 (1999), p. 3737.
37. Skripnyuk, V. M., Rabkin, E., Estrin, Y., Lapovok, R., "The Effect of Ball Milling and Equal Channel Angular Pressing on the Hydrogen Absorption / Desorption

- Properties of Mg-4.95 wt% Zn-0.71 wt. % Zr (ZK60) Alloy”, *Acta Mater.*, 52 (2004), p. 405
38. Conte, M., Proisini, P. P., Passerini, S., “Overview of Energy/Hydrogen Storage: State-of-the-Art of the Technologies and Prospects for Nanomaterials”, *Mat. Sci. and Eng. B*, 108 (2004), p. 2.
 39. Nogita, K., Ockert, S., Pierce, J., Greaves, M. C., Gourlay, C. M., Dahle, A. K., “Engineering the Mg-Mg₂Ni Eutectic Transformation to Produce Improved Hydrogen Storage Alloys”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) p. 7686.
 40. Oelerich, W., Klassen, T., Bormann, R., “Metal Oxides as Catalysts for Improved Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Mg-based Materials”, *J. Alloys Compd.*, 315 (2001), p. 237.
 41. Bobet, J. L., Akiba, E., Darriet, B., “Study of Mg-M (M = Co, Ni, Fe) Mixture Elaborated by Reactive Mechanical Alloying: Hydrogen Sorption Properties”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001), p. 493.
 42. Tran, N. E., Lambrakos, S. G., “Hydrogen Sorption Properties of Mg-x wt. % Mm Alloys”, *Mat. Sci. and Tech.*, (2003), p. 79.
 43. Bouaricha, S., Dodelet, J. P., Guay, D., Huot, J., Schultz, R., “Study of the Activation Process of Mg-based Hydrogen Storage Materials Modified by Graphite and Other Carbonaceous Compounds”, *J. Mater. Res.*, 16 (2001), p. 2893.
 44. Bassetti, A., Bonetti, E., Fiorini, A. L., Grbovic, J., Montone, A., Pasquini, L., Antisari, M., “Hydriding Behaviour of Mg-C Nanocomposites”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 801 (2004), p. BB1.6.1
 45. Imamura, H., Masanari, K., Kusuhara, M., Katsumoto, H., Sumi, T., Sakata, Y., “High Hydrogen Storage Capacity of Nanosized Magnesium Synthesized by High-energy Ball-milling”, *J. Alloys Compd.* 386 (2005), p. 211.
 46. Ivanov, E., Konstanchuk, I., Bokhonov, B., Boldyrev, V., “Hydrogen Interaction with Mechanically Alloyed Magnesium-Salt Composite Materials”, *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 15-16 (2003), p. 579.
 47. Wang, P., Wang, A., Wang, Y., Zhang, H., Hu, Z., “Decomposition Behavior of MgH₂ Prepared by Reaction Ball Milling”, *Scripta Mater*, 43 (2000), p. 83.
 48. Zhenxing, Y., Zuyan, L., Erde, W., “Hydrogen Storage Properties of the Mg-Ni-CrCl₃ Nanocomposite”, *J. Alloys Compd.* 333 (2002), p. 207.
 49. Sai Raman, S. S., Davidson, D. J., Bobet, J. L., Srivastava, O. N., “Investigations on the Synthesis, Structural and Microstructural Characterizations of Mg-based K₂PtCl₆ type (Mg₂FeH₆) Hydrogen Storage Material Prepared by Mechanical Alloying”, *J. Alloys Compd.*, 333 (2002), p. 282.
 50. Aguey-Zinsou, K. F., Ares Fernandez, J. R., Klassen, T., Bormann, R., “Using MgO to Improve the (de)Hydriding Properties of Magnesium”, *Mater. Res. Bull.*, 41 (2006), pp. 1118-1126.
 51. Suryanarayana, C., “Mechanical Alloying and Milling”, *Prog. Mat. Sci.*, 46 (2001), p.6.
 52. Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J. O., “Structure, Catalysis and Atomic Reactions on the Nano-Scale”, *Appl. Phys. A* 72, (2001), pp. 157-165.
 53. Andreasen, A., “Predicting Formation Enthalpies of Metal Hydrides”, *Riso Report 1484(EN)*, Riso National Laboratory, Denmark, December (2004), pp. 1-36.
 54. Itsumi, Y., Ellis, D. E., “Electronic Bonding Characteristics of Hydrogen in BCC Iron: Part I. Interstitials”, *J. Mater. Res.*, 11 (1996), p. 2206.

55. Yukawa, H., Morinaga, M., "Molecular Orbital Approach to the Design of Hydrogen Storage Compounds", Proc. Int. Symp. on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Toyohashi, Japan, (1997), p. 121.
56. Nakatsuka, K., Takagi, M., Nakai, M., Yukawa, H., Morinaga M., "Metal Hydrogen Interaction in Hydrogen Storage Compounds", Proc. Int. Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99, eds. M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals (1999), p. 681.
57. Smithson, H. J., Morgan, D., Van der Ven, A., Marianetti, C., Pedith, A. Ceder, G., "Understanding the Formation Energy of Transition Metals Hydrides", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 730 (2002), p. V2..2.1.
58. Chen, D., Y. M. Wang, Chen, L., Liu, S., Ma, C. X., Wang, L. B., "Alloying Effects of Transition Metals on Chemical Bonding in Magnesium Hydride MgH_2 ", Acta Mater., 52 (2004), p. 521.
59. Yang, R., Wang, Y. M., Zhao, Y., Wang, L. B., Ye, H. Q., Wang, C. Y., "Transition Metal Alloying Effects on Chemical Bonding in TiH_2 ", Acta Mater., 50 (2002), p. 109.
60. Messina, M., Cleri, F., Volpe, M., "Ab Initio Modeling of Mg: H Interstitial Solid Solutions", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 801 (2004), p. BB3.5.1.
61. Liang, J. J., "Theoretical Insight on Tailoring Energetics of Mg Hydrogen Absorption / Desorption Through Nano-Engineering", Appl. Phys. A, 80 (2005), p. 173.
62. Vegge, T., Hedegaard-Jensen, L. S., Bonde, J., Munter, T. R., Norskov, J. K., "Trends in Hydride Formation Energies for Magnesium-3d Transition Metal Alloys", J. Alloys Compd. 386 (2005), p. 1.
63. Liang, G., "Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Mg-based Alloys", J. Alloys Compd., 370 (2004), p. 123.
64. Young, R. A., "The Rietveld Method", International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1995.
65. P. Villars, L. D. Calvert, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", American Society for Metals, Metals Park, OH., 1985, p. 2692.
66. J. Rodríguez-Carvajal, "Short Reference Guide of the Program FULLPROF", Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), V0.40, Feb., 2006.
67. Levine, I. N., "Química Cuántica", 5a edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2001, p. 554-571.
68. M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne."First-principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP code", J. Phys. Cond. Matt. 14(11) (2002), p. 2717.
69. Obtenido de <http://www.webelements.com/webelements/index.html>, Septiembre, 2005.
70. Hussien, A., Okada, T., Ohji, T., Yamada, S., Iwahara, M., "A Repulsive-Type Magnetic Bearing Micro-Mass Measurement System and Measurement of Resolution", Trans. Magn. Soc. Japan, 4 (2004), p. 51.
71. Andreasen, A., Sörensen, M. B., Burkarl, R., Möller, B., Molenbroek, A. M., Pedersen, A. S., Andreasen, J. W., Nielsen, M. M., Jensen, T. R., "Interaction of Hydrogen with an Mg-Al Alloy", J. Alloys Compd. Vols. 404-406 (2005), p. 323.
72. Huot, J., Liang, Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., "Structural Study and Hydrogen Sorption Kinetics of Ball-milled Magnesium Hydride", J. Alloys Compd. Vols. 293–295 (1999), p. 495.

73. Zeng, K., Klassen, T., Oelerich, W., Borman, R., "Critical Assessment and Thermodynamic Modeling of the Mg-H System", *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999), p. 989.
74. Huot, J., Tremblay, M. L., Schulz, R., "Synthesis of Nanocrystalline Hydrogen Storage Materials", *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003), p. 603.
75. Bogdanovic, B., Bohmhammel, K., Christ, B., Reiser, A., Schlichte, K., Vehlen, R., Wolf, U., "Thermodynamic Investigation of the Magnesium-Hydrogen System", *J. Alloys Compd. Vol. 282* (1999), p. 84.
76. Konstanchuk, I. G., Ivanov, E. Y., Boldyrev, V. V., "Effect of Mechanical Alloying of Magnesium with Inorganic Salts on its Reactivity in Relation to Hydrogen", *Chem. Sustainable Develop.* 13 (2005), p. 243.
77. Klassen, T., Oelerich, W., Borman, R., "Nanocrystalline Mg-based Hydrides: Hydrogen Storage for the Zero-Emission Vehicle", *Mat. Sci. Forum* 360-362 (2001), p. 603.
78. Vidhya, B., Velumani, S. Asomoza, R. "Effect of Milling Time and Heat Treatment on the Composition of $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ Nanoparticle Precursors and Films", *J Nanopart Res* 13 (2011), p. 3033.
79. Djekoun, A., Bouzabata B., Otmani, A., Greneche J. M., "X-ray Diffraction and Mössbauer Studies of Nanocrystalline Fe-Ni Alloys Prepared by Mechanical Alloying", *Catal Today* 113 (2006), p. 235.
80. Sharma, P., Biswas, K., Mondal, A. K., Chattopadhyay, K., "Size Effect on the Lattice Parameter of KCl During Mechanical Alloying", *Scripta Mat* 61 (2009), p. 600.
81. Busk, R. S., "Lattice Parameters of Magnesium Alloys", *J Met Trans Aime* 188 (1950), p. 1460.
82. Brandes, E. H., Brook, G. B., "Smithell's Metals Reference Book", 7th Edition, Butterworth-Heinemann LTD, London, 1992.
83. Vegge, T., "Locating the Rate Limiting Step for the Interaction of Hydrogen with Mg(0001) Using Density Functional Theory Calculations and Rate Theory", *Phys. Rev. B* 70 (2004), p. 35412-1.
84. Baum, L., Meyer, M., Mendoza-Zélis, L., "Hydrogen Storage Properties of the Mg/Fe System", *Physica B* 389 (2007), p. 189.
85. Khrussanova, M., Grigorova, E., Mitov, I., Radev, D., Peshev, P., "Hydrogen Sorption Properties of an Mg-Ti-V-Fe Nanocomposite Obtained by Mechanical Alloying", *J. Alloys Compd. Vol. 327* (2001), p. 230.
86. Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., "Catalytic Effect of Transition Metals on Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Ball Milled, MgH_2 -Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) Systems, *J. Alloys Compd. Vol. 292* (1999), p. 247.
87. Konstanchuk, I. G., Ivanov, E. Y., Pezat, M., Darriet, B. Boldyrev, V., Hagenmuller, P., "The Hydriding Properties of a Mechanical Alloy with Composition Mg-25%Fe", *J. Less Com. Met.* 131 (1-2) (1987), p. 181.
88. Okonska, I., Iwasieczko, W., Jarzebski, M., Nowak, M., Jurczyk, M., "Hydrogenation Properties of Amorphous $2\text{Mg} + \text{Fe} / x \text{ wt. } \% \text{ Ni}$ Materials Prepared by Mechanical Alloying ($x = 0, 100, 200$)", *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007), p. 4186.
89. Jurczyk, M., "The Progress of Nanocrystalline Hydride Electrode Materials", *Bull. Pol. Ac.: Tech.* 52 (1) (2004), p. 68.
90. Jurczyk, M., Smardz, L., Okonska, I., Janokowska, E., Nowak, M., Smardz, K., "Nanoscale Mg-based Materials for Hydrogen Storage", *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), p. 374.