

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**TESIS**

**APROVECHAMIENTO DE DESECHOS DE ALUMINIO EN LA  
FABRICACIÓN DE UNA ALEACIÓN Mg-5Ni-XAl(X=5 y 20% e.p.) PARA  
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

**POR**

**ING.RICARDO CAVAZOS GARZA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**JULIO, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**APROVECHAMIENTO DE DESECHOS DE ALUMINIO EN LA FABRICACIÓN  
DE UNA ALEACIÓN Mg-5Ni-XAl(X=5 y 20% e.p.) PARA ALMACENAMIENTO  
DE HIDRÓGENO**

**POR**

**ING. RICARDO CAVAZOS GARZA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA  
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DIRECTOR DE TESIS  
DR. ANTONIO ALBERTO ZALDÍVAR CADENA**

**CO-DIRECTOR DE TESIS  
DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ**

**JULIO, 2017**

## **Aprobación**

---

**Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena**  
**Director de Tesis**

---

**Dr. Arquímedes Cruz López**  
**Co-director de Tesis**

---

**Dr. Miguel Angel Aguilar Gonzalez**  
**Evaluador**

---

**Dr. Cesar Juarez**  
**Sub-Director de Posgrado de la FIC-UANL**

## **Dedicatoria**

*A mis padres*

*La Maestra Yolanda Garza Cruz , por ser un gran ejemplo de vida y dedicación , que de no ser por ella no sería el ser humano que soy hoy en día.*

*Al Ing. Ricardo Cavazos Amador, por ser un hombre completamente íntegro que ha sabido darme apoyo y consejos en los peores momentos.*

*No existen palabras para describir todo lo que han hecho por mí, por eso y por mucho más, gracias.*

*Esta Tesis es para ustedes*

## **Reconocimiento**

### *A mi familia*

Hugo Aristeo Gerardo Garza Cruz, Leticia Iannace, Elvia Garza, Martha Aracely Cavazos Amador, Luis Alberto Cavazos Garza, Itza Yolanda Cavazos Garza, Itza garza Cruz, Eustorgio Garza García y a toda mi familia.

### *A la Universidad Autónoma de Nuevo León*

A la facultad de Ingeniería Civil, al Instituto de Ingeniería Civil y al Instituto Politécnico Nacional.

### *A mis asesores*

Dr. Antonio Zaldívar Cadena y Dr. Arquímedes Cruz López.

### *A Juan Alberto Avilés Espinosa*

### *A mis compañeros y amigos más cercanos*

Juan Antonio de León Esquivel, Alberto Allende Coronel, Daniel López, Juan Carlos Guajardo, Luis Anselmo Cavazos Ballesteros, Jesús García y Alexis Ponce

*Al Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero brindado durante la realización de este trabajo de investigación.*

## RESUMEN

Ricardo Cavazos Garza

Fecha de graduación: **Julio 2017**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio:** Aprovechamiento de desechos de aluminio en la fabricación de una aleación Mg-5Ni-xAl (x=5 y 20% e.p.) para almacenamiento de hidrógeno.

**Número de páginas:**

**Candidato:** Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

**Área de estudio:** Ingeniería Ambiental

**Propósito:** Este trabajo tuvo como finalidad la elaboración de aleaciones base Mg con 5% de Ni y 5% de Al con el objetivo de estudiar el efecto del aluminio como aleante y desarrollar una máxima eficiencia de almacenamiento de hidrógeno. El aluminio utilizado en el presente trabajo fue de desperdicio de cable eléctrico.

**Método de estudio:** Las aleaciones fabricadas para este proyecto de tesis fueron del tipo estequiométrico Mg-5Ni-XAl (X= 5 y 20 % e.p.). La técnica de obtención de las aleaciones estudiadas fue por medio de aleado mecánico e hidruradas a las temperaturas de 200, 250, 300 y 350 °C. Una vez hidruradas las muestras, se procedió a la caracterización microestructural y de identificación de fases presentes por medio de técnicas DRX, SEM, DTA-TGA, Potencial a Circuito Abierto, Voltametría Cíclica y Voltametría lineal. Estas últimas técnicas fueron utilizadas para conocer las propiedades del aluminio como subproducto de la industria y su efecto como aleante en las aleaciones tipo Mg-5Ni-XAl (X= 5 y 20 e.p.) para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno.

**Firma de los asesores:**

---

**Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena**

---

**Dr. Arquímedes Cruz López**

<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Planteamiento del problema .....	1
1.2 Hipótesis.....	6
1.3 Objetivo general .....	7
1.4 Objetivos específicos .....	8
1.5 Justificación .....	9
<b>Capítulo 2. Antecedentes.....</b>	<b>10</b>
2.1 Calentamiento global y cambio climático .....	10
2.2 Energías renovables .....	13
2.3 Hidrógeno como vector energético .....	15
2.3.1 Métodos de transporte del hidrógeno .....	16
2.3.2 Almacenamiento de hidrógeno .....	17
2.3.2.1 Líquido .....	17
2.3.2.2 Gaseoso .....	18
2.3.2.3 Sólido .....	19
2.4 Hidruros .....	20
2.4.1 Hidruros base Mg .....	20
2.4.2 Níquel.....	21
2.4.3 Aluminio .....	21
2.5 Análisis de literatura sobre los hidruros metálicos para el almacenamiento de H <sub>2</sub> .....	23
2.5.1 Características del hidruro de magnesio (MgH <sub>2</sub> ) .....	23
2.5.2 Aleado mecánico .....	25
2.5.3 Aluminio como aleante en aleaciones base Mg .....	26
2.5.4 Níquel como catalizador en aleaciones para almacenamiento de hidrógeno .....	27
2.6 Electroquímica para el almacenamiento de hidrógeno .....	29
2.6.1 Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER, por sus siglas en Ingles) .....	30
<b>Capítulo 3. Metodología .....</b>	<b>32</b>
3.1 Introducción .....	32
3.2 Fundamento del aleado mecánico .....	33
3.3 Síntesis de aleaciones.....	34
3.3.1 Materia prima .....	34
3.3.1.1 Magnesio .....	34
3.3.1.2 Níquel .....	34
3.3.1.3 Aluminio .....	34
3.3.2 Preparación de aleaciones Mg-Ni-Al .....	34
3.3.3 Preparación de muestras para su caracterización electroquímica .....	35
3.3.3.1 Preparación de tintas .....	35

3.3.3.2	Preparación del electrolito .....	35
3.4	Hidruación de aleaciones .....	37
3.5	Caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales ....	39
3.5.1	Difracción de rayos X .....	39
3.5.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	40
3.5.3	Análisis termo gravimétrico .....	41
3.5.4	Voltametría Cíclica .....	41
3.5.5	Voltametría Lineal .....	42
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>43</b>
4.1	Materia prima .....	43
4.2	Caracterización físico-química de las muestras hidruadas .....	48
4.2.1	Difracción de Rayos X .....	48
4.2.2	SEM .....	50
4.2.3	Análisis Termo Gravimétrico (TGA) .....	54
4.3	Caracterización electroquímica .....	57
4.3.1	Electrolito .....	57
4.3.2	Potencial a circuito abierto .....	58
4.3.2.1	Efecto de la concentración del electrolito .....	58
4.3.2.2	Efecto de la temperatura de hidruación en la aleación Mg-5Ni-5Al .....	59
4.3.2.3	Efecto del aluminio en las aleaciones Mg-5Ni-xAl (x=5 y 20%e.p.) .....	60
4.3.3	Voltametría cíclica.....	63
4.3.3.1	Efecto de la temperatura de hidruación en la aleación Mg-5Ni-5Al .....	63
4.3.3.2	Efecto del níquel en la aleación .....	64
4.3.3.3	Efecto del aluminio en la aleación .....	66
4.3.4	Voltametría lineal .....	68
4.3.4.1	Efecto de la concentración del electrolito .....	68
4.3.4.2	Efecto de la temperatura de hidruación .....	69
4.3.4.3	Efecto del aumento de aluminio en la aleación ....	71
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Recomendaciones .....</b>	<b>75</b>
<b>Capítulo 7.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>76</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Ventajas y desventajas del almacenamiento de hidrógeno en sus estados de la materia .....	19
<b>Figura 2.2</b> Proceso de formación de hidruro de magnesio .....	25
<b>Figura 3.1</b> Desarrollo de formación de hidruro metálico.....	38
<b>Figura 3.2</b> Difracción de rayos X de un juego de planos de cristal.....	39
<b>Figura 4.1</b> Difractogramas de Rayos X de (a) Magnesio, (b) Aluminio.....	45
<b>Figura 4.2</b> Micrografías de las muestras: (a) Mg-5Ni-5Al y (b) Mg-5Ni-20Al a 30 horas de molienda .....	46
<b>Figura 4.3</b> Espectro de difracción de rayos X de las muestras sin hidrurar Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al, 1 hr. ....	47
<b>Figura 4.4:</b> Espectro de Difracción de Rayos X de las muestras hidruradas: (a) Mg-5Ni-5Al y (b) Mg-5Ni-20Al. ....	49
<b>Figura 4.5</b> Micrografías de la aleación Mg-5Ni-5Al (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C y (d) 350°C .....	52
<b>Figura 4.6</b> Micrografías a la aleación Mg-5Ni-20Al (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C y (d) 350°C.....	53
<b>Figura 4.7</b> “Efecto de la concentración del electrolito” .....	59
<b>Figura 4.8:</b> “Efecto de la temperatura de hidruración 1M” .....	60
<b>Figura 4.9:</b> “Efecto del aluminio en las aleaciones Mg-5Ni-xAl(x= 5 y 20% e.p.)” .....	61
<b>Figura 4.10</b> “Efecto de la temperatura de hidruración” .....	63
<b>Figura 4.11.</b> Voltametría cíclica de Mg-5Ni-5Al hidrurada a 200°C .....	65
<b>Figura 4.12</b> Efecto del aluminio en la aleación” .....	67
<b>Figura 4.13:</b> “Efecto de la concentración de electrolito” .....	68
<b>Figura 4.14:</b> “Efecto de la temperatura de Hidruración en prueba de Voltametría Lineal” .....	70

**Figura 4.15:** “Efecto del Aluminio en pruebas de Voltametría lineal”

.... 72

## Lista de tablas

<b>Tabla 4.1</b> Porcentajes de almacenamiento en las aleaciones Mg-5Ni-XAl (X= 5 y 20 %e.p.), a las diferentes temperaturas de Hidruración, con sus respectivas temperaturas de Deshidruración. ....	55
---	----

# **Capítulo 1**

## **Introducción**

### **1.1 Planteamiento del problema**

El incremento en la concentración de gases de efectos invernaderos en la atmósfera terrestre ha sido identificado como un factor que influye de manera importante sobre el cambio climático, el cual junto con la degradación de ecosistemas y la pérdida de biodiversidad han sido un problema mundial de gran trascendencia en el siglo XXI. Desafortunadamente lo anterior es el resultado inherente de las actividades económicas y de servicios por lo que actualmente se busca implementar nuevos esquemas de producción y de servicios con la finalidad de hacer los procesos sustentables.

La necesidad de preservar el ecosistema y la supervivencia de la especie humana ha motivado a organismos internacionales por medio de la convención del marco de las Naciones Unidas sobre cambio climático a establecer acciones a nivel mundial para disminuir la contaminación, partiendo de la perspectiva que el clima es un recurso mundial compartido. Desde 1990 se han llevado a cabo convenciones a nivel mundial como el Protocolo de Montreal o el Protocolo de Kioto en 1997 en donde el tema principal es el clima y la implementación de medidas para un mejor manejo y control de las emisiones en países industrializados, primeras potencias y/o países en vías de desarrollo. Lo anterior, con la finalidad de realizar un consenso que indique cuales y cuantas son la

emisiones de los países y qué medidas se deben de tomar para contrarrestar el daño que puede ocurrir si se siguen emitiendo contaminantes a la atmosfera y más aún, el efecto que tienen sobre la población cercana a estos (Montreal 1992, Kioto 1997) [1].

En el 2009, A. C. Limón en su tesis de maestría menciona que los líderes del Grupo de los Ocho (G8) reconocieron durante la cumbre celebrada en L'Aquila, Italia los riesgos del cambio climático y que los costos de la indiferencia superan por mucho los costos de avanzar hacia sociedades con bajo consumo de carbono [2]. De igual forma se debe asegurar la disponibilidad de la energía necesaria para el desarrollo social y económico que garantice el acceso a la energía global. De los acuerdos más importantes de esta reunión de L'Aquila se reconoció a través de un estudio sobre el cambio climático del Panel Intergubernamental de Naciones Unidas (ONU) que el aumento de la temperatura media a nivel mundial no debe superar los 2°C y para lograrlo se debe reducir las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, que es señalado como un gas de efecto invernadero.

En la actualidad uno de los retos más importantes que tienen los científicos que trabajan en diferentes disciplinas es implementar fuentes alternas de energía. En ese sentido el hidrógeno representa una alternativa viable a corto plazo para poder remplazar al petróleo como vector de energía y poder iniciar una nueva era energética que tendrá su alcance inmediato en una base económico-social fundamentada en la economía del hidrógeno.

El hidrógeno no es un recurso natural y es producido por medio de diferentes recursos y procesos existentes tales como reformado de vapor,

fotosíntesis, pirolisis, gasificación, etc. Es importante mencionar que hoy en día la producción de hidrógeno es para uso industrial y no energética.

A. González García-Conde y col. [3] reportaron en el libro OCDE/IEA: World Energy Outlook 2009 que para el año 2030 se requerirán al menos 3300 Millones de toneladas en peso de hidrogeno para cubrir la industria automotriz. De lo anterior, es necesario generar infraestructura para su transportación y almacenamiento de hidrogeno a los lugares de consumo.

Las posibles formas de almacenar hidrógeno son en forma física como gas comprimido o líquido, química, hidruros metálicos y mediante nanotubos de carbón. Cabe señalar que cada método de almacenamiento de hidrogeno tiene sus ventajas y en la mayoría de los casos no satisfacen del todo los requerimientos del transporte en cuanto a costo, seguridad, eficiencia energética, tamaño y peso.

En este proyecto de investigación se propone una alternativa para el manejo y transporte del hidrógeno en estado sólido por medio de hidruros metálicos, debido a su alto potencial de almacenamiento de hidrógeno y su transportación en una manera segura.

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y presión constante que son propiedades importantes para el almacenamiento de hidrógeno. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la aleación se pueda hidrurar

completamente. Posteriormente, el material se calienta para dar lugar a la descomposición del hidruro liberando así el gas a una presión más elevada [4].

En la literatura se reportan diferentes compuestos intermetálicos como  $MgH_2$ ,  $LaNi_5H_{6.5}$ ,  $ZrV_2H_{5.5}$ ,  $Mg_2NiH_4$  y  $TiV_2H_4$ . Martins y col. [5] reportaron que estos elementos presentan un almacenamiento gravimétrico no mayor al 3 % en peso con excepción del magnesio que por ser un elemento liviano, su hidruro (con carácter de enlazamiento iónico-covalente) tiene una capacidad de almacenamiento de 7.6 % en masa. El magnesio posee desventajas como una cinética lenta y baja presión de equilibrio. Por lo anterior, en este trabajo se pretende mejorar la eficiencia de almacenamiento de hidrogeno por medio de una aleación del tipo Mg-5Ni-XAl (X=5 y 20% peso) mediante la incorporación de desechos de aluminio como catalizador.

Se ha reportado en la literatura que la adición de metales de transición como Ni, V y Ti promueve la disociación y recombinación de hidrógeno mejorando la cinética de hidruración de la aleación. Por lo general se adiciona un porcentaje del 1 al 5 % en peso de la aleación, razón por la cuáles se pretende utilizar en este proyecto el 5% e.p. de Níquel para que su función sea como catalizador [6].

Una de las principales situaciones a solucionar en la aleación es la cantidad de energía para la formación de hidruros metálicos, Toyoto Sato y col. [7] investigaron acerca de la adición de aluminio en la aleación  $Mg_2NiH_4$  mencionando que el aluminio desestabiliza al hidruro de magnesio, por lo que disminuye la temperatura de descomposición del hidruro metálico mediante la inclusión de

defectos en la matriz del compuesto. Por lo anterior, en este proyecto de tesis se utilizará aluminio en la aleación base magnesio para intentar disminuir la cantidad de energía necesaria para la descomposición del hidruro metálico.

Al día de hoy se producen cincuenta millones de toneladas de aluminio en el año y durante los últimos 25 años se ha tenido un incremento del 2.5% al año [3]. Este incremento en la producción de aluminio se debe a que los procesos de recuperación de aluminio han sido más eficientes y con un menor consumo de energía. Una de las desventajas de utilizar el aluminio en procesos de manufactura de partes automotrices y de cableado eléctrico es que existe un remanente de alrededor del 10%. Por lo anterior, en el presente proyecto se pretende utilizar la rebaba de aluminio como aleante para mejorar la eficiencia de almacenamiento [8].

## 1.2 Hipótesis

La utilización de rebaba de aluminio como subproducto y aleante en aleaciones base magnesio Mg-5Ni-XAl (X = 5 y 20 % e.p.) mejorará la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno contribuyendo a la transportación del hidrógeno en forma segura, amigable y mejorando el medio ambiente.

### **1.3 Objetivo general**

Fabricar aleaciones del tipo Mg-5Ni-XAl (X=5 y 20 % e.p.) por aleado mecánico y estudiar el efecto de las adiciones de rebaba de aluminio, remanente de la industria eléctrica, sobre la eficiencia de almacenamiento de hidrogeno.

#### **1.4 Objetivos específicos**

- (a)** Fabricación de aleaciones base magnesio por aleado mecánico para almacenamiento de hidrogeno.
- (b)** Determinar del efecto de los elementos aleantes y de las fases presentes sobre la eficiencia de almacenamiento de hidrogeno
- (c)** Encontrar la mejor relación en porcentaje en peso del aluminio para obtener una buena eficiencia de almacenamiento de hidrogeno.
- (d)** Caracterización de fases presentes por medio de técnicas como DRX, SEM-EDS y DTA-TGA en las aleaciones Mg-5Ni-XAl (X= 5 y 20 % e.p.) hidruradas y no hidruradas.
- (e)** Por medio de técnicas electroquímicas establecer las condiciones óptimas para una mejor respuesta electroquímica de la muestra.

## 1.5 Justificación

En los últimos años se han estado implementando nuevos sistemas de energía renovable para mitigar el problema de los gases invernaderos en la atmósfera terrestre. Estos gases han ocasionado un problema de cambio afectando a la población mundial por lo que la comunidad científica ha estado desarrollando tecnologías para evitar el uso de combustibles fósiles en la generación de energía y así evitar el incremento en concentración de gases tipo invernaderos que traigan un cambio climático.

Una de estas tecnologías es el hidrógeno como vector energético, el cual debido a su alto poder calorífico y su producto final el agua, se ha observado que tiene buen potencial para mitigar la problemática energética en los próximos años. Como cualquier tecnología en desarrollo se han presentado distintas problemáticas para su implementación, uno de los principales problemas que se ha observado es el transporte del hidrógeno ya que se puede transportar en sus tres estados de la materia; líquido, sólido y gaseoso. En este trabajo de investigación se presenta la forma de almacenar el hidrógeno mediante hidruros metálicos para su transporte.

Debido a que en la industria eléctrica se ha presentado un alto porcentaje de remanente de aluminio, se pretende utilizar la rebaba de aluminio dentro de la aleación para mejorar las propiedades de hidruración/deshidruración de la aleación y así utilizar una menor cantidad de energía para almacenar hidrógeno.

## **Capítulo 2.**

### **Antecedentes**

#### **2.1 Calentamiento global y cambio climático**

El calentamiento global ha sido una de los principales problemas con el cual la población ha tenido que enfrentarse en los últimos años debido a un incremento de la concentración de gases de tipo invernadero en la atmósfera terrestre. Lo anterior es debido a que la demanda energética se ha ido incrementando en los últimos años como consecuencia de un aumento a la población y de las necesidades básicas. La mayoría de las actividades que están relacionadas con el ser humano utilizan algún recurso ya sea renovable o no renovable para su realización. En la actualidad cualquier actividad tiene que ver con la utilización de algún tipo de energía, y remontándonos al principio básico de la conservación de la energía que dice: “La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma”, por lo que la energía utilizada para realizar cualquier actividad dentro de nuestras vidas está relacionada a la principal fuente de energía que tenemos hoy en día, que es la quema de combustibles fósiles. Uno de los factores que intervienen en el incremento de los gases de tipo invernadero. Es el transporte por medio de vehículos automotores ya que han contribuido en 40% en la emisión de gases de tipo invernadero [9].

La producción de gases de tipo invernadero ocasiona un incremento en la temperatura global debido a un aumento en las concentraciones de estos gases. Los gases de tipo invernadero han ido en aumento en los últimos 100 años, desde que el ser humano utilizó el carbón como fuente de calor y de energía para la generación de algún tipo de trabajo. En el último siglo se ha tenido un crecimiento exponencial de esta concentración de gases y como consecuencia un cambio climático en todo el planeta debido a que no solo se ve afectada la temperatura del planeta, los ecosistemas presentan cambios considerables como: lluvias intensas en donde antes no se tenían periodos grandes de precipitaciones, grandes periodos de sequía, aumento en el nivel del mar debido al deshielo de los casquetes polares. Lo anterior ha sido investigado en los últimos años y se sabe que la principal causa han sido las actividades antropogénicas **[10]**.

El cambio climático ha afectado la mayoría de la población mundial debido a que muchas localidades se han visto afectadas en sus actividades primarias tales como la agricultura y ganadería debido a la escases de agua como reflejo del cambio climático y el calentamiento global, de igual manera por el incremento en la demanda de bienes para el consumo humano **[11]**.

El 90% de la cantidad de energía que se produce en el mundo es apartir del petróleo y gas natural. Por lo anterior, es importante el desarrollo de fuentes de energía alternas eficientes que no emitan este tipo de gases a la atmósfera terrestre, siendo el principal problema el CO<sub>2</sub> (Dióxido de Carbono) así como el CO (Monóxido de carbono) y cualquier variación de los NO<sub>x</sub>. El aumento en las concentraciones de los gases de tipo invernadero es consecuencia de que la

principal fuente de energía de los países en desarrollo son los hidrocarburos. Se tiene estimado que para el año 2050 las concentraciones de dióxido de carbono como principal contaminante ambiental pudieran pasar de 350 a 600-900ppm. Los países más industrializados del mundo constituyen un 20% de la población del mundo y contribuyen en un 70% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub>. Debido al crecimiento exponencial de las concentraciones de gases de tipo invernadero y como medida de prevención se han estado desarrollando nuevas tecnologías para atacar esta problemática. La mayor parte de las emisiones de gases tipo invernaderos proviene de los automóviles, por lo que la mayoría de las investigaciones en relación a energías renovables están siendo enfocadas a la mitigación del aumento del consumo de energías provenientes de combustibles fósiles **[12]**.

## 2.2 Energías Renovables

El ritmo de vida ha estado cambiando y se ha incrementado la demanda de energía en las últimas décadas. En México, se estima que las reservas de petróleo crudo se acabarán en 9.3 años y dentro del panorama mundial se estima que para el año 2030 la demanda mundial de petróleo llegará a ser de 116 millones de barriles diarios, lo equivalente a un aumento del 38%. Lo anterior, establece la urgencia de utilizar en forma más racional la energía convencional y de combustibles fósiles, y el empleo de energías renovables para contrarrestar el avance en la concentración de gases de tipo invernadero.

Debido a que se necesita disminuir la concentración de gases del tipo invernadero y cumplir con la demanda de energía que tiene la población para sus actividades cotidianas se han desarrollado sistemas de generación de energías renovables amigables con el medio ambiente. Algunas de estas energías renovables que se han desarrollado son la bioenergía y energía del tipo solar, eólica, geotérmica, hidráulica, oceánica, hidrógeno, nuclear y en edificaciones.

Las energías anteriormente mencionadas son amigables con el medio ambiente, desafortunadamente la mayoría de estas tecnologías están en

desarrollo o son muy peligrosas para su práctica, como es el caso de la energía nuclear [13].

Países desarrollados y en vías de desarrollo están buscando incrementar el uso de energías renovables para el año 2020.

Hoy en día a nivel mundial el porcentaje de energías renovables que sustituyen a los combustibles fósiles oscila entre un 35 hasta 55%. Para el año 2030 Nueva Zelanda y Australia se han propuesto como objetivo el sustituir los combustibles fósiles por energías renovables en un 90 y 100% respectivamente. Por lo anterior, Una buen parte de las investigaciones que se realizan hoy en día están enfocadas en el desarrollo de energías renovables para mitigar el problema del cambio climático. La mayor parte de los estudios realizados para la implementación de energías renovables han tenido como objetivo atacar el sector de las emisiones de CO<sub>2</sub> en vehículos motorizados ya que representa el 40% de las emisiones de este gas [14].

La implementación del hidrógeno es una propuesta como combustible alternativo debido a su producto final de combustión (H<sub>2</sub>O) y, a que es amigable con el medio ambiente.

### 2.3 Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno es una fuente de energía renovable que se ha estudiado en los últimos años debido a lo amigable con el medio ambiente y su alto poder calorífico en comparación con los hidrocarburos que se utilizan hoy en día en la generación de energía. Se ha reportado que la energía que tiene el hidrógeno por unidad de masa (141.9 MJ/kg) es alrededor de 3 veces mayor que la gasolina. Una de las desventajas que tiene el hidrógeno es su baja densidad que lo hace muy costoso como combustible en la industria automotriz [15].

En 1988 se realizó el primer intento de utilizar hidrógeno líquido como combustible en un avión y con el paso del tiempo la humanidad se ha dado cuenta de las propiedades que tiene el hidrógeno y su posible implementación como un combustible. Para el año 2050 se ha trazado como objetivo que alrededor del 80% de los vehículos deberán de utilizar algún combustible que no sea nocivo para el ecosistema o que no genere dióxido de carbono por lo que en la actualidad se busca que la producción de energía sea por medio de celdas de combustible. Se han estructurado programas en todo el mundo para la formación de comités que sean los encargados de proponer cuáles serán las metas de los sistemas de almacenamiento del hidrógeno para su posible uso dentro de las industrias automotrices [16].

Una de las principales características que debe tener una fuente de energía renovable es una gran cantidad de energía por unidad de masa. Si el hidrógeno será utilizado como vector energético es importante tener en cuenta ciertas

características que se han estado estudiado en los últimos años como producción de una fuente renovable y económica, almacenamiento del mismo de una manera adecuada y que cumpla con las disposiciones que se requieren como vector energético, manejo seguro del hidrógeno, su correcta implementación en celdas de combustible con estaciones de relleno más viables.

Además de utilizarse en la industria automotriz, se ha reportado que el hidrógeno se ha estado utilizando en la generación de energía eléctrica en áreas remotas o totalmente aisladas. En la literatura científica se ha reportado que la producción de hidrogeno debe ser captado de diferentes fuentes amigables con el medio ambiente como el agua, glicerol, biomasa, etc. para que sea limpia. [17].

### **2.3.1 Métodos de transporte del hidrógeno**

Una de los principales desventajas que presenta el hidrógeno es su transporte, el cual debe de cumplir con los siguientes requisitos como su economía, reversibilidad, viabilidad termodinámica, alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno y una buena cinética de adsorción-desorción.

Una de las principales problemáticas que presenta el hidrógeno es el almacenamiento de este mismo en sus estados de la materia, razón por la cuál y con el paso del tiempo se han ido desarrollando nuevos sistemas para el almacenamiento del mismo y su posterior uso como vector energético.

Las características antes mencionadas deben de cumplirse en cualquier método de almacenamiento de hidrógeno. En la literatura se ha mencionado que, de los principales problemas que se tiene con el almacenamiento de hidrógeno es

uno, su densidad en comparación con la de la gasolina y con respecto al hidrógeno, ya que es necesario un tanque de menor tamaño para almacenar gasolina que uno para hidrógeno. En el almacenamiento de hidrógeno es necesario poseer alrededor de  $11 \text{ m}^3$  para almacenar un kg de  $\text{H}_2$  por lo que es posible almacenar hidrógeno por medio de los tres estados de la materia, de manera líquida, sólida y gaseosa cada una con sus respectivas ventajas y desventajas [18].

### **2.3.2 Almacenamiento de hidrógeno**

#### **2.3.2.1. Líquido**

Para la obtención del hidrógeno líquido es necesario disminuir en gran cantidad la temperatura del mismo para la licuación del hidrógeno (Alrededor de  $21.2^\circ\text{K}$ ). Lo anterior es descrito por una metodología Joule-Thomson en donde el gas es primero comprimido y después enfriado en un intercambiador de calor para posteriormente pasar por una válvula de garganta en donde se lleva a cabo una expansión de tipo isoentálpica de tipo Joule-Thomson en donde se produce el líquido. Para enfriar el hidrógeno se utiliza un pre enfriador de nitrógeno para llevarlo a una temperatura de  $78^\circ\text{K}$ . Como se menciona, una de las principales dificultades que se han tenido últimamente, el hidrógeno en este tipo de almacenamiento es muy costoso al igual que tiende a que se evapore el hidrógeno dentro del tanque, además de que pudieran existir derrames del líquido. En la literatura se ha reportado que cuando el tamaño del tanque aumenta, la pérdida del mismo disminuye llegando a tener pérdidas de hasta un 0.4% por día en

estado líquido, siendo una gran pérdida debido a que la cantidad de energía para licuar el hidrógeno es muy alta alrededor de 15.2 kW h/kg [19].

### **2.3.2.2 Gaseoso**

Se sabe que el estado basal del hidrógeno es una molécula que está formada por dos átomos de hidrógeno  $H_2$  por lo que el estado gaseoso ha sido el más estudiado en los últimos años. Para la industria automotriz es necesario alcanzar el objetivo de crear cilindros que sean capaces de soportar una presión de 70Mpa con un peso de alrededor de 110kg (Esto como principales objetivos establecidos por la DOE) , en los que se alcance una densidad gravimétrica del 6% y una densidad volumétrica de  $30 \text{ kg/m}^3$ . Actualmente existen dos tipos de cilindros para el almacenamiento gaseoso del hidrógeno y son: uno de baja presión menor a 1 Mpa y uno de alta presión de aproximadamente 35 Mpa y deben de cumplir con ciertas características para su implementación en automóviles. Por ejemplo que el llenado del tanque de hidrógeno sea de un máximo de 10 minutos, que no existan fugas de hidrógeno y seguro para su movimiento, debido a que es un gas explosivo , como es un gas a alta presión importante mantenerlo siempre en cuidado. La principal desventaja que presenta es que se necesita almacenarlo en tanques que tengan capacidad para presiones altas. Una ventaja en comparación con el estado líquido es que se requiere menor energía para comprimir el hidrogeno (2.21 kW h/kg) [20].

### 2.3.2.3 Sólido

El hidrógeno en su forma sólida de almacenamiento se caracteriza por la formación de hidruros, y generalmente el material que funciona como almacenador es un huésped para el hidrógeno dentro de la red cristalina del material, alojándolo mediante la creación de defectos en la red, permitiendo así la formación de hidruros [21].



**Figura 2.1** “Ventajas y desventajas del almacenamiento de hidrógeno en sus estados de la materia”

## 2.4 Hidruros

Dentro del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido existen dos tipos de almacenamiento, mediante hidruros metálicos e hidruros complejos, donde la principal diferencia entre uno y otro es la transición de los metales a compuestos iónicos o covalentes a un hidruro complejo dependiendo de la absorción del hidrógeno. Se ha reportado que un elemento raro o un metal alcalinotérreo tienden a formar hidruros estables. Dentro este tipo de hidruros existen en diferentes compuestos intermetálicos ( $AB_5$ ,  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $A_6B_{23}$ ,  $AB$ ,  $A_2B$ ), en donde generalmente el elemento B es un metal de transición que forma hidruros inestables pero funciona como un catalizador para la disociación del hidrógeno. Los hidruros complejos pertenecen al grupo I, II y III de la tabla periódica (Por ejemplo Mg, Al, Li, etc.) en donde el número de átomos de hidrógeno por átomo de metal es 2, este tipo de compuestos tienen la mayor densidad volumétrica y gravimétrica. Algunos investigadores han reportado que estos compuestos son potencialmente viables en el campo del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, debido a la reversibilidad del compuesto para hidrurar y deshidrurar el hidrógeno [22].

### 2.4.1 Hidruros base Mg

Con el paso del tiempo se han estudiado diferentes metales que funcionen como material huésped para el hidrógeno, pero con el avance en las investigaciones se ha demostrado que el material que tiene un gran porcentaje de almacenamiento de hidrógeno es el magnesio con un almacenamiento teórico del

7.6% en peso. Los hidruros de magnesio poseen buenas propiedades como alta resistencia térmica, absorbente de vibraciones y reversibilidad, entre otras, por lo que el magnesio tiene la capacidad de ser almacenador de hidrógeno. Se ha reportado que el hidruro de magnesio tiene desventajas importantes que limitan al material tales como: su alta temperatura de deshidruración (cinética lenta), alta reactividad superficial, especialmente con el oxígeno (formación de óxidos en la superficie del material por lo que inhibe la nucleación del hidruro) y la alta entalpía de formación. Por lo anterior, se ha buscado mejorar la cinética del magnesio mediante la adición de catalizadores, metales ligeros y molienda mecánica [23].

#### **2.4.2 Níquel**

Se ha reportado que para mejorar la cinética del material es necesario el uso de metales de transición en las aleaciones para mejorar la cinética de los materiales por lo que la principal función del níquel es la de generar compuestos y promover la disociación de la molécula del hidrógeno. [24].

#### **2.4.3 Aluminio**

Recientemente se ha empleado el aluminio en aleaciones base magnesio debido a que presenta propiedades que benefician a la aleación como crear una capa protectora contra el oxígeno en la superficie de la aleación, debilita los enlaces del hidrógeno con el magnesio mejorando la difusión del hidrógeno en la red cristalina del metal huésped y la transferencia del calor al hidruro por lo que se vuelve más eficiente la deshidruración. Estudios demuestran que el aluminio presenta propiedades como almacenador de hidrógeno alcanzando un

almacenamientos teórico del 10.6 % e.p., sin embargo el aluminio no presenta la reversibilidad que tiene el magnesio **[25]**.

En el presente trabajo de investigación se utilizó aluminio de rebaba de la industria eléctrica para buscar un ahorro en la energía para producción del aluminio, buscando un avance dentro del reciclado y reutilización de los materiales para fines de energías renovables.

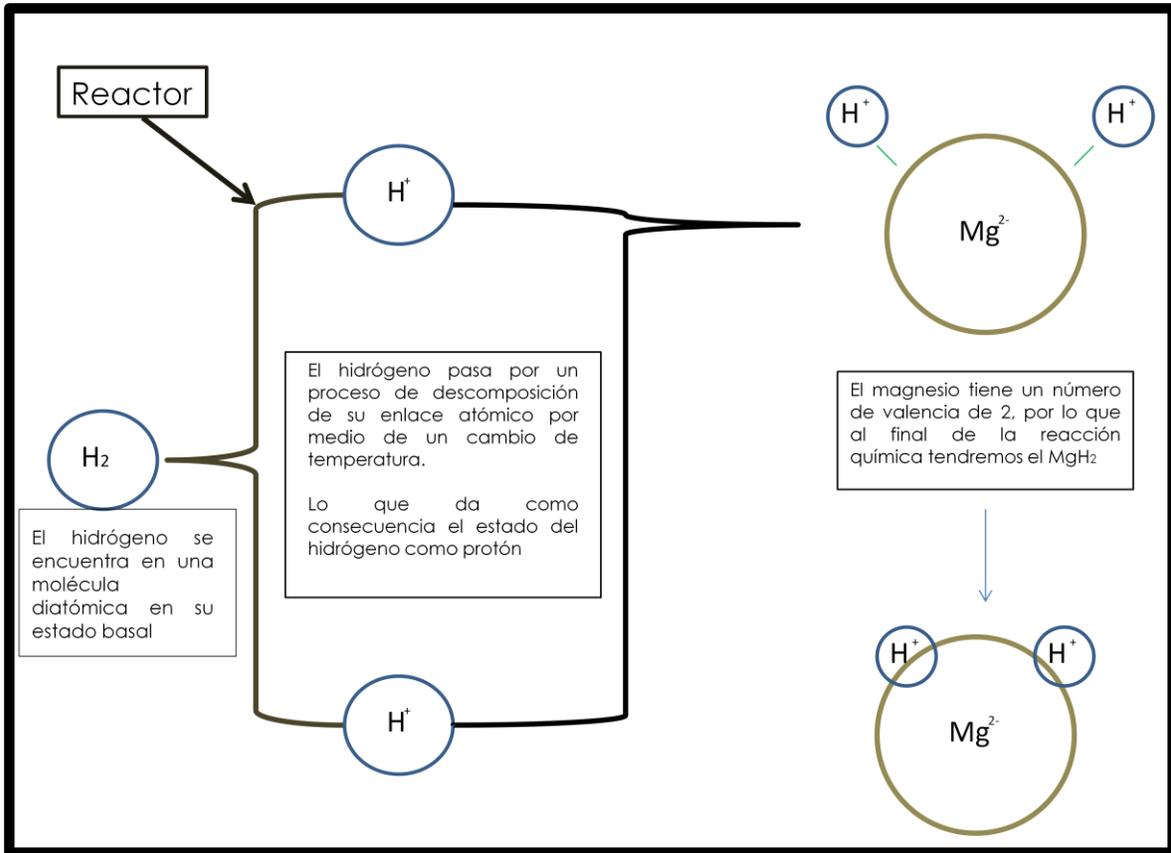
## **2.5 Análisis de literatura sobre los hidruros metálicos para el almacenamiento de H<sub>2</sub>**

La concentración de gases invernaderos en la atmósfera terrestre ha tenido un incremento considerable en los últimos años debido al uso excesivo de los hidrocarburos y esto ha creado un cambio climático que ha afectado a todo el planeta. Por lo anterior, se han buscado diferentes fuentes de energías alternas para la disminución del uso de combustibles fósiles para la producción de energía en el planeta y mitigar el incremento de la concentración de los gases del tipo invernadero. El uso del hidrógeno como vector energético ha sido una de las tecnologías para la generación de energía eléctrica y una de las desventajas que presenta es su medio de transporte. El hidrógeno puede ser transportado en los tres estados de la materia, es decir, en forma de líquido, sólido y gaseoso con sus ventajas y desventajas. Por ejemplo, en estado líquido se requiere una gran cantidad de energía para poder alcanzar el estado líquido del hidrógeno a una temperatura de 33°K y en estado gaseoso por medio de tanques presurizados de hidrógeno donde lo convierte muy peligroso debido a que el hidrógeno es un elemento explosivo y en estado sólido por medio de hidruros [26-31].

### **2.5.1 Características del hidruro de magnesio (MgH<sub>2</sub>)**

Anteriormente se mencionó que existen hidruros complejos y metálicos y se diferencian en el tipo de enlace que presenta con el hidrógeno. La mayoría de los metales de la tabla periódica pueden ser utilizados para la formación de hidruros y una de las características que debe reunir un metal para ser utilizado como

almacenador de hidrógeno es que sea económicamente rentable, disponibilidad en el mercado, buena eficiencia de almacenamiento de hidrógeno y reversibilidad. El magnesio alcanza a cubrir los objetivos establecidos por la USDOE (Departamento de energía de los Estados Unidos de América, por sus siglas en inglés) este metal alcalinotérreo ha alcanzado 7.6% en peso teórico de almacenamiento de hidrógeno. La principal desventaja del magnesio es su alta temperatura de hidruración ya que la formación del hidruro ocurre a los 350°C, por lo cual su entalpía de formación es muy alta (78 kJ/mol H<sub>2</sub>). La USDOE ha establecido una meta de almacenamiento sólido de 5.5% en peso de los hidruros a una temperatura menor de 150°C. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno del magnesio cumple con la meta propuesta por esta agencia. El magnesio ha sido estudiado en los últimos años con la finalidad de reducir la temperatura de hidruración/deshidruración utilizando aleado mecánico con un catalizador, además de que el costo de energía sea menor para la formación del hidruro. Los hidruros de magnesio tienden a formar estructura del tipo cúbica centrada en las caras con una alta densidad y es utilizado también debido a su bajo costo de producción y por la reversibilidad que presenta en cuestión de ciclos de hidruración/deshidruración [32-36].



**Figura 2.2:** “Proceso de formación de hidruro de magnesio”

### 2.5.2 Aleado mecánico

Las propiedades del magnesio como metal anfitrión para el hidrógeno no son del todo adecuadas para una difusión rápida del hidrógeno dentro de la estructura cristalina en la formación de hidruros de magnesio. El aleado mecánico es una técnica en la fabricación de aleaciones que ayuda en la formación de defectos en la red cristalina del magnesio o del metal anfitrión. La síntesis por aleado mecánico ayuda a disminuir el tamaño de partícula, incrementa el área superficial específica y aumenta la disociación del hidrógeno en la superficie del

metal por la reducción de la energía de activación, propicia el aumento de los sitios de nucleación de hidruro de magnesio en la superficie de la aleación mejorando la cinética de hidruración/deshidruración. El aleado mecánico juega un papel importante en la disminución del tamaño de partícula, además de aumentar la difusión del hidrógeno en la red cristalina del metal huésped y propiciar la formación del hidruro metálico [37-43].

### 2.5.3 Aluminio como aleante en aleaciones base Mg

El aluminio es un metal ligero que tiene la capacidad de mejorar la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno en aleaciones base magnesio. La función del aluminio es debilitar los enlaces del hidrógeno, por lo que el hidrógeno se encontrará en su estado de protón ( $H^+$ ), facilitando la adsorción del mismo en la superficie del magnesio aumentando la eficiencia de almacenamiento. Se ha reportado que el aluminio tiene una eficiencia de almacenamiento teórico de 10.1% en peso y tiene diferentes polimorfos entre los cuales destacan el  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , cada uno con diferentes propiedades para el almacenamiento. En el presente trabajo la fase cristalina de hidruro aluminio ( $AlH_3$ ) es la fase " $\alpha$ " siendo la fase más estable debido a la temperatura y presión utilizada en la hidruración. Las fases  $\beta$  y  $\gamma$  son inestables y se descomponen más fácilmente, además de que no cumplen con los estándares establecidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (USDOE). En la literatura se reporta que la entalpía de formación de este hidruro de aluminio ( $AlH_3$ ) es de -11.4 kJ/mol. En la etapa de deshidruración la fase  $\alpha$ - $AlH_3$  se transforma a una fase más inestable y después a la descomposición por medio de la reacción química siguiente:



La formación de los polimorfos de  $AlH_3$  depende del tipo de nucleación y de la cantidad de aluminio que sea agregado a la aleación. Uno de los principales problemas que presenta el hidruro de aluminio como almacenador de hidrógeno es la carencia de una estabilidad cíclica, debido a que el material tiende a perder sus propiedades como almacenador después del ciclo 10 de hidruración/deshidruración. La disminución de energía de enlace del hidrógeno con el magnesio es debido a que la formación del hidruro de aluminio requiere menor cantidad de energía, por lo que en la estequiometría de la reacción el hidrógeno se descompone a su forma de protón, promoviendo la difusión. Lo anterior convierte al aluminio en un catalizador de la aleación base magnesio. [44-53].

#### **2.5.4 Níquel como catalizador en aleaciones para almacenamiento de hidrógeno**

Una de las desventajas del magnesio, sus altas temperaturas tanto de hidruración como de deshidruración. En este proyecto de tesis se busca reducir la temperatura de hidruración/deshidruración por medio de la adición de metales de transición como el níquel, debido a que facilita la descomposición de la molécula de hidrógeno en protones, que promueve la difusión del mismo dentro de la red cristalina del magnesio y por su bajo costo en comparación con los demás elementos que presenten características similares.

Debido a que el níquel tiene carga positiva, la superficie de la aleación tiende a ser electro-fóbica (atrae iones negativos), por lo tanto en presencia del magnesio se propicia la formación de enlaces débiles del H con el Mg logrando una desestabilización del compuesto y se reduce la temperatura de deshidruración.

En la literatura se ha reportado que el níquel aumenta el área superficial de la aleación y los sitios de nucleación del hidruro. Lo anterior, ocasiona un aumento y mejora en la difusión del hidrógeno y los mecanismos físicos como disociación del hidrógeno y en cuyo caso también puede ser la recombinación del hidrógeno, la quimisorción, ocupación de la superficie en cuestión de afinidad del hidrógeno con el níquel, difusión, nucleación del hidruro y el crecimiento acelerado del compuesto **[54-55]**.

## 2.6 Electroquímica para el almacenamiento de hidrógeno

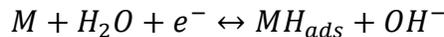
Hoy en día la formación de hidruros metálicos esta principalmente basada en la aplicación de temperatura y presión en un reactor. Una de las desventajas de este método es el empleo de mucha energía, además de ser una reacción lenta. Por los motivos anteriormente expuestos se ha buscado nuevas técnicas para la formación de hidruros metálicos y una de estas técnicas pudiera ser la electroquímica mediante la descomposición de la molécula de agua para la formación del hidruro.

Los métodos utilizados actualmente serán obsoletos a corto plazo debido a que la formación de hidruros es en base a la implementación de hidrógeno gaseoso presurizado. En el procedimiento electroquímico se necesita agua como principal componente del cual se obtendrá el hidrógeno. La principal desventaja que tiene la electroquímica es su lenta difusión del hidrogeno por la red cristalina por lo que es necesario la implementación de sistemas en los cuales las aleaciones tengan defectos en su red para aumentar la difusión del hidrógeno dentro del mismo. Los sistemas electroquímicos están llevándose a la práctica mediante baterías en base de hidruros metálicos, ya que representan una economía que ha estado en aumento durante los últimos años debido a su bajo costo de producción y a la cantidad de energía que pueden guardar, así mismo tienen una vida útil mayor a las diferentes baterías que se encuentran en el mercado [56-62].

Sin embargo, la ruta electroquímica no es la apropiada para aplicación del almacenamiento del hidrógeno ya que es una metodología que se propuso en este trabajo de investigación para investigar acerca de los resultados obtenidos y su comparación con la metodología tradicional.

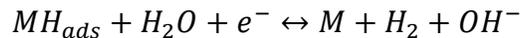
### **2.6.1 Reacción de Evolución del Hidrógeno (HER, por sus siglas en ingles)**

Las reacciones electroquímicas en las que se basa el almacenamiento de hidrógeno son las de “Reacción de Evolución del Hidrógeno” (HER, por sus siglas en ingles) y están basadas en tres ecuaciones que describen las interacciones entre el metal huésped, el electrolito y el agua. La HER empieza con la descarga del protón que es explicada por la reacción de Volmer:

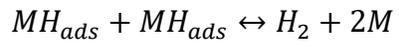


En la reacción anterior se puede observar que con un cambio de voltaje la adsorción del hidrógeno en el metal forma enlaces del tipo Van der Waals.

La electro-descomposición continúa después de la adsorción del hidrógeno al metal, reacción que esta descrita en la ecuación de Heyrovsky:



Es posible un caso de recombinación entre el protón ( $H^+$ ) para la formación de la molécula diatómica del hidrógeno, reacción que esta descrita por la ecuación de Tafel:



Es de esta manera que puede ser descrita el proceso de generación y almacenamiento de hidrógeno mediante procedimiento electroquímico **[63]**.

# **Capítulo 3**

## **Metodología**

### **3.1 Introducción**

En esta sección se describen las etapas del desarrollo experimental del trabajo. En la primera sección se describen el fundamento de la ruta de síntesis de las aleaciones (Mg-5% e.p.Ni-XAl ; X=5 y 20% e.p.) obtenidas por molienda mecánica. Enseguida se presentan las características de las materias primas empleadas y las condiciones de síntesis. Posteriormente se presenta el desarrollo experimental empleado en las aleaciones para poder realizar la caracterización electroquímica y en la sección de hidruración para llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno.

La segunda parte del capítulo está dirigida a la descripción de las técnicas fisicoquímicas empleadas y las respectivas condiciones experimentales empleadas para mostrar la obtención de las aleaciones deseadas y sus respectivas propiedades.

### 3.2 Fundamento del aleado mecánico

Las propiedades del magnesio como metal base o matriz para almacenamiento de hidrógeno no son las adecuadas para una difusión rápida del hidrógeno dentro de la estructura cristalina en la formación de hidruros de magnesio. Por lo anterior, se han estado estudiando diversos métodos de síntesis de aleaciones metálicas para mejorar estas propiedades del metal. El aleado mecánico es una técnica para la fabricación de aleaciones que ayuda en la formación de defectos en la red cristalina del magnesio o del metal base y entre sus beneficios están el aumentar el área superficial promoviendo los sitios de nucleación de los hidruros de magnesio mediante la disminución del tamaño de la partícula, lo que incrementa el porcentaje de nucleación de hidruros de magnesio en la superficie de la aleación. Se ha reportado que la reacción de formación de hidruros es controlada por la difusión en los defectos en la red cristalina. Además, el aleado mecánico ayuda a incrementar la disociación del hidrógeno en la superficie del metal por la reducción de la energía de activación y el aumento de sitios de nucleación lo que mejora la cinética de hidruración/deshidruración [40-43].

### **3.3 Síntesis de aleaciones**

#### **3.3.1 Materia prima**

La materia prima utilizadas en la fabricación de las aleaciones fueron las siguientes:

##### **3.3.1.1 Magnesio**

Magnesio elemental fue utilizado en este proyecto de tesis proviene de la empresa Alfa Aesar con una pureza del 99.8% en peso y en presentación en polvo de un análisis granulométrico según la normal ASTM, que pasa la malla 100. Para el manejo de este reactivo se tomaron las condiciones de seguridad correspondientes.

##### **3.3.1.2 Níquel**

Al igual que el Magnesio, el níquel grado reactivo analítico utilizado en la preparación de las aleaciones fue adquirido de la empresa Alfa Aesar con una pureza de 99.8% y en presentación como polvo con una granulometría que pasa la malla 325.

##### **3.3.1.3 Aluminio**

El aluminio utilizado es un remanente de la industria eléctrica automotriz con una pureza del 99.8%.

### **3.3.2 Preparación de aleaciones Mg-Ni-Al**

Para la preparación de las aleaciones Mg-5%e.p. Ni-XAl (X=5 y 20% e.p.) se pesaron las cantidades correspondientes de las materias primas para preparar muestras tipo batch de 30 gr. Posteriormente, las muestras fue colocadas en un tazón de acero inoxidable de un molino tipo planetario Pulverisette 7 de Fritsch con una razón bolas peso de 11:1, velocidad de rotación de 350 r/min, además de adicionar 2 mL de metanol para evitar aglomeración del material.

El tiempo total de molienda o aleado mecánico fue de 30 horas con intervalos de 1.5 h continuas de trabajo y 0.5 h de reposo con la finalidad de evitar sobrecalentamiento en el tazón y molino. [41].

### **3.3.3 Preparación de muestras para su caracterización electroquímica**

Las aleaciones metálicas no pueden ser analizadas directamente en el sistema de electrodos de la celda electroquímica, es por esto que se realiza una tinta con la siguiente preparación:

#### **3.3.3.1 Preparación de tintas**

Para la preparación de las tintas se emplearon 8  $\mu$ L de nafi3n en una mezcla de 30  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O y 8mg de muestra Mg-5%e.p. Ni-XAl (X=5 y 20 %e.p.) a sus respectivas temperaturas de hidruración. Además, fue utilizado un sistema de ultrasonido durante 15 minutos para una homogenización correcta de la muestras.

### 3.3.3.2 Preparación del electrolito

El electrolito utilizado fue de tipo básico ( $\text{pH}=10$ ) para propiciar la reacción del agua y con un cambio de voltaje se hizo la separación de la molécula de hidrógeno a dos protones ( $\text{H}^+$ ). La transferencia del cambio de voltaje a la molécula de agua presente en el medio acuoso se llevo a cabo por medio del electrolito. En la interfaz del electrodo de trabajo se presenta la reacción de evolución de hidrógeno (HER) por sus siglas en ingles y en donde se produce hidrógeno que es absorbido sobre la superficie de la aleación teniendo la función de un capacitor e indica si la aleación tiene la capacidad de funcionar como un almacenador de hidrógeno.

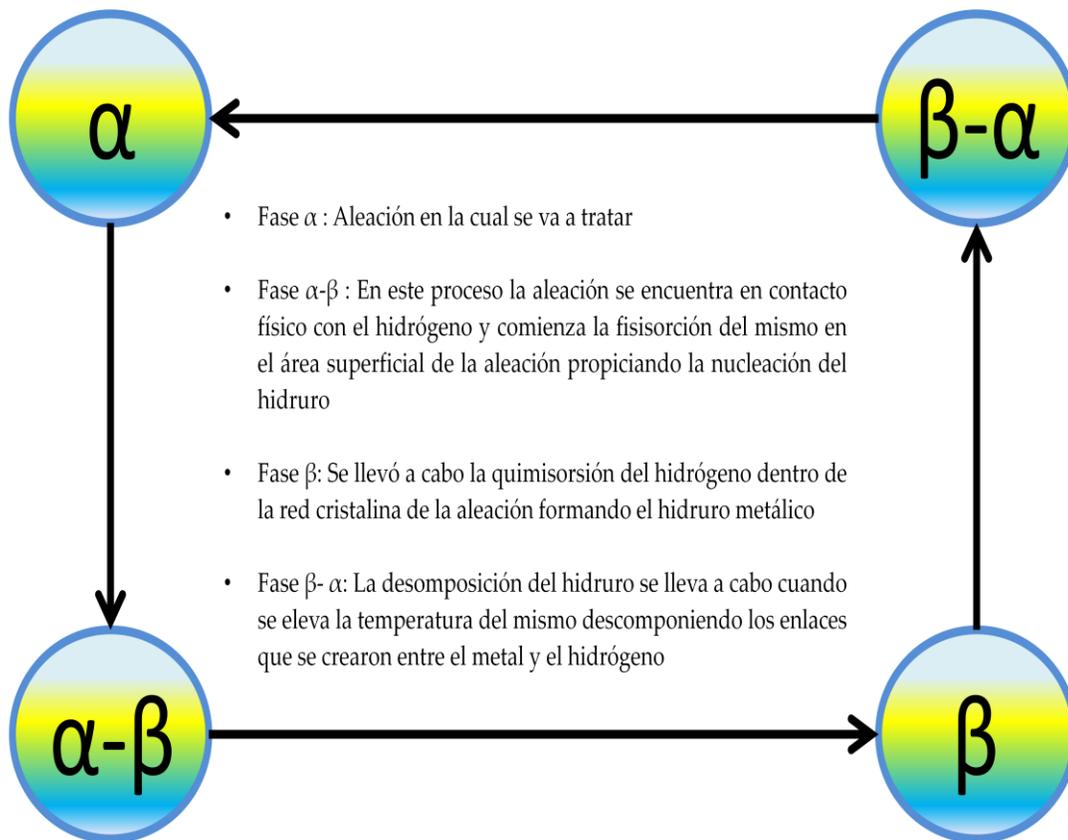
### 3.4 Hidruración de aleaciones

Las aleaciones (Mg-5%e.p. Ni-XAl (X=5 y 20 %e.p.) fueron hidruradas en un reactor de Parr®.

La hidruración consiste en adicionar 1 g de muestra dentro del tazón del reactor Parr® para posteriormente elevar la temperatura hasta 200, 250, 300 y 350 °C. Una vez que la muestra se encuentra a la temperatura de hidruración se lleva a cabo la activación de la superficie de la muestra por medio de tres ciclos de inyección de hidrógeno y vacío, es decir, 5 min de inyección de hidrógeno y 5 minutos de vacío y finalizando con 30 min de inyección de hidrógeno a una presión de 2 Mpa. En el proceso de hidruración ocurren los siguientes fenómenos de la siguiente manera:

- El hidrógeno y el metal interactúan por medio del vacío e inyección de hidrógeno.
- Se presenta la fisisorción de hidrógeno en la superficie de la aleación debido a la afinidad que tiene el hidrógeno con los metales y es cuando empieza la adsorción del hidrógeno. En esta fase el hidrógeno está presente como su molécula diatómica  $H_2$ .
- Se inicia la quimisorción de hidrógeno, siendo que el hidrógeno desprende su forma diatómica para dar a paso a su forma de protón  $H^+$ .
- Empieza la difusión del hidrógeno por la capa superficial de la aleación aumentando su densidad electrónica, aumentando el radio de interacción de Van-Der-Wall.

- Se forma una fase sólida- $\alpha$  cuando los átomos de hidrógeno se mueven fácilmente por el metal debido a los espacios intersticiales que presenta la aleación.
- La fase de transición de la fase- $\alpha$  a fase- $\beta$  se presenta cuando la nucleación de las fases de los hidruros metálicos se ha dado por completo y la fase- $\beta$  es representada por los hidruros metálicos de la aleación [38].



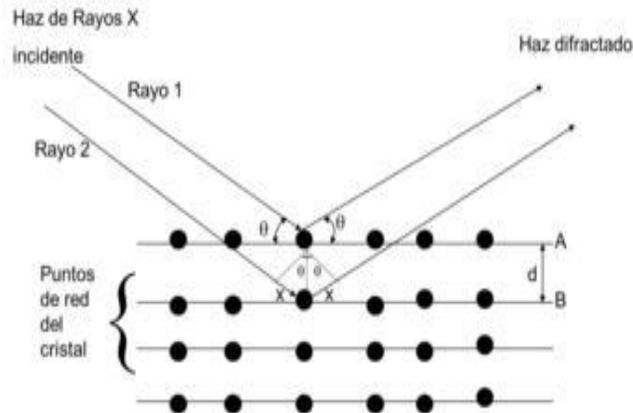
**Figura 3.1** “Desarrollo de formación de hidruro metálico”

### 3.5. Caracterización Físicoquímica y Electroquímica de los Materiales

#### 3.5.1 Difracción de Rayos X

Las muestras analizadas fueron de aleaciones de Mg-5Ni-xAl ( $x= 5$  y 20% e.p. sometidas a un haz de rayos X proveniente de un ánodo de cobre ( $\lambda_{Cu} = 1.541838\text{\AA}$ ). La técnica de DRX es usada como método de análisis químico del tipo cualitativo en estado para compuestos o elementos en forma pura o como constituyentes mezclados. Se usa la Powder Diffraction File, como base de datos de la información cristalográfica y bibliografía para gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc. Como resultado del análisis proporciona un difracto grama de rayos X, el cual consiste de una serie de picos expresados en valores (de grados  $2\theta$ ) versus intensidad en conteos por segundos e intensidad de pico, proporcionando información útil sobre la muestra analizada..

En este trabajo de investigación se utilizó un Difractómetro de Rayos X para polvos de marca Siemens modelo D-5000 serie EC4-0012 el cual utiliza un filamento de cobre como emisor de rayos X en un rango grado  $2\theta$  de  $0-80^\circ$  [64,72].



**Fig. 3.2** “Difracción de rayos X de un juego de planos de cristal” [72].

### 3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica proporciona un estudio más detallado de la micro estructura de las aleaciones. La técnica MEB está basada en la emisión secundaria de un haz de electrones para la construcción de micrografías en áreas seleccionadas. Tiene una gran profundidad de campo, lo que permite un mayor enfoque de la muestra. Cuesta con un espectro de dispersión de energía (EDS) de rayos X, para identificar la distribución cualitativa de los elementos, ayudando a identificar fases por medio del porcentaje en peso de los elementos que se encuentran presentes en las superficies analizadas, las cuales pueden ser planas, relieves o secciones finas de la muestra [65].

En este trabajo de investigación se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de marca JEOL, moldeo JSM 6510LV, operado 20 KV.

### 3.5.3 Análisis termo gravimétrico (TGA)

La técnica de análisis térmicos TGA fue utilizada para el análisis de la deshidratación de las aleaciones Mg-5Ni-xAl(x=5 y 20% e.p.), las condiciones para los experimentos realizados fueron: a temperaturas de tratamiento térmico de: 200, 250, 300 y 350°C a una velocidad de calentamiento de 10° C min, en todos los casos se utilizó una atmósfera inerte de argón. La técnica aporta señales características relacionadas a las diferentes temperaturas que se pueden experimentar en un tratamiento térmico, tales como: de evaporación, sublimación, hidratación, etc. Esta técnica permite determinar la cantidad de hidrógeno que libera una aleación en un determinado intervalo de temperaturas. [64].

Para este trabajo de investigación se utilizó un Analizador Térmico diferencial/termogravimétrico de marca TA Instruments, de modelo SDT 2960, serie 2960-172, en una atmósfera inerte de Nitrógeno N<sub>2</sub>, de alta pureza.

### 3.5.4 Voltametría cíclica

Los perfiles de la caracterización por voltametría cíclica fueron obtenidos por medio de un potenciostato VersaStat 2000. Esta técnica fue empleada para realizar una limpieza superficial al material y eliminar los óxidos presentes en la misma. Estos óxidos pueden disminuir la actividad electroquímica en la aleación impidiendo la difusión de los átomos de hidrógeno en la muestra. Además, esta técnica fue implementada para promover la oxidación y reducción de níquel, ya que este elemento presenta características para funcionar como un catalizador en la aleación, promoviendo la actividad electroquímica. La caracterización

electroquímica se llevó a cabo en la región de en voltajes de -1 hasta 0.4 V, con un cambio de voltaje de 20mV/seg.

### **3.5.5 Voltametría lineal**

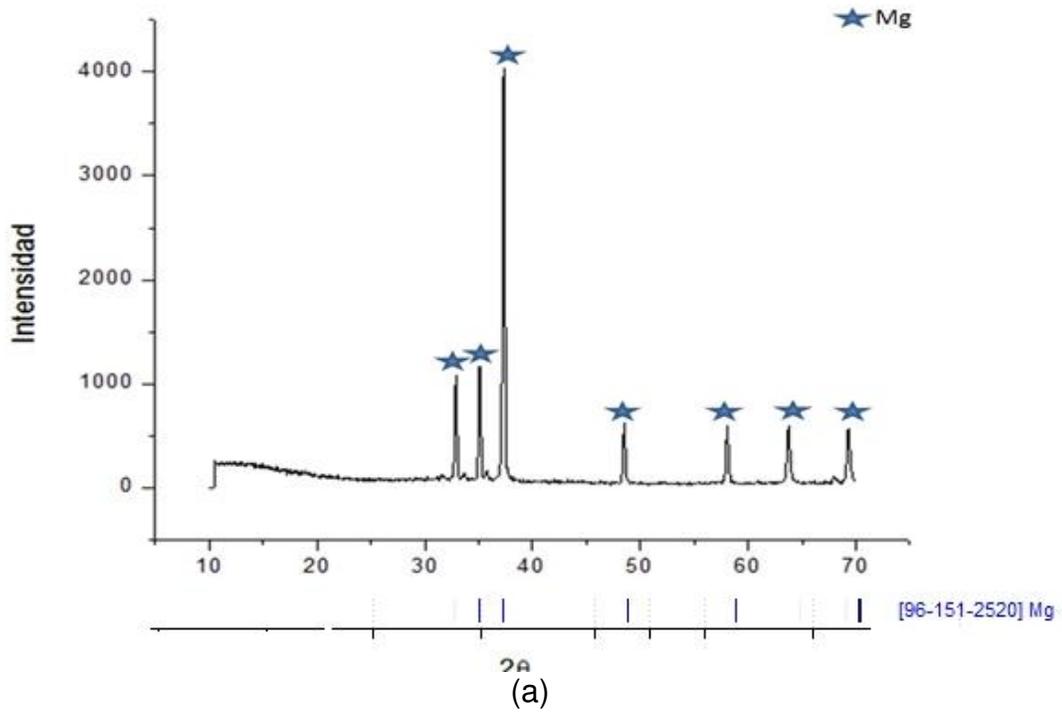
Los perfiles obtenidos por medio de la Voltametría Lineal fueron realizados en un potenciostato marca VersaStat 2000 y se emplea para analizar el comportamiento del material cuando se le aplica un voltaje negativo y el material presenta una corriente como respuesta a la aplicación de un diferencia de potencial. Esta corriente es una respuesta a la formación del hidrógeno una reacción electroquímica y que fue realizada en un potencial desde 0V y hasta -1.5V con razón de cambio de voltaje de 10mv/seg.

# **CAPÍTULO 4**

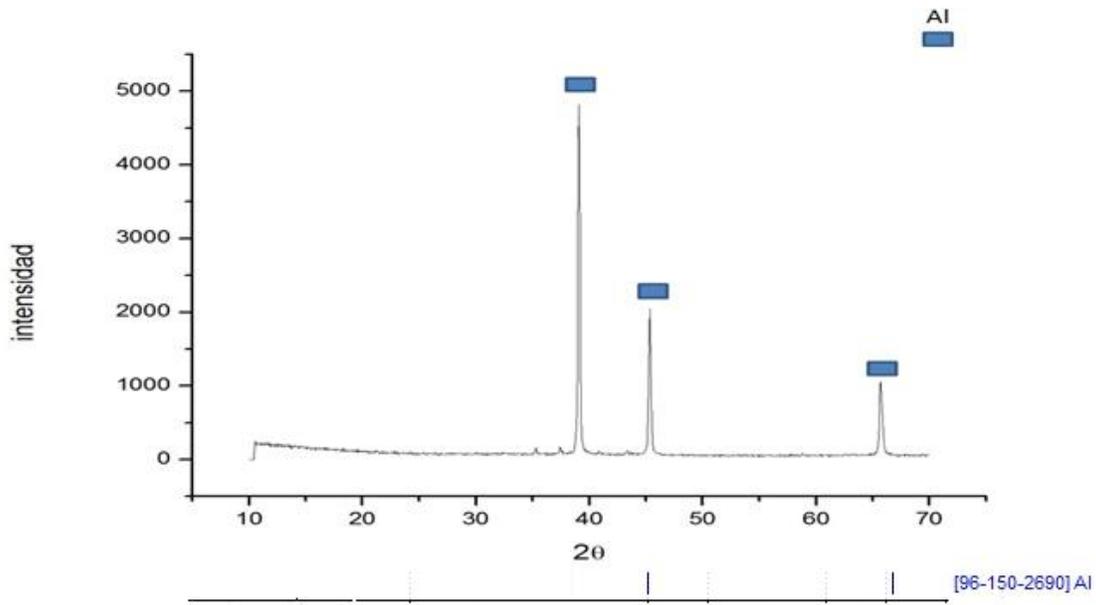
## **Resultados**

### **4.1 Materias primas**

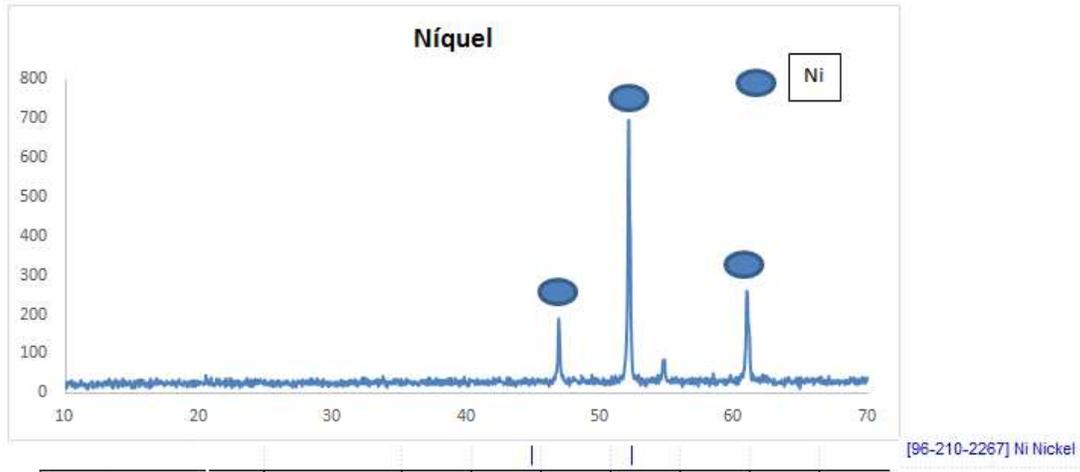
En la figura 4.1 (a), (b) y (c) se muestran los difractogramas de rayos X de la materia prima de magnesio (**Tarjeta 96-151-2520, Programa Match! –Phase Identification From Powder Diffraction Data B Version 3.4.2**) y níquel (**Tarjeta 96-210-2267, Programa Match! –Phase Identification From Powder Diffraction Data B Version 3.4.2**) de Alfa Aesar y la rebaba de aluminio (**Tarjeta 96-150-2690, Programa Match! –Phase Identification From Powder Diffraction Data B Version 3.4.2**) de cable de la industria eléctrica. Los materiales utilizados para aleado mecánico tienen una alta pureza, tal y como se pueden observar en los Difractogramas de Rayos X que se realizaron a cada uno de estos elementos. Lo anterior fue realizado con la finalidad de entender el comportamiento de los metales con respecto a la aleación y su posterior hidruración debido a que si se presentan ciertas trazas de materiales debajo del 5% en peso no se podría evaluar adecuadamente el efecto de los aleantes en la aleación Mg-Ni-Al.



(a)



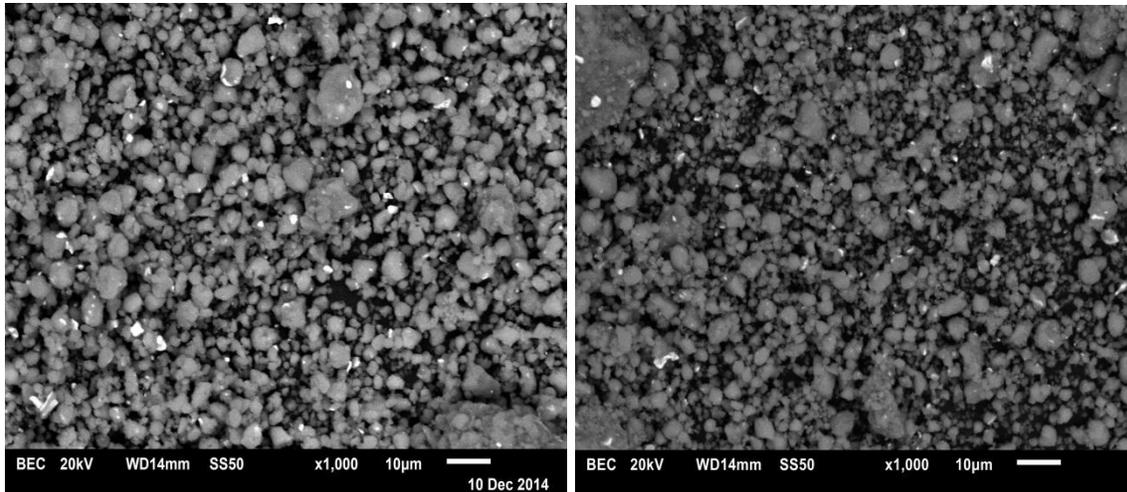
(b)



(c)

**Figura 4.1 Difractogramas de Rayos X de (a) Magnesio, (b) Aluminio, (c) Níquel.**

Las muestras con contenidos de Mg, Al y Ni fueron analizadas por difracción de rayos X, se procedió a analizar su morfología como a continuación se presenta mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 4.2 se muestran las micrografías de las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al sin hidrurar y en donde se puede apreciar que el níquel se encuentra embebido en la matriz de magnesio. Es importante mencionar que el níquel mejora la cinética de hidruración/deshidruración y disminuye la temperatura de formación del hidruro de magnesio [65]. Cabe señalar que la identificación del níquel embebido en la matriz de magnesio se pudo llevar a cabo por medio del detector de contraste composicional que se hizo en el microscopio electrónico de barrido y del número atómico del níquel que lo hace más claro y brillante.

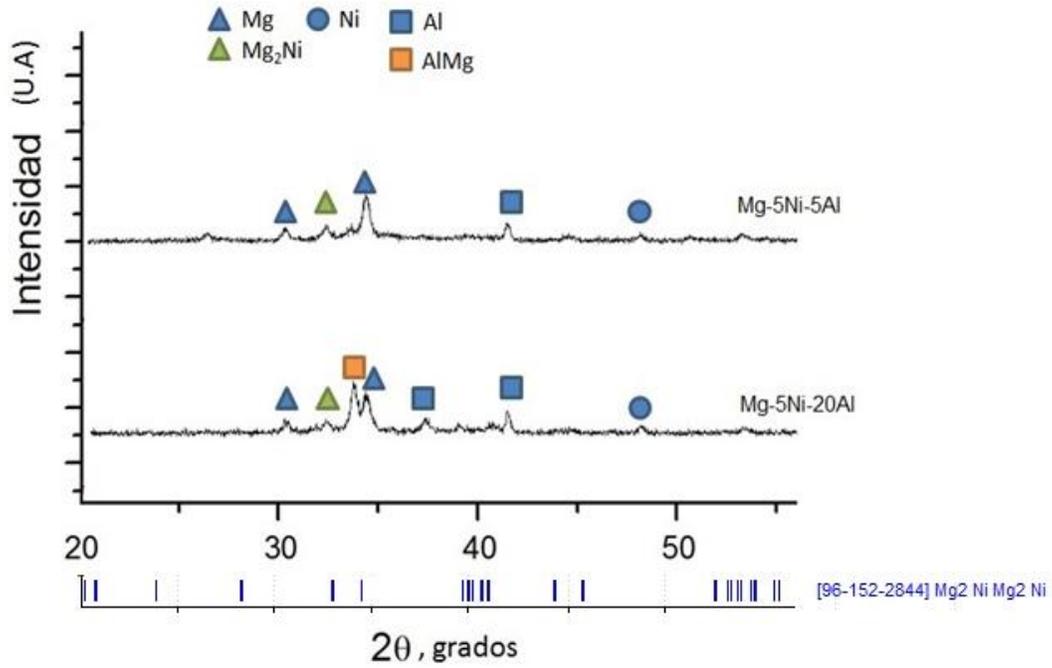


(a)

(b)

**Figura 4.2 Micrografías de las muestras: (a) Mg-5Ni-5Al y (b) Mg-5Ni-20Al a 30 horas de molienda.**

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas obtenidos a partir de de las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al con un tiempo de molienda de 30 horas y en donde se muestran reflexiones en los puntos x , y y z que corresponden a la presencia de la fase  $Mg_2Ni$  (**Tarjeta 96-152-2844, Programa Match! –Phase Identification From Powder Diffraction Data B Version 3.4.2**) que influye en la ruptura de la molécula de hidrógeno ocasionando la fisisorción del hidrógeno en la superficie del material aumentando la difusión del hidrógeno en la red cristalina del material. [23]



**Figura 4.3** Difractograma de rayos X de las muestras sin hidrurar Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al a 30 horas de molienda.

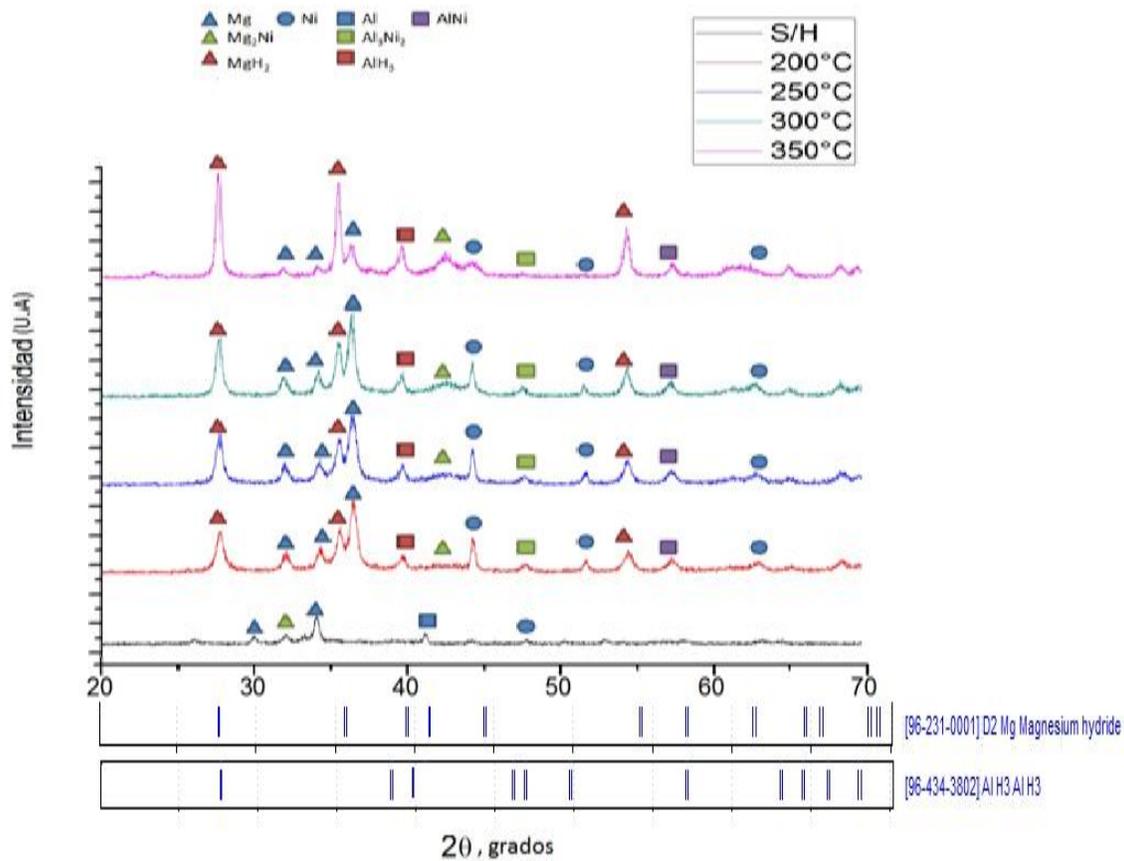
## 4.2 Caracterización físico-química de las muestras hidruradas

### 4.2.1 Difracción de Rayos X

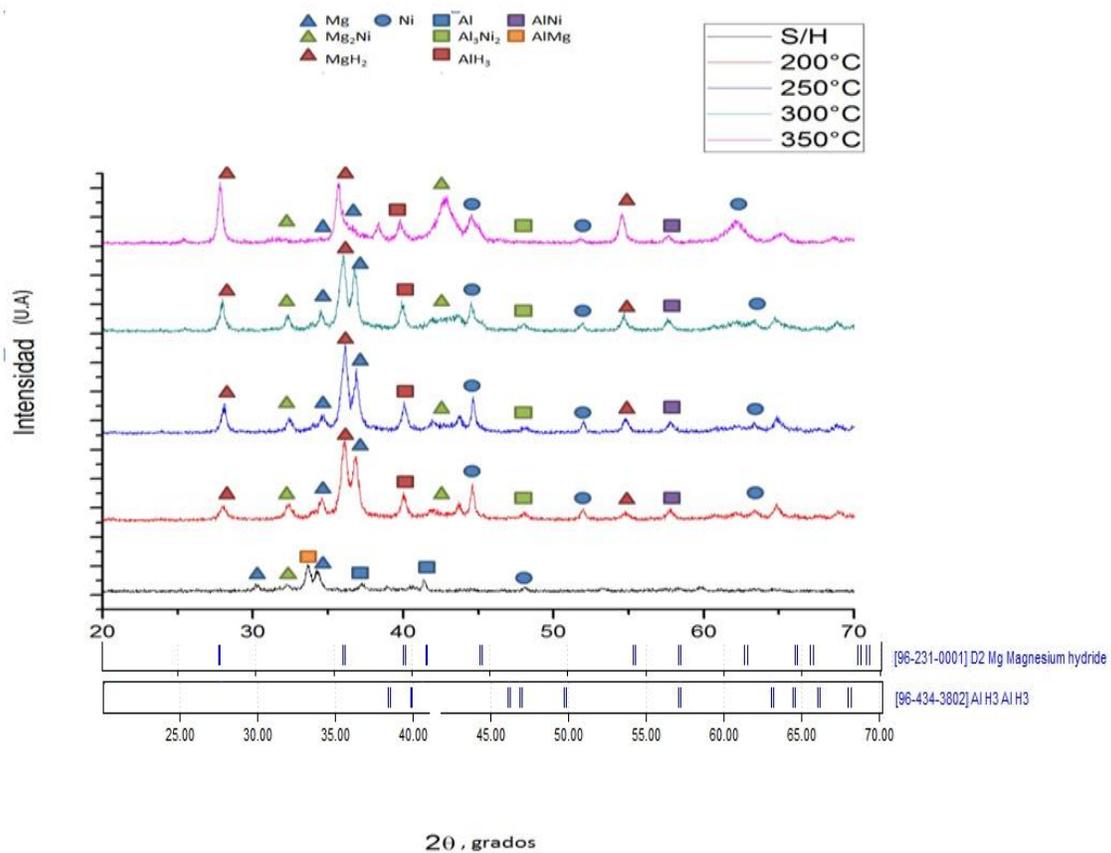
En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas las aleaciones (a) Mg-5Ni-5Al y (b) Mg-5Ni-20Al hidruradas por 30 minutos a las temperaturas de 200, 250, 300 y 350°C y en donde se pueden observar picos de difracción característicos de especies tales como: hidruro de magnesio (**Tarjeta 96-231-0001, Programa Match! –Phase Identification From Powder Diffraction Data B Version 3.4.2**) ( $\text{MgH}_2$ ) y de aluminio (**Tarjeta 96-434-3802, Programa Match! –Phase Identification From Powder Diffraction Data B Version 3.4.2**) ( $\text{AlH}_3$ ). Es importante señalar que la intensidad de los picos característicos de ambos hidruros de magnesio ( $\text{MgH}_2$ ) e hidruros de aluminio ( $\text{AlH}_3$ ) aumentan cuando se incrementa la temperatura de hidruración. Lo anterior, hace suponer que la temperatura es un factor importante en la formación de los hidruros. En ambos difractogramas se pueden observar la formación de fases que mejoran la cinética de hidruración-deshidruración como  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  y  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . [48]

Crivello y col. [26] reportaron que el hidruro de aluminio tiene una entalpía de formación menor que la del hidruro de magnesio por lo que se requiere menor energía para la nucleación del hidruro de aluminio ( $\text{AlH}_3$ ) dentro de la matriz del metal, en nuestro caso de magnesio. Además, reportaron que los hidruros de aluminio tienen diferentes fases dependiendo de la temperatura y presión ejercida para su formación siendo la fase  $\alpha\text{-AlH}_3$  una de la más estable y que se presenta en las aleaciones fabricadas.

MYoung Youp Song y col. reportaron que el hidruro de magnesio posee una alta entalpía de formación. En esta investigación se decidió utilizar la temperatura de hidruración en el rango de 200 a 350 °C. La formación de defectos en la red cristalina debido al aleado mecánico reduce la cantidad de energía necesaria para la formación de ambos hidruros, además de aumentar la difusión del hidrógeno dentro de la estructura del metal ocasionando la nucleación de hidruros sobre la superficie.[38]



(a)



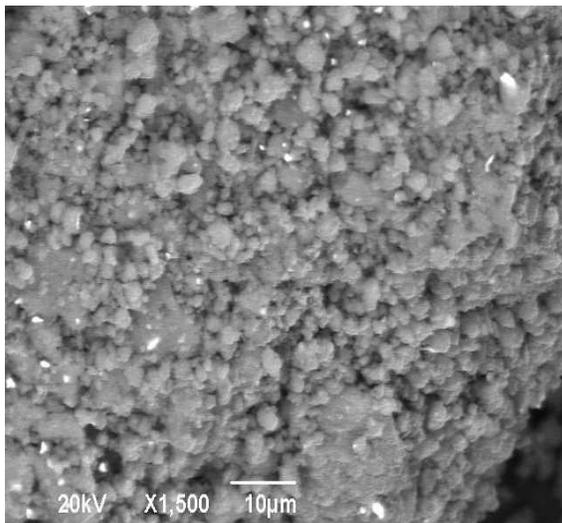
(b)

**Figura 4.4 Difractogramas de rayos X de las muestras hidruradas de (a) Mg-5Ni-5Al y (b) Mg-5Ni-20Al.**

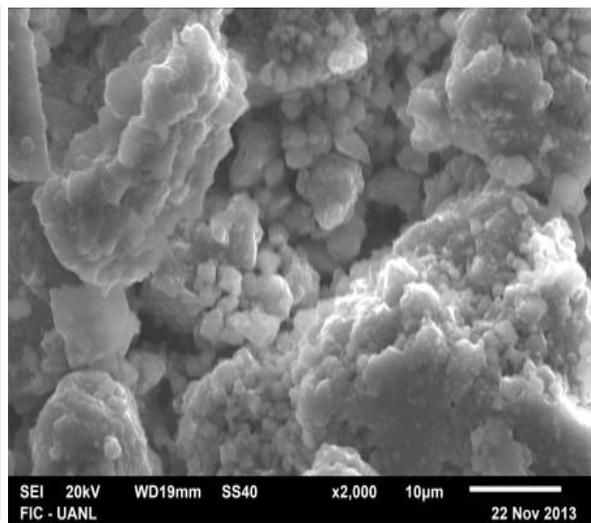
### 4.2.2 Micrografías

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran las micrografías de las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al hidruradas por 30 minutos a las temperaturas de 200, 250, 300 y 350°C.

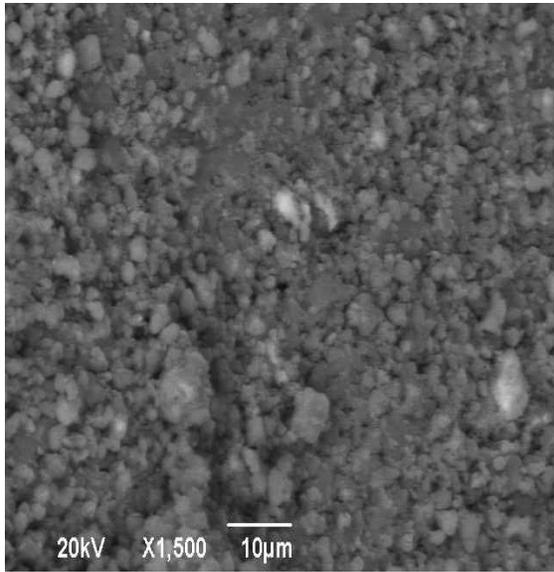
Se puede observar en las micrografías que conforme la temperatura aumenta la morfología del material cambia, esto se relaciona con la formación de hidruros de aluminio ya que en la literatura científica se ha reportado que la morfología de los hidruros de aluminio es de tipo cúbica representada por la fase  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>, mientras que el hidruro de magnesio no presenta un patrón de morfología definido [47].



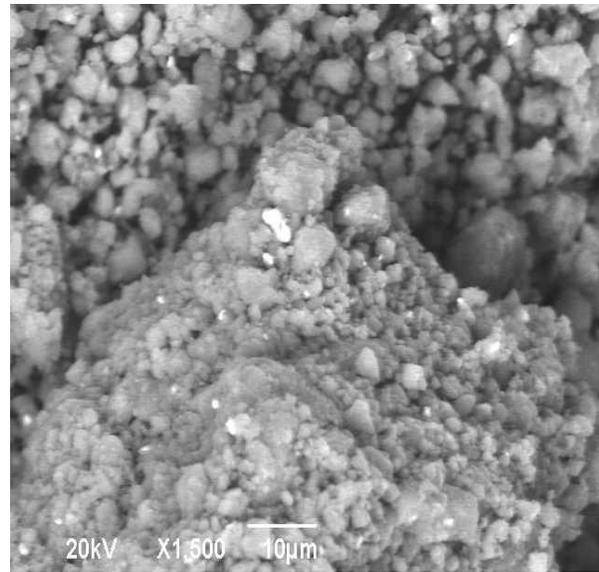
(a)



(b)

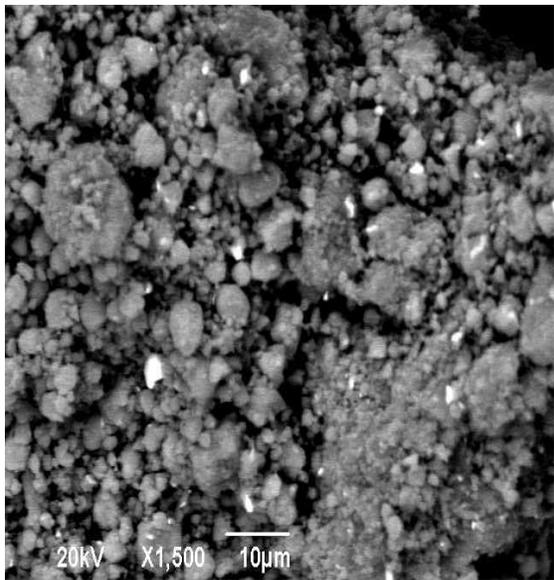


(c)

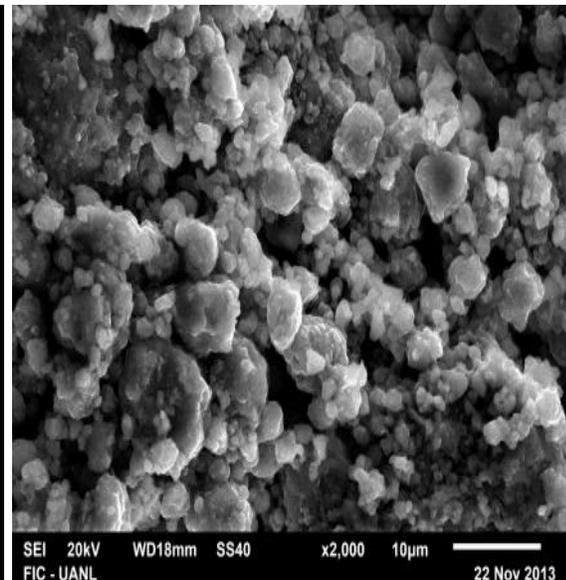


(d)

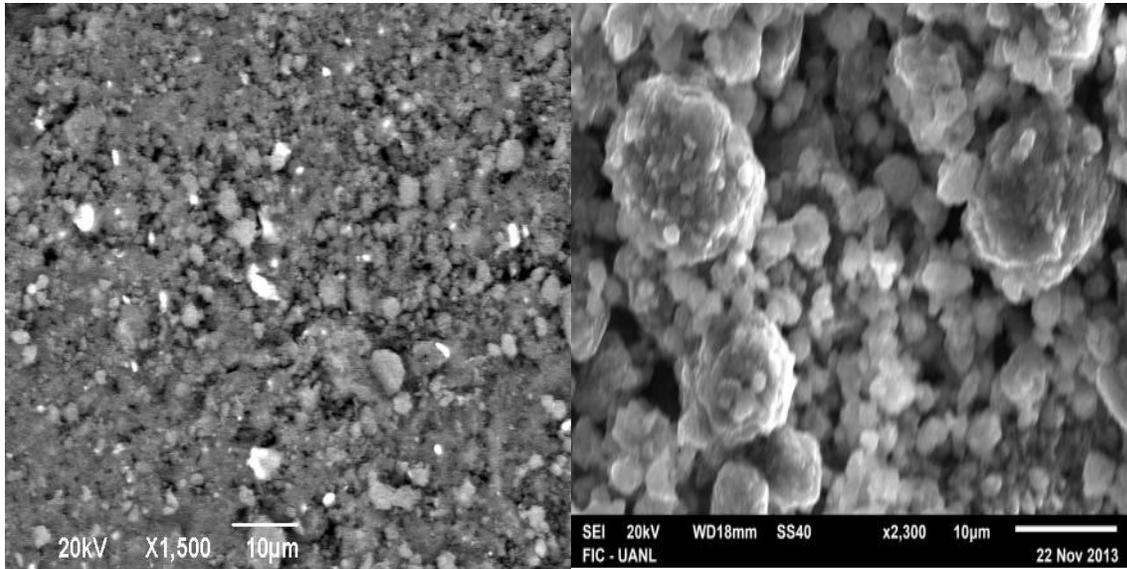
**Figura 4.5 Micrografías de la aleación Mg-5Ni-5Al (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°Cy (d) 350°C. a X1500, con detector de Cu**



(a)



(b)



(c)

(d)

**Figura 4.6 Micrografías a la aleación Mg-5Ni-20Al (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C y (d) 350°C. a X1500, con detector de Cu**

El níquel tiene la función de actuar como catalizador en la aleación a base de Mg y es incorporado en de la matriz por medio de aleado mecanico en diferentes fases cristalinas con el magnesio que son catalizadores que promueven una nucleación y crecimiento más eficiente de los hidruros de magnesio [40]. El tamaño de la partícula juega un papel importante en la hidruración debido a que incrementa el área superficial específica promoviendo la nucleación de los hidruros de magnesio así como la eficiencia de almacenamiento del hidrógeno en estado sólido.

### 4.2.3 Análisis termo gravimétrico (TGA)

En este proyecto de tesis se realizó almacenamiento de hidrógeno en estado sólido por medio de la formación de hidruros metálicos ambas 1) una fuente de energía externa como lo es la temperatura y 2) presión. La formación del hidruro se da por medio de la fisisorción de hidrógeno en la superficie del metal por medio de enlaces físicos para dar paso a la quimisorción de hidrógeno mediante enlaces de tipo covalentes.[38]

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de las eficiencias de almacenamiento de hidrógeno o pérdida en peso de las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al a las temperaturas de hidruración-deshidruración propuesta en este proyecto de tesis.

Es importante mencionar que la mejor eficiencia de almacenamiento de hidrógeno se presenta en la aleación con 5% de Ni y 5% de aluminio a una temperatura de hidruración de 350 °C y de deshidruración de 300 °C con una eficiencia de almacenamiento de 6.92 % e.p. Sin embargo, esta misma aleación presenta una eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de 5.92 % e.p. a una temperatura de hidruración de 200 °C y de deshidruración de 300 °C. Es importante observar que la mejor temperatura de deshidruración fue de 300°C, tal y como está reportado en la literatura [65]. Además, se pudo observar que la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno disminuye considerablemente al incrementarse el porcentaje de aluminio en las aleaciones.

**Tabla 4.1 Eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de las aleaciones Mg-5Ni-XAl (X= 5 y 20 % e.p.) con sus temperaturas de hidruración-deshidruración.**

Aleación	Temperatura de hidruración (°C)	Temperatura de deshidruración (°C)				
		100	150	200	250	300
		<b>H<sub>2</sub> % e.p.</b>				
<b>Mg-5Ni-5Al</b>	<b>200</b>	0.40	1.59	1.97	2.56	5.92
	<b>250</b>	0.62	1.00	1.25	1.76	4.40
	<b>300</b>	0.62	1.4	1.87	2.34	3.90
	<b>350</b>	1.15	2.11	2.69	3.46	6.92
<b>Mg-5Ni-20Al</b>	<b>200</b>	0.26	0.78	1.04	1.18	2.62
	<b>250</b>	0.46	0.76	0.92	1.23	2.46
	<b>300</b>	0.51	1.21	1.64	1.73	2.94
	<b>350</b>	0.51	1.20	1.63	2.23	3.78

En la literatura se ha mencionado que uno de los métodos para reducir la entalpia de formación de hidruros de magnesio es con la adición de aluminio en la aleación. Por lo anterior, en el presente trabajo de investigación se hizo la adición de 5 y 20 % e.p. de aluminio con la finalidad de formar fases cristalinas magnesio-níquel por aleado mecánico [66].

La estabilidad de las fases de aluminio con níquel ( $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ) produce una reducción en la oxidación del magnesio y juega un papel catalítico en la aleación durante el proceso de hidruración por lo que se puede observar una mejora en la cantidad de hidrógeno absorbido en la aleación [67].

La aleación con un 5 % e.p. de aluminio presenta un porcentaje mayor de almacenamiento debido a la formación de la fase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  ya que presenta mejores propiedades catalíticas y de reversibilidad. Es importante señalar que en los difractogramas de rayos X de la Figura 4.4 (a) se observa un aumento en la intensidad de los picos de difracción de los hidruros de Magnesio ( $\text{MgH}_2$ ), en el caso contrario, cuando se aumenta el porcentaje de aluminio en la aleación 20% e.p., el porcentaje de almacenamiento disminuye, por lo que el aluminio tiene una función como catalizador en lugar de almacenador de hidrógeno.

### 4.3 Caracterización electroquímica

#### 4.3.1. Electrolito

En el presente trabajo se propuso utilizar una solución de NaOH como electrolito a diferentes concentraciones molares (5M, 3M y 1M) con el propósito de analizar los mecanismos de la evolución del almacenamiento de hidrógeno a partir de soluciones básicas modelo de diferentes concentraciones.

Manzo y col. [62] reportaron el uso de un medio básico en pruebas de voltametría cíclica y lineal. La principal reacción que se puede observar en un medio básico es la descomposición de la molécula de agua por medio de un cambio de voltaje por medio de la siguiente reacción:



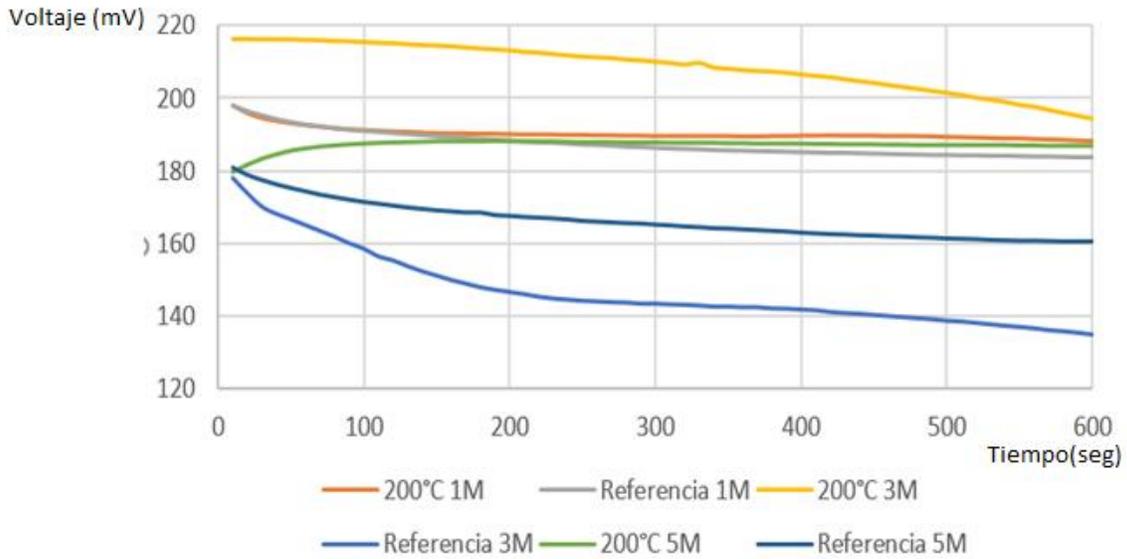
La reacción de descomposición del agua por medio de un cambio de voltaje esta basada en la descomposición de dos iones que son el protón del hidrógeno y el ion hidróxido. Durante la descomposición de la molécula de agua el ion de hidrógeno tiende a adsorberse en la Interfaz del electrodo de trabajo dando lugar a reacciones electroquímicas de reducción del material pasando de un estado estable a una reducción por medio del uso de una solución básica. Es importante señalar que la solución básica no presentó alguna reacción violenta como formación de burbujas de H<sub>2</sub> al momento de introducir la aleación al electrolito. Sin embargo, al momento de utilizar una solución ácida para las pruebas electroquímicas se observaron reacciones en las cuales el electrolito oxidaba el material formando burbujas de hidrógeno que ocasionaban problemas en la

medición de las respuestas electroquímicas. Además, se pudo observar que el protón de hidrógeno  $H^+$  al momento de hacer contacto con la solución ácida producía hidrógeno en su estado gaseoso  $H_2$  debido a la saturación del electrolito de hidrógeno. Es por esta razón que se decidió realizar pruebas a diferentes concentraciones de electrolito básico (NaOH), 1, 3 y 5 Molar para comprobar las diferencias que podrían existir en cada uno y analizar cuál pudo ser la concentración adecuada para su implementación en reacciones electroquímicas para almacenamiento de hidrógeno [62].

### **4.3.2 Potencial a Circuito Abierto**

#### **4.3.2.1 Efecto de la concentración del electrolito**

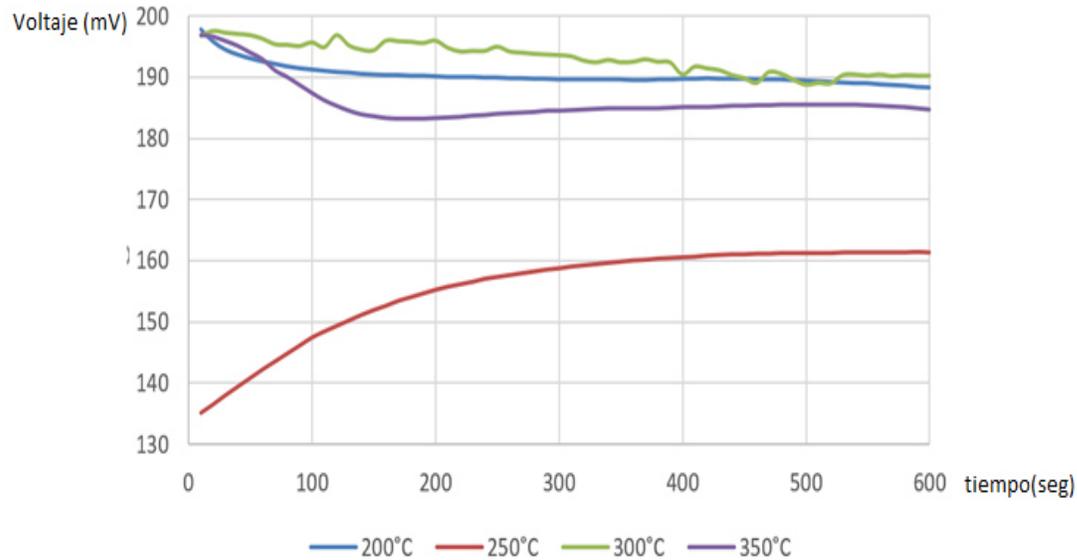
En la Figura 4.7 se pueden observar los resultados del potencial a circuito abierto de las aleaciones metálicas de Mg-5Ni-5Al hidruradas a 200 °C a las diferentes concentraciones de medio básico (5M, 3M y 1M). En los resultados se muestra que dicha aleación no presenta variaciones significativas de cambio de voltaje con respecto al tiempo en las capas superficiales del material. Además, no se presentó un fenómeno de oxidación en la aleación y en consecuencia los fenómenos que se observen a posteriori no serán atribuidos a la capa de oxidación sobre la superficie. En las aleaciones no hidruradas se pudo observar que no se presentó una capa de oxidación y posiblemente se puedan llevar a cabo las pruebas electroquímicas sin problemas de lecturas erróneas.



**Figura 4.7 Efecto de la concentración del electrolito.**

**4.3.2.2 Efecto de la temperatura de hidruración en la aleación Mg-5Ni-5Al.**

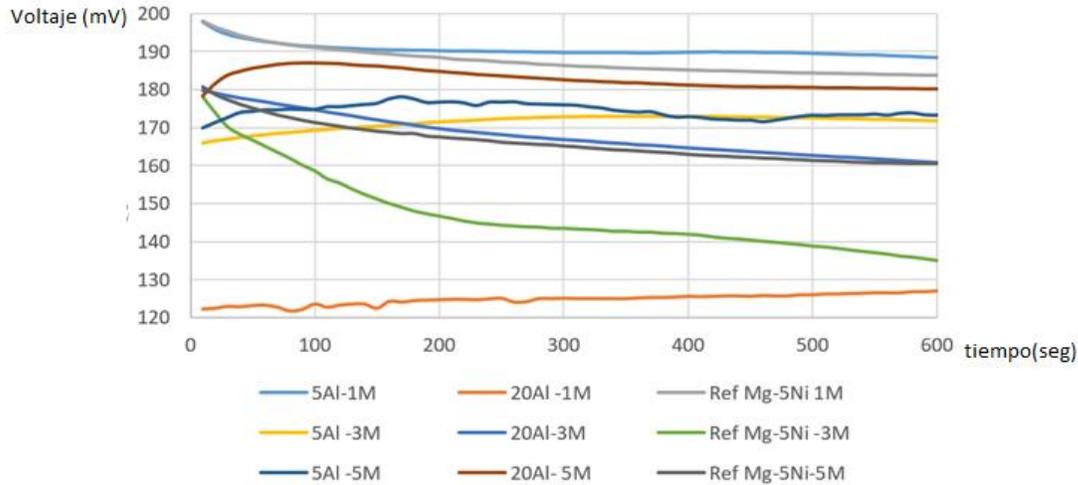
En la figura 4.8 se presentan los resultados de potencial a circuito abierto de las aleaciones metálicas Mg-5Ni-5Al hidruradas a las diferentes temperaturas (200°C, 250°C, 300°C y 350°C) en una solución básica de NaOH 1M. En la mayoría de las aleaciones hidruradas a las diferentes temperaturas se pudo observar una ligera disminución de voltaje en relación al tiempo, lo que significa que no se presenta una capa de oxidación en la superficie de la aleación que se atribuyó a la estabilidad del material. En los materiales donde se tiene un cambio brusco de voltaje por arriba de 20 mV se promueve la oxidación sobre su superficie por lo que esa concentración no resultará eficiente debido a la capa de oxidación que se crea en la superficie del material.



**Fig. 4.8: Efecto de la temperatura de hidruración 1M.**

#### ***4.3.2.3 Efecto del aluminio en las aleaciones Mg-5Ni-xAl (x= 5 y 20% e.p.)***

En la figura 4.9 se presentan los resultados de potencial a circuito abierto de las aleaciones metálicas Mg-5Ni-xAl (x= 5 y 20% e.p.), hidrurada a 200°C en diferentes concentraciones (1M , 3M y 5M). Esta aleación presenta ligeros cambios en el voltaje en dos concentraciones (1M y 5M), mientras que la aleación con 20% e.p Al a una concentración de 3M presentó cambios de voltaje significativos. Por lo que probablemente altas concentraciones y bajas concentraciones de NaOH estabilizaron el material provocando que no se oxidara la capa superficial del mismo.



**Figura 4.9 Efecto del aluminio en las aleaciones Mg-5Ni-xAl(x= 5 y 20% e.p.)**

En el caso de las aleaciones hidruradas a 200°C el efecto de la adición de aluminio promovió cambios significativos de voltaje con respecto al tiempo a concentraciones de 1M y 5M. Lo anterior, se atribuye a la oxidación que se puede presentar en la superficie del aluminio esperando que no reaccionara al momento de realizar las pruebas electroquímicas como se tiene estipulado que lo haga.

Es importante señalar que al aumentar la concentración de aluminio se presentan cambios de voltaje más pronunciados que incrementa la posibilidad de formación de la capa de oxido en la aleación impidiendo evaluar de una manera más eficiente los resultados de las pruebas electroquímicas.

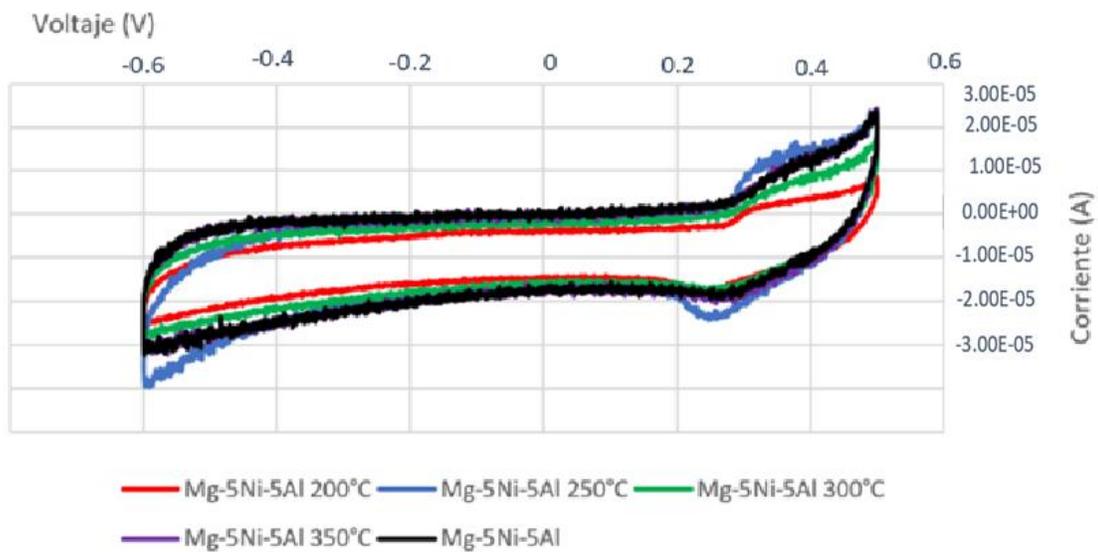
El aluminio forma una capa protectora que muy probablemente se oxida primero y posteriormente el magnesio y el níquel. El aluminio como aleante tiene la función de ser material de sacrificio en las pruebas electroquímicas para evitar la oxidación del magnesio que tiene la función de ser almacenador de hidrógeno [56].

Es importante señalar que es necesario formar una capa de óxido para evitar que el electrodo y el material presenten corrosión afectando de manera significativa las pruebas y el almacenamiento de hidrógeno en la aleación [57].

### 4.3.3 Voltametría cíclica

#### 4.3.3.1 Efecto de la temperatura de hidruración en la aleación Mg-5Ni-5Al

En la figura 4.10 se presenta la aleación Mg-5Ni-5Al hidrurada a diferentes temperaturas (200°C – 350°C) en una solución con una concentración 1M de NaOH en un potencial de -0.6V a 0.5V.



**Fig. 4.10 Efecto de la temperatura de hidruración en pruebas de voltametría cíclica.**

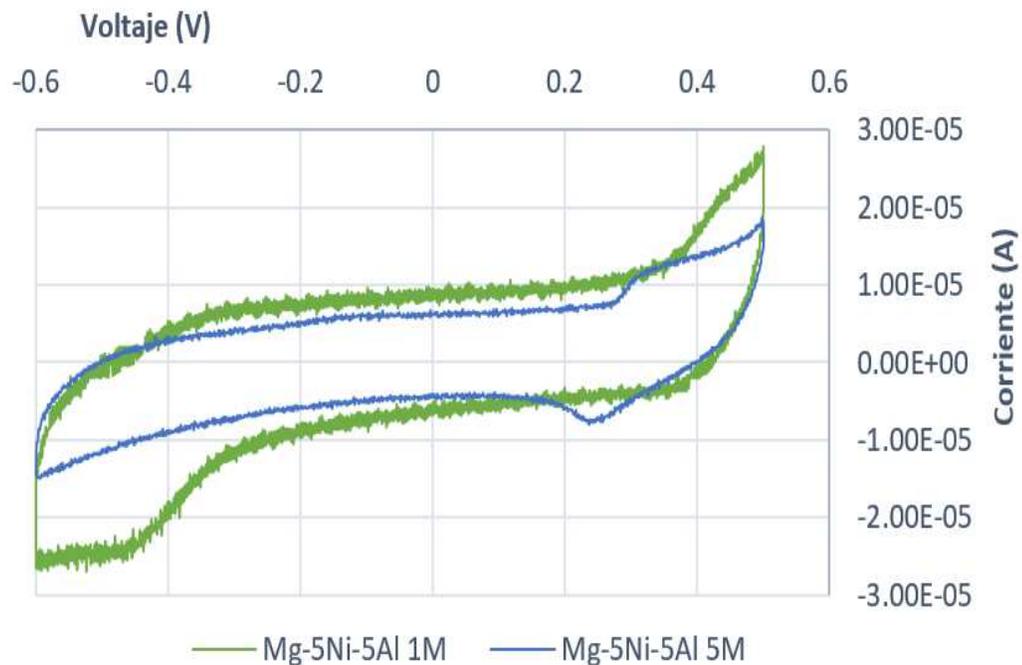
De acuerdo a la literatura consultada la temperatura de hidruración es directamente proporcional a la cantidad de hidrogeno que se almacene en el metal huésped [67]. Sin embargo, los resultados de voltametría cíclica indican que la reacción REDOX del níquel se disminuye a medida que la temperatura de hidruración disminuye. El níquel descompone la molécula de hidrógeno y cuando se aumenta la temperatura se puede observar un aumento de las propiedades electroquímicas del níquel por lo que a altas temperaturas (250-350°C) se forman diferentes fases entre el aluminio y el magnesio, tal y como se puede observar en los resultados de difracción de rayos X de las aleaciones Hidruradas (**figura 4.3**).

Los compuestos que se forman entre el aluminio y el magnesio promueven que el magnesio como metal huésped del hidrogeno no se oxide primero. En base a la literatura se ha reportado que el aluminio por sus propiedades de electronegatividad tiende a oxidarse primero creando una capa protectora al magnesio impidiendo que el magnesio pierda sus propiedades como metal huésped del hidrógeno [68].

#### ***4.3.3.2 Efecto del níquel en la aleación.***

En la figura 4.11 se muestran los resultados de la aleación Mg-5Ni-5Al hidruradas a 200°C en una solución de 1M y 5M a potenciales de -0.6V hasta 0.5V. Es importante mencionar que la aleación Mg-5Ni-5Al hidrurada a 200°C presentó una de las mejores eficiencias de almacenamiento de hidrógeno. Además, se puede observar un cambio en aleación Mg-5Ni-5Al hidrurada a 200°C

a diferentes concentraciones de NaOH a 1M y en donde se puede observar que la aleación presenta una oxidación considerable en comparación con la de 5M, mientras que en potenciales positivos se puede observar la oxidación y reducción del níquel. En la literatura se ha reportado que el níquel promueve la descomposición del hidruro metálico y de ahí la importancia de las pruebas de voltametría cíclica con la finalidad de promover la reacción del níquel [68-70].

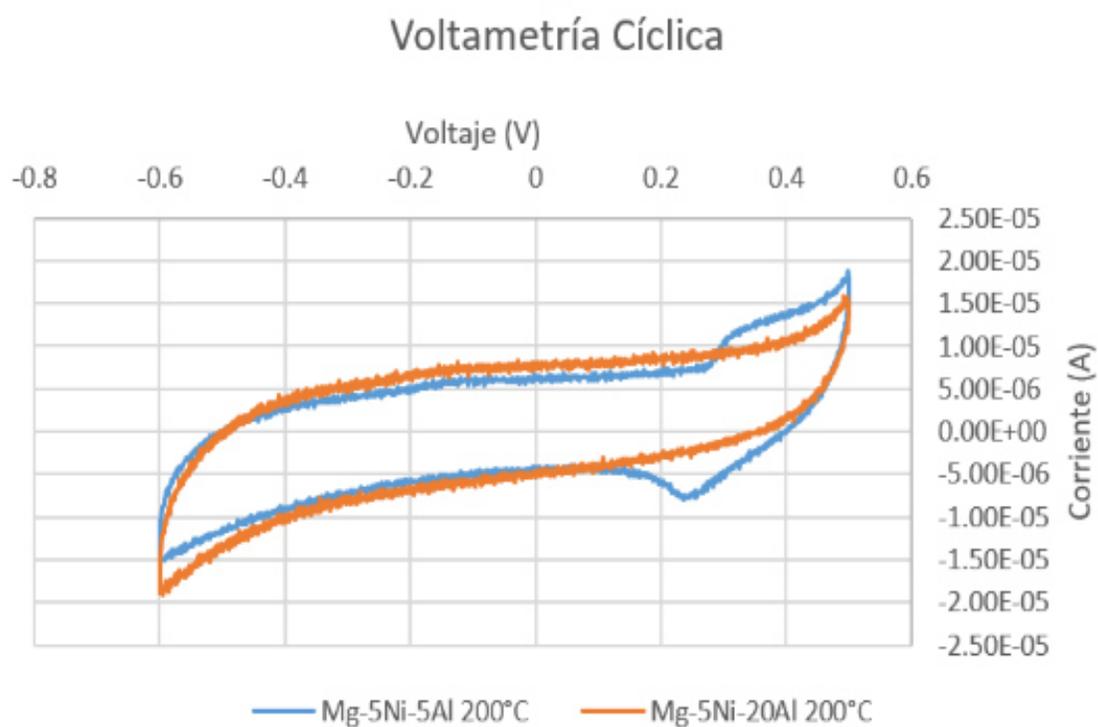


**Figura 4.11. Voltametría cíclica de la aleación Mg-5Ni-5Al hidrurada a 200°C.**

### **4.3.3.3 Efecto del aluminio en la aleación Mg-5Ni-5Al y Mg-5Al-20Al**

En la Figura 4.12 se muestran los resultados de voltametría cíclica de la aleación Mg-5Ni-5Al y Mg-5Al-20Al hidrurada a 200°C a potenciales de -0.6V a 0.5V en concentraciones de 5M.

Las reacciones electroquímicas dependen principalmente del cambio del voltaje, de la electronegatividad que tengan los elementos que estén presentes y de los electrones de valencia que tengan los elementos y las aleaciones formadas para su distribución en las reacciones de reducción-oxidación. El aluminio juega un papel importante en las reacciones electroquímicas debido a que su alta electronegatividad inhibe al níquel para que pueda realizar la descomposición de la molécula de hidrógeno, tal y como se puede observar en la Figura 4.12. [62] En el área de reducción y oxidación del níquel (0.2 – 0.4V) se observa que al aumentar la cantidad de aluminio esta reacción de reducción oxidación del níquel desaparece, hipotéticamente esto ocurre debido a un incremento de aluminio en la aleación y en donde se forman fases aluminio-níquel como la fase  $Al_3Ni_2$  por lo que el níquel pierde sus propiedades como catalizador dentro de la aleación.

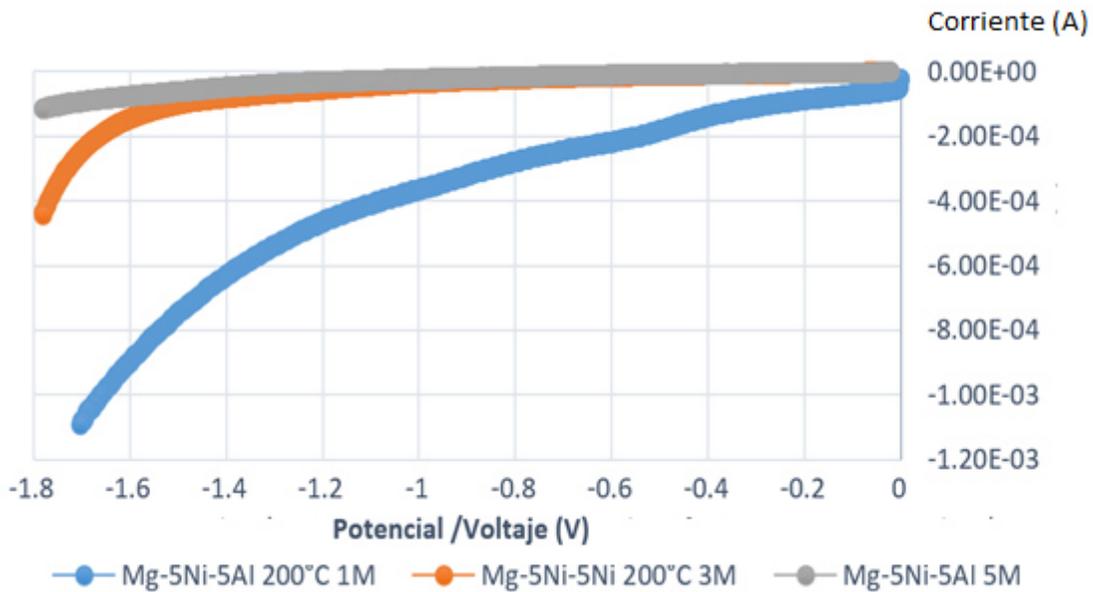


**Figura 4.12 Efecto del aluminio en la aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Al-20Al hidrurada a 200°C.**

### 4.3.4 Voltametría lineal

#### 4.3.4.1.Efecto de la concentración de electrolito

En la figura 4.13 se muestran los resultados de voltametría lineal de la muestra Mg-5Ni-5Al hidrurada a 200°C a diferentes concentraciones (1M, 3M y 5M) en un potencial de -1.8V hasta 0.0V.



**Figura 4.13 Efecto de la concentración de electrolito en la aleación Mg-5Ni-5Al hidrurada a 200 °C.**

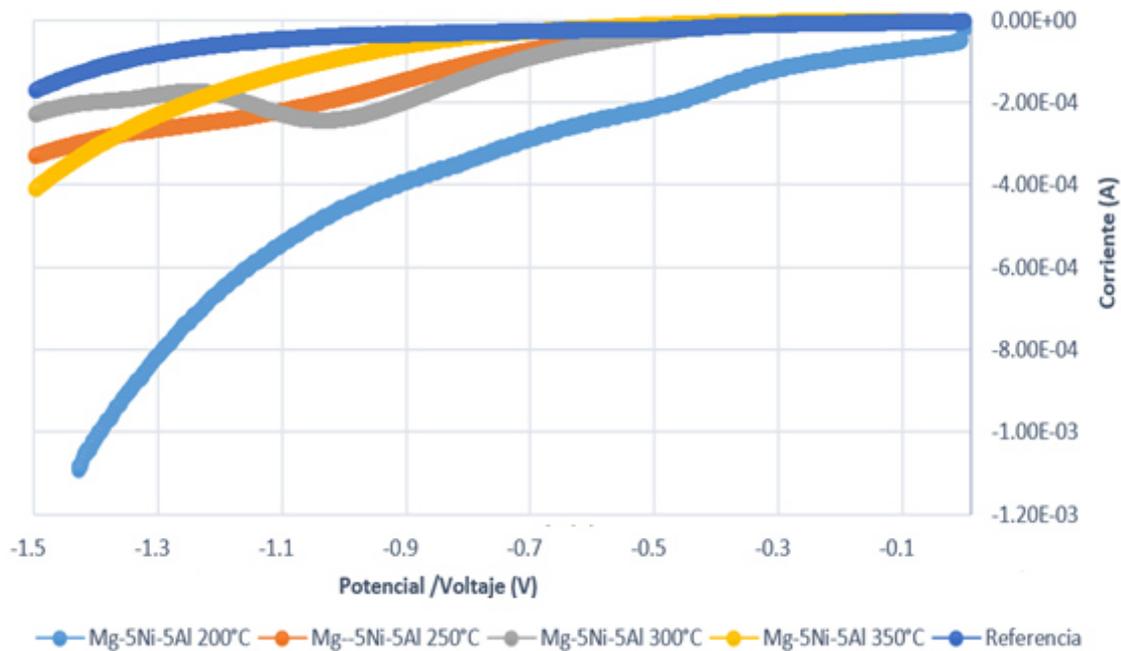
Y en donde se puede apreciar que conforme la concentración del electrolito aumenta, la cantidad de corriente disminuye, esto se puede relacionar a la descomposición del hidrógeno a su forma de protón ( $H^+$ ) y a la recombinación de este mismo en la solución para la formación del hidrógeno en su forma gaseosa ( $H_2$ ). En teoría la producción de hidrógeno en forma electroquímica debería ser

más eficiente en una concentración de 1M en comparación de las de 3M y 5M debido a que se obtuvo una corriente mayor. Lo anterior pudiera deberse a que conforme la concentración disminuye, la cantidad de hidrógeno presente en la solución es mayor y según la literatura, el voltaje mínimo para la producción de hidrógeno en una solución es de -1.2V [71].

#### 4.3.4.2 Efecto de la temperatura de hidruración

En la figura 4.15 se muestran los resultados de voltametría lineal de la aleación Mg-5Ni-5Al a diferentes temperaturas de Hidruración (200, 250, 300 y 350°C) en una solución de NaOH a una concentración de 1M en un potencial de -1.5V a 0.0V y en donde se puede apreciar que uno de los principales aspectos a analizar es que la producción de hidrógeno es menor en comparación a la muestra hidrurada a 200°C debido a que se obtuvo un resultado de corriente mayor. Además, se puede observar que las aleaciones que fueron hidruradas tuvieron valores más altos en corriente en comparación con la que muestra que no fue hidrurada. Lo anterior, demuestra que todas las aleaciones tienen hidrógeno almacenado y se puede observar que a partir de -0.5V las muestras empiezan a descomponer los hidruros metálicos a su forma de protón para después pasar a su forma molecular ( $H_2$ ) y en relación a las pruebas termo gravimétricas la aleación hidrurada a 200°C fue la que presentó mayor almacenamiento de hidrógeno y esto se puede corroborar con los resultados de voltametría lineal debido a que esta muestra registró un valor más alto en corriente.

Los análisis de voltametría lineal van acompañados de la relación que tienen con los resultados termogravimétrico debido a la aplicación de la temperatura de hidruración y deshidruración para lograr un debido balance entre la cantidad de energía que se utiliza para promover la formación del hidruro. Los hidruros dependen de la descomposición de la molécula de MH por medio del cambio de voltaje que se promueve para la formación de una corriente [69].

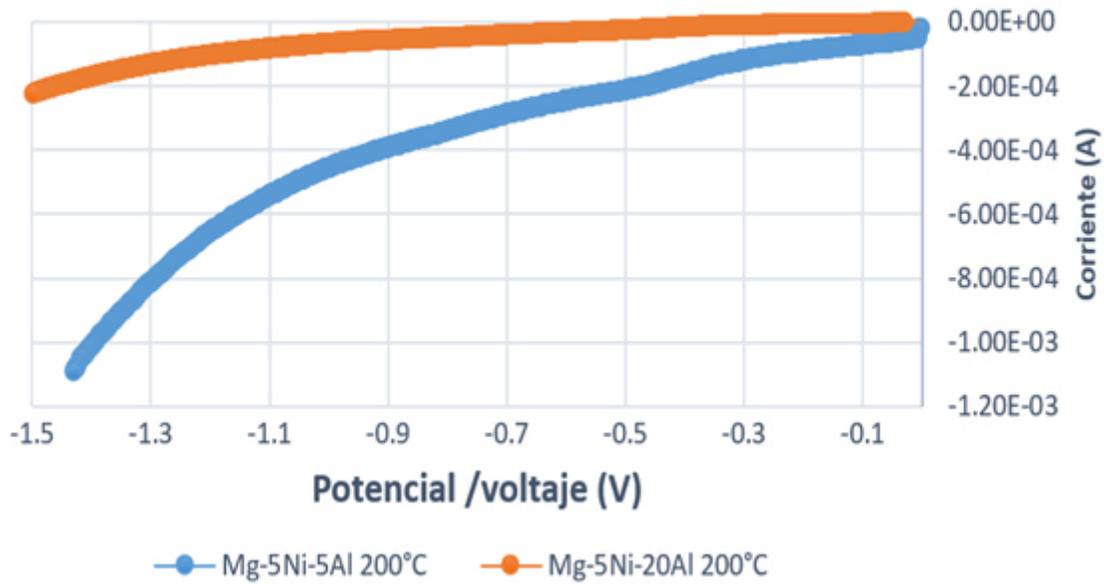


**Fig. 4.14 Efecto de la temperatura de hidruración en prueba de voltametría lineal.**

#### 4.3.4.3. Efecto del aumento de aluminio en la aleación

En la Figura 4.15 se muestran los resultados de voltametría lineal de las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al hidruradas a 200°C en una solución básica de NaOH con una concentración de 1M y en donde se puede observar que el aluminio disminuye la corriente debido a que la función del aluminio dentro de la aleación es como almacenador de hidrogeno y no como catalizador debido a su alta electronegatividad ya que tiende a oxidarse y formar una capa de óxido que inhibe la descomposición hidrógeno a su forma molecular ( $H_2$ ) por lo que que la corriente será menor cuando se incremente la cantidad de aluminio en la aleación [56].

A menores concentraciones de aluminio en la aleación mayor será la respuesta electroquímica. En los difractogramas de rayos X de la Figura XX se pudo observar que los picos de difracción en mayor proporción son de níquel y al aumentar la concentración de aluminio en la aleación se forman fases aluminio-níquel disminuyendo sus propiedades como catalizador.



**Figura 4.15 Efecto del aluminio en pruebas de voltametría lineal en las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al hidruradas a 200°C.**

## **Capítulo 5**

### **Conclusiones**

Los resultados de porcentajes en peso o eficiencia de almacenamiento de hidrógeno de las aleaciones estudiadas del tipo Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al fueron satisfactorios con respecto a los objetivos del Departamento de Energía de los Estados Unidos, DOE. En base a los resultados de las pruebas de hidruración en el reactor Parr y de deshidruración en el TGA en las aleaciones estudiadas se pudo concluir que las mejores eficiencias de almacenamiento de hidrogeno fueron obtenidas con la aleación Mg-5Ni-5Al con una eficiencia de almacenamiento de 5.92 % e.p. a las temperaturas de hidruración de 200°C y de deshidruración de 300°C y una eficiencia de almacenamiento de 6.92 % e.p. a una temperatura de hidruración de 350 °C y de deshidruración de 300°C.

El scrap de aluminio como aleante al 5 % e.p. en las aleaciones producidas resultó exitoso a pesar de ser un material de desecho de la industria eléctrica dándole un valor agregado su incorporación como aleante en aleaciones con aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno para transporte siendo su función principal la de un catalizador mejorando considerablemente la cinética de hidruración-deshidruración.

El aluminio utilizado en la presente investigación cumple una función dual, la de catalizador y formador de hidruros ya que como catalizador mejora considerablemente la cinética de hidruración-deshidruración por medio de la

formación de fases de tipo  $Mg_2Ni$  y  $MgNi_2$  y como formador de hidruros por medio de la fase  $AlH_3$ .

Las pruebas electroquímicas establecieron que las mejores condiciones para estudiar las respuestas electroquímicas son dentro de una solución básica de NaOH debido a que si se realizan las pruebas en una solución ácida se puede corroer y promover una reacción de oxidación en nuestro material. Al paso de la corriente por la solución se desprenden iones de  $H^+$  por lo que en la interfaz del electrodo se adsorbe el hidrógeno en altas concentraciones dando respuestas no reales en comparación con la de una solución básica. Por lo anterior, se estableció como condición para las pruebas electroquímicas utilizar una solución 1M de NaOH a diferentes molaridades.

Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se pudo identificar las fases presentes de  $MgH_2$  y  $AlH_3$  en las aleaciones Mg-5Ni-5Al y Mg-5Ni-20Al hidruradas y por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se pudieron observar morfologías características de la fase  $AlH_3$  de tipo cubica [46-47]. Una de las fases identificadas en las aleaciones producidas fue la fase  $MgNi_2$  y su función principal es la de actuar como catalizador en la descomposición de la molécula de hidrógeno debido a su afinidad para la formación de enlaces físicos dentro del proceso de hidruración. Además, incrementa el área superficial y la nucleación de hidruros sobre la superficie y la difusión de hidrógeno dentro de la red cristalina del metal por lo que se mejora considerablemente la cinética de hidruración-deshidruración.

## **Capítulo 6**

### **Recomendaciones**

- a) Por medio de la respuesta electroquímica se pudo observar el comportamiento de las aleaciones metálicas hidruradas en una solución básica. Sin embargo, para la cuantificación del hidrógeno se recomienda utilizar un Espectrómetro de Masas acoplado a una celda electroquímica para conocer el % e.p. de hidrógeno que se genera a partir de un cambio de voltaje.
- b) Se recomienda fabricar aleaciones del tipo Mg-5Ni-XAl con porcentajes de aluminio mayor al 5% e.p. y menor al 20%e.p. con la finalidad de evaluar más a profundidad el efecto del aluminio en la aleación. En la literatura científica se han encontrado trabajos con un 10 % e.p. de aluminio como aleante.
- c) Evaluar utilizar níquel de subproducto de la industria como aleante con la finalidad de lograr una mayor sustentabilidad y mejora continua en la fabricación de este tipo de aleaciones para aplicaciones de almacenamiento de hidrogeno.
- d) Complementar este trabajo de investigación estudiando mas a profundidad la superficie del material por medio de Microscopia de Fuerza Atómica y su efecto sobre la eficiencia de almacenamiento de hidrogeno y cinética de hidruración-deshidruración.

## Capítulo 7

### Bibliografía

- [1] L.M. Gandía, G.Arzamandi, P. M. Diéguez, Renewable Hydrogen Energy: An Overview, Renewable Hydrogen Technologies, 2013, 1-17.
- [2] A. C. Limón Pozos, Tesis de Maestría UANL (2014) 1-150.
- [3] OCDE/IEA: World Energy Outlook 2009.
- [4] D.U. Sauer, Classification of storage systems, Electrochemical Energy for Renewable Source and Grid Balancing, 2015 13-21.
- [5] M. E. Martins, H.A. Peretti, E. Espinadel, C. F. Zinola y A. Visintin, Energy conversión and storage based on hydrogen. State of art and stategized proposals in Mercosur, Rev. Téc. Ing. Universidad Zulia; 31 (2008) 99-114.
- [6] Webb, C. J. (2014). A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.
- [7] Sato, T., Blomqvist, H., & Noréus, D. (2003). Attempts to improve Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen storage by aluminium addition. *Journal of alloys and compounds*, 356, 494-496.
- [8] Sverdrup, H. U., Ragnarsdottir, K. V., & Koca, D. (2015). Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long

term development of the global reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 103, 139-154.

[9] Sastre, C. M., González-Arechavala, Y., & Santos, A. M. (2015). Global warming and energy yield evaluation of Spanish wheat straw electricity generation—A LCA that takes into account parameter uncertainty and variability. *Applied Energy*, 154, 900-911.

[10] Ghommem, M., Hajj, M. R., & Puri, I. K. (2012). Influence of natural and anthropogenic carbon dioxide sequestration on global warming. *Ecological Modelling*, 235, 1-7.

[11] Tirol-Padre, A., Rai, M., Kumar, V., Gathala, M., Sharma, P. C., Sharma, S., ... & Sharma, D. K. (2016). Quantifying changes to the global warming potential of rice wheat systems with the adoption of conservation agriculture in northwestern India. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 219, 125-137.

[12] Lu, H. F., Campbell, D. E., Sagisaka, M., & Ren, H. (2016). Interactions among energy consumption, economic development and greenhouse gas emissions in Japan after World War II. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1060-1072.

[13] Zhu, H., & Guo, P. (2016). Are shocks to nuclear energy consumption per capita permanent or temporary? A global perspective. *Progress in Nuclear Energy*, 88, 156-164.

- [14] Kelly, G. (2011). History and potential of renewable energy development in New Zealand. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2501-2509.
- [15] Alazemi, J., & Andrews, J. (2015). Automotive hydrogen fuelling stations: An international review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 483-499.
- [16] Khandelwal, B., Karakurt, A., Sekaran, P. R., Sethi, V., & Singh, R. (2013). Hydrogen powered aircraft: the future of air transport. *Progress in Aerospace Sciences*, 60, 45-59.
- [17] Sánchez, A. S., Torres, E. A., & Kalid, R. A. (2015). Renewable energy generation for the rural electrification of isolated communities in the Amazon Region. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 278-290.
- [18] Salvi, B. L., & Subramanian, K. A. (2015). Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1132-1155.
- [19] He, T., Pei, Q., & Chen, P. (2015). Liquid organic hydrogen carriers. *Journal of Energy Chemistry*, 24(5), 587-594.
- [20] Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y., & Yang, J. (2012). Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 1048-1057.
- [21] Lototsky, M., & Yartys, V. A. (2014). Comparative analysis of the efficiencies of hydrogen storage systems utilising solid state H storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*.

[22] Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861), 353-358.

[23] Lakhal, M., Bhihi, M., Benyoussef, A., El Kenz, A., Loulidi, M., & Naji, S. (2015). The hydrogen ab/desorption kinetic properties of doped magnesium hydride MgH<sub>2</sub> systems by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(18), 6137-6144.

[24] Chen, W., Zhu, Y., Yang, C., Zhang, J., Li, M., & Li, L. (2015). Significantly improved electrochemical hydrogen storage properties of magnesium nickel hydride modified with nano-nickel. *Journal of Power Sources*, 280, 132-140.

[25] Wan, L., Chen, J., Tan, Y., Gu, Q., & Yu, X. (2015). Ammonia borane destabilized by aluminium hydride: A mutual enhancement for hydrogen release. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1047-1053.

[26] J.-C Crivello , T. Nobuki, T. Kuji (2009). Improvement of Mg- Al alloys for hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy* , 34, 1937-1943

[27] Hannes Jónsson, Sveinn Olafsson , Jón TómasGudmundsson, Bragi Árnason, Fjóla Jónsdóttir and Hjálmtýr Hafsteinsson; Light Metal Alloys for hydrogen storage, Collaborative research Project at the University of Iceland.

[28] Chou, K. C., Li, Q., Lin, Q., Jiang, L. J., & Xu, K. D. (2005). Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(3), 301-309.

- [29] Ying, T. K., Gao, X. P., Hu, W. K., Wu, F., & Noréus, D. (2006). Studies on rechargeable NiMH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(4), 525-530.
- [30] Bhat, V., Rougier, A., Aymard, L., Nazri, G. A., & Tarascon, J. M. (2007). Enhanced hydrogen storage property of magnesium hydride by high surface area Raney nickel. *International journal of hydrogen energy*, 32(18), 4900-4906.
- [31] David, E. (2005). An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of materials processing technology*, 162, 169-177.
- [32] Crivello, J. C., Nobuki, T., & Kuji, T. (2009). Improvement of Mg–Al alloys for hydrogen storage applications. *international journal of hydrogen energy*, 34(4), 1937-1943.
- [33] Pang, Y., Liu, Y., Zhang, X., Gao, M., & Pan, H. (2013). Role of particle size, grain size, microstrain and lattice distortion in improved dehydrogenation properties of the ball-milled Mg (AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3), 1460-1468.
- [34] Beattie, S. D., Setthanan, U., & McGrady, G. S. (2011). Thermal desorption of hydrogen from magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>): an in situ microscopy study by environmental SEM and TEM. *international journal of hydrogen energy*, 36(10), 6014-6021.
- [35] Jain, I. P., Lal, C., & Jain, A. (2010). Hydrogen storage in Mg: a most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 5133-5144.

- [36] Wang, H., Lin, H. J., Cai, W. T., Ouyang, L. Z., & Zhu, M. (2016). Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems—A review of recent progress. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 280-300.
- [37] Ney, C., Kohlmann, H., & Kickelbick, G. (2011). Metal hydride synthesis through reactive milling of metals with solid acids in a planetary ball mill. *international journal of hydrogen energy*, 36(15), 9086-9090.
- [38] Song, M. Y. (1995). Improvement in hydrogen storage characteristics of magnesium by mechanical alloying with nickel. *Journal of Materials science*, 30(5), 1343-1351.
- [39] Zhenglong, L., Zuyan, L., & Yanbin, C. (2009). Cyclic hydrogen storage properties of Mg milled with nickel nano-powders and NiO. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1), 470-472.
- [40] Song, M. Y. (1995). Improvement in hydrogen storage characteristics of magnesium by mechanical alloying with nickel. *Journal of Materials science*, 30(5), 1343-1351.
- [41] Zaldívar-Cadena, A. A., Díaz-Peña, I., & Cabañas-Moreno, J. G. (2013). Dispersion of niquel on the microstructure in magnesium based alloys for hydrogen storage. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1(4), 292-296.

- [42] Ney, C., Kohlmann, H., & Kickelbick, G. (2011). Metal hydride synthesis through reactive milling of metals with solid acids in a planetary ball mill. *international journal of hydrogen energy*, 36(15), 9086-9090.
- [43] Chu, H. L., Qiu, S. J., Tian, Q. F., Sun, L. X., Zhang, Y., Xu, F., ... & Fan, M. Q. (2007). Effect of ball-milling time on the electrochemical properties of La–Mg–Ni-based hydrogen storage composite alloys. *International journal of hydrogen energy*, 32(18), 4925-4932.
- [44] Duarte, G. I., Bustamante, L. A. C., & de Miranda, P. E. V. (2007). Hydriding properties of an Mg–Al–Ni–Nd hydrogen storage alloy. *Scripta materialia*, 56(9), 789-792.
- [45] Wakamori, K., Sugiura, H., Yamadaya, H., & Sawaoka, A. (1985). Compression curve of aluminium hydride. *Journal of materials science letters*, 4(4), 490-492.
- [46] Graetz, J., Reilly, J., Sandrock, G., Johnson, J., Zhou, W. M., & Wegrzyn, J. (2006, November). Aluminum hydride, AlH<sub>3</sub>, as a hydrogen storage compound. In *Advanced Materials for Energy Conversion III: A Symposium in Honor of Drs Gary Sandrock, Louis Schlapbach, and Seijirau Suda* (pp. 57-63).
- [47] Graetz, J., Chaudhuri, S., Wegrzyn, J., Celebi, Y., Johnson, J. R., Zhou, W., & Reilly, J. J. (2007). Direct and reversible synthesis of AlH<sub>3</sub>-triethylenediamine from Al and H<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(51), 19148-19152.

- [48] Graetz, J., Reilly, J. J., Yartys, V. A., Maehlen, J. P., Bulychev, B. M., Antonov, V. E., ... & Gabis, I. E. (2011). Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, S517-S528.
- [49] Dymova, T. N., Mal'tseva, N. N., Konoplev, V. N., Golovanova, A. I., Aleksandrov, D. P., & Sizareva, A. S. (2003). Solid-Phase Solvate-Free Formation of Magnesium Hydroaluminates  $Mg(AlH_4)_2$  and  $MgAlH_5$  upon Mechanochemical Activation or Heating of Magnesium Hydride and Aluminum Chloride Mixtures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 29(6), 385-389.
- [50] Ismail, I. M. K., & Hawkins, T. (2005). Kinetics of thermal decomposition of aluminium hydride: I-non-isothermal decomposition under vacuum and in inert atmosphere (argon). *Thermochimica acta*, 439(1), 32-43.
- [51] Mi, J., Liu, X., Li, Z., Jiang, L., Huang, Z., & Wang, S. (2009). Effects of Si and Ce on the microstructure and hydrogen storage property of Ti<sub>26</sub>Cr<sub>5</sub>Cr<sub>20</sub>V<sub>45</sub>Fe<sub>8</sub>. 5Ce<sub>0.5</sub> alloy. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 52(1), 256-259.
- [52] Graetz, J., Reilly, J. J., Kulleck, J. G., & Bowman, R. C. (2007). Kinetics and thermodynamics of the aluminum hydride polymorphs. *Journal of Alloys and Compounds*, 446, 271-275.
- [53] Gandhi, K., Dixit, D. K., & Dixit, B. K. (2010). Hydrogen desorption energies of Aluminum hydride ( $Al_nH_{3n}$ ) clusters. *Physica B: Condensed Matter*, 405(15), 3075-3081.

- [54] Anik, M., Özdemir, G., & Küçükdeveci, N. (2011). Electrochemical hydrogen storage characteristics of Mg–Pd–Ni ternary alloys. *international journal of hydrogen energy*, 36(11), 6744-6750.
- [55] Yamaura, S. I., Kim, H. Y., Kimura, H., Inoue, A., & Arata, Y. (2002). Thermal stabilities and discharge capacities of melt-spun Mg–Ni-based amorphous alloys. *Journal of alloys and compounds*, 339(1), 230-235.
- [56] Zhang, J., Zhu, Y., Wang, Y., Pu, Z., & Li, L. (2012). Electrochemical hydrogen storage properties of Mg<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>Ni (x= 0, 0.3, 0.5, 0.7) prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 18140-18147.
- [57] Zhang, Y. H., Ren, H. P., Li, B. W., Guo, S. H., Pang, Z. G., & Wang, X. L. (2009). Electrochemical hydrogen storage characteristics of nanocrystalline and amorphous Mg<sub>20</sub>Ni<sub>10-x</sub>Co<sub>x</sub> (x= 0– 4) alloys prepared by melt spinning. *international journal of hydrogen energy*, 34(19), 8144-8151.
- [58] Liu, W. H. (2002). Electrochemical hydrogen absorbing/desorbing behavior of double phase Mg-Ni alloy. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 6(4), 349-352.
- [59] Andrews, J., & Mohammadi, S. S. (2014). Towards a 'proton flow battery': investigation of a reversible PEM fuel cell with integrated metal-hydride hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(4), 1740-1751.

- [60] Vojtěch, D., Šuštaršič, B., Morčanič, M., Michalcová, A., & Veselá, A. (2009). Electrochemical hydriding as method for hydrogen storage?. *international journal of hydrogen energy*, 34(17), 7239-7245.
- [61] Fang, B., Zhou, H., & Honma, I. (2006). Electrochemical hydrogen storage in Li-doped pentacene. *The Journal of chemical physics*, 124(20), 204718.
- [62] Vazquez-Nava, L., Patlán-Olmedo, K., Oliver-Tolentino, M. A., Gonzalez-Huerta, R., Dorantes-Rosales, H. J., Guzmán-Vargas, A., & Manzo-Robledo, A. (2012). Electrochemical Behavior of Ni-based Alloys for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 15(3), 211-214.
- [63] Oliver-Tolentino, M. A., Arce-Estrada, E. M., Cortés-Escobedo, C. A., Bolarín-Miro, A. M., Sánchez-De Jesús, F., González-Huerta, R. D. G., & Manzo-Robledo, A. (2012). Electrochemical behavior of Ni x W 1- x materials as catalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, S245-S249.
- [64] Métodos Instrumentales de análisis, Hobart H. Williard, Lyanne L. Merritt , John A. Dean , Compañía editorial Continental S.A. , 5° edición
- [65] Villarrubia, J. S., Vladár, A. E., Ming, B., Kline, R. J., Sunday, D. F., Chawla, J. S., & List, S. (2015). Scanning electron microscope measurement of width and shape of 10nm patterned lines using a JMONSEL-modeled library. *Ultramicroscopy*, 154, 15-28.

- [66] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121-1140.
- [67] Bououdina, M., & Guo, Z. X. (2002). Comparative study of mechanical alloying of (Mg+ Al) and (Mg+ Al+ Ni) mixtures for hydrogen storage. *Journal of alloys and Compounds*, 336(1), 222-231.
- [68] Liu, W. H. (2002). Electrochemical hydrogen absorbing/desorbing behavior of double phase Mg-Ni alloy. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 6(4), 349-352.
- [69] Zhang, Y. H., Yang, T., Shang, H. W., Zhao, C., Xu, C., & Zhao, D. L. (2014). The electrochemical hydrogen storage characteristics of as-spun nanocrystalline and amorphous Mg<sub>20</sub>Ni<sub>10-x</sub>M<sub>x</sub> (M= Cu, Co, Mn; x= 0–4) alloys. *Rare Metals*, 33(6), 663-673.
- [70] Song, M. Y. (1995). Improvement in hydrogen storage characteristics of magnesium by mechanical alloying with nickel. *Journal of Materials science*, 30(5), 1343-1351.
- [71] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., ... & Zelenay, P. (2007). Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews*, 107(10), 3904-3951.