



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN  
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“ALEACIÓN MECÁNICA DE  $Al+M_1+M_2$  ( $M_1= Fe, Ni, Cu, Zn$  Y  $M_2= Ga, Li$  y  $C$ ) PARA LA  
GENERACIÓN DE HIDRÓGENO PARA POSIBLES APLICACIONES MÓVILES A PARTIR  
DE AGUA”

Tesis para obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

INAN. JUDITH ANDREA GARCIA MARTINEZ

Director de tesis:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Morelia Michoacán México, mayo de 2023

## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer este trabajo a todas las personas que no sólo me han apoyado y ayudado a lo largo de todos estos años, sino que han hecho posible haber llevado a cabo este proyecto.

Agradezco al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, por su asesoramiento en esta investigación, así como a los revisores de tesis por su asesoría y buen acompañamiento durante este tiempo de maestría.

## **DEDICATORIAS**

En primer lugar, me dirijo a mis padres, gracias por su cariño y apoyo incondicional, por brindarme su motivación y consejos a lo largo de este camino.

Agradezco a mi esposo por su acompañamiento en este proceso, brindándome su comprensión, cariño y amor. Motivándome día con día.

## ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Índice general .....	iv
Índice de tablas y Figuras .....	vi
Resumen .....	ix
Abstract.....	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1    Objetivos.....	3
1.1.1Objetivo general .....	3
1.1.2Objetivos específicos.....	3
1.2    Hipótesis .....	3
1.3    Justificación .....	5
1.4    Metas científicas/tecnológicas .....	5
Capítulo 2. Revisión y discusión del estado del arte .....	7
2.1    Energía del hidrógeno (H <sub>2</sub> ).....	7
2.1.1 Hidrógeno como combustible.....	8
2.1.2 Generación de hidrógeno.....	8
2.1.3 Agua de mar como combustible .....	9
2.1.4 Dispositivos móviles .....	10
2.2    Aleaciones basadas en aluminio.....	11
2.2.1 Metales de bajo punto de fusión.....	12
2.2.2 Compuestos intermetálicos.....	12
2.2.3 Intermetálicos basados en Ga .....	13
2.2.4 Carbono .....	16
2.3    Molienda mecánica.....	16

2.3.1 Mecanismos de molienda y molinos .....	17
2.3.2 Factores que afectan la molienda mecánica (MM).....	18
2.4 Uso de aditivos .....	20
2.5 Estado del arte .....	21
Capítulo 3. Metodología experimental .....	30
3.1 Esquema de la experimentación. ....	30
3.2 Materiales y reactivos. ....	30
3.3 Preparación de las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C) .....	33
3.4 Determinación de la generación de hidrógeno en las aleaciones .....	33
3.5 Caracterización de los materiales. ....	34
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	36
4.1 Aleación (Zn76-Al22-Cu2%)95%+ Intermetálico (Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% en peso + Aditivo .....	36
4.2 Aleación (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> ) 5% peso + Aditivo.....	44
4.3 Aleación (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5% en peso + Aditivo.....	51
Capítulo 5. Conclusiones.....	59
Referencias bibliográficas .....	60

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de fases del sistema Fe-Ga [59].....	14
Figura 2.2 Diagrama de fases del sistema Ga-Ni [62].....	14
Figura 2.3 Diagrama de fases del sistema Ga-Li [64].....	15
Figura 2.4 El hidrógeno rinde bajo diferentes relaciones de masa de LM a Al [91].....	22
Figura 2.5 Comparación del rendimiento de generación de hidrógeno de las aleaciones de Al-Ga-In-Sn: (a) comparación de producción de hidrógeno con relación Ga-In-Sn 7:2:1, (b) comparación de producción de hidrógeno con relación Ga-In-Sn 6:3:1, (c) hidrógeno comparación [95].....	23
Figura 2.6 Patrón de DRX del sistema Ga-In-Sn (6:3:1) hidrolizado [95]. ....	24
Figura 2.7 Curvas de producción de H <sub>2</sub> de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn recién fundidas realizadas a temperaturas del agua de (a) 50°C, (b) 70°C, respectivamente [96]. ....	25
Figura 2.8 Curvas de producción de H <sub>2</sub> de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn rápidamente solidificadas a una temperatura del agua de (a) 50°C, (b) 70°C, respectivamente [96].....	26
Figura 2.9 Patrones DRX de los subproductos de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn recién fundidas y rápidamente solidificadas después de la reacción con agua [96].....	27
Figura 2.10 a) Efecto del tipo de sal sobre el rendimiento de generación de hidrógeno después de la molienda de bolas durante 5 h [101]. b) La generación de hidrógeno de Al-2% en peso de NaCl a diferentes temperaturas [97]. ....	28
Figura 2.11 Rendimiento de generación de H <sub>2</sub> por hidrólisis de aleaciones Al-Fe en solución de NaOH (a) efecto de la concentración de hierro; (b) concentración de NaOH (0.1-5 M) en la aleación Al-Fe <sub>20</sub> , (c) concentración de NaOH a 5 y 10 M en la aleación Al-Fe <sub>50</sub> ; d) Efecto del tamaño de partícula de la aleación Al-Fe <sub>20</sub> [98].....	29
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	30
Figura 3.2 Esquema general del método de la probeta invertida.....	34
Tabla 3.1 Equipos y materiales para la fabricación de las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C).....	31
Tabla 3.2 Reactivos para la síntesis de 1 gramo de los intermetálicos FeGa <sub>3</sub> y Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> .....	31

Tabla 3.3 Reactivos para la fabricación de la aleación Al95%-(FeGa <sub>3</sub> )5% peso y Al95-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5%.....	32
Tabla 3.4 Reactivos para la fabricación de la aleación Zn76-Al22-Cu2% .....	32
Figura 4.1 Micrografías a 2,500 aumentos, análisis EDS y cuantificación elemental correspondiente a los diferentes tiempos de molienda de la aleación Zn76-Al22-Cu2% a) a 19, b) a 38, c) a 57 h y d) análisis químico y cuantificación elemental correspondiente a 57 h de molienda. ....	37
Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos-X teórico correspondiente a los elementos Zn, Al y Cu. ....	37
Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos-X de la muestra Zn76-Al22-Cu2.....	39
Figura 4.4 Gráfica de generación de hidrógeno de la muestra Zn76-Al22-Cu2%+ aditivo mostrando tiempo de reacción (min) vs hidrógeno generado (ml).....	40
Figura 4.5 Micrografías después de la reacción de generación de H <sub>2</sub> de la aleación (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% en peso. + NaBH <sub>4</sub> a) a 100x, b) a 500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental. ....	41
Figura 4.6 Micrografías correspondiente a la muestra (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% en peso. + NaBH <sub>4</sub> a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) Na y e) O.....	42
Figura 4.7 Micrografías después de la reacción de generación de H <sub>2</sub> de la aleación (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% en peso. + NaOH con diferentes ampliaciones de: a) 100x, b) 250x y c) análisis EDS y cuantificación elemental. ....	43
Figura 4.8 Micrografías correspondiente a la muestra (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% en peso + NaOH a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O, e) Na, f) Zn, g) Cu, h) Ni y i) Ga. ....	44
Figura 4.9 Micrografías de los polvos de la aleación Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> a) 100x, b)500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental. ....	45
Figura 4.10 Micrografías correspondiente a la muestra Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al y d) Fe. ....	45
Figura 4.11 Patrón de difracción de rayos-X de a) la aleación Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> , b) (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso. + NaBH <sub>4</sub> y c) (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso + NaOH.....	476

Figura 4.12 Gráfica de generación de hidrógeno de la muestra (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso + aditivo mostrando tiempo de reacción vs hidrógeno generado. ....	467
Figura 4.13 Micrografías después de la reacción de generación de H <sub>2</sub> de la aleación (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso + NaBH <sub>4</sub> a a) 100x, b)500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.....	49
Figura 4.14 Análisis mediante MEB correspondiente a la muestra aleación (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso + NaBH <sub>4</sub> a) 2500x, b) químico elemental, c) Al, d) Fe, e) Ga, f) Na, g) Ni y h) O. ....	49
Figura 4.15 Micrografías después de la reacción de generación de H <sub>2</sub> de la aleación (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso + NaOH a a) 100x, b)500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.....	50
Figura 4.16 Micrografías correspondiente a la muestra (Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> )95%-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5% peso + NaOH a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) Na, e) O, f) Fe, g) Ga y h) Ni. ....	51
Figura 4.17 Micrografías de los polvos de la aleación AlNi+6%Fe a) 100x, b) 500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental. ....	52
Figura 4.18 Patrón de difracción de rayos-X de a) la aleación AlNi+6%Fe, b) AlNi+6%Fe + Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + NaBH <sub>4</sub> y c) AlNi+6%Fe + Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + NaOH .....	532
Figura 4.19 Gráfica de generación de hidrógeno de la muestra (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5% en peso + Aditivo mostrando tiempo de reacción vs hidrógeno generado.....	523
Figura 4.20 Micrografías después de la reacción de generación de H <sub>2</sub> de la aleación (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5%wt. + NaBH <sub>4</sub> a a) 100x y b)1000x y c) análisis EDS.....	555
Figura 4.21 Micrografías correspondiente a la muestra (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5%wt. + NaBH <sub>4</sub> a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O, e) Fe, f) Ga y g) Ni. ....	55
Figura 4.22 Micrografías después de la reacción de generación de H <sub>2</sub> de la aleación (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5%wt. + NaOH a: a) 100x y b)1000x y c) análisis EDS y cuantificación elemental. ....	56
Figura 4.23 Micrografías correspondiente a la muestra (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5%wt. + NaOH a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O, e) Fe, f) Ga y g) Na. ....	577

## RESUMEN

En los últimos años, nuestro planeta ha sido afectado por las emisiones de gases de efecto invernadero generadas por el uso de combustibles fósiles. Una posible solución es el uso de energías limpias, renovables y económicas, siendo ejemplo de ello el hidrógeno. La presente tesis, está enfocada al estudio de la evaluación de la generación de hidrógeno, a partir de agua destilada como fuente de hidrógeno, en las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C).

El principal objetivo es reducir el tamaño de partículas de las aleaciones para obtener un aumento en el área superficial y con ello conseguir una mayor reactividad del material, en la reacción de generación de hidrógeno.

Se implementó la molienda mecánica de baja energía (método simple y económico) para la síntesis de las aleaciones, mismas que fueron caracterizadas por las técnicas de DRX y MEB-EDS, con la finalidad de identificar sus propiedades estructurales y químicas. Se empleó el método de la probeta invertida para medir la reacción de generación de hidrógeno con el simple contacto entre las aleaciones y el agua destilada, y con los aditivos NaOH, NaCl, KCl y NaBH<sub>4</sub>.

Se obtuvo la aleación mecánica Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C) en un tiempo inferior a 60 horas. Se logró una generación de 371 ml de H<sub>2</sub> con el intermetálico Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>, 200 ml de H<sub>2</sub> con (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5% wt., y 82 ml de H<sub>2</sub> con Zn<sub>74</sub>Al<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>%wt. Los aditivos que mejoran la reacción de generación de H<sub>2</sub> fueron el NaOH y NaBH<sub>4</sub>, consiguiéndose tiempos de inducción menores a 1 min en la reacción de generación de H<sub>2</sub> con el simple contacto entre las aleaciones y el agua.

**Palabras clave:** molienda mecánica; compuestos intermetálicos; aditivos; generación de hidrógeno; aluminio.

## ABSTRACT

In recent years, our planet has been affected by greenhouse gas emissions generated by the use of fossil fuels. One possible solution is the use of clean, renewable and cheap energies, an example of which is hydrogen. This thesis is focused on the study of the evaluation of hydrogen generation, from distilled water as hydrogen source, in Al+M1+M2 alloys (M1= Fe, Ni, Cu, Zn and M2= Ga, Li and C).

The main objective is to reduce the particle size of the alloys to obtain an increase in the surface area and thereby achieve greater reactivity of the material in the hydrogen generation reaction.

Low energy mechanical grinding (simple and economical method) was implemented for the synthesis of the alloys, which were characterized by XRD and SEM-EDS techniques, in order to identify their structural and chemical properties. The inverted cylinder method was used to measure the hydrogen generation reaction with simple contact between the alloys and distilled water, and with the additives NaOH, NaCl, KCl and NaBH<sub>4</sub>.

The mechanical alloy Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn and M2= Ga, Li and C) was obtained in less than 60 hours. A generation of 371 mL of H<sub>2</sub> was achieved with the intermetallic Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, 200 mL of H<sub>2</sub> with (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5% wt., and 82 mL of H<sub>2</sub> with Zn<sub>74</sub>Al<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>wt. The additives that improve the H<sub>2</sub> generation reaction were NaOH and NaBH<sub>4</sub>, achieving induction times of less than 1 min in the H<sub>2</sub> generation reaction with the simple contact between the alloys and the water.

Keywords: mechanical grinding; intermetallic compounds; additives; generation of hydrogen; aluminum.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas ambientales es el uso extendido de los derivados del petróleo, y de los combustibles fósiles, esto en general ha dado lugar, a un incremento significativo en la emisión de gases de efecto invernadero como son: dióxido de carbono, metano, óxidos de azufre y nitrógeno, etc. [1]. Con los años, el avance tecnológico ha evolucionado enfocándose primordialmente en preservar el medio ambiente haciendo un uso equilibrado de los recursos no renovables. Las energías renovables se han convertido en áreas de investigación muy importantes dentro del desarrollo energético [2], en donde destaca la generación de hidrógeno, cuyo objetivo es la eliminación de contaminantes originados por los combustibles fósiles y la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero [3]. La tecnología de hidrógeno limpia y renovable ha atraído considerable atención debido al agotamiento de los recursos y las preocupaciones ambientales derivadas del uso generalizado de combustibles fósiles. El hidrógeno tiene un alto poder calorífico, y su subproducto de reacción es benigno para el medio ambiente, por lo que es reconocido como un combustible potencial para aplicaciones en la industria automotriz y otras [4]. La generación de hidrógeno puede llevarse a cabo de diferentes maneras: difusión térmica del agua, electrólisis del agua, generación fotocatalítica y por hidrólisis [5]. En todos los casos, la reacción para la generación de hidrógeno se lleva a cabo en tres pasos: tiempo de inducción, generación rápida y pasivación. El tiempo de inducción es el período en el que comienza la reacción, desde el momento en que los reactivos entran en contacto hasta que aparece la primera burbuja de hidrógeno. Mientras que, la generación rápida de hidrógeno suele presentarse en presencia de algunos aditivos. La pasivación consiste en la formación de una película inerte, un óxido metálico, sobre la superficie de un material, con la finalidad de protegerlo de agentes externos [5]. El Al y sus aleaciones son prometedores materiales de generación de hidrógeno, debido a su alta reactividad, baja densidad, costo relativamente bajo y condición altamente reciclable. La reactividad del Al, permite que se produzca el proceso de hidrólisis; que consiste en la reacción de agua con restos alcalinos [6]. Se ha demostrado teóricamente que un mol de Al produce 1.5 moles de  $H_2$  al reaccionar con agua. Sin embargo, el Al tiende a presentar dificultades para reaccionar con agua debido a la formación de una capa pasiva de óxido, donde los subproductos que se forman en el frente de reacción, y que corresponden a óxidos e hidróxidos, forman una capa compacta que retarda progresivamente el paso del agua hacia el

metal. Es por ello que debe mejorarse su reactividad incluyendo sustancias catalíticas o aditivos que rompan esa capa pasiva para una mayor velocidad de reacción. El NaCl ha sido utilizado con la finalidad de romper la capa pasiva del Al y activar la aleación [7], algunos otros aditivos utilizados con éxito son NaOH [8], KCl [9], NaBH<sub>4</sub> [10] y óxidos metálicos [11-12], al igual que nanoestructuras de carbono[13]. Una forma de mejorar la reacción de Al con agua ha sido su aleación con metales de bajo punto de fusión como Bi, Ga, Mg e In [11-12], esto con la intención de que el material reaccione espontáneamente. Recientemente, se ha implementado la molienda mecánica, que permite obtener materiales nanométricos y nanoestructurados [14]. Dicho proceso genera una gran cantidad de defectos cristalinos, como vacancias y dislocaciones, que acumulan una gran cantidad de energía y aumentan las tensiones internas en el material y que ayudan a la difusión de los reactivos (aleaciones, intermetálicos y aditivos) para la generación de hidrógeno. Los materiales sintetizados por molienda mecánica presentan propiedades excepcionales debido a la disminución de tamaño de partícula y el incremento significativo de área superficial en comparación con los materiales a granel, esta característica es de gran importancia ya que conlleva al aumento en la reactividad del material (velocidad de reacción) y a obtener un incremento en las propiedades químicas del material. Es importante utilizar tiempos de molienda adecuado, ya que si no se tiene cuidado en este aspecto, un tiempo elevado podría producir un estado de oxidación mayor y con ello, una cinética de reacción más lenta en la generación de hidrógeno [15]. Los metales Ga, Li, Fe y Ni son propuestos para la formación de un compuesto intermetálico, ya que estos tienen bajo punto de fusión, fácil preparación y susceptibilidad al hidrógeno, que conlleva a un incremento en la velocidad del Al para generar H<sub>2</sub>. Por ejemplo, el Litio se reporta con propiedades excelentes para reaccionar con agua inmediatamente, aunque presenta inconvenientes por no ser un elemento abundante [11]. El Fe puro tiene aplicaciones en la descarga, adsorción y recombinación de hidrógeno [14]. Por su parte, el Ga cuenta con aplicaciones potenciales en esta área aun en investigación por su bajo punto de fusión y su tendencia a la formación de compuestos intermetálicos para mejorar la reacción de Al [11-12]. El Ni se ha utilizado como catalizador unido a óxidos de Al para la generación de H<sub>2</sub>, debido a sus buenas propiedades catalíticas y que brinda estabilidad estructural durante el proceso de electrólisis del agua, para la producción de hidrógeno [67-68]. De esta forma, el objetivo principal de la presente investigación es evaluar la generación de hidrógeno en las aleaciones

Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li, y C), sintetizadas por molienda de bolas de baja energía.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo general**

Evaluar la generación de hidrógeno en las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C) obtenidas mediante aleado mecánico, empleando agua como fuente de hidrógeno.

### **1.1.2 Objetivos específicos.**

1. Sintetizar las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C) mediante molienda de bolas de baja energía.
2. Definir el tiempo de molienda y la RPB para la obtención de la aleación mecánica, sin la formación de segundas fases (como la presencia de oxidación en el material o contaminantes por parte del contenedor o bolas).
3. Caracterizar la aleación mecánica Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C) en cada etapa del proceso, mediante las técnicas de DRX, MEB-EDS, DSC-TGA y FT-IR que permitan identificar sus propiedades estructurales y químicas.
4. Medir los valores de tiempo de inducción y generación en la reacción de generación de hidrógeno, así como el hidrógeno generado por los diferentes tipos de aleaciones.
5. Comparar el desempeño en la generación del H<sub>2</sub>, con las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C), y con los aditivos NaOH, NaCl, KCl y NaBH<sub>4</sub>.

## **1.2 Hipótesis**

Argumentos:

- a) La molienda mecánica es un proceso que genera una gran cantidad de defectos cristalinos, como vacancias y dislocaciones que ayudan a la difusión de los reactivos (metales de bajo punto de fusión y los aditivos) para la generación de hidrógeno [16]. Con ello, implica la obtención de un material nanoestructurado. Aunque el Al

nanocrystalino reacciona con agua para generar hidrógeno, la velocidad de reacción debe mejorarse debido al aumento en el área superficial provocado por la disminución en el tamaño de partícula [14, 40].

- b) Las aleaciones basadas en Al se consideran como prometedores materiales para la generación de hidrógeno debido a su alta electronegatividad que conduce a una alta reactividad, además de contar con excelentes propiedades, como baja densidad, bajo punto de fusión, bajo costo y alta reciclabilidad [16].
- c) La activación del Al se logra mediante la incorporación de pequeñas cantidades de metales de bajo punto de fusión y no metales (como el C), y aditivos favoreciendo así la reacción de Al con agua, siendo un proceso espontáneo [11,12]. Los compuestos intermetálicos son susceptibles a la fragilización por hidrógeno, es decir, el hidrógeno fragiliza al material generando partículas cada vez más pequeñas [7,16].

#### Proposición:

Se espera que la molienda mecánica genere una mayor cantidad de defectos cristalinos en las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga y Li), para proporcionarles una mayor área superficial que promueva su activación química para la reacción de generación de hidrógeno, originando una liberación de hidrógeno significativa con el simple contacto entre el material y el agua (a), y la remoción de la capa pasiva de óxido, formada en el frente de reacción, para que el Al reaccione con agua y se obtenga una mayor generación de hidrógeno (b).

Además, se espera que la reacción del Al con agua se vea favorecida con la adición de los metales Fe, Ni, Zn, Cu, y que estos actúen como catalizadores para una mayor generación de hidrógeno, haciendo uso de los compuestos intermetálicos  $Fe_3Ga$ ,  $Ga_7Ni_3$  y  $Ga_{14}Li_3$ , como aditivos por su bajo punto de fusión, fácil preparación y susceptibilidad al hidrógeno. El C es un no metal que podría emplearse para mejorar la cinética de reacción. Así también, lograr una mejor cinética de generación empleando soluciones alcalinas ajustadas con diferentes sustancias tales como NaOH, NaCl, KCl y  $NaBH_4$ , las cuales aceleraren la reacción favoreciendo la ruptura de la capa de alúmina ocurrente en todas las aleaciones de Al (c).

### **1.3 Justificación**

Durante los últimos años, el planeta ha sido altamente perjudicado debido a las emisiones de gases de efecto invernadero generadas por el constante uso de combustibles fósiles. Es por ello que el bienestar de las generaciones presentes y futuras debe preservarse mediante el desarrollo tecnológico, donde el principal interés es utilizar energías limpias, renovables y económicas, con el fin de mejorar la calidad de vida de las personas y del medio ambiente (impacto social). El hidrógeno es abundante, renovable y de combustión limpia, lo que lo convierte en un combustible ideal (impacto ecológico). Las investigaciones de aleaciones de Al unidas a compuestos intermetálicos preparados mediante molienda de bolas de alta energía han dado buenos resultados (impacto científico). El principal objetivo de diseñar y miniaturizar el tamaño de estructuras para obtener a nanoescala sistemas funcionales, es su aplicación en la generación de hidrógeno, aprovechando el aumento en el área superficial y, por consiguiente, el aumento en la reactividad del material (impacto tecnológico). La disminución del tamaño de partícula en las aleaciones se planteó con la finalidad de generar una mayor cantidad de defectos cristalinos, que provean al material de caminos, permitan la difusión del agua y se mejore la reacción. Entre mayor sea el área superficial, habrá una mayor cantidad de espacios donde puede ocurrir la reacción de Al con agua, o bien, la difusión del hidrógeno que produzca una mayor fragilización.

La presente investigación va dirigida a impulsar la generación de hidrógeno mediante las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C) para utilizar el recurso abundante del agua de mar, mientras otras nuevas tecnologías se desarrollan. Con el uso de la molienda mecánica se favorece la simplicidad y bajo costo de la fabricación de las aleaciones (impacto económico). La implementación de materiales eficientes generadores de H<sub>2</sub> tiene como finalidad su aplicación en dispositivos fijos y móviles causando el ahorro de combustibles fósiles e impactando directamente la economía y ecología.

### **1.4 Metas científicas/tecnológicas**

- 1) Obtener la aleación mecánica Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C) en un tiempo inferior a 300 horas, con secuencias de 50 minutos.
- 2) Lograr la síntesis de hasta 0.8 litros de hidrógeno por cada gramo de aleaciones (95% aluminio y 5% aditivo).

- 3) Mejorar la generación de hidrógeno hasta alcanzar la teórica posible (1.360 l de H<sub>2</sub> por 1 g de Al) con los aditivos NaOH, NaCl, KCl y NaBH<sub>4</sub>.
- 4) Lograr tiempos de inducción cercanos a 1 min en la reacción de generación de hidrógeno, con el contacto entre las aleaciones y el agua.

## **CAPÍTULO 2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE**

A continuación, se hace una exploración sobre los aspectos fundamentales del hidrógeno como fuente de energía, los métodos por los cuales puede generarse y la manera en que puede ser aplicado una vez obtenido. Posteriormente, se habla acerca de las aleaciones basadas en Al, compuestos intermetálicos y los aditivos que son la base para mejorar la cinética de reacción para la generación de hidrógeno. Así como también, una revisión del método de síntesis de molienda mecánica de las mismas.

### **2.1 Energía del hidrógeno (H<sub>2</sub>).**

En 1776, el científico británico Henry Cavendish descubrió el hidrógeno de manera experimental, donde obtuvo agua a partir de la combinación de oxígeno e hidrógeno y la ayuda de una chispa eléctrica. El hidrógeno es el elemento químico de número atómico 1, representado por el símbolo H. Es conocido por ser el elemento más ligero debido a su masa atómica de 1.00797 uma. Su forma molecular es el gas diatómico H<sub>2</sub>, en condiciones normales, es inflamable (-18 °C), incoloro, inodoro, no metálico e insoluble en agua. Este gas cuenta con una densidad de 0.0899 kg/m<sup>3</sup>, además de presentar bajo punto de fusión (-259 °C) y ebullición (-253 °C).

El H<sub>2</sub> es útil para la generación de energía, ya que en sus procesos de combustión u oxidación genera como subproductos calor y agua [17]. Así también el H<sub>2</sub>, ofrece grandes capacidades de almacenamiento y flexibilidad que no se pueden lograr con electricidad, refiriéndose a almacenamiento en grandes cantidades y durante largos períodos [18]. Tiene un alto contenido energético y generalmente se encuentra unido a otros elementos como los hidrocarburos o el agua. Debido a que el H<sub>2</sub> se encuentra en cantidades mínimas, este debe ser sometido a diferentes transformaciones (térmicas, químicas o electroquímicas) para su obtención [19].

Se está considerando la energía del hidrógeno para su uso como combustible en vehículos terrestres [20–25] y barcos [26-27]. Por ello, cabe mencionar que entre las aplicaciones más importantes o con mayor interés en la línea de investigación es la generación de hidrógeno, ya que se pretende disminuir la fuerte dependencia de los combustibles fósiles utilizando fuentes energéticas renovables que no presenten emisiones de CO<sub>2</sub> y tengan como subproductos vapor de agua [2-3,28].

### **2.1.1 Hidrógeno como combustible.**

En contraste con los combustibles fósiles, el hidrógeno se presenta como alternativa de combustible por contar con un alto poder energético que es superior al de la gasolina [29], y que a su vez tiene un impacto mínimo en el medio ambiente y es un combustible alternativo, viable y prometedor, ya que puede tener tanto orígenes renovables como no renovables [4,30-31] cuya principal ventaja es ser un combustible limpio porque las emisiones generadas por su combustión no contaminan. Por lo anterior, se han desarrollado tecnologías basadas en pilas de combustibles donde se transforma la energía química del  $H_2$  en energía eléctrica y vapor de agua [32-33].

Dentro de las cualidades que presenta el  $H_2$  como combustible es su alto número de octano (130) en comparación a los de la gasolina (87) y el diésel (30). Esto es importante ya que se tiene una mejor capacidad antidetonante del combustible (altos índices de compresión) y una menor probabilidad de sufrir combustión prematura [34]. Se requiere de una energía mínima para la ignición, de 0.017 mJ, en comparación a los valores de otros combustibles como el metano (0.29 mJ) y la gasolina (0.24 mJ). Así mismo, el  $H_2$  tiene una combustión de poca duración debido a que su velocidad de quemado es de 2.65 m/s y 3.25 m/s [35]. Además, debido a ventajas libres de carbono y rentables se ha convertido en una de las principales fuentes de energía renovable (FER) en la estructura moderna de la red eléctrica [18,36].

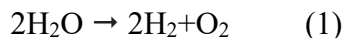
Comparado con “el hidrógeno verde” producido por electrolisis, este sistema se plantea como una mejor opción por distintos factores: el interés de usar Al como recurso altamente reciclable, agua de mar como recurso abundante y que, al implementarse en el uso de una celda en un dispositivo móvil, se reemplace el uso de combustibles fósiles y se disminuya la contaminación ambiental. Sin tener que hacer uso de energía eléctrica, que implica costos mayores en la producción del hidrógeno, contrario a la fabricación de las aleaciones con un método más económico, como lo es la molienda mecánica.

### **2.1.2 Generación de hidrógeno**

Existen diversos métodos para la generación de  $H_2$ , por ejemplo, la separación de hidrocarburos a partir de la biomasa de las aguas negras [37], por medio de electrólisis donde una corriente eléctrica separa los componentes del agua [38] y por fotólisis [39]. Sin embargo, estos presentan

inconvenientes al tratarse de una producción a gran escala. Por ello es que existe el interés de utilizar fuentes de energía renovables y precursores libres de carbono, como lo es el mecanismo de la rotura de la molécula de agua, utilizando energía solar como fuente de energía [3].

Actualmente, la manera más popular para obtener del hidrógeno es a partir del reformado de gas natural, donde el principal objetivo es utilizar electrólisis para que una cierta corriente o cantidad de agua, mediante la aplicación de una corriente eléctrica, y con ello se pueda dissociar en H<sub>2</sub> y oxígeno (O<sub>2</sub>) de acuerdo con la reacción:



Posteriormente, la energía eléctrica se transforma en energía química con la liberación de H<sub>2</sub>. La formación de H<sub>2</sub>O (proceso reversible) se consigue con un proceso de combustión y con el uso de una pila de combustible para provocar la reacción del H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> generados, empleando la energía almacenada en los nuevos enlaces químicos.

Una alternativa con la que se han alcanzado buenos resultados es la molienda mecánica [40], particularmente utilizando materiales compuestos que involucran la adición de Al, ya que es un método simple que permite obtener aleaciones de polvo nanocristalinas con un costo relativamente bajo. El principal objetivo del proceso consiste en generar una gran cantidad de defectos cristalinos, como vacancias y dislocaciones, donde se puede acumular grandes cantidades de energía y con ello aumentan las tensiones internas en el material. Así bien, el área superficial del grano aumenta y con ello el área disponible para la reacción favoreciendo directamente la difusión y reactividad de las especies químicas [14, 40].

### **2.1.3 Agua de mar como combustible**

El agua de mar se caracteriza por ser un recurso abundante que puede ser utilizado en celdas de empaquetados de las aleaciones fabricadas como generadores de H<sub>2</sub>. Y que, con esto, no se cree un desbalance en los recursos no abundantes, como el agua dulce. De ahí parte el interés de implementar su uso en la generación de H<sub>2</sub>.

Todo comienza en 1970 con Arturo Estévez Varela con su invención denominada, generador de H<sub>2</sub>, que aplicado a un gasificador especial harían funcionar los motores gasolineros utilizando agua como combustible. En 1992, Stanley Meyer hizo funcionar un coche con agua normal en

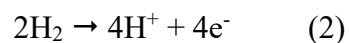
vez de gasolina y, en 1977, se lanzaron los primeros prototipos y pruebas para que un de esta nueva fuente de energía. En el 2015, la empresa BMW ha manifestado que después del 2020 producirían vehículos que funcionen con agua para las ventas [41].

#### **2.1.4 Dispositivos móviles**

Cuando se habla de un motor de combustión, lo que se busca es convertir la energía química en mecánica y, a su vez, poder transformarla en energía eléctrica mediante un generador giratorio. Esto ocurre mediante la combustión de un hidrocarburo, que genera el trabajo mecánico mediante el movimiento de los pistones en el interior de los cilindros donde tiene lugar, debido a las reacciones exotérmicas provocadas y que los productos de la reacción (gases) se expanden (aumento de temperatura).

Existen diversas formas en que la energía del hidrógeno puede ser aprovechada, un claro ejemplo son las pilas electroquímicas. Estas pueden ser galvánicas o voltaicas y en ellas se produce una reacción química espontánea y se transforma la energía química en energía eléctrica, favoreciendo la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles y las emisiones contaminantes a la atmósfera. Su estructura básica consiste de dos electrodos, separados por un electrolito, y conectados en un circuito externo, los electrodos deben ser de naturaleza porosa y permeables a los gases y líquidos [42].

Se han reportado celdas de combustible de H<sub>2</sub> (PEM), donde se utilizaron cuatro electrodos de acero previamente activados en ácido sulfúrico y una membrana Nafion 117. Estos materiales utilizan procesos de electrólisis para hacer reaccionar el agua y generar H<sub>2</sub>, utilizando dos técnicas: potencioestática (con potencial constante) y galvanostática, (intensidad constante). Posteriormente se realizó una curva de densidad de corriente para determinar los parámetros de potencial e intensidad seleccionados. En el ánodo de una celda de combustible, el H<sub>2</sub> se ioniza, liberando los electrones y creando protones:



Esta reacción libera energía. Al lado del cátodo, el oxígeno reacciona con electrones tomados del electrodo, e iones de H<sup>+</sup> del electrolito, para formar el agua [43]. Existen además membranas de

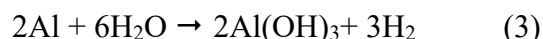
intercambio iónico (AEM) y celdas de óxidos sólidos (SOC) que operan bajo los mismos principios [44–46].

Sin embargo, este trabajo propone generar hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua haciendo uso de aleaciones basadas en Al implementadas en algún tipo de dispositivo.

## **2.2 Aleaciones basadas en aluminio.**

El aluminio (Al) presenta una baja densidad de 2698.4 kg/m<sup>3</sup>, tiene bajo punto de fusión (660 °C), un radio atómico de 143 pm, alta reactividad, bajo costo y además puede llegar a ser un material altamente reciclable. Gracias a las excelentes propiedades que presenta, el Al y sus aleaciones se consideran como prometedores materiales de generación de hidrógeno [44].

Debido a su alta reactividad, el Al tiende a reaccionar espontáneamente con el vapor de agua en el aire, provocando la liberación de H<sub>2</sub> a partir del proceso de hidrólisis que consiste en la reacción de agua con restos alcalinos [6]. Entonces, la liberación de hidrógeno induce la fractura por escisión del material, aumentando como consecuencia el área de su superficie, mejorando las condiciones para la reacción del compuesto intermetálico (a utilizar) con agua [47], además de que se ha demostrado mediante estudios teóricos que un mol de Al produce 1.5 moles de H<sub>2</sub> al reaccionar con agua [48]. Así también, que 1 g de Al que reacciona con agua puede producir 1360 ml de hidrógeno bajo la condición de 1 atm y 25 °C, mediante la siguiente reacción [49]:



Desafortunadamente, existen dificultades para que el Al reaccione con agua por la formación de una capa pasiva de óxido. Esto significa que los subproductos que se forman en el frente de reacción, y que corresponden a óxidos e hidróxidos, forman una capa compacta que retarda progresivamente el paso del agua hacia el metal. Es por ello que debe mejorarse su reactividad incluyendo sustancias catalíticas o aditivos que rompan esa capa pasiva para una mayor velocidad de reacción. Ahora bien, el NaCl ha sido utilizado con la finalidad de romper la capa pasiva del Al y activar la aleación [7], así como también otros aditivos utilizados con éxito como el NaOH [8], KCl [9], NaBH<sub>4</sub> [10] y óxidos metálicos [11-12] al igual que nanoestructuras de carbono

[13]. Por otra parte, aleaciones de Al con metales de bajo punto de fusión como Zn, Sn, Cu, Bi, Ga, Mg e In han sido reportadas [11-12], con el principal interés de la activación del Al, mediante la adición de pequeñas cantidades adecuadas de los metales, esto con la intención de mejorar la reacción de Al con agua y crear un proceso espontáneo. Debido a estos intereses, se han realizado investigaciones en los métodos de fabricación de dichas aleaciones, entre ellos: la fundición [50], procesos biológicos y electroquímicos que bien han obtenido buenos resultados presentan altos costos de producción y una baja eficiencia [51-52]. A partir de eso, se busca implementar otros métodos como la molienda mecánica, donde se disminuya el costo de producción y se obtenga una mayor eficiencia, y que además permita obtener materiales nanométricos y nanoestructurados [14,53].

### **2.2.1 Metales de bajo punto de fusión**

Como se mencionó anteriormente, los metales de bajo punto de fusión son de interés porque proporcionan la activación del Al, y con ello se mejora la cinética de reacción. Por ejemplo, el zinc (Zn) es un elemento natural abundante fundamental para la existencia humana. Se clasifica como un metal esencial para diversas aplicaciones industriales, presenta una densidad de 7140 kg/m<sup>3</sup>, mayor a la del Al, y un menor radio atómico (139 pm). Tiene estructura cristalina hexagonal. La propiedad de mayor interés es su fácil combinación con otros reactivos, como el oxígeno, y su capacidad de reaccionar en soluciones químicas liberando hidrógeno [54]. Si bien ha sido utilizado como componente en aleaciones, el Zn puede aplicarse para la generación de H<sub>2</sub> utilizándose como fotocatalizador, en forma de nanoestructuras de óxido de zinc y sulfuro de zinc, ocasionando la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua [11-12]. Por su parte, el Cu ha sido reportado en varias investigaciones como un material con elevada actividad para la reacción de la evolución del hidrógeno, específicamente en compuestos intermetálicos [55].

### **2.2.2 Compuestos intermetálicos**

Los compuestos intermetálicos son materiales que generalmente tienen composición casi estequiométrica y cuentan con una disposición ordenada de especies de átomos mixtos de tipos metal-metal o metal-semimetal [56]. Dicha unión proporciona naturaleza parcialmente metálica y parcialmente covalente o iónica al material. Cabe mencionar la existencia de las fases

intermetálicas de Laves, que tienen la composición  $AB_2$  y resultan de la combinación metal-metal, y son de gran importancia por su gran capacidad para almacenar hidrógeno [57].

Este tipo de compuestos pueden ser aplicados en reacciones electrocatalíticas por sus propiedades químicas y físicas únicas, y que además, con la presencia de una especie reactiva como el Al, conducen a la formación de una capa superficial protectora que le confiere una buena resistencia a la oxidación y la corrosión, además de promover la capacidad de absorber grandes cantidades de hidrógeno [7,16].

El hidrógeno reacciona con los compuestos intermetálicos generando soluciones sólidas de hidrógeno de dos tipos: cristalinas o amorfas, caracterizadas en base a la interacción entre los átomos de hidrógeno intersticiales y los átomos metálicos, dando como resultado hidruros intermetálicos con la fórmula genérica  $AmBnHx$ . Las aleaciones que presentan mejores propiedades de absorción de hidrógeno son del tipo de  $AB_5$ ,  $AB_2$  y  $A_2B$ , pero a pesar de ello, presentan desventajas que son la baja capacidad de almacenamiento, cinética lenta y un complicado proceso de activación [58].

### **2.2.3 Intermetálicos basados en Ga.**

El galio (Ga) es un elemento que recientemente ha sido estudiado en la generación de  $H_2$ , debido a sus propiedades, que al ser aleado con otros metales de bajo punto de fusión, o bien al formar compuestos intermetálicos, mejora la reacción de Al [11-12]. El Fe también ha sido reportado como un buen candidato para la generación de  $H_2$  por sus aplicaciones en la descarga, adsorción y recombinación de hidrógeno [14]. Los estudios experimentales del sistema Ga-Fe se han realizado a lo largo de los años mediante diferentes técnicas. De acuerdo con el diagrama de fases (**Figura 2.1**), el compuesto intermetálico  $FeGa_3$  se encuentra en una composición del 79 % en peso Ga, en un rango de temperaturas de 0-800 °C (273- 1073.15 K). Esta dentro de la clasificación del entorno atómico de los tipos de estructura tetragonal intermetálica [59]. Otra alternativa para la formación de intermetálicos basados en Ga es el Níquel (Ni). El Ni se ha utilizado como catalizador unido a óxidos de Al para la generación de  $H_2$  [60]. Este metal tiene buenas propiedades catalíticas y brinda estabilidad estructural durante el proceso de electrólisis del agua, para la producción de hidrógeno [61].

La **Figura 2.2** muestra el diagrama de fases Ga-Ni, el compuesto intermetálico  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3$  se encuentra en una composición del 79 % en peso Ga, en un rango de temperaturas de 0-380 °C (273- 653.15K) [62].

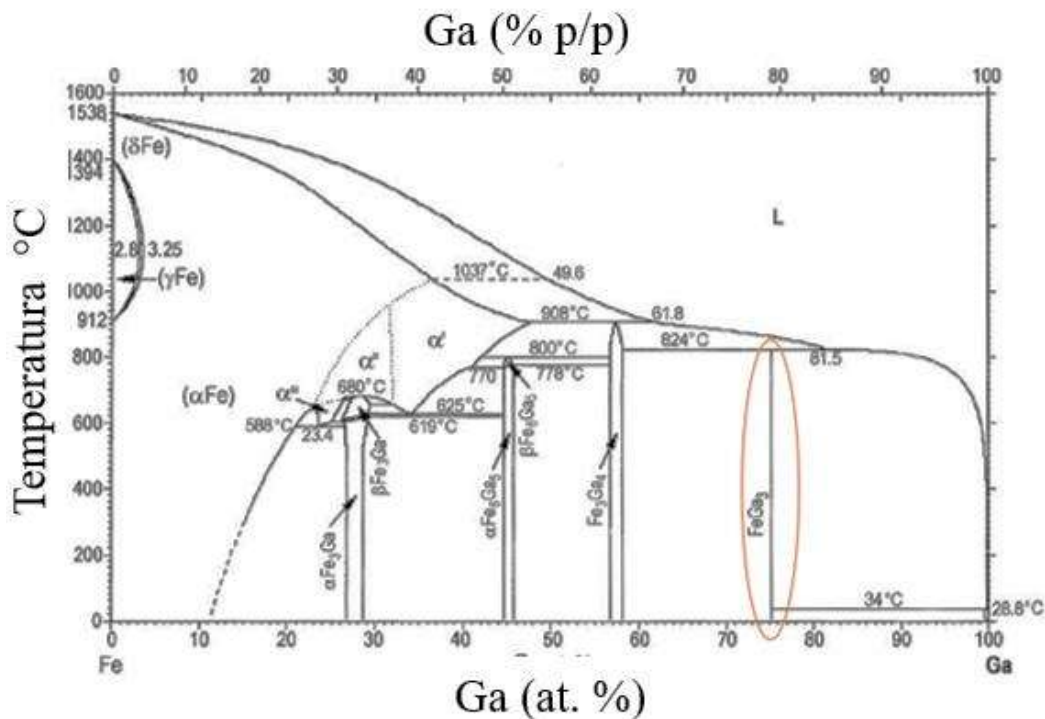


Figura 2.1 Diagrama de fases del sistema Fe-Ga [59].

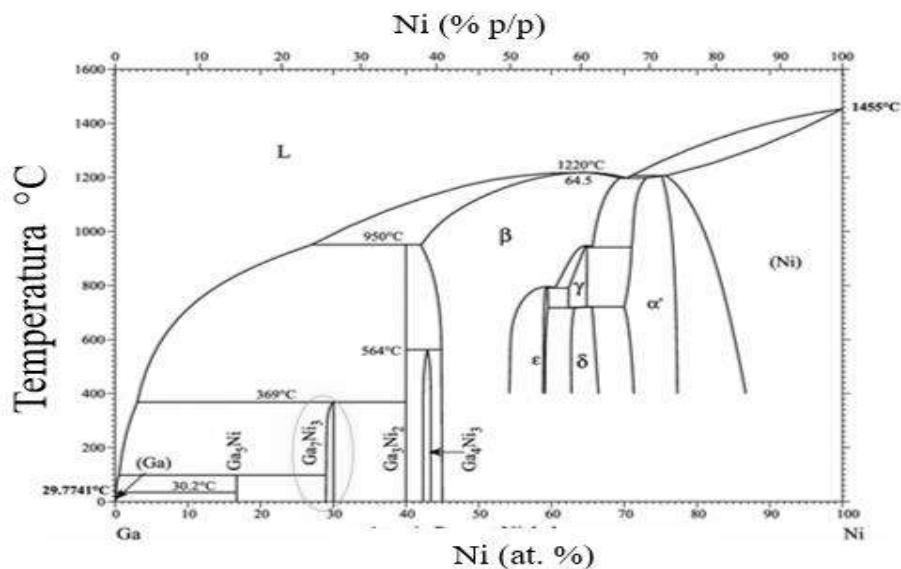


Figura 2.2 Diagrama de fases del sistema Ga-Ni [62]

Los estudios experimentales del sistema Ga-Li se han realizado a lo largo de los años mediante diferentes técnicas. Todo comienza en 1956, cuando Schneider y Hilmer midieron la entalpía de fusión del sistema Ga-Li haciendo uso de la técnica de calorimetría de gotas, que consiste en dejar caer una muestra (a temperatura ambiente) en el sensor (a alta temperatura). Posteriormente, en 1970, Thümmel y Klemm confirmaron mediante análisis térmico la existencia de tres fases intermetálicas: GaLi, Ga<sub>2</sub>Li y GaLi<sub>2</sub> (o Ga<sub>4</sub>Li<sub>9</sub>) y propusieron el primer diagrama de fases Ga-Li. Lo anterior se complementa con los estudios de Yatsenko y col. (1973), que, mediante análisis térmico diferencial, reportaron dos fases adicionales: Ga<sub>4</sub>Li y Ga<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>. Basándose en lo anterior, Sangster y Pelton (1991) evaluaron el diagrama de fase Ga-Li (**Figura 2.3**) con las seis siguientes fases intermetálicas: Ga<sub>14</sub>Li<sub>3</sub>, Ga<sub>7</sub>Li<sub>2</sub>, GaLi, Ga<sub>4</sub>Li<sub>5</sub>, Ga<sub>2</sub>Li<sub>3</sub> y GaLi<sub>2</sub> y dos eutécticas [63-64].

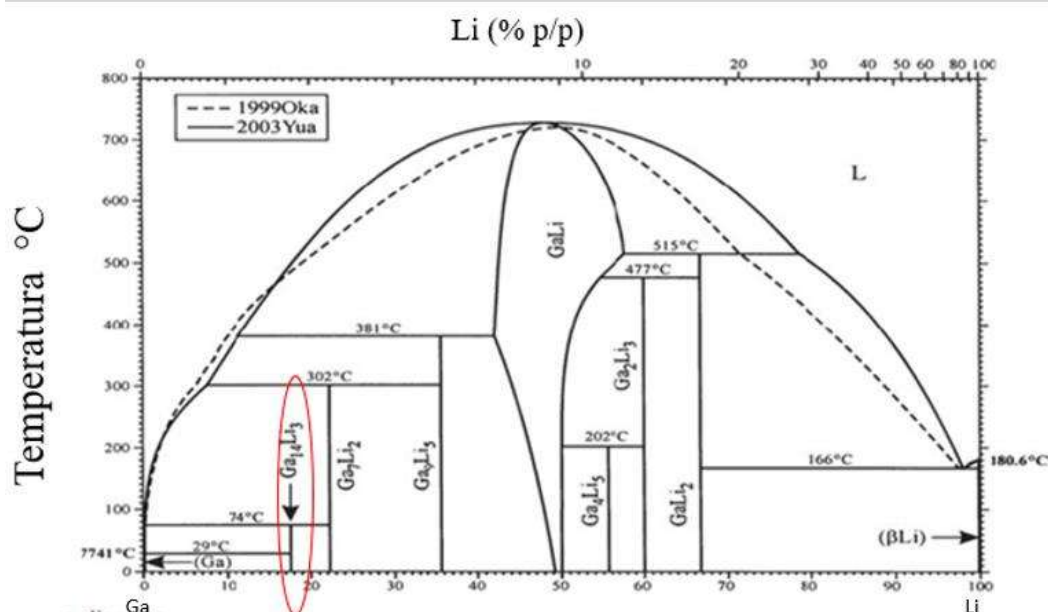


Figura 2.3 Diagrama de fases del sistema Ga-Li [64]

De acuerdo con el diagrama de fases, el compuesto intermetálico Ga<sub>14</sub>Li<sub>3</sub> se encuentra en una composición del 17-18 % en peso Li, en un rango de temperaturas de 0-74 °C (273-347 K). Esta dentro de la clasificación del entorno atómico de los tipos de estructura romboédrica intermetálica [65].

#### **2.2.4 Carbono**

El carbono (C), es un elemento presente en estado sólido a temperatura ambiente, primordial para la existencia de vida terrestre, se encuentra en los tejidos de animales y vegetales en combinación con O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, en derivados geológicos (petróleos y carbones) y unido al H<sub>2</sub> en forma hidrocarburos. Es una buena alternativa para el almacenamiento de H<sub>2</sub>, debido a sus excelentes propiedades, como la baja densidad, estabilidad química, extensa estructura porosa y su diversidad de formas estructurales. Estos materiales presentan cinéticas relativamente rápidas en los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno, pese a que exista una dependencia de la temperatura y presión. Los principales materiales basados en carbono que pueden favorecer la reacción de generación de hidrógeno y almacenarlo son los nanotubos, fibras y nanofibras de carbono, carbones activados y grafeno [66–73]. Si bien, el C ya ha sido estudiado para estos fines y se han obtenido buenos resultados, ahora se espera que su uso como aditivo mejore los tiempos de inducción y reacción de la generación de H<sub>2</sub> en las aleaciones bajo estudio de esta investigación.

#### **2.3 Molienda mecánica**

La molienda mecánica (MM) consiste en la reducción de polvos metálicos o intermetálicos, que bien pueden estar prealeados, y que cuentan con composición estequiométrica. Es importante señalar que la homogeneización de polvos es posible sin que ocurra una transferencia del material [74]. El objetivo principal de este método de síntesis es generar una gran cantidad de defectos cristalinos en los materiales. Las vacancias y dislocaciones tienen como propósito acumular grandes cantidades de energía y aumentan las tensiones internas en el material para promover difusión de los reactivos para la generación de H<sub>2</sub> [44].

Para producir polvos aleados mecánicamente se utilizan diferentes tipos de molinos, los cuales difieren en varios aspectos tales como la capacidad, eficiencia de molienda y arreglos adicionales para el enfriamiento, calentamiento, etc. Existen tres tipos de molinos en la molienda mecánica: molino vibratorio, molino de bolas y molino atricionador o molino de bolas convencional [75-76].

Mediante el fenómeno de difusión, se consiguen aleaciones a niveles atómicos El material se forma por energía mecánica (se mantiene su densidad y temperaturas de fusión original), con poco contenido de contaminantes (O y Fe). Por otra parte, a temperaturas bajas, existe la posibilidad de obtener fases nanocristalinas o amorfa (polvos). A tiempos largos de molienda, este proceso presenta la formación de contaminantes debido al desgaste de las paredes del contenedor y de los medios de molienda [77].

## **2.3.1 Mecanismos de molienda y molinos**

### **2.3.1.1 Molino vibratorio**

Se trata de un contenedor que en su interior contiene los polvos constituyentes y el medio de molienda (bolas). A su vez, se encuentra asegurado por una abrazadera que permite un movimiento giratorio (adelante y atrás a más de 1000 rpm), complementado con movimientos laterales de sus extremos. La molienda de los polvos se consigue por medio de los choques entre las bolas y las partículas de los polvos. Debido a eso, este tipo de molinos son considerados como molinos de alta energía [75,77–76].

### **2.3.1.2 Molino planetario**

Este tipo de molino genera un movimiento sobre su eje. Consiste en un soporte de disco giratorio y un mecanismo de arrastre de las bolas y el polvo a moler. Las bolas en el interior del contenedor se pueden mover libremente (causando fricción), chocando con el lado opuesto de las paredes del vial, y a su vez, generando una fuerza centrífuga que actúa en direcciones opuestas produciendo que los polvos puedan ser molidos [79–82].

### **2.3.1.3 Molino bolas convencional**

Se trata de un contenedor vertical giratorio, con eje central y con velocidad de rotación superior a 250 rpm. Utiliza pequeñas bolas de acero inoxidable capaces de golpear los polvos que se desean moler, por medio de colisiones de alta energía. Sin embargo, para este tipo de molino, deben

tomarse en cuenta que la fuerza centrífuga que actúa sobre las bolas de acero excede la fuerza de la gravedad cuando se realiza el proceso de molienda altas velocidades, causando que las bolas se fijen en las paredes del contenedor. También, y debido a la alta energía de rotación del eje, la capacidad de movimiento entre el eje central, bolas de acero y el contenedor es limitada y produce la formación de contaminaciones de los polvos. Por ello se recomienda realizar un recubrimiento de los medios de molienda con una capa del mismo material a ser molido. Una ventaja que presentan estos contenedores es que se logran enfriar con agua [47,83].

### **2.3.2 Factores que afectan la molienda mecánica (MM)**

La MM involucra la mejora de algunas de las condiciones ordinarias para obtener la microestructura y/o la fase de un producto deseado, como los son el tipo de molino, tipo y llenado de contenedor, velocidad, medios, atmósfera, temperatura y tiempo de molienda, relación peso bolas/peso del polvo y agente controlador de proceso [84].

Como ya se mencionó anteriormente, existen diferentes tipos de molinos y cada uno cuenta con una distinta condición en el tipo de llenado del contenedor y su velocidad de giro, variaciones de temperatura de molienda y los requisitos para lograr una minimización de contaminantes en la constitución final de los polvos.

La temperatura es el parámetro que se encarga de precisar la constitución final del polvo molido y/o la formación de segundas fases (óxidos o fases amorfas). Con su incremento, se consigue acelerar el proceso de transformación de fases, logrando una desintegración de las soluciones sólidas sobresaturadas o la obtención de otras fases metaestables formadas durante la MM. Varios estudios han reportado que, con este fenómeno, el tamaño de cristal promedio aumenta y la tensión interna disminuye [85].

La atmósfera de molienda controlada fomenta la ausencia de contaminantes en el producto final, utilizando principalmente gases inertes, argón o helio, con la capacidad de desalojar el O presente y erradicar la formación de óxidos. La prevención de oxidación, así como contaminación de polvos, ese lleva a cabo con el uso de argón de alta pureza o bien, con una atmósfera de nitrógeno.

Para obtener las características deseadas del material se deben conocer tres parámetros del contenedor de molienda: tamaño, forma y material [44]. La importancia del material con el que se

fabrica el contenedor radica en el impacto que tiene con el medio de molienda (bolas) a altas velocidades, que puede provocar desgaste (bolas y contenedor) y, a su vez, generar contaminación del polvo si el recipiente es de diferente naturaleza. Los materiales más comunes en los contenedores de molienda son: acero templado, acero inoxidable, acero inoxidable recubierto con cromo, carburo de tungsteno (WC) y acero grado herramienta. Algo fundamental en el proceso es que debe existir espacio suficiente que permita el movimiento libre de las bolas dentro del contenedor. En consecuencia, si el contenedor se encuentra muy lleno las bolas no pueden moverse y la energía de impacto se ve afectada [86].

La velocidad de molienda depende de dos factores: la energía inducida dentro del polvo y del diseño del molino. Esta variable presenta desventajas a velocidad máxima, ya que produce fases indeseables en el material debido al sobrecalentamiento del contenedor y de la muestra (difusión no necesaria) [44,47].

El tiempo de molienda es el parámetro más importante, ya que se encarga de estabilizar el estado de fractura y del fundido de los polvos. Depende del tipo de molino usado, la intensidad de molienda, relación peso/bolas de los polvos (RPB) y la temperatura de molienda. Cabe mencionar que a mayor tiempo de molienda se incrementa el nivel de contaminación y pueden formarse fases indeseables [75]. Los medios de molienda afectan o influyen directamente en el tiempo de molienda. Estos medios tienen como característica ser de forma esférica y normalmente son de acero, ya sea endurecido, grado herramienta, recubierto, templado o acero al cromo endurecido [83]. Deben de ser de gran densidad para que se cree una mayor fuerza de impacto en los polvos. Otra característica que influye tanto en el producto final como en el tiempo de molienda es el tamaño de las bolas y la cantidad que se coloque dentro del recipiente.

La RPB está relacionada al tiempo en que se puede lograr una fase determinada, a mayor RPB menor será el tiempo requerido de proceso de MM. Según la literatura, ha sido reportada desde 1:1, como relación baja, hasta 220:1 siendo la más alta. Cuando se trata de pequeñas cantidades de polvo, 10:1 es la RPB más utilizada y en molinos atricionadores se utiliza una relación RPB mayor que va desde 50:1 hasta 100:1 [75].

El agente controlador de proceso (ACP) consiste en un lubricante, sólido, líquido o gaseoso, que se añade al medio de molienda con el propósito de evitar que las partículas de polvos dúctiles se adhieran a las paredes del contenedor y a las bolas, además de reducirse el efecto de soldadura en frío. Por lo general se trata de solventes orgánicos que se adicionan en cantidades mínimas

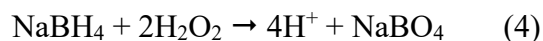
(evitando contaminaciones y fases indeseables) y que, al depositarse sobre la superficie de las partículas del polvo se obtiene una menor presencia del fenómeno de soldadura en frío entre las partículas del polvo y con ello se inhibe la aglomeración (tamaño de partícula de 2-3 órdenes de magnitud). Las características finales del material, como tamaño, forma y pureza dependerá de este factor de molienda y del tipo de muestra [75,87].

## 2.4 Uso de aditivos

Con el uso de aditivos, el proceso de molienda mecánica puede beneficiarse en cuestión de reducción de tiempo, disminuir el costo de producción o incluso podrían verse modificadas las propiedades finales de los materiales, además de mejorar considerablemente la producción de hidrógeno. Por ejemplo, en sistemas  $Mg_{17}Al_{12}$  se han utilizado como aditivos el grafito y  $AlCl_3$ , mostrando un rendimiento con una generación del 14% del volumen de hidrógeno teórico atribuido a la disolución de  $AlCl_3$  que favorece la disolución del  $Mg(OH)_2$  formado. Al adicionar grafito y  $AlCl_3$  simultáneamente durante el proceso de molienda se mejora aún más la hidrólisis con una generación del 16% del volumen teórico de  $H_2$  hidrólisis de  $Mg_{17}Al_{12}$  [7].

En cuanto al efecto de la fuerza iónica en metales, y para ciertas relaciones estequiométricas, se dice que es más débil el enlace iónico y que, cuando el hidrógeno está presente, este tiende a disociarlo y produce una fragilización de las partículas y una mayor área superficial. Los aditivos también son útiles para romper la capa pasiva de Al que se forma al frente de la reacción con agua o activar las aleaciones, como es el caso del cloruro de sodio ( $NaCl$ ) que aumenta la generación de hidrógeno al igual que la presencia del cloruro de potasio ( $KCl$ ) [9,88]. El hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) juega un papel importante, sin embargo presenta dificultades por el manejo que se le debe dar y su toxicidad [8,89]. Cabe mencionar que los óxidos metálicos [11,90] al igual que nanoestructuras de carbono [13] también facilitan la reacción y pueden resultar favorables.

El borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) ha sido muy estudiado en los últimos años debido a sus excelentes propiedades para la producción de hidrógeno ya que la reacción procede casi inmediatamente. El  $NaBH_4$  se ha usado como fuente de hidrógeno y puede generar por si solo 10.57% peso neto del gas. Cuando se agrega al agua la reacción es la siguiente:



Esta reacción de hidrólisis produce libre de monóxido de carbono (CO) y diboranos de manera segura, controlable y con una ventaja favorable para el de almacenamiento de H<sub>2</sub> [10,91].

## 2.5 Estado del arte

Es importante señalar que en la literatura no se ha reportado mucho acerca de los materiales a estudiarse, sino de aquellas que están basadas en Al y se parte de ahí para hacer pruebas con nuevos aditivos o metales de bajo punto de fusión y mejorar la cinética de reacción.

Xu y col. [91] reportaron el uso un metal líquido (LM), normalmente aleaciones de Ga, a temperatura ambiente para la activación de la reacción Al-H<sub>2</sub>O, obteniendo como resultado una producción sencilla y directa de hidrógeno, lo que resulta ventajoso al eliminar el proceso de molienda o tratamiento de aleación que consume tiempo y energía. La manera para lograrlo consta en utilizar el LM para romper esta capa de pasivación y luego activar la reacción en los siguientes pasos: 1) los átomos de Ga se difunden en los límites de los granos de Al y se forma una aleación de solución sólida de Al-Ga acompañada por el intercambio de átomos en la interfaz y con esa distorsión de logra activar el Al. 2) Los compuestos intermetálicos se difunden en el interior de Al junto con LM, y se distribuyen a lo largo de los límites del grano de Al, lo que desplaza el potencial del electrodo de Al de forma más negativa, facilitando así la activación anódica. 3) Debido a los diferentes potenciales de electrodos de diferentes metales, el Al y otros metales constituyen celdas de corrosión galvánica, que acelera la corrosión del ánodo del Al [91–94].

La **figura 2.4** muestra que, cuando la relación de masa de LM a Al no es menor de 1:4, la productividad del hidrógeno siempre alcanza el 100%. Además, se puede apreciar que la tasa de generación de hidrógeno se mantiene estable con una proporción de 1:1 o 1:2, y que aumenta a medida que la proporción disminuye. Así, cuando la proporción es 1:4, el período de inducción se acorta y se ralentiza en la etapa tardía. Cuando la relación es tan baja como 1:8, la reacción cesa cuando la productividad del hidrógeno alcanza aproximadamente el 67%.

Gao y col. [95] fundieron una aleación de Al multielemento en un horno de baño de agua a temperatura constante de 60 °C, en el cual las proporciones de metales de bajo punto de fusión

Ga, In y Sn fueron 7:2:1 y 6:3:1. La microestructura de los productos de reacción se analizó mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

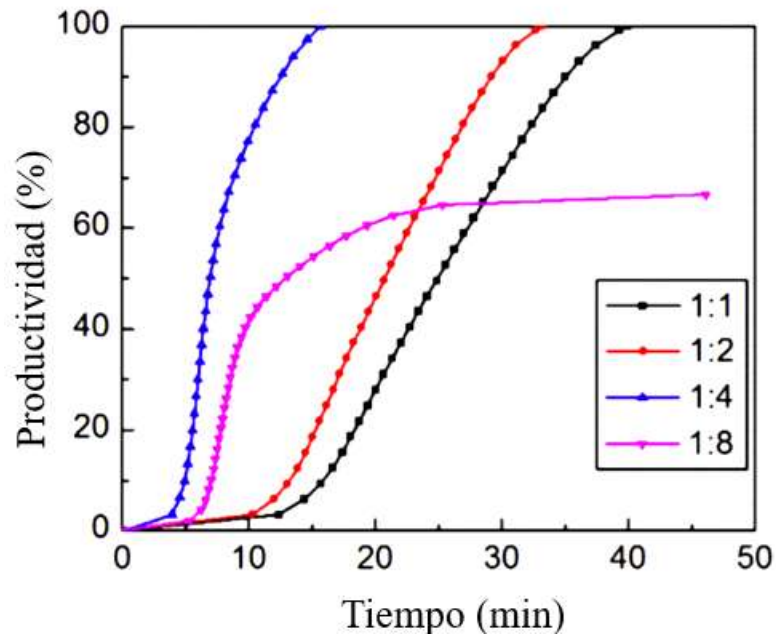


Figura 2.4 El hidrógeno rinde bajo diferentes relaciones de masa de LM a Al [91].

Gao y col. [95] fundieron una aleación de Al multielemento en un horno de baño de agua a temperatura constante de 660 °C, en el cual las proporciones de metales de bajo punto de fusión Ga, In y Sn fueron 7:2:1 y 6:3:1. La microestructura de los productos de reacción se analizó mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las **figuras 2.5 a-d** muestran las curvas de producción de hidrógeno de diferentes contenidos de Al hidrolizado en agua a 60 °C cuando las proporciones de Ga-In-Sn son 7:2:1 y 6:3:1. Como puede verse en la **figura 2.5 a, c**, cuando la relación es 7:2:1, la producción de hidrógeno y la velocidad de producción de hidrógeno son las más altas cuando el contenido de Al es del 80%, y solo cuando el contenido de Al es del 80% y el 90%, la reacción básicamente se completa en 20 minutos mientras que el tiempo de reacción de otros contenidos es relativamente largo.

La **figura 2.5 b,d**, corresponde a la relación 6: 3: 1. Según la detección y análisis previos, cuando en la aleación existen In y Sn en una proporción de 3: 1, se mejora la posibilidad de generación. Se puede observar claramente en la figura que, aunque el cambio en el contenido de Al en la aleación afecta la proporción de aleación de bajo punto de fusión en la multialeación, la aleación básicamente reacciona completamente en aproximadamente 20 min. En comparación con la influencia de las proporciones de dos metales diferentes de bajo punto de fusión sobre el contenido de Al del 90%, los metales de bajo punto de fusión solo representaban el 10% en este momento. Cuando la relación fue de 7:2:1, la producción de hidrógeno se redujo y la tasa de producción de hidrógeno fue solo del 80.96% debido a la disminución en el contenido de metal de bajo punto de fusión. La tasa máxima de producción de hidrógeno fue de hasta 157 ml/g-min y la tasa de producción de hidrógeno fue de hasta 97.99% cuando la relación es de 6:3:1.

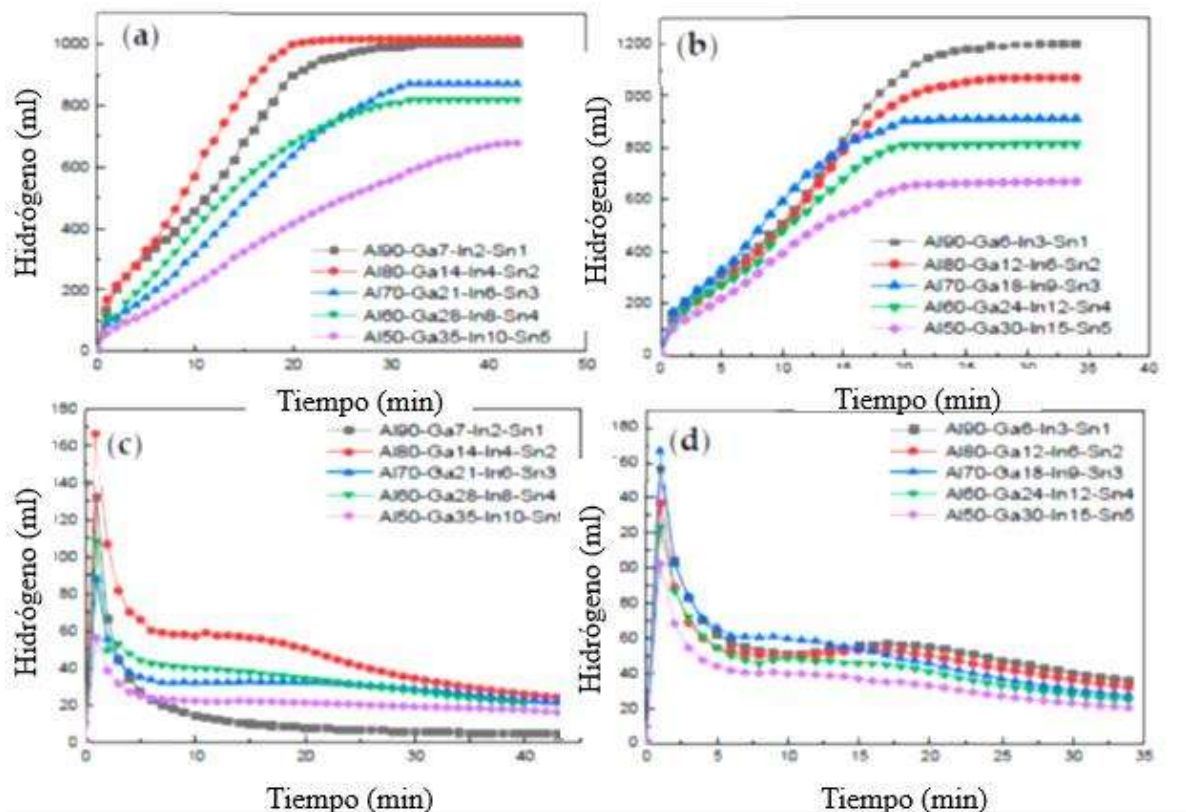


Figura 2.5 Comparación del rendimiento de generación de hidrógeno de las aleaciones de Al-Ga-In-Sn: (a) comparación de producción de hidrógeno con relación Ga-In-Sn 7:2:1, (b) comparación de producción de hidrógeno con relación Ga-In-Sn 6:3:1, (c) hidrógeno comparación [95].

Después de la reacción de hidrólisis, se analizaron los polvos mediante DRX, y los resultados se muestran en la **Figura 2.6**. Se generaron diferentes productos de secado a partir de productos hidrolizados de aleación de aluminio a diferentes temperaturas de secado. Por ejemplo,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  cuando la temperatura de secado era inferior a  $72\text{ }^\circ\text{C}$ . El producto de secado es  $\text{AlOOH}$  en el rango de  $72\text{-}172\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando la temperatura de secado es superior a  $172\text{ }^\circ\text{C}$ , el producto de hidrólisis es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este experimento, la temperatura de secado fue de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que el pico característico detectado por DRX fue  $\text{AlOOH}$ .

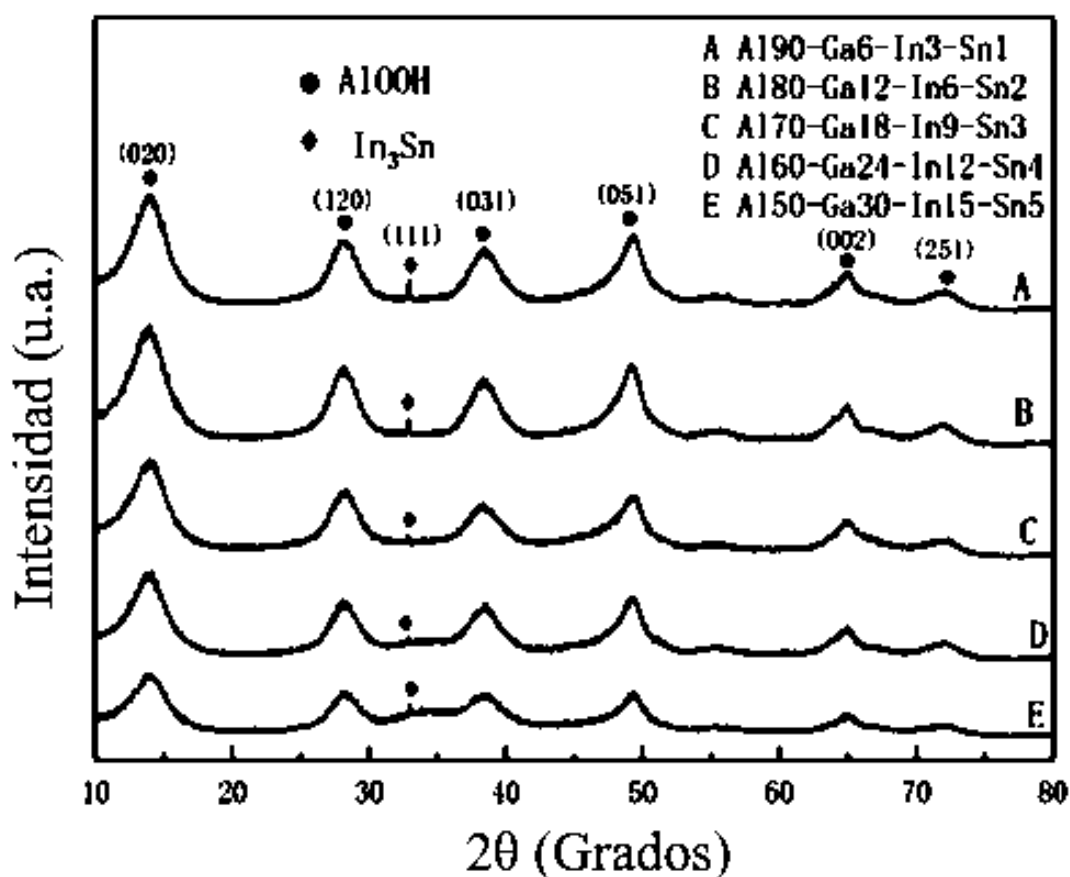
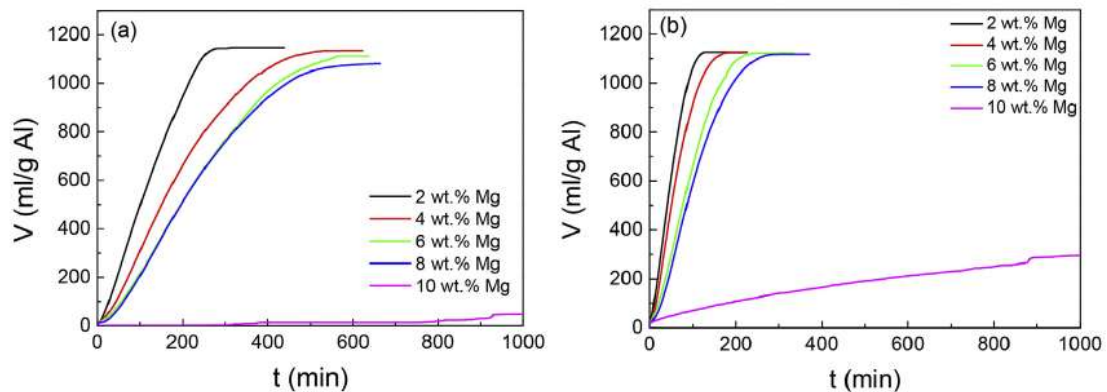


Figura 2.6 Patrón de DRX del sistema Ga-In-Sn (6:3:1) hidrolizado [95].

He y col. [96] prepararon una serie de aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn utilizando técnicas de fundición y enfriamiento rápido, caracterizando sus microestructuras, así como la de los subproductos de la reacción por DRX y MEB con espectroscopia de rayos X de energía

dispersiva (EDX). Los resultados mostraron que el efecto del Mg en la reacción de Al-H<sub>2</sub>O se atribuyó a la inducción de la segregación de In y Sn, y la formación de compuestos intermetálicos sobre superficies de Al. La velocidad de reacción y el rendimiento de H<sub>2</sub> de las aleaciones solidificadas rápidamente se mejoran significativamente debido al refinamiento del grano de Al. En la **figura 2.7** se muestra las curvas de producción de H<sub>2</sub> de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn recién fundidas con diferentes adiciones de Mg medidas a diferentes temperaturas del agua. No se observó tiempo de inducción para todas las muestras, lo que indica que las aleaciones reaccionan con el agua inmediatamente, y que se tiene un rendimiento superior al 90% para contenidos de Mg de 2 a 8% en peso, pero cae significativamente (de 5% a 50 °C a 26.2% a 70 °C) cuando el contenido de Mg es del 10% en peso. Así, a medida que el contenido de Mg es mayor, la cantidad de Ga-In o Ga-Sn disminuye aún más, la velocidad de reacción del Al-agua se vuelve muy inferior e incluso algo de Al no se agota.



*Figura 2.7 Curvas de producción de H<sub>2</sub> de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn recién fundidas realizadas a temperaturas del agua de (a) 50°C, (b) 70°C, respectivamente [96].*

La **figura 2.8** muestra las curvas de producción de H<sub>2</sub> de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn rápidamente solidificadas con diferentes adiciones de Mg medidas a diferentes temperaturas del agua. En comparación con las aleaciones recién fundidas, el tiempo de reacción de las aleaciones solidificadas rápidamente se reduce significativamente. Incluso la aleación con un contenido de

Mg del 10% en peso reacciona con el agua rápidamente y el tiempo de reacción es inferior a 5 min a la temperatura del agua de 70 °C.

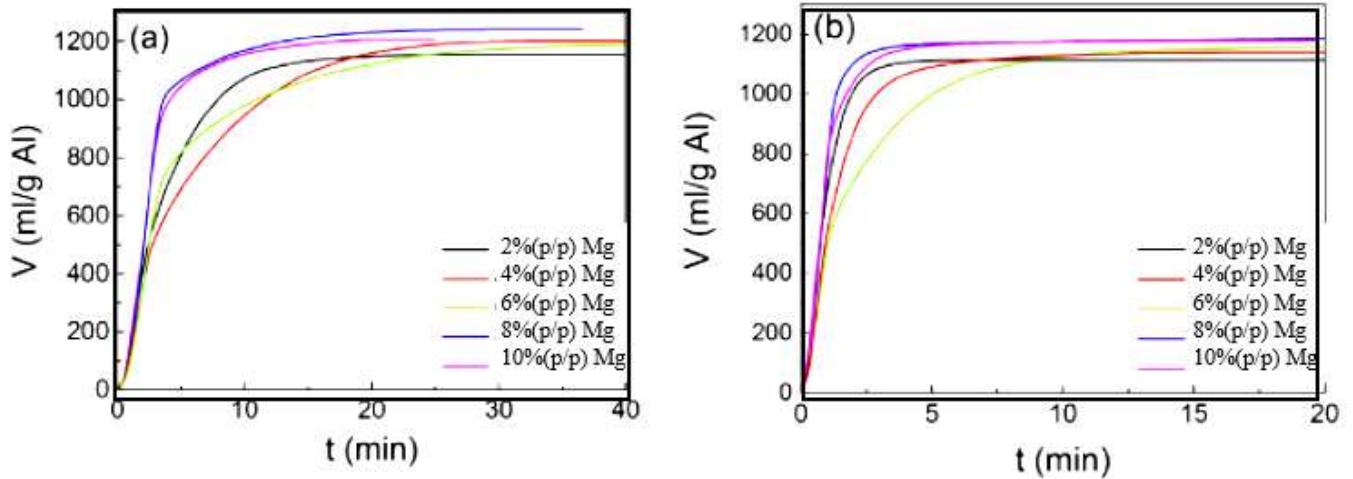


Figura 2.8 Curvas de producción de H<sub>2</sub> de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn rápidamente solidificadas a una temperatura del agua de (a) 50°C, (b) 70°C, respectivamente [96].

La **figura 2.9** muestra los patrones de DRX de los subproductos de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn solidificadas rápidamente y recién fundidas a la temperatura del agua de 50 °C. Se puede encontrar que los subproductos de la reacción Al-H<sub>2</sub>O de la aleación son principalmente Al(OH)<sub>3</sub> y AlO(OH), y que la cantidad de Al(OH)<sub>3</sub> de las aleaciones recién fundidas es mayor al de las que se solidifican rápidamente. Esto se debe a que la aleación de solidificación rápida tiene una mayor velocidad de reacción, lo que genera mucho calor y conduce a un rápido aumento de la temperatura local del agua, favorable para la formación de AlO(OH). Por lo tanto, se puede concluir que, con el aumento de la temperatura del agua, los subproductos de la reacción Al-H<sub>2</sub>O de la aleación de Al cambian gradualmente de Al(OH)<sub>3</sub> a AlO(OH).

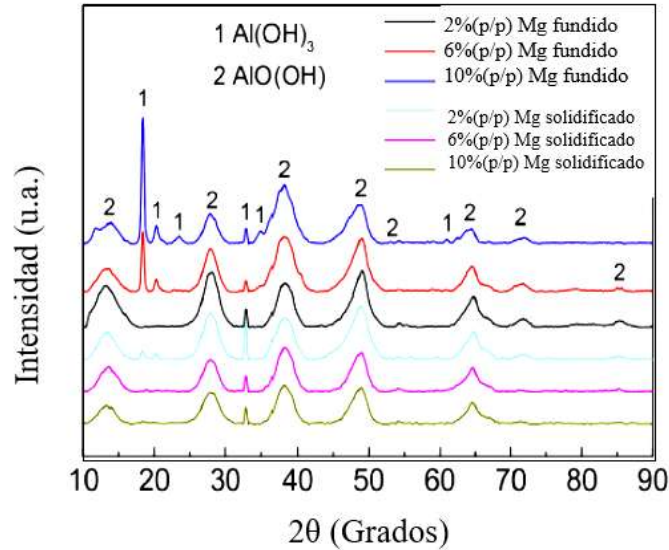
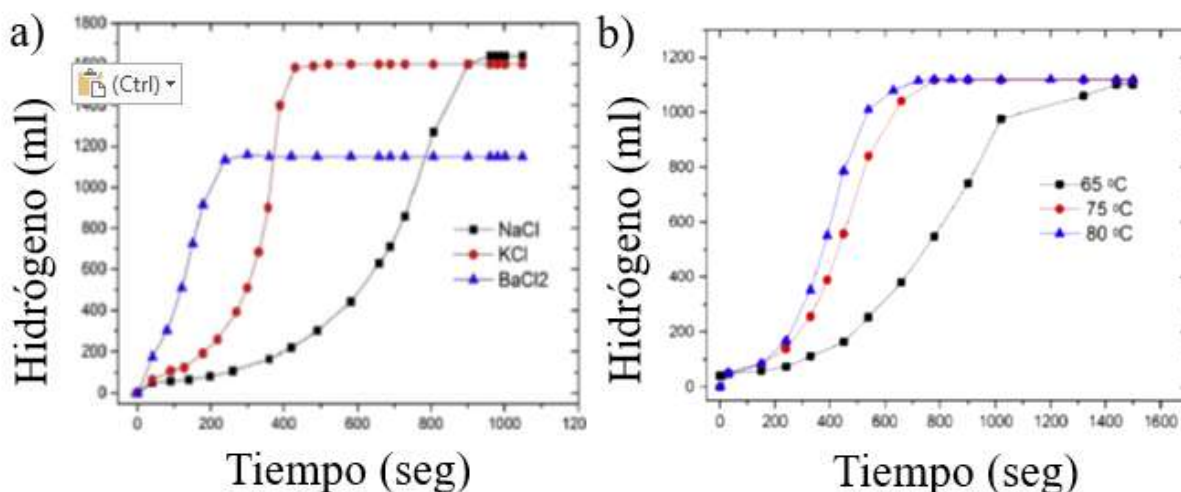


Figura 2.9 Patrones DRX de los subproductos de las aleaciones de Al-Mg-Ga-In-Sn recién fundidas y rápidamente solidificadas después de la reacción con agua [96].

Irankhah y col. [97] estudiaron los parámetros efectivos para la reacción Al-H<sub>2</sub>O añadiendo sales tales como cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl) y cloruro de bario (BaCl<sub>2</sub>) a partículas de Al, mediante molienda de bolas de alta energía. Se observó que la reacción de Al-H<sub>2</sub>O evolucionó y el tiempo de inducción de la reacción disminuyó significativamente por la aplicación de BaCl<sub>2</sub> como nuevo modificador en comparación con NaCl y KCl. Los patrones de DRX revelaron que el otro subproducto valioso de la reacción es AlOOH, que puede calcinarse a alúmina gamma o alfa. Se estudió la microestructura de las aleaciones (Al-Cu-Zn) vía MEB y se observó que a medida que aumentaba el tiempo de molienda de bolas el tamaño de las partículas disminuía. El aumento de la relación de sal a polvo de Al conduce a un aumento del rendimiento de hidrógeno, así como a la tasa de producción de hidrógeno. También se investigó el efecto de la solución alcalina de NaOH y de acuerdo con los resultados, las soluciones con mayor concentración de NaOH generan mayor cantidad de hidrógeno. La cinética de producción de hidrógeno para Al aumentó en presencia de BaCl<sub>2</sub> en relación con KCl y NaCl, pero la producción acumulada de hidrógeno fue la más alta para NaCl (**Figura 2.10a**). Como puede verse, la reacción de hidrólisis tiene lugar rápidamente en los momentos iniciales de reacción, sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de reacción, la capa de hidróxido pasivo impide la reacción y disminuye la velocidad de producción de hidrógeno. La cinética de la producción de

hidrógeno para Al se incrementó en presencia de BaCl<sub>2</sub> en comparación con KCl y NaCl, pero la producción acumulada de hidrógeno fue la más alta para NaCl. Otro factor importante en la cinética de la reacción de hidrólisis del Al es la temperatura. En la **Figura 2.10b** se muestran los resultados experimentales de diferentes temperaturas iniciales del agua de 65, 75 y 80 °C usando 1 g de Al-2% en peso de NaCl. El valor máximo para la tasa máxima de generación de hidrógeno fue para una temperatura del agua incipiente de 80 °C.



*Figura 2.10 a) Efecto del tipo de sal sobre el rendimiento de generación de hidrógeno después de la molienda de bolas durante 5 h [101]. b) La generación de hidrógeno de Al-2% en peso de NaCl a diferentes temperaturas [97].*

Por otra parte, Zheng y col. realizaron investigaciones respecto a la generación de H<sub>2</sub>, generación de hidrógeno por hidrólisis de aleaciones de Al-Fe en soluciones de NaOH [98]. En este estudio, se comprobó que existe una mayor generación de H<sub>2</sub> cuando hay un aumento en la concentración de NaOH, lo que conlleva a una disminución en el tamaño de partícula de la aleación y en la concentración de Fe. Se logró un rendimiento de H<sub>2</sub> con concentraciones de 0.2-0.5 M de NaOH superior al 90 % para las aleaciones de Al-Fe con un 10-20 % de Fe. Aunque, para lograr un rendimiento de hidrógeno del 90 % en una aleación de Al-Fe con un 50 % de Fe, es necesario utilizar concentraciones de 10 M de NaOH.

La **figura 2.11** muestra los resultados obtenidos de la reacción de generación de H<sub>2</sub> por hidrólisis de aleaciones de Al-Fe en soluciones de NaOH bajo diferentes condiciones. La **figura 2.11-a** corresponde a las diferentes concentraciones de Fe en Al-Fe10, Al-Fe20 y Al-Fe50 (10, 20 y 50% wt, respectivamente), teniéndose como mejor resultado para la aleación Al-Fe10 con una

mayor tasa de generación de H<sub>2</sub> a partir de una solución de NaOH 0.5 M. Se debe señalar que no hay diferencias significativas entre Al-Fe<sub>10</sub> y Al-Fe<sub>20</sub> en los 30 min de reacción, pero la tasa de Al-Fe<sub>20</sub> se vuelve más lenta después. El rendimiento de H<sub>2</sub> de Al-Fe<sub>10</sub> alcanza casi el 100% en 50 minutos, mientras que el de Al-Fe<sub>20</sub> y Al-Fe<sub>50</sub> es del 92% y 28%.

Las **figuras 2.11b-c** permite comprobar que la tasa de generación de H<sub>2</sub> a partir de la hidrólisis aumenta con el aumento de la concentración de NaOH. Para el caso de Al-Fe<sub>20</sub>, la generación de H<sub>2</sub> es de 4.98, 5.14, 20.27, 41.30 y 82.14 ml/(g·min) en NaOH 0.1, 0.2, 0.5, 2 y 5 M, respectivamente, mientras que es de 6.40 ml/(g·min) para aleación Al-Fe<sub>50</sub>. Ahora bien, el rendimiento de H<sub>2</sub> de Al-Fe<sub>20</sub> con concentración 0.5 M de NaOH para tamaños de 250–380 μm es del 92 % (inciso a) mientras que es del 100 % para tamaños de 380–830 μm (inciso b). En cuanto al efecto del tamaño de partícula de las aleaciones, se muestra que para Al-Fe<sub>20</sub> la tasa de generación de H<sub>2</sub> aumenta al aumentar el tamaño de partícula, contradiciendo el fundamento de que a menor tamaño de partícula mayor generación de H<sub>2</sub> (**figura 2.11d**).

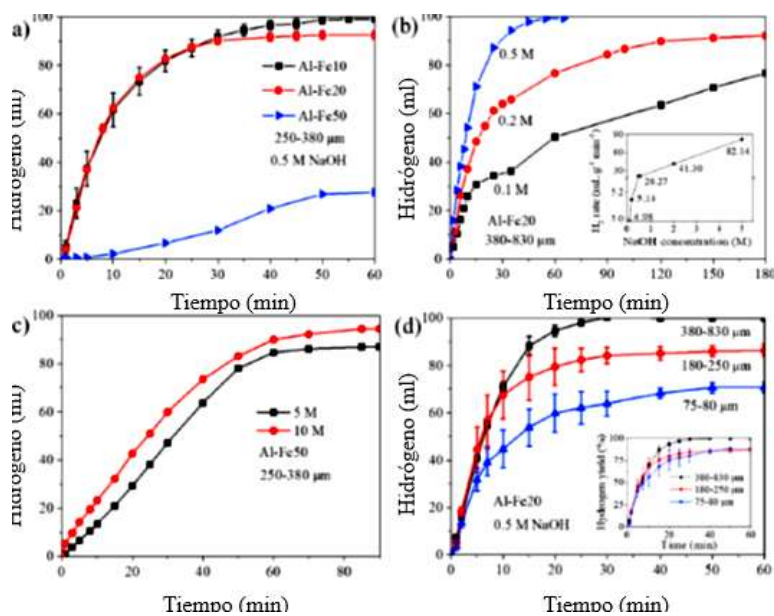


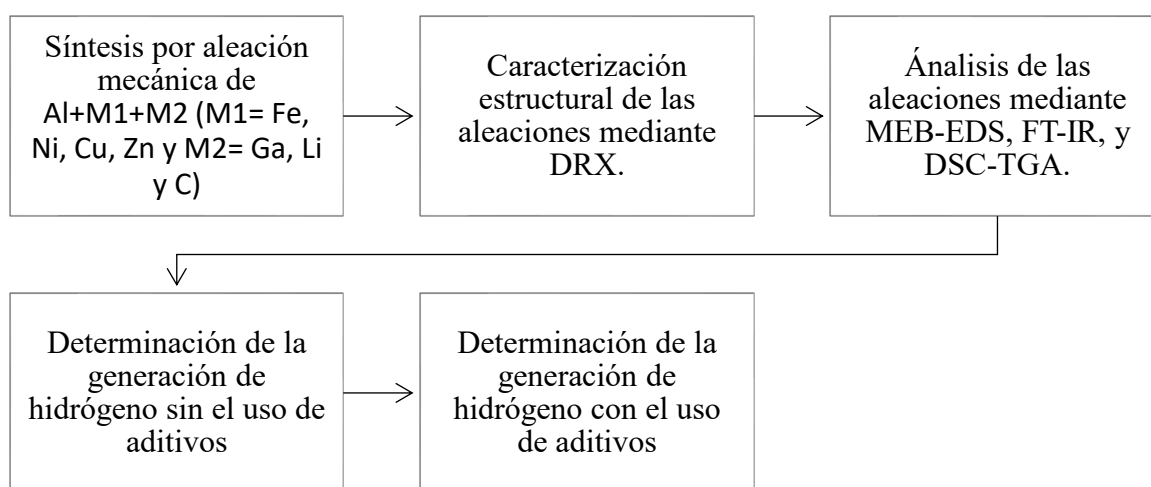
Figura 2.11 Rendimiento de generación de H<sub>2</sub> por hidrólisis de aleaciones Al-Fe en solución de NaOH (a) efecto de la concentración de hierro; (b) concentración de NaOH (0.1-5 M) en la aleación Al-Fe<sub>20</sub>, (c) concentración de NaOH a 5 y 10 M en la aleación Al-Fe<sub>50</sub>; d) Efecto del tamaño de partícula de la aleación Al-Fe<sub>20</sub> [98].

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se muestran los materiales y reactivos que fueron utilizados, además de la metodología experimental desarrollada para la fabricación de las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu y M2= Ga, Li y C) y las pruebas de generación de hidrógeno con el uso de las aleaciones y de los aditivos.

### 3.1 Esquema de la experimentación.

La **Figura 3.1** muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental y la caracterización realizada en este trabajo.



*Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.*

### 3.2 Materiales y reactivos.

En este trabajo, se fabricaron las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C) mediante molienda de bolas, utilizando un molino de baja energía, empleando los materiales, dispositivos y equipos presentados en la **tabla 3.1**, para la generación de hidrógeno a partir de su reacción con agua. Las aleaciones se formaron en tiempos inferiores a 60 horas de molienda, utilizando un 95% peso de Al y el 5% peso restante corresponde a los metales de bajo punto de fusión y los aditivos incorporados para mejorar la cinética de reacción. Los polvos de las aleaciones fueron caracterizados en las diferentes etapas del proceso, mediante DRX, MEB-EDX, DSC-TGA y FT-IR.

Tabla 3.1 Equipos y materiales para la fabricación de las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C)

CANTIDAD	EQUIPOS Y MATERIALES
1	Molino de bolas de baja energía
1	Balanza Mettler Toledo AB 135-3/Fact
20	Bolas de acero inoxidable de 1/2 de pulgada
1	Contenedor de Nylamid
1	Espátula metálica
4	Charolas de pesaje
2	Cristal de 15x15 cm
1	Parrilla eléctrica

Primeramente, se realizó la síntesis de los intermetálicos  $\text{FeGa}_3$  y  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3$ . En la **tabla 3.2** se muestran los valores correspondientes a Ga (79%) y Fe (21%) representan el % peso del intermetálico  $\text{FeGa}_3$  mostrado en el diagrama de fases Ga-Fe de la **Figura 2.1**. De igual manera, fue sintetizado 1 g del intermetálico  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3$  correspondientes al 76% de Ga y el 24% de Ni (**Figura 2.2**). EL proceso de síntesis se realizó utilizando un cristal sobre una parrilla a temperaturas mayores de 40 °C, para 1 g de intermetálico, se le agregó el 79 y 76% peso (0.79 y 0.76 g, respectivamente) de Ga hasta llegar a la fase líquida y posteriormente el 21% peso (0.21g) de Fe y el 24 % peso (0.24g) de Ni, y se incorporaron con la espátula metálica hasta obtener una mezcla homogénea. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente y poder recuperar el material en forma de polvo.

Tabla 3.2 Reactivos para la síntesis de 1 gramo de los intermetálicos  $\text{FeGa}_3$  y  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3$ .

Intermetálico (1 g)	Ga(g)	Fe(g)	Ni(g)
$\text{FeGa}_3$	0.79	0.21	
$\text{Ga}_7\text{Ni}_3$	0.76		0.24

Se fabricaron diferentes aleaciones basadas en Al con las que posteriormente se realizaron las pruebas de generación de hidrógeno con y sin aditivo. La **tabla 3.3** muestra las cantidades

correspondientes de cada metal para las aleaciones Al95-(FeGa<sub>3</sub>)5% en peso y Al95-(Ga<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>)5% con una RPB 1:10, donde se utilizaron 150 g de bolas y 15 g de la aleación se calcularon de la siguiente manera:

$$Al95\% = \frac{(95)(15g)}{100} = 14.25 g (5)$$

Entonces la diferencia indica que para el compuesto (FeGa<sub>3</sub>) se requieren 0.75g.

*Tabla 3.3 Reactivos para la fabricación de la aleación Al95%-(FeGa<sub>3</sub>)5% peso y Al95%-(Ga<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>)5%.*

Aleación	Aleación (g)	Al(g)	FeGa <sub>3</sub> (g)	Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> (g)
Al95-(FeGa <sub>3</sub> )5	15	14.25	0.75	
Al95-(Ga <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )5%	15	14.25		0.75

Se sintetizó una aleación Zn76-Al22-Cu2% en peso por molienda de bolas, los materiales son señalados en la **tabla 3.1** y reactivos para 100 g de aleación y de acuerdo al % en peso se muestran en la **tabla 3.4**.

*Tabla 3.4 Reactivos para la fabricación de la aleación Zn76-Al22-Cu2%*

CANTIDAD (gramos)	REACTIVO
76	Zinc
22	Al
2	Cobre
3	Ácido esteárico

La reacción para la generación de hidrógeno se llevó a cabo mediante la mezcla del polvo de las aleaciones con los aditivos: NaOH, NaCl, KCl y NaBH<sub>4</sub>. Para realizar las mediciones de la reacción de generación de H<sub>2</sub> se utilizó el método de la probeta invertida.

### 3.3 Preparación de las aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C)

La fabricación de la aleación Al95%-(FeGa<sub>3</sub>)5% en peso se realizó por medio de molienda mecánica en un molino de atrición mecánica horizontal de baja energía. Se preparó la cantidad de 15g de aleación correspondiente a una RPB 10:1, con 150 g de bolas, y como agente controlador del proceso se utilizó un 3% en peso de ácido esteárico (**tabla 3.1 y 3.3**). El tiempo de molienda fue de 36 horas, tomando una porción de polvo cada 7 horas para su análisis estructural.

Por otro lado, la fabricación de la aleación Zn76-Al22-Cu2%% en peso, se realizó por medio de molienda mecánica en un molino de atrición mecánica horizontal de baja energía utilizando una relación 70:1 (medio de molienda:polvo). Primero se pesaron las cantidades adecuadas al porcentaje en peso correspondiente de cada metal, (**tabla 3.4**). y como agente controlador del proceso se utilizó un 3% en peso de ácido esteárico. El tiempo de molienda fue 57 horas.

También fueron utilizados los polvos del intermetálico Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> y la aleación AlNi+6%Fe previamente sintetizados mediante aleado mecánico, con la finalidad de comprobar si con la adición de los intermetálicos y los aditivos mencionados se favorecía la reacción de generación de H<sub>2</sub>.

### 3.4 Determinación de la generación de hidrógeno en las aleaciones

Los experimentos de la reacción de Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C) con agua destilada para la generación de hidrógeno, se realizaron con el método de la probeta invertida. Se analizaron los tiempos de inducción y generación. El método de la probeta invertida (**Figura 3.2**) consiste en colocar una probeta de manera invertida, con un volumen de agua de 100 ml, dentro de un recipiente lleno de agua. En el interior de la probeta se introdujo una manguera conectada a un tubo de ensayo que contenía el polvo de la aleación mezclado con agua, y de ser el caso, alguno de los aditivos. A medida que la reacción procedió, el volumen de agua en el interior de la probeta se desalojó por el hidrógeno y con ello se realizaron las mediciones. Se empleó el 5% en peso de los aditivos NaOH, NaCl, KCl y NaBH<sub>4</sub> (por separado) que fueron mezclados con el 95% en peso de las aleaciones y posteriormente agregados a 10 ml de agua

destilada. Se midió el tiempo de inducción y de reacción, además del volumen desplazado. El hidrógeno teórico fue calculado en base a que 1 g de Al produce 1360 ml de H<sub>2</sub> (temperatura y presión estándar), y con las relaciones de peso de cada una de las aleaciones a estudiarse, mediante la ecuación (8) [49]. Cabe mencionarse que las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

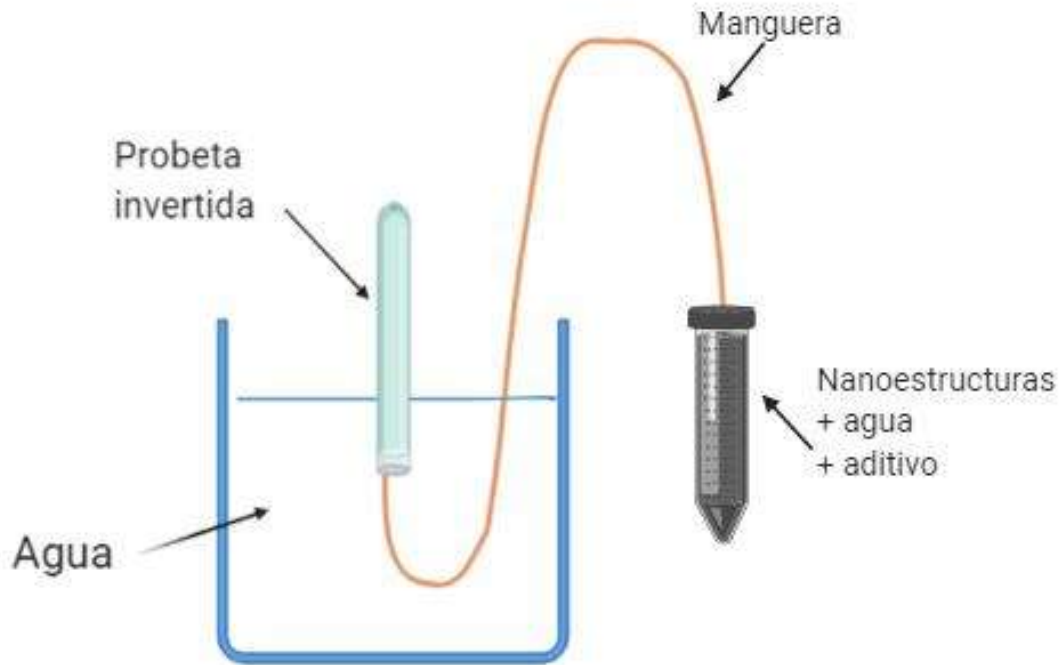


Figura 3.2 Esquema general del método de la probeta invertida.

$$\text{Hidrógeno teórico} = \frac{(g \text{ de Al})(1360ml)}{1 g \text{ de Al}} = 0.1575 \text{ ml (volumen desplazado)} \quad (6)$$

### 3.5 Caracterización de los materiales.

Para determinar las propiedades estructurales de las aleaciones y detectar la posible existencia de la formación de segundas fases, se realizó la caracterización mediante la técnica de DRX. Se utilizó un difractómetro de rayos-X Bruker D8 ADVANCE DAVINCI en la configuración Bragg-Brentano, con un detector LYNX EYE XE.

Las muestras, finamente pulverizadas, se colocaron en un portamuestras de vidrio y posteriormente compactadas para obtener una capa homogénea de material. La radiación monocromática que se empleó en el difractómetro fue  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . Se realizó un barrido a partir de ángulos  $2\theta$  de  $30\text{-}90^\circ$  para la muestra de las aleaciones, a una velocidad de  $0.2^\circ/\text{min}$ . A partir de los difractogramas que se obtuvieron, y por la posición e intensidad de las líneas de DRX, se identificaron las especies cristalinas presentes en la muestra. Mediante la técnica MEB de emisión de campo, se obtuvo información acerca de la topografía, distribución de forma y de tamaño de partículas, además de un mapeo químico elemental de la muestra. La caracterización por MEB-EDS se llevó a cabo en un equipo modelo Jeol JSM 7600F. Este es un microscopio de alta resolución (1nm), equipado con haz atenuante (gentle beam) especial para muestras no conductoras y espectroscopía EDS Bruker. Para su análisis, las muestras fueron colocadas sobre un portamuestras de cobre, se coloca la muestra previamente metalizada y depositada sobre una película de carbón. Se realizó un análisis estructural a diferentes ampliaciones (100, 250, 500, 2500 y 5000x), además de un análisis químico (EDS) y un mapeo químico elemental.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación, se describen y discuten los resultados de las pruebas de generación de H<sub>2</sub> para la aleación Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, Li y C), sintetizada por molienda mecánica de baja energía, después de emplear distintas técnicas de caracterización, como son: MEB, DRX, y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

### 4.1 Aleación (Zn76-Al22-Cu2%)95%+ Intermetálico (Ga7Ni3)5% en peso + Aditivo

#### 4.1.1 Materiales de partida

La **figura 4.1 a-c** muestra las micrografías de la molienda de bolas de la aleación Zn76-Al22-Cu2% en peso, en función del tiempo de molienda correspondiente a: a) 19, b) 38 y c) 57 h, donde puede apreciarse que, en la aleación, y a medida que el tiempo de molienda avanzó, el tamaño de partícula disminuyó claramente, corroborado por la ausencia de agregados. Este resultado sugiere que en los polvos dominó el proceso de fractura antes mencionado, lo que permite a su vez intuir que habrá más área superficial disponible para la reacción de GH.

El análisis químico obtenido por EDS de la muestra a un tiempo correspondiente a 57 h, se presenta en el espectro correspondiente al **inciso d**, en el espectrograma se aprecia únicamente a los elementos de interés. Se presenta un pico correspondiente al oxígeno que indica una oxidación de aproximadamente 10 % causada por la liberación del área superficial con el tiempo de proceso. También se puede apreciar en la cuantificación elemental (recuadro) que el contenido de Zn, se encuentra en mayor proporción lo que puede atribuirse a la incorporación de los elementos Al y Cu en su estructura, y que debe ser comprobado con los patrones de difracción de rayos-X posteriormente. El % menor (1.2%) referente al Sn en esta muestra se debe a una contaminación por parte del contenedor al haber sido usado anteriormente para moler el elemento con fines de adicionarlo, y cuyos resultados no mostraron nada que pudiera reportarse en este estudio. El C proviene de la película que se utiliza sobre el portamuestras para el análisis por esta técnica.

La **Figura 4.2** muestra el patrón de difracción correspondiente a los elementos de partida, Zn, Al y Cu expuestos como referencia para las muestras molidas y reaccionadas de la aleación Zn76-Al22-Cu2%. Se aprecia que los picos correspondientes al Zn se encuentran en ángulos 2θ en: 36,

39, 43, 54, 70, 72, 82, 87, 90 y 95°, pertenecientes a su estructura hexagonal. Los picos de difracción del Al se encuentran posicionados en los ángulos  $2\theta = 38, 44, 65, 78, 82$  y  $99$  referentes a su red cristalina fcc. Por su parte, el Cu se posiciona en los ángulos  $2\theta$  en  $42, 49, 52, 74, 90$  y  $95^\circ$  referentes a su red cristalina fcc.

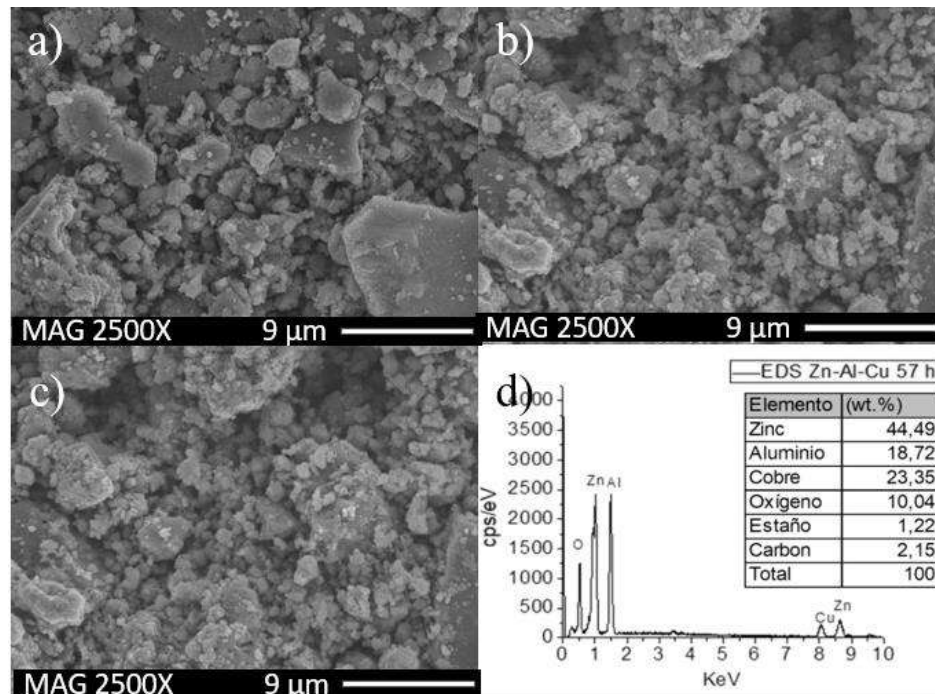


Figura 4.1 Micrográficas a 2,500 aumentos, análisis EDS y cuantificación elemental correspondiente a los diferentes tiempos de molienda de la aleación Zn76-Al22-Cu2% peso a) a 19, b) a 38, c) a 57 h y d) análisis químico y cuantificación elemental correspondiente a 57 h de molienda.

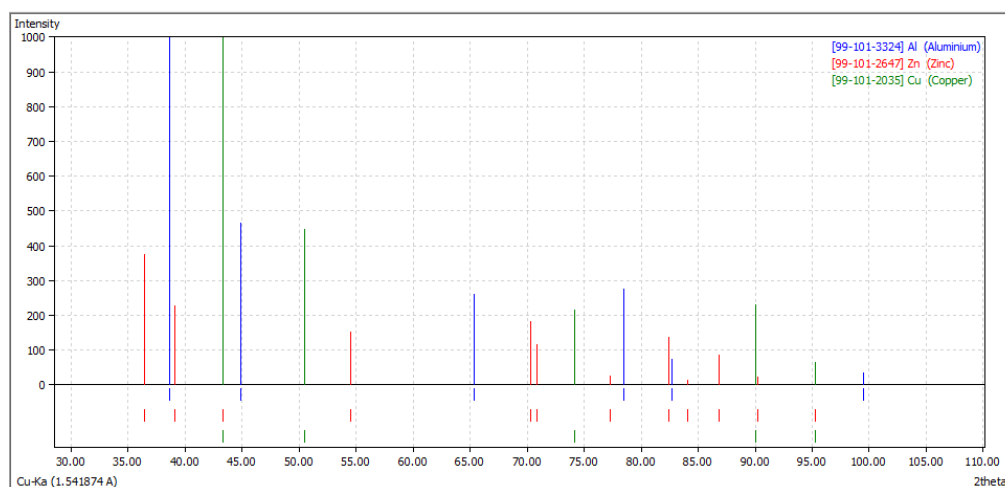


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos-X correspondiente a los elementos de partida Zn, Al y Cu.

### 4.1.2 Pruebas de generación de hidrógeno

Con la finalidad de conocer las fases formadas después del proceso de molienda, se realizaron estudios por la técnica de difracción de rayos-X (DRX). Primeramente, la **figura 4.3a** muestra el patrón de DRX utilizado como referencia, de los polvos elementales antes de la molienda de la mezcla Zn76-Al22-Cu2%. Este patrón se ajusta correctamente al teórico previamente señalado en la figura 4.2, en donde se aprecian las siguientes fases: la red hexagonal del Zn con parámetros de red;  $a=2.6594 \text{ \AA}$  y  $c=4.9368 \text{ \AA}$ , también pueden identificarse las estructuras cristalinas del Al (FCC) con un parámetro de red de  $4.055 \text{ \AA}$  y Cu (FCC) con parámetro de red  $3.615 \text{ \AA}$ .

La **figura 4.3b** presenta el patrón de difracción de la muestra a 57 h de molienda. Es importante señalar que en este tiempo se logró obtener un menor tamaño de partícula, en comparación a los polvos de partida, como se observó en la **Figura 4.1**, y que tiene su confirmación en el patrón de DRX expuesto, dado el ensanchamiento considerable y reducción de los picos de DRX, de las fases encontradas en señal de la reducción del tamaño de cristal.

Claramente se observa del patrón la siguiente fase  $\eta\text{Zn(Al, Cu)}$  que se atribuye a la solubilidad sólida de los elementos soluto, en donde se ubica el pico máximo en un ángulo  $2\theta=43^\circ$ . Se observa también la fase  $\alpha\text{Al(Zn,Cu)}$  que se atribuye a la solubilidad sólida de los elementos en Al cuyo pico máximo se localiza en un ángulo  $2\theta=38^\circ$  y finalmente, la formación del compuesto  $\tau=(\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn})$  posicionado su pico máximo en  $2\theta=44^\circ$ , el cual presenta una estructura romboédrica [95].

La **figura 4.3c** muestra el análisis para la  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_2\%)_{95\%}\text{-(Ga}_7\text{Ni}_3)_5\%$  peso +  $\text{NaBH}_4$  después de la reacción de generación de  $\text{H}_2$ , se observa que las fases  $\eta$  y  $\tau$  se mantienen presentes en las posiciones indicadas con anterioridad, con un aumento en la intensidad del pico. También, existe la presencia de varios picos correspondientes a la fase  $\text{Ni}_5(\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{0.6})$  posicionados en ángulos  $2\theta$  de:  $42.212^\circ$  (130),  $43.463^\circ$  (221),  $54.803^\circ$  (040) y  $77.234^\circ$  (422) (tarjeta indexada No. 01-083-3998). No obstante, se esperaba contar con el intermetálico  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3$ , siendo esta fase de baja temperatura, la cual se combinó con aluminio para dar más bien una fase ternaria  $\text{Ni}_5(\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{0.6})$ .

El análisis de la composición  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_2\%)_{95\%}\text{-(Ga}_7\text{Ni}_3)_5\%$  en peso +  $\text{NaOH}$  después de la reacción de GH se muestra en la **figura 4.3d**. En este caso, se aprecia que la fase  $\tau$  se mantiene

presente, mientras que los picos correspondientes a la fase  $\eta$  casi desaparecen y que la fase  $\text{Ni}_5(\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{0.6})$  desaparece con el uso de este aditivo. Estos resultados indican la preferencia de estas dos últimas fases por la reacción de GH con respecto a la fase rica en Zn. En el pasado se ha reportado la preferencia que tienen las aleaciones con contenidos de Al, por la reacción con el agua [6,44,47,48]. De esta forma, estos patrones muestran que los aditivos empleados actúan activamente, no obstante, aún quedan picos de la fase  $\tau$  después de la reacción de GH por lo que ayudan a mejorar las condiciones cinéticas de reacción en forma parcial en este sistema. Por otro lado, durante la reacción de GH se observan picos de fases subproducto del proceso que corresponden a hidróxidos de aluminio.

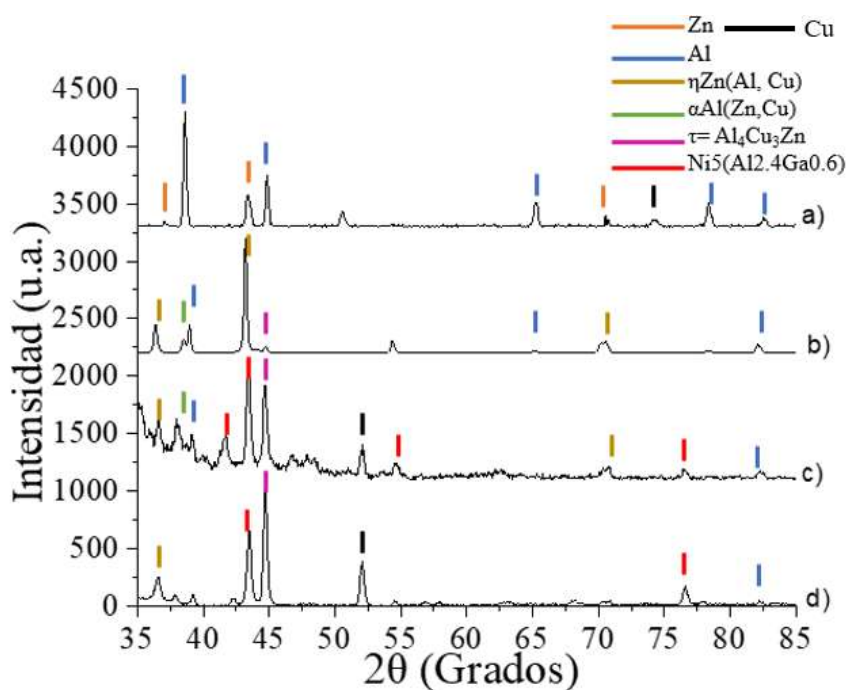


Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos-X de la muestra  $\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_{2\%}$  en peso en diferentes condiciones: a) polvos de partida, b) 57 h de molienda, c)  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_{2\%})_{95\%}\text{-(Ga}_7\text{Ni}_3)_5\%$  en peso +  $\text{NaBH}_4$  y d)  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_{2\%})_{95\%}\text{-(Ga}_7\text{Ni}_3)_5\%$  en peso +  $\text{NaOH}$ .

La **figura 4.4** muestra la gráfica de generación de  $\text{H}_2$  para el sistema  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_{2\%})_{95\%}\text{-(Ga}_7\text{Ni}_3)_5\%$  en peso + aditivo, representando el  $\text{H}_2$  generado (ml) en función del tiempo de reacción (min). Se denota con color azul el resultado correspondiente al uso del sistema en

ausencia de aditivo, y se puede apreciar que tiene un tiempo de inducción de 20 min, cabe señalar que después de este tiempo solo aparecen unas cuantas burbujas en el líquido y la reacción se detiene sin lograr desplazar volumen alguno de la probeta. Al agregar los aditivos NaOH y NaBH<sub>4</sub>, se observa que el tiempo de inducción se ve favorecido, ya que la reacción procede casi inmediatamente (tiempos de inducción menores a 1 min). Se obtiene un volumen desplazado de 70 y 82 ml con tiempos de reacción de 27 y 64 min, respectivamente. Según los cálculos realizados en base al contenido de 22% de Al para esta aleación, el H<sub>2</sub> teórico era de 149.6 ml, lo cual estuvo entre el 45 y 54 % de eficiencia de la reacción que se considera bajo. Aunque, en base a estos resultados se confirma que la reacción se activó con el uso del NaOH y NaBH<sub>4</sub>, a excepción del uso de los aditivos NaCl, KCl y C, también empleados para estos ensayos. En varios trabajos ha sido reportado que, el uso de estos aditivos ha logrado buenos resultados en la reacción de generación de H<sub>2</sub>, cuya comparación con los de este trabajo es que aquí no se presenta tiempo de inducción y no se requiere el aumento de temperatura para acelerar la reacción [8,69,84,87,89,90].

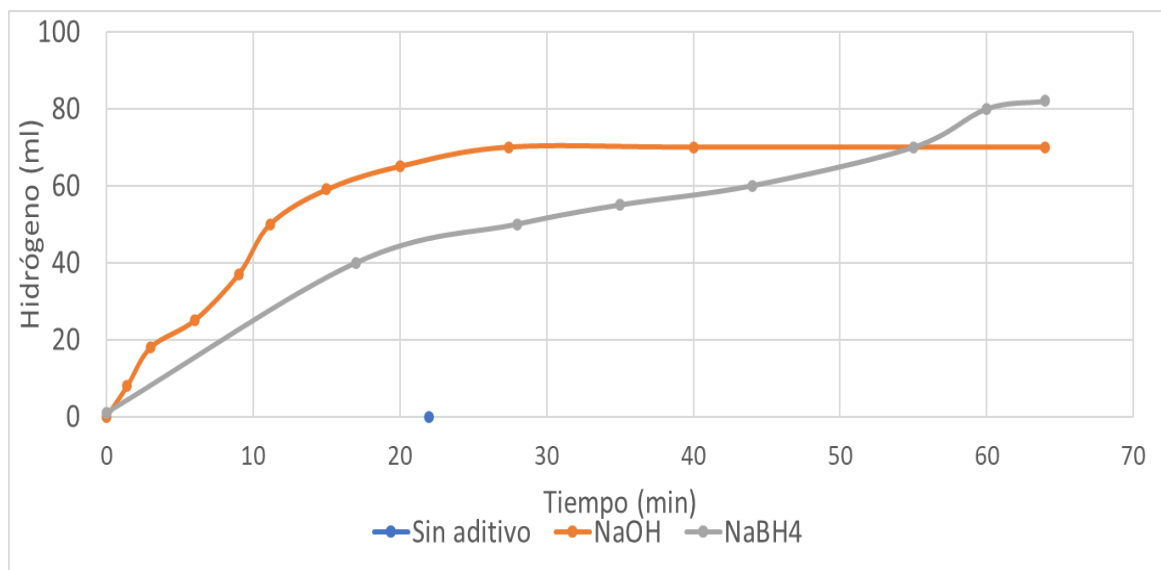
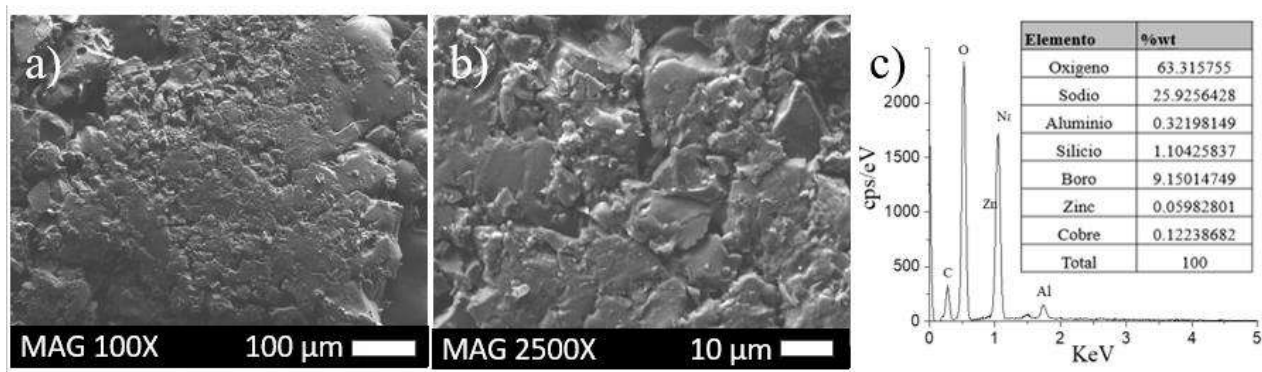


Figura 4.4 Gráfica de generación de hidrógeno de la muestra Zn76-Al22-Cu2% peso+ aditivo mostrando tiempo de reacción (min) vs hidrógeno generado (ml).

Mediante MEB, se analizó la aleación Zn76-Al22-Cu2% con el intermetálico Ga<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> y el aditivo NaBH<sub>4</sub> de la aleación a 57 h de molienda y después de la reacción de GH. La **Figura 4.5 a-b**

muestra la estructura de la aleación de una gran partícula a las mismas ampliaciones (2500X) que presenta una diferencia morfológica significativa con los polvos antes de la reacción (ver **Figura 4.1c**), este cambio morfológico en los polvos indica que la reacción de GH efectivamente procedió.

El análisis químico efectuado sobre las partículas se muestra en la **Figura 4.5c**, en el análisis químico se detecta la presencia de los picos correspondientes a O, Na y Al. Es muy obvia la diferencia existente entre las cuentas de O presentes antes de la reacción y después de la misma, esta diferencia radica en la generación de productos basados en el O, los cuales evidentemente deben encontrarse en la superficie del sólido por razones lógicas.



*Figura 4.5 Micrografías después de la reacción de generación de H<sub>2</sub> de la aleación (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>)5% en peso + NaBH<sub>4</sub> a) a 100x, b) a 2500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.*

Se realizó un mapeo químico elemental de la muestra para confirmar lo arriba mencionado, el cual se presenta en la **figura 4.6** en donde se observa la imagen en gris (a), la imagen mezclada de las diferentes señales en (b), el mapeo correspondiente al Al (c), al Na (d) y finalmente al O en (e), donde se puede apreciar que los elementos Na y O predominan en toda la zona como se indicó en el análisis químico puntual de la **figura 4.5c**, se corrobora que existe un encapsulamiento de parte de los productos de reacción en la superficie de los polvos no reaccionados. En el pasado fue reportado que cuando se utiliza NaBH<sub>4</sub>, además de generarse hidrógeno se obtiene el compuesto NaBO<sub>4</sub>, de acuerdo con el mecanismo de la reacción 4 [10, 91].

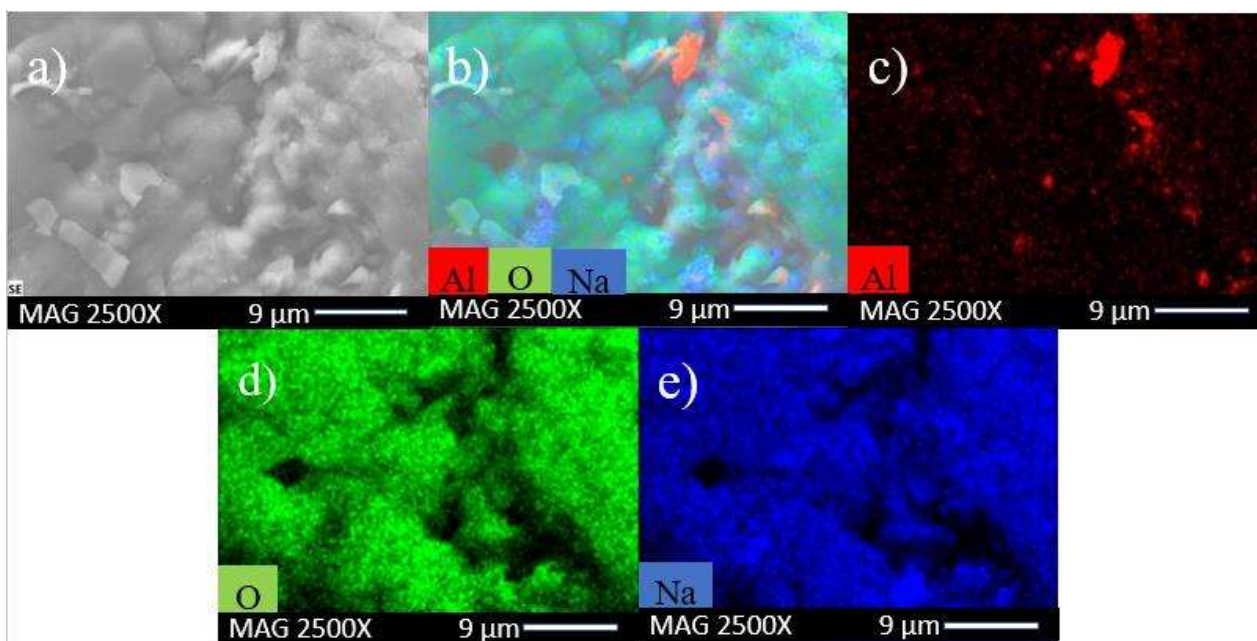
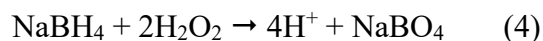
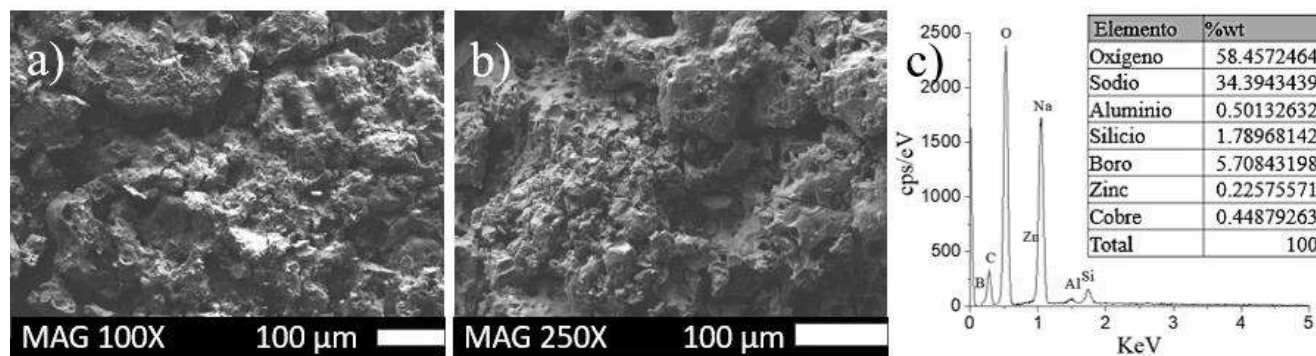


Figura 4.6 Micrografías correspondiente a la muestra  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_{2\%})_{95\%}\text{-}(\text{Ga}_{7}\text{Ni}_{3})_{5\%}$  en peso +  $\text{NaBH}_4$  a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O y e) Na.

El aditivo reacciona con los polvos de la aleación intermetálica. También, se ha reportado que, al utilizarse Al en la reacción este tiende a la formación de una capa pasiva en el frente de reacción que impide el contacto entre los polvos de aleación y el agua [91]. En donde también se debe considerar la existencia, aunque en pequeñas cantidades del compuesto  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

La reacción de GH utilizando la aleación  $(\text{Zn}_{76}\text{-Al}_{22}\text{-Cu}_{2\%})_{95\%}\text{-}(\text{Ga}_{7}\text{Ni}_{3})_{5\%}$  en peso +  $\text{NaOH}$ , también fue analizada por MEB-EDS (**Figura 4.7**). En la figura 4.7a-b se puede apreciar que, a diferencia del uso del aditivo  $\text{NaBH}_4$ , las partículas no muestran forma aplanada, sino que mantiene una estructura similar a la de la aleación base con partículas de diferente distribución de tamaño, aunque, cabe mencionar que también tiene la apariencia de un aglomerado con superficie porosa. Es de notar igualmente el cambio morfológico en los polvos en comparación con aquellos utilizados como materia prima. También se debe destacar la disminución de tamaño en los mismos como en el caso de la aleación reaccionada anterior (**ver figura 4.5 a-b**).

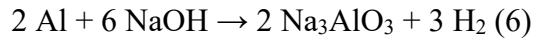
El análisis químico realizado sobre las partículas se muestra en la **Figura 4.7c**, en el cual se detecta la presencia de los picos correspondientes a O, Na y Al. De igual forma se destaca la diferencia existente entre las cuentas de O presentes en los polvos, antes de la reacción y después de la misma, siendo esta diferencia claramente mayor en los polvos reaccionados lo que radica en la generación de productos basados en el O, que se encuentran en la superficie del sólido.



*Figura 4.7 Micrografías después de la reacción de generación de H<sub>2</sub> de la aleación (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>)5% en peso + NaOH con diferentes ampliaciones de: a) 100x, b) 250x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.*

El mapeo químico elemental derivado de esta muestra se presenta en la **Figura 4.8**, corroborando lo antes mencionado. En primer lugar, la imagen en gris registrada a mayores ampliaciones muestra efectivamente las partículas aquí son más pequeñas. En segundo lugar, se aprecia que los elementos que se encuentran en mayor proporción son aquellos que están distribuidos por toda la superficie de la estructura (Al, Na y O), a diferencia del Ga, Zn y Cu, que, aunque están sobre toda la superficie, se encuentran en el interior. También se observa que el Ni se encuentra concentrado en pequeñas zonas. Este tipo de reacción no se ve mayormente favorecida ya que el contenido de Al en el sistema es menor que el de Zn. Este metal no tiene una buena cinética de reacción en comparación con el Al, que presenta mejores propiedades para la generación de H<sub>2</sub> [16,44].

Este comportamiento se le puede atribuir a la presencia del aditivo, cuyo mecanismo de reacción se expresa en la ecuación (6), lo que sugiere que también puede ocurrir un encapsulamiento de los mismos por parte del aditivo al momento en que ocurre la reacción con el agua, y que por ello existe una mejora significativa para la cinética de reacción en la generación de H<sub>2</sub>.



De estos resultados se puede deducir que, aunque los aditivos NaOH y NaBH<sub>4</sub> son eficientes para impulsar la reacción de GH, estas aleaciones generan relativamente poco hidrógeno.

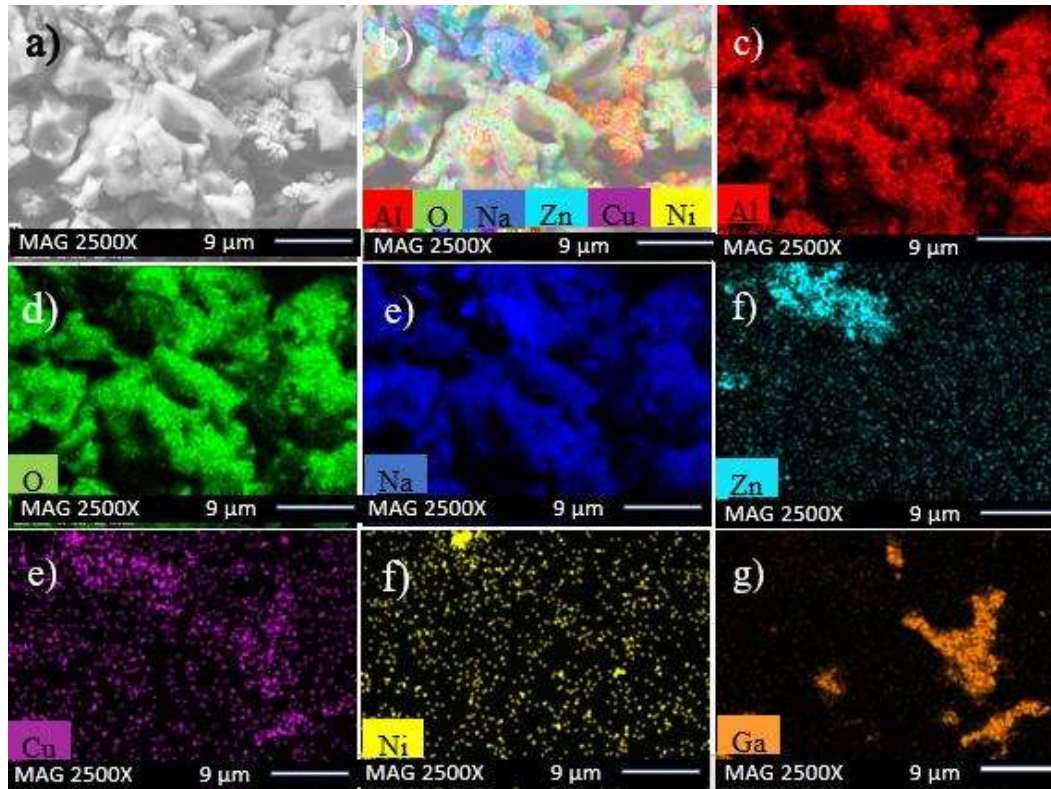


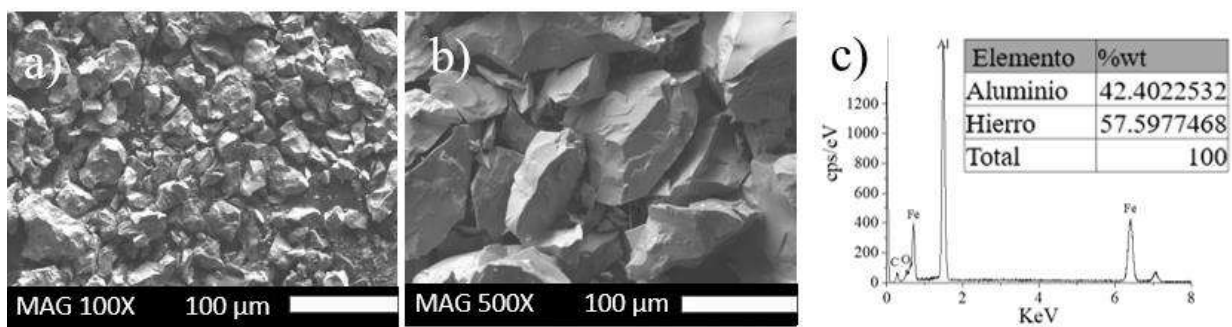
Figura 4.8 Micrografías correspondiente a la muestra (Zn76-Al22-Cu2%)95%-(Ga7Ni3)5% en peso + NaOH a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O, e) Na, f) Zn, g) Cu, h) Ni y i) Ga.

#### 4.2 Aleación (Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>)95%-(Ga<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>) 5% peso + Aditivo

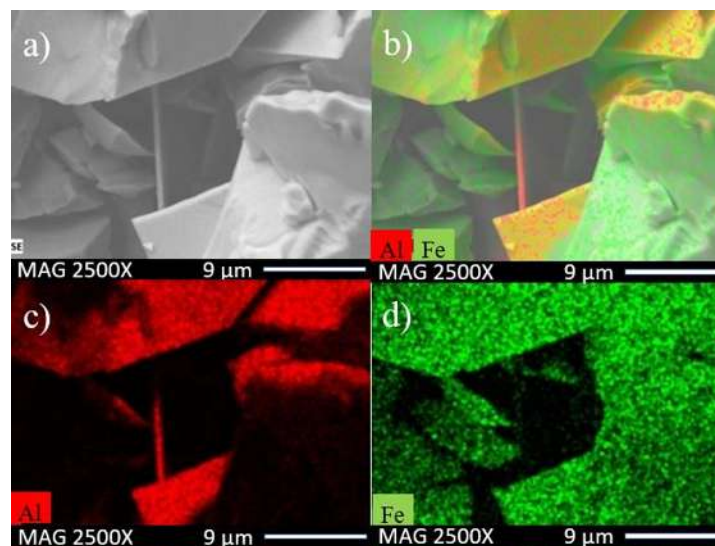
Estas aleaciones en la parte rica del sistema Al-Fe constan de tres fases intermetálicas que son: Al<sub>2</sub>Fe, Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, y Al<sub>3</sub>Fe o Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> que influyen directamente en generación de H<sub>2</sub> a través de la hidrólisis, por la reacción del Al con agua. La cinética de reacción consiste en el contacto entre dos tipos de metales con diferente potencial de corrosión, es decir, el metal electroquímicamente activo (de menor potencial de corrosión) se corroe preferentemente mientras que el metal electroquímicamente noble está protegido. Al ser aumentado dicho potencial de corrosión puede aumentarse la velocidad de corrosión del metal más activo [99].

Con la finalidad de explorar la mezcla de intermetálicos  $Al_5Fe_2$  y  $Ga_7Ni_3$ , adicionando los diferentes aditivos, se estudiaron los polvos mediante las técnicas antes y después de la reacción de generación de  $H_2$ .

La **Figura 4.9a-b** presenta partículas de la aleación antes de reaccionar que muestran un tamaño mayor a los  $10\ \mu m$  con forma irregular. El análisis elemental permite comprobar que solo se trata de los elementos Al y Fe sin la presencia de contaminantes (inciso c), corroborado por el mapeo químico elemental (**Figura 4.10**) donde el Al y el Fe se distribuyen de manera uniforme.



*Figura 4.9 Micrografías de los polvos de la aleación  $Al_5Fe_2$  a) 100x, b)500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.*



*Figura 4.10 Micrografías correspondiente a la muestra  $Al_5Fe_2$  a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al y d) Fe.*

A partir de los resultados obtenidos de la reacción de generación de hidrógeno de la muestra  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3+NaBH_4)5\%$  peso + aditivo, con una composición del 95% correspondiente al Al, se genera la gráfica presente en la **Figura 4.11**. El primer resultado mostrado en la gráfica corresponde a la aleación de  $Al_5Fe_2$ , donde se obtuvieron resultados que no son favorables ya que la aleación por sí sola no tiene la capacidad de generar hidrógeno o incluso reaccionar con el agua. Con respecto al uso de aditivos, se mostraron resultados favorables para el NaOH que, tuvo un tiempo de inducción de 47 s y la reacción se mantuvo por 24 min generando un total de 200 ml de  $H_2$ . El  $H_2$  teórico generado para la aleación base  $Al_5Fe_2$  es de 371 ml, valor que se usa como referencia para la comparación del mejoramiento en la cinética de reacción con el uso de otros intermetálicos y aditivos. En este caso se obtiene como resultado una generación del 54 % con el uso de este aditivo.

Los resultados más favorables se obtienen al usar como aditivo al  $NaBH_4$ , que provocó una reacción inmediata entre los polvos y el agua, además se generaron 370 ml de  $H_2$ , por lo que la eficiencia fue de casi 100%. Se debe mencionar que también fueron empleados los aditivos NaCl, KCl y C sin llegarse a obtener algún resultado favorable.

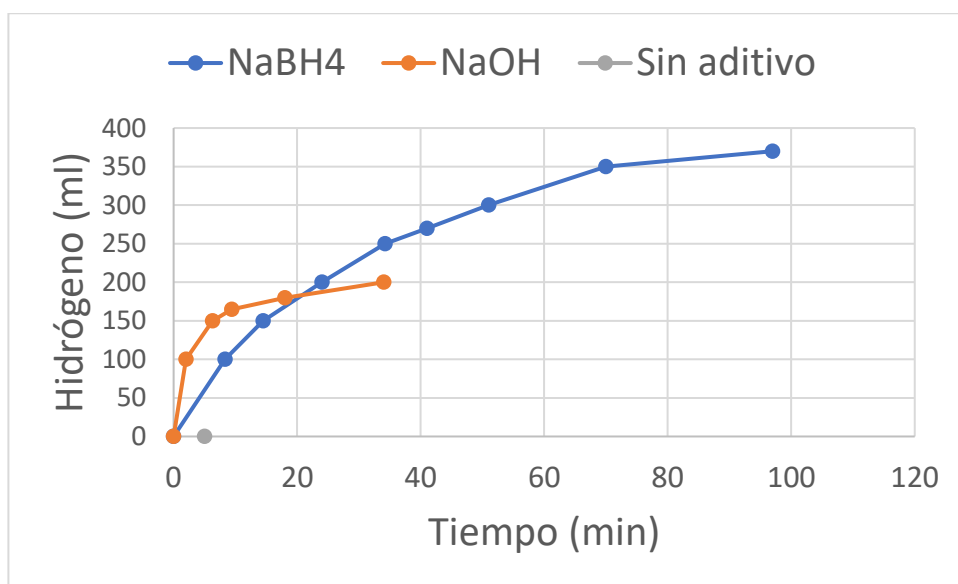


Figura 4.11 Gráfica de generación de hidrógeno de la muestra  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso + aditivo mostrando tiempo de reacción vs hidrógeno generado.

El patrón de difracción de rayos-X del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  se muestra en la **figura 4.12a**, claramente puede observarse que solo existe la formación de la fase correspondiente, con estructura ortorrómbica, y ningún tipo de impureza. Los picos característicos para esta aleación aparecen en las posiciones de  $42.5^\circ$  (111),  $43^\circ$  (111),  $45^\circ$  (111),  $61^\circ$  (111) y  $65^\circ$  (111) en ángulo de  $2\theta$  (tarjeta indexada No. 00-014-0336).

La **Figura 4.12 b** muestra un pico de alta intensidad, posicionado en  $46.035^\circ$  (122) indexado con la fase  $\text{Na}(\text{Al}_5\text{Fe}_2)\text{O}_2$  (PDF 04-002-1772) producto de la interacción del Na del aditivo y del intermetálico durante la reacción, se muestra que los picos correspondientes a la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  en la posición de  $65^\circ$  permanecen aunque en baja intensidad, y se agrega una nueva fase de composición  $\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{B}_{0.2}$  (tarjeta indexada No. 04-018-6605) en los ángulos de difracción,  $44.415^\circ$  (111) y  $51.753^\circ$  (020) que aparece dada la reacción de interacción entre la aleación intermetálica y el aditivo, no obstante, en pequeña proporción con respecto a las demás fases. Como se aprecia de los resultados de generación anteriores, la GH fue relativamente baja generando alrededor de 50 % de  $\text{H}_2$  del posible. Estos subproductos aparecen de acuerdo a los mecanismos químicos plausibles siguientes (ecuaciones 7 y 8).

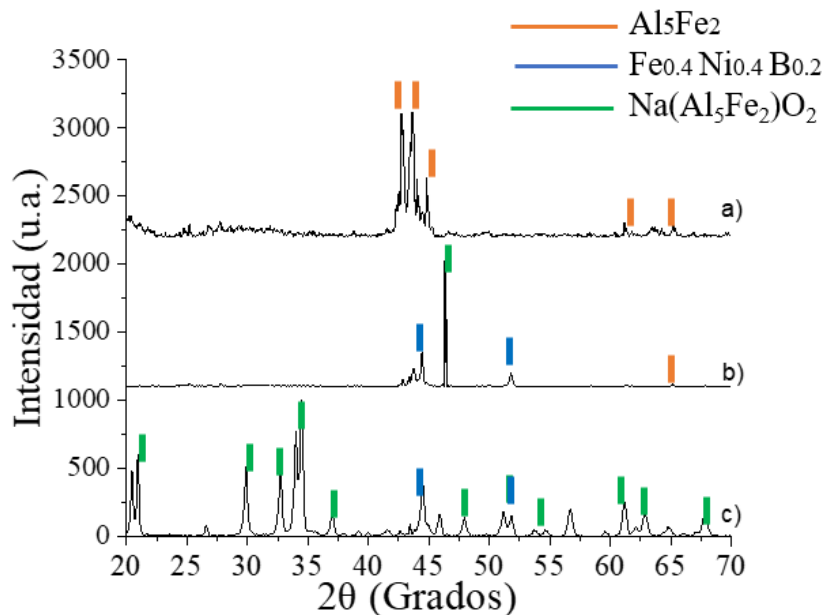
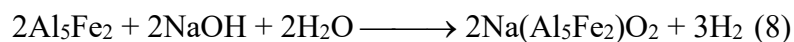


Figura 4.12 Patrón de difracción de rayos-X de a) la aleación  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , b)  $(\text{Al}_5\text{Fe}_2)95\%-(\text{Ga}_7\text{Ni}_3)5\%$  peso +  $\text{NaBH}_4$  y c)  $(\text{Al}_5\text{Fe}_2)95\%-(\text{Ga}_7\text{Ni}_3)5\%$  peso +  $\text{NaOH}$ .



Finalmente, la **Figura 4.12c** permite observar la gran cantidad de fase  $\text{Na}(\text{Al}_5\text{Fe}_2)\text{O}_2$  cuyos picos de difracción están ubicados en ángulos de  $2\theta$ ;  $21.014^\circ$  (011),  $30.066^\circ$  (120),  $32.771^\circ$  (200),  $35.200^\circ$  (210),  $37.057^\circ$  (201),  $47.962^\circ$  (202),  $51.815^\circ$  (310),  $61.302^\circ$  (123),  $63.450^\circ$  (312) y  $68.793^\circ$  (133). Esta gran cantidad de esa fase es consistente con la cantidad de  $\text{H}_2$  generada mostrada en la figura anterior (4.11), constituyéndose como un resultado exitoso de este trabajo.

Se expresa que la hidrólisis del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a través de una solución acuosa de hidróxido de sodio, ocurre a través de la ecuación 8 [8], donde se explica el mecanismo de la generación de  $\text{H}_2$  usando el aditivo  $\text{NaOH}$ . El aumento de la concentración de  $\text{NaOH}$  promueve una mayor generación de  $\text{H}_2$ , alcanzando como se observó de la gráfica de generación casi el 100% de  $\text{H}_2$ . Esto se debe a que los iones de hidróxido actúan como catalizadores, lo que promueve la transferencia de electrones  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a los iones de  $\text{NaOH}$  [100].

Los polvos resultantes después de la reacción de generación de  $\text{H}_2$  de la aleación  $(\text{Al}_5\text{Fe}_2)95\%$ - $(\text{Ga}_7\text{Ni}_3)5\%$  peso +  $\text{NaBH}_4$ , fueron analizados mediante MEB (**Figura 4.13**). Los incisos a-b muestran una distribución de tamaño menor a la antes mencionada cuando no se usa intermetálico y aditivo, además de que se tiene una superficie porosa y que existe la presencia de aglomerados de partículas. El análisis químico ilustrado en la **Figura 4.13c** muestra el mismo comportamiento para el uso del aditivo  $\text{NaBH}_4$  antes discutido, ya que nuevamente la intensidad en los picos de Na y O es mayor a la de los elementos que son base de la aleación, y que además el Ga también está representado de esta manera. La cuantificación elemental señala que efectivamente estos tres elementos son los que se encuentran en mayor proporción dentro de las estructuras, en comparación con el Fe y Ni que emiten una menor intensidad de picos en el espectro EDS.

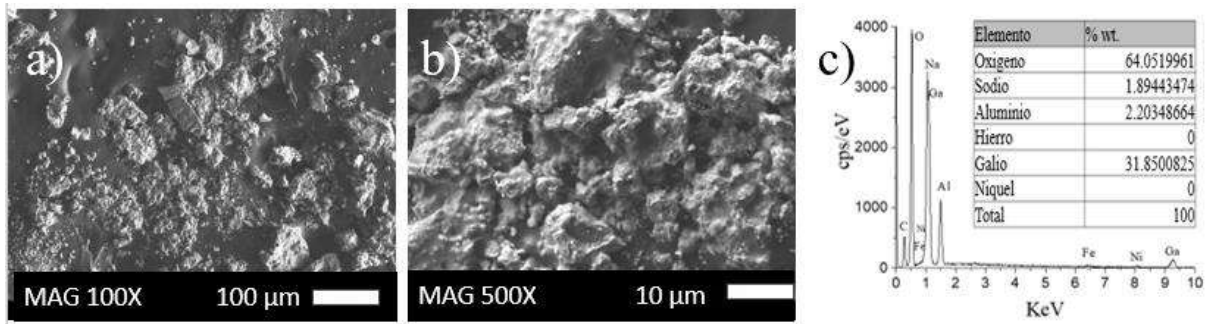


Figura 4.13 Micrografías después de la reacción de generación de  $H_2$  de la aleación  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso +  $NaBH_4$  a) 100x, b) 500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.

El análisis de la muestra  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  en peso +  $NaBH_4$  después de la reacción de generación de  $H_2$  continuó efectuando un mapeo químico elemental (Figura 4.14). Aquí se puede observar que el Al, Ga, Na y O se encuentran concentrados en las mismas zonas y distribuidos de manera homogénea, y que el elemento Ni se distribuye por toda la zona analizada en proporciones similares. La pequeña proporción del Fe, concentrado en dos pequeñas zonas es una evidencia de que el Al de la aleación  $Al_5Fe_2$  reaccionó con el agua para la generación de  $H_2$ .

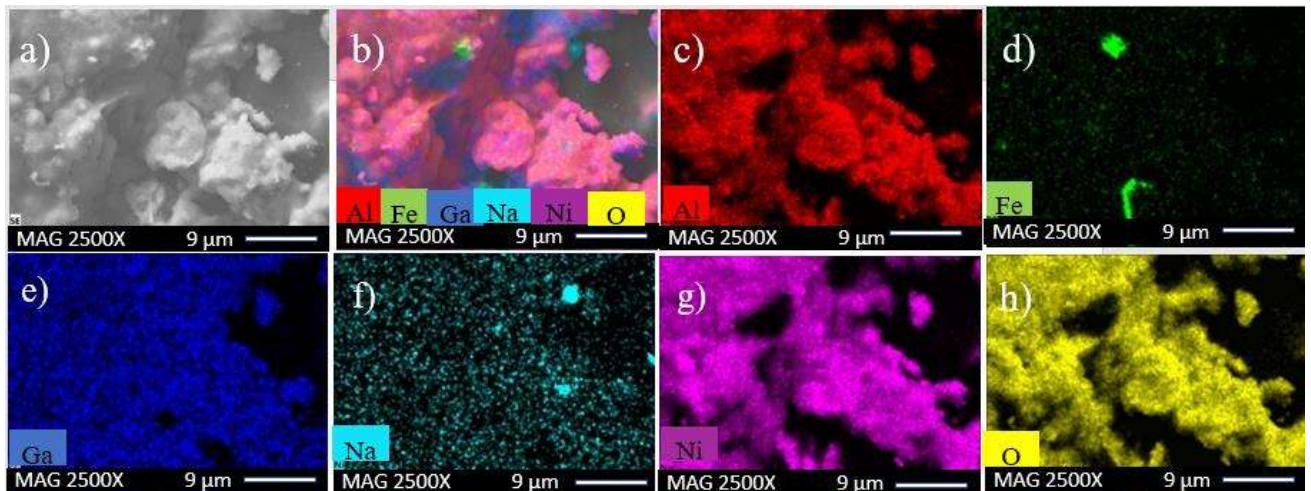
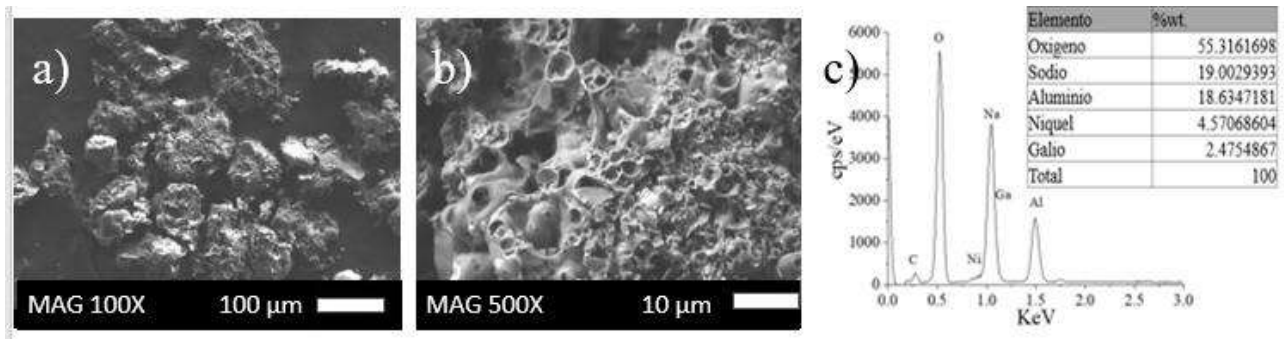


Figura 4.14 Análisis mediante MEB correspondiente a la muestra aleación  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso +  $NaBH_4$  a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) Fe, e) Ga, f) Na, g) Ni y h) O.

El análisis mediante MEB para  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso + NaOH después de la reacción de generación de  $H_2$  se presenta en la **Figura 4.15 a-c**. Se puede notar que las estructuras tienen la presencia de huecos con tamaños mayores a las 10 micras, que se encuentran distribuidos por toda la muestra como si fuese un solo aglomerado de partículas. Se debe recordar que justo en esta muestra se tiene una GH de casi 100%, de tal manera que el aspecto poroso de estas partículas se debe a la generación muy espontánea del gas de interés.



*Figura 4.15 Micrografías después de la reacción de generación de  $H_2$  de la aleación  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso + NaOH a a) 100x, b) 500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.*

La **Figura 4.16** presenta el mapeo químico elemental (EDS) correspondiente a la muestra  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso + NaOH a 2500 ampliaciones. La Figura 4.16c-e permiten observar que el Al, Na, O se distribuyen en la misma región y en igual proporción. La Figura 4.16f-g muestran que los elementos Fe y Ga se distribuyen homogéneamente y en proporción similar. Para el caso del Ni, aunque se encuentra sobre toda la región analizada en menor proporción a los demás elementos, también se concentra en aproximadamente 3 zonas señaladas con forma esférica de distinto tamaño dentro de la imagen.

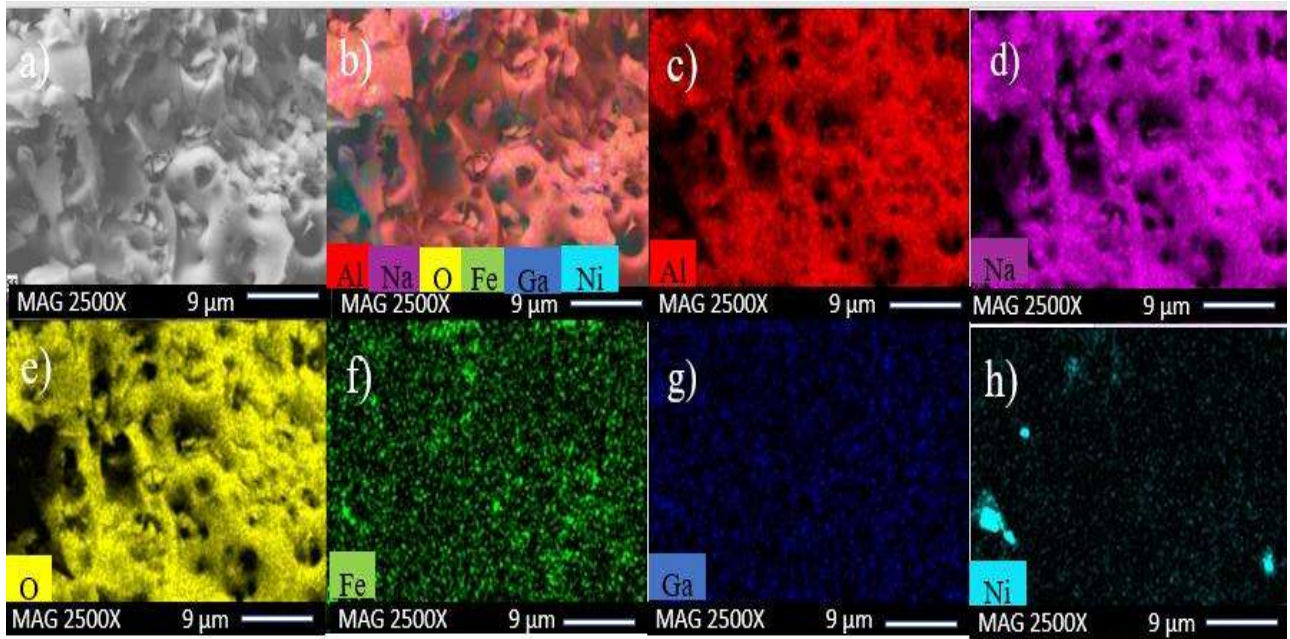


Figura 4.16 Micrografías correspondiente a la muestra  $(Al_5Fe_2)95\%-(Ga_7Ni_3)5\%$  peso + NaOH a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) Na, e) O, f) Fe, g) Ga y h) Ni.

### 4.3 Aleación $(AlNi+6\%Fe)95\%-(Ga)5\%$ en peso + Aditivo

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de los polvos  $(AlNi+6\%Fe)95\%-(Ga)5\%$  en peso + aditivo antes y después de la reacción de generación de  $H_2$ . Aunque el porcentaje de Al en esta aleación es solo del 50% en comparación al 71% de  $Al_5Fe_2$  y 76% de Zn en  $Zn_{76}Al_{22}Cu_2$  se decidió evaluar sus posibles resultados pues hay una aleación del 75% de Al en el intermetálico  $Al_3Ni$ , que podría sintetizarse en el futuro para estos propósitos.

Los polvos de aleación  $AlNi+6\%Fe$ , primero se analizaron mediante la técnica de MEB. La **Figura 4.17a-b** muestra el análisis a 100 y 500 aumentos, donde se observa que existe una variedad en cuanto a la distribución de tamaño de partícula y la presencia de pocos aglomerados, además de que las partículas presentan una gran variedad de formas.

Mediante el análisis elemental se puede observar en el espectro EDS que solo existen señales correspondientes a los elementos base de la aleación y con ello se descarta la presencia de algún contaminante. Cabe mencionar que existe un pico de O, que puede corresponder a una pequeña oxidación en la estructura. La cuantificación elemental permite detectar que el Al y Ni son los

elementos que se encuentran en mayor proporción, lo que corresponde a la fórmula química de la aleación.

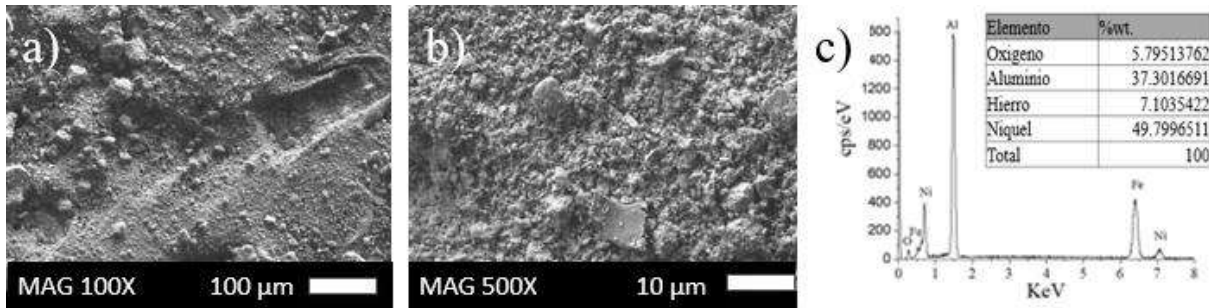


Figura 4.17 Micrografías de los polvos de la aleación AlNi+6%Fe a) 100x, b) 500x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.

Al igual que con las aleaciones antes estudiadas, se realizaron las pruebas de generación de H<sub>2</sub> correspondientes a la muestra (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5% en peso + aditivo (**Figura 4.18**). Primeramente, se muestra el resultado de la reacción entre los polvos de la aleación AlNi+6%Fe sin Ga ni aditivo, en este caso el tiempo de inducción fue de 2.08 minutos llegándose a presentar algunas burbujas dentro de la probeta, sin embargo, esto fue momentáneo y no se desplazó volumen alguno, lo que hace que el proceso se considere desfavorable.

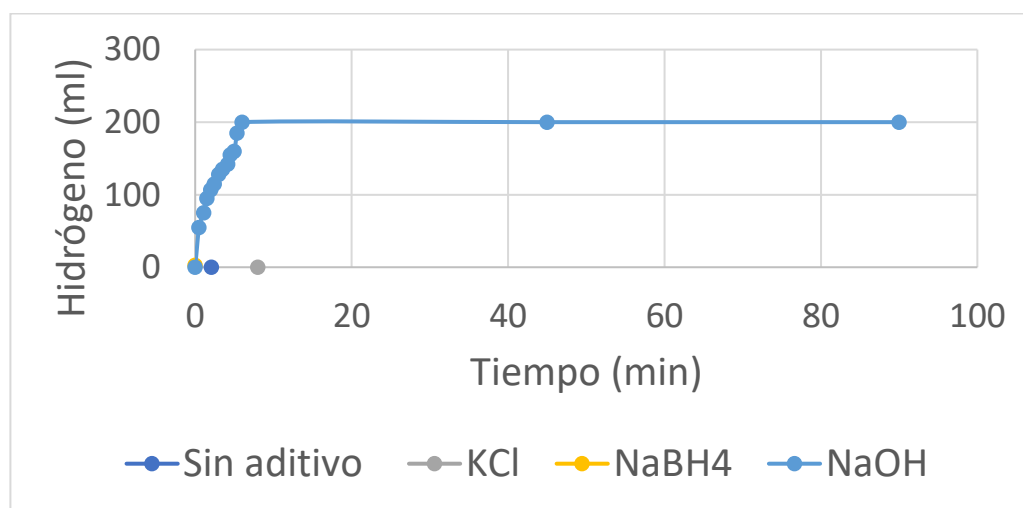


Figura 4.18 Gráfica de generación de hidrógeno de la muestra (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5% en peso + Aditivo mostrando tiempo de reacción vs hidrógeno generado.

Con el aditivo  $\text{NaBH}_4$  no se presentó reacción entre los polvos y el agua. No obstante, el aditivo  $\text{NaOH}$  presentó aún mejores resultados ya que reacciona de inmediato con el agua, donde se logró desplazar la cantidad de 200 ml de  $\text{H}_2$ , que comparado con el hidrógeno teórico para esta aleación (214.13 ml), fue un resultado en donde la eficiencia de GH fue de 94% de  $\text{H}_2$  en un tiempo de solo 6 min, siendo un resultado impresionante. En estas pruebas, los aditivos  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  no mostraron ningún resultado favorable ya que solo presentaron algunas burbujas dentro de las probetas que desaparecieron rápidamente. Otros investigadores han demostrado el uso eficiente del  $\text{NaOH}$  como aditivo para esta reacción de GH con eficiencias cercanas al 90% [50,60].

La **Figura 4.19a** expone el patrón de DRX de la aleación  $\text{AlNi}+6\%\text{Fe}$ , donde todos los picos ubicados en las posiciones angulares  $44.833^\circ$  (111),  $52.230^\circ$  (200) y  $76.084^\circ$  corresponden a la fase cúbica fcc de Al-Ni con constante de red igual a  $3.520 \text{ \AA}$  (PDF 00-006-0689) y la señal del Fe no es detectada debido a la disolución de este soluto dentro de la fase. El pico en la posición angular de  $38.717^\circ$  (111), corresponde a la fase cúbica  $\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.923}$  (PDF 04-007-0411).

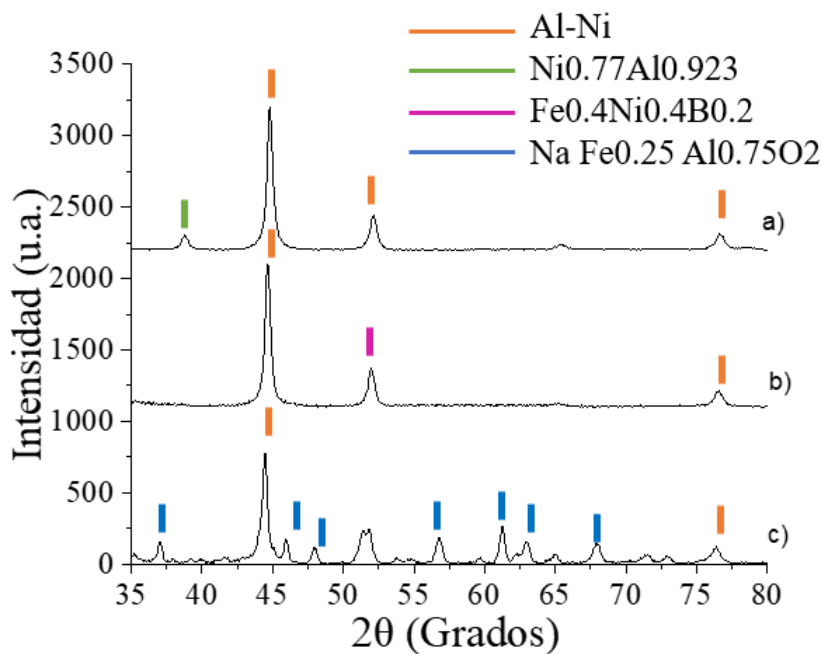
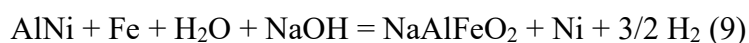


Figura 4.19 Patrón de difracción de rayos-X de a) la aleación  $\text{AlNi}+6\%\text{Fe}$ , b)  $\text{AlNi}+6\%\text{Fe} + \text{Ga}_7\text{Ni}_3 + \text{NaBH}_4$  y c)  $\text{AlNi}+6\%\text{Fe} + \text{Ga}_7\text{Ni}_3 + \text{NaOH}$

La **Figura 4.19b** muestra los polvos reaccionados  $\text{AlNi}+6\%\text{Fe} + \text{Ga}_7\text{Ni}_3 + \text{NaBH}_4$ , donde se aprecia que la fase Al-Ni permanece en tres posiciones angulares y desaparece en la posición de  $38^\circ$ . Se presenta la fase  $\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{B}_{0.2}$  (PDF 04-018-6605) en la posición angular de  $51.753^\circ$  (200) por la interacción entre la aleación y el aditivo, promoviéndose la unión del B.

La **Figura 4.19c** muestra los polvos  $\text{AlNi}+6\%\text{Fe} + \text{Ga}_7\text{Ni}_3 + \text{NaOH}$ , en donde se sigue observando la presencia de los picos correspondiente al Ni, lo cual también indica la reacción del Al con el uso de este aditivo, apareciendo una nueva señal en  $62^\circ$  en ángulo de  $2\theta$ . También se presenta la formación de la fase  $\text{NaFe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_2$  tetragonal de parámetros de red igual  $a=b=12.3400 \text{ \AA}$  y  $c=13.3500 \text{ \AA}$  (tarjeta No. 04-002-1772). Esta fase corresponde a la unión entre la aleación y el aditivo usado (NaOH) y se presenta en las posiciones en ángulos de  $2\theta$ :  $37.057^\circ$  (201),  $46.035^\circ$  (122),  $47.962^\circ$  (202),  $57.429^\circ$  (141),  $62.897^\circ$  (203) y  $67.302^\circ$  (331).

En general, el mecanismo de reacción que impera dada la presencia de esas fases en los polvos reaccionados es de acuerdo a la ecuación 9. En este caso la reacción fue completa de acuerdo a los resultados de generación de  $\text{H}_2$  mostrados en la figura anterior. Cabe mencionar que este mecanismo no ha sido reportado pues es la primera vez que se estudia este sistema con estos propósitos.



Posteriormente, los polvos de la aleación  $(\text{AlNi}+6\%\text{Fe})95\%-(\text{Ga})5\%$  en peso +  $\text{NaBH}_4$  fueron analizados mediante MEB después de la reacción de generación de  $\text{H}_2$  (**Figura 4.20 a-b**). Se muestra el análisis a diferentes ampliaciones.

El análisis elemental (**Figura 4.20c**) muestra que el pico más intenso corresponde al O, seguido del pico correspondiente al Al, por la posible oxidación durante la reacción de generación de  $\text{H}_2$ . Cabe señalar que el Ni también tiene una proporción significativa en esta muestra

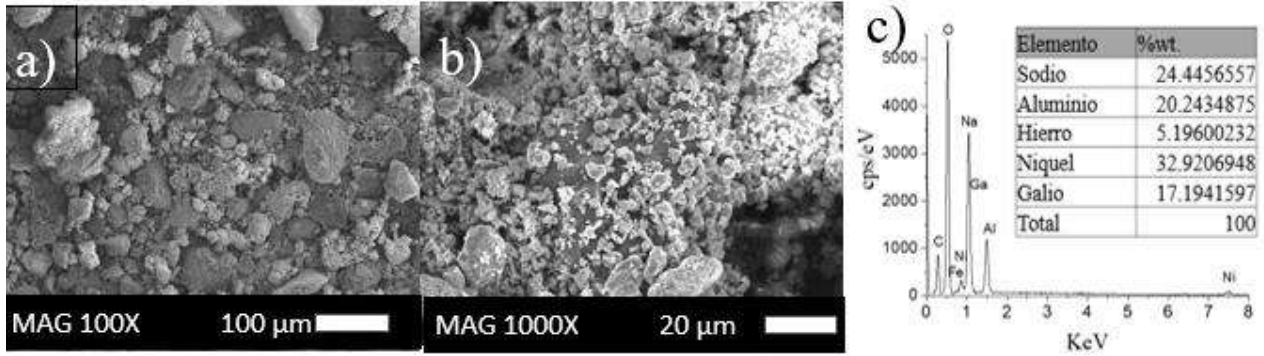


Figura 4.20 Micrografías después de la reacción de generación de  $H_2$  de la aleación  $(AlNi+6\%Fe)95\%-(Ga)5\%$  +  $NaBH_4$  a a) 100x y b) 1000x y c) análisis EDS.

En la **Figura 4.21** se presenta el mapeo químico elemental mediante MEB correspondiente a la muestra  $(AlNi+6\%Fe)95\%-(Ga)5\%$  en peso +  $NaBH_4$  a 2500 ampliificaciones. Las imágenes muestran que los elementos Al y O se distribuyen sobre la misma zona, señalado en la **Figura 4.21b** y corroborado por la coincidencia de espacios en la **Figura 4.21c-d**, lo que proporciona una mejor base para señalar la presencia de  $Al(OH)_3$ , producto de la reacción de generación de  $H_2$  a partir de la hidrólisis del  $H_2O$ . Representado en la ecuación 3:

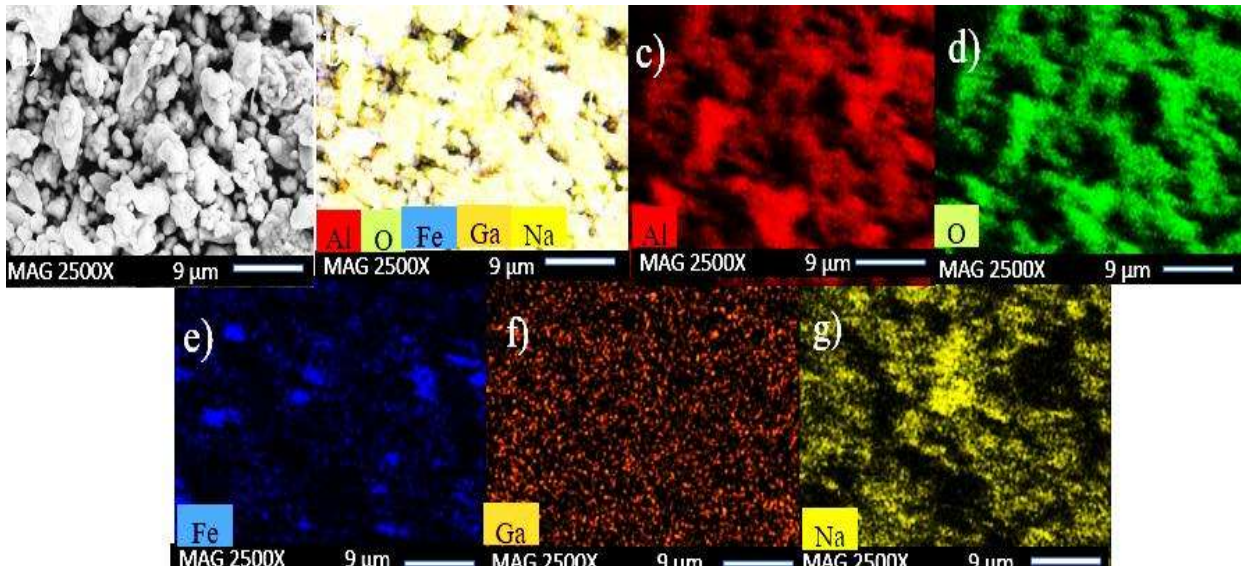
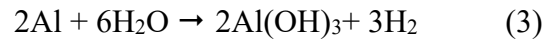
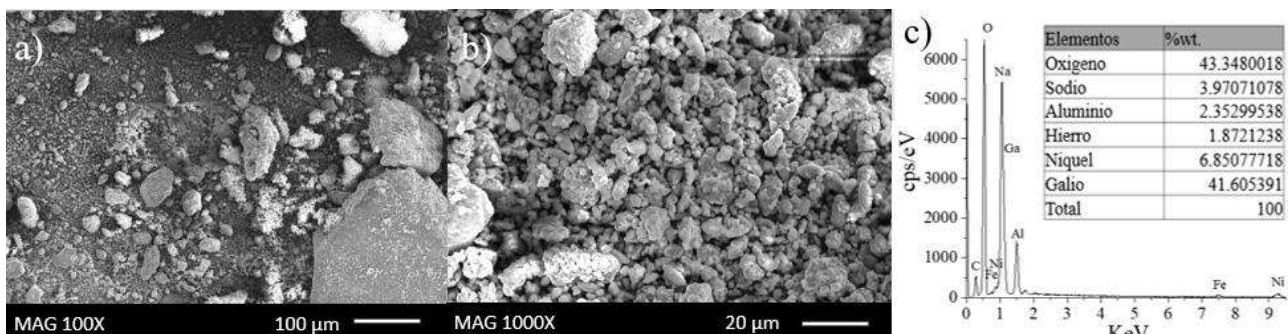


Figura 4.21 Micrografías correspondiente a la muestra  $(AlNi+6\%Fe)95\%-(Ga)5\%$  +  $NaBH_4$  a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O, e) Fe, f) Ga y g) Ni.

La **Figura 4.21e-g** corresponde de manera similar al Fe y Ni, que coinciden en algunas zonas en mayor proporción y correspondería a la estructura de la aleación AlNi+6%Fe. El Ga por su parte se distribuye uniformemente a lo largo de toda la estructura.

La **Figura 4.22** muestra el análisis mediante MEB después de la reacción de generación de H<sub>2</sub> de la aleación (AlNi+6%Fe) 95%-(Ga) 5% peso + NaOH y su análisis elemental.



*Figura 4.22 Micrografías después de la reacción de generación de H<sub>2</sub> de la aleación (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5%wt. + NaOH a: a) 100x y b)1000x y c) análisis EDS y cuantificación elemental.*

Se aprecia a simple vista que el tamaño promedio de partículas es mayor a los 100  $\mu\text{m}$  y que a 1000x se puede apreciar un tamaño de partícula menor, en donde, se creó una especie de encapsulamiento alrededor de los polvos debido a la adición del aditivo NaOH con una superficie aparentemente lisa con excepción a algunas regiones en donde se presentan algunos aglomerados. En el espectro EDS se muestra un pico intenso correspondiente a la señal del O y el siguiente en intensidad al Na y Ga. En la cuantificación elemental se puede corroborar que los elementos que se encuentran en mayor cantidad son el O y Ga, seguidos del Ni, Na y Al.

El mapeo químico elemental (**Figura 4.23**) de la muestra (AlNi+6%Fe)95%-(Ga)5%wt. + NaOH se presenta a 2500 ampliificaciones. Las imágenes muestran que los elementos Al y O se distribuyen sobre la misma zona, indicando la posible presencia del subproducto de la reacción de generación de H<sub>2</sub> (Al(OH)<sub>3</sub>).

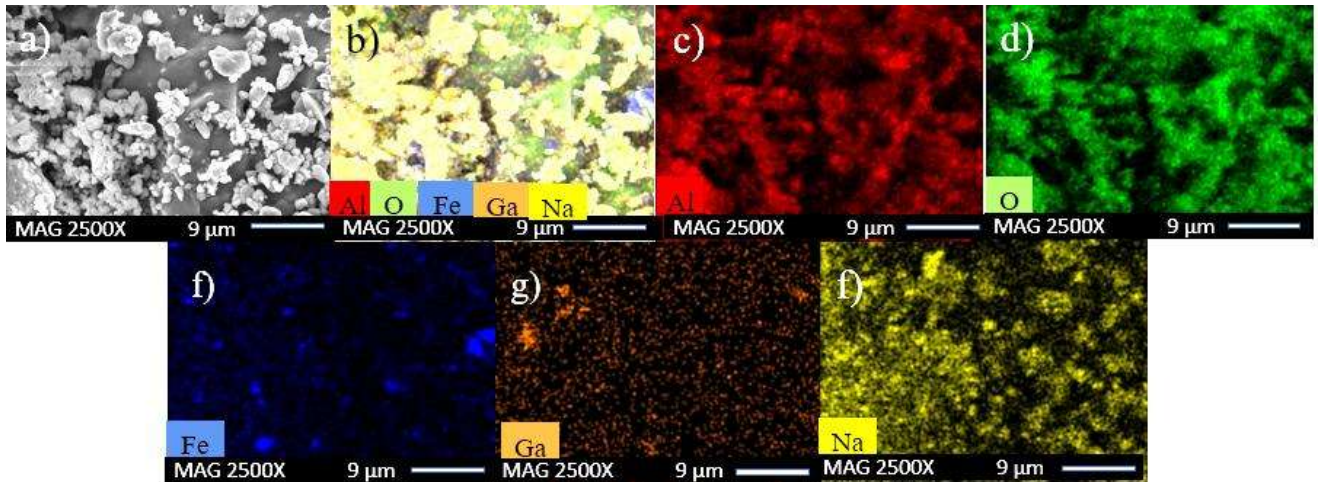


Figura 4.23 Micrografías correspondiente a la muestra  $(AlNi+6\%Fe)95\%-(Ga)5\%wt. + NaOH$  a) 2500x, b) mapeo químico elemental, c) Al, d) O, e) Fe, f) Ga y g) Na.

También se observa la presencia de los elementos Fe, Ga y Na (pertenecientes a la aleación) mayormente distribuidos, de aquí se puede suponer que estos no reaccionaron completamente, sino que solo se produjo la reacción del Al en el sistema.

El proceso de molienda mecánica (MM) promueve la disminución del tamaño de partícula debido a los fenómenos de fractura ocurridos progresivamente por causa de la fragilidad de los materiales intermetálicos, usados en este trabajo como materiales generadores de hidrógeno a partir de agua, y con ello, el aumento en el área superficial. Además, la MM aumenta la densidad de los defectos cristalinos, de esta manera, se aumenta la superficie de grano y los espacios generados en los defectos cristalinos. Por lo anterior, se puede decir que se crean “camino” por donde el agua puede difundirse y cuando ocurre la reacción de generación de hidrógeno (GH), se produce con mayor probabilidad la fractura por clivaje en la partícula [44], lo que a su vez trae más área superficial liberada nuevamente para la reacción aumentando cada vez la eficiencia y la cantidad de  $H_2$  liberada.

Todos los sistemas reportados en este trabajo para la generación de  $H_2$  presentan las características que han sido reportadas en la literatura para sistemas similares basados en Al. Por ejemplo, Hui y col. mencionan que el Ga es el aceptor electrónico de los demás componentes de las aleaciones, propiedad mediante la cual se refleja una mayor tasa de corrosión y tasa de producción de hidrógeno [101]. Por ello, las propiedades hidrolíticas de las aleaciones de Al con

Ga mejoran considerablemente [102]. Así mismo, puede atribuirse una mejor generación de  $H_2$  a la propiedad del Ga para precipitar en los espacios o interfases entre los granos de aluminio [103] y favorece la inducción de grietas más profundas y anchas dentro de la aleación de Al, esto actúa como impedimento de la formación de la capa de alúmina que retrasa la cinética de reacción y asegura rendimientos más altos [104]. Ahora bien, comparando los resultados obtenidos con el uso del Ni con los reportados en la literatura, se verifica que efectivamente se consigue un mejor rendimiento de generación de hidrógeno por sus efectos catalíticos sobre la hidrólisis de las mezclas de Al [105].

Hablando de los aditivos empleados en este trabajo y lo ya reportado en el estado del arte, se puede mencionar que la sal de NaOH efectivamente funcionó como un agente de control de procesos y atribuyendo el comportamiento a que se evita la soldadura en frío excesivo de partículas de aluminio durante la intensa deformación plástica aplicada por molienda de bolas. El uso de  $NaBH_4$  también ayuda a disminuir el tamaño de las partículas y crea varios defectos en las superficies del polvo [106-107]. También cabe mencionar que dicho proceso consigue debilitar las propiedades protectoras de la capa de óxido en la superficie de las partículas cuyo tamaño se ve disminuido, y esto conlleva al aumento de la reactividad de los polvos de Al y consigue una mayor tasa de producción de  $H_2$  [108].

En cuanto a los subproductos de reacción, en este caso hidróxido de aluminio ( $Al(OH)_3$ ), pudiera tener aplicaciones en las industrias farmacéutica, de teñido de textiles y química [107], pero eso corresponde a posible trabajo futuro.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Al término de esta investigación se pueden expresar las siguientes conclusiones:

1. Los fenómenos de soldadura en frío y fractura, ocurridos durante la molienda mecánica, promueven la formación de aleaciones Al+M1+M2 (M1= Fe, Ni, Cu, Zn y M2= Ga, C), mismas que fueron obtenidas en un tiempo de 57 h de molienda menor, alcanzándose la meta 1.
2. Se comprueba que, a medida que transcurre el tiempo de molienda, las fases soluto del Al disminuyen ya que su solubilidad aumenta. Esto se asocia a la reducción de las intensidades en los picos de difracción pertenecientes a esas fases y la formación de las nuevas fases con los elementos en cuestión de aleado.
3. En los experimentos se puede apreciar pequeñas burbujas que se generan como consecuencia de la liberación de H<sub>2</sub>, para la reacción entre el agua y los aditivos.
4. La DRX permitió caracterizar los subproductos de reacción de los cuales se expresaron los mecanismos de reacción más plausibles en la GH.
5. Los resultados mejores de generación de H<sub>2</sub> se presentan en las aleaciones intermetálicas Al-Fe y Al-Ni, en donde las eficiencias de generación superaron el 90 % de H<sub>2</sub> generado (meta 2).
6. Los mejores resultados en la reacción de hidrógeno se presentan al hacer uso de los aditivos NaBH<sub>4</sub> y NaOH, minimizando el tiempo de inducción en comparación con los resultados obtenidos a partir de la reacción con agua únicamente y generando una cantidad de H<sub>2</sub> igual a la del H<sub>2</sub> teórico (meta 3 y 4). Los aditivos NaCl, KCl y C no presentan ningún resultado favorable.

En el trabajo futuro se plantea analizar más profundamente los resultados y modificar las concentraciones de aditivos para verificar si existe una diferencia significativa en los resultados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ortegón Hernández LC. **Gases de efecto invernadero productos producidos.** Tesis de Licenciatura. Universidad Piloto de Colombia; 2017.
- [2] Domínguez J, Amador J, Martín A. **Energías renovables y generación distribuida.** Current Trends Energy Sustain. Edition, 17. 2017.
- [3] Ares JR, Leardini F, Sánchez C, Fernández JF, Ferrer IJ. **El hidrógeno como vector energético: Mucho hecho pero casi todo por hacer.** Encuentros Multidisciplinarios. 21(62), 2. 2019.
- [4] Reyes G, Iñiguez Izquierdo J, Pupiales W, Soria C. **Estudio de emisiones contaminantes utilizando mezcla de gasolina e hidrógeno como combustible en un motor de combustión interna a 2800 MSNM.** 19-28. Rev Científica y Tecnológica UPSE. 5, 19–28. 2018.
- [5] Hernández-Torres AG, López-Miranda JL, Santos-Ramos I, Rosas G. **Hydrogen generation performance of Al-20at% Ca alloy synthesized by mechanical alloying.** AIMS Mater Sci. 7(2), 144-156. 2020.
- [6] Muthaiah VS, Mula S. **Effect of zirconium on thermal stability of nanocrystalline aluminium alloy prepared by mechanical alloying.** J Alloy Compd J Alloy Compd. 688, 571–80. 2016.
- [7] Al Bacha S, Zakhour M, Nakhl M, Bobet JL. **Effect of ball milling in presence of additives (Graphite, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> and NaCl) on the hydrolysis performances of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.** Int J Hydrogen Energy. 45(11), 6102–9. 2020
- [8] Hurtubise DW, Klosterman DA, Morgan AB. **Development and demonstration of a deployable apparatus for generating hydrogen from the hydrolysis of aluminum via sodium hydroxide.** Int J Hydrogen Energy. 43(14), 6777–88. 2018.
- [9] Bolt A. **Investigation of a hydrogen production process through aluminum and water chemical reaction le.** Ph.D. Thesis. University of Ontario Institute of Technology; 2019.
- [10] Li F, Zhu B, Sun Y, Tao W. **Hydrogen generation by means of the combustion of aluminum powder/sodium borohydride in steam.** Int J Hydrogen Energy. 42(6), 3804–12. 2017.
- [11] Du BD, He TT, Liu GL, Chen W, Wang W, Chen DM. **Al-water reactivity of AlMgGaInSn alloys used for hydraulic fracturing tools.** Int J Hydrogen Energy. 43(15), 7201–7215. 2018.
- [12] Guan X, Zhou Z, Luo P, Wu F, Dong S. **Hydrogen generation from the reaction of Al-based composites activated by low-melting-point metals/oxides/salts with water.** Int J Hydrogen Energy. 188, 116107. 2019.
- [13] Xiao F, Yang R, Gao W, Hu J, Li J. **Effect of carbon materials and bismuth particle size on hydrogen generation using aluminum-based composites.** J Alloys Compd. 817, 152800. 2020.
- [14] Lopez-Miranda JL, Rosas G. **Hydrogen generation by aluminum hydrolysis using the Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> intermetallic compound.** Int J Hydrogen Energy. 41(6), 4054–4059. 2016
- [15] Suryanarayana C. **Mechanical alloying and milling.** Prog Mater Sci. 46(1–2), 1–184. 2001.

- [16]Rößner L, Armbrüster M. Rößner, L., Armbrüster, M. **Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds: a review.** ACS Catal.9(3), 2018–2062. 2019.
- [17]Ramírez Nava R. **Diseño analítico de una celda de combustible tipo PEM para aplicación automotriz.** Tesis de Ingeniería. Instituto Politecnico Nacional. 2015.
- [18]Martin A, Brangier E. **Users in the design of Hydrogen Energy Systems: A systematic review.** 45(21), 11889–11900. 2020
- [19]Morales Ramos AC, Péres Figueroa M, Pérez Gallardo JR, De León Almaraz S. **Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México.** Investigación y Ciencia. 25, 92–101. 2017.
- [20]Serrano Casares F, Cana Quijada J. **Generación de hidrógeno a partir de energía solar para su uso en vehículos con célula de combustible.** Documento de Ponencia. Universidad de Málaga. 2015.
- [21]Margaix Piquer V. **Producción de hidrógeno on-site para automoción a partir de energía solar fotovoltaica.** Tesis de Ingeniería. Universidad Politécnica de Valencia. 2016.
- [22]Alcañiz Latorre V. **Diseño de un sistema de gestión de la energía para el vehículo eléctrico Melex 945 dotado de pila de hidrógeno.** Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València. 2017.
- [23]Sánchez Zambrano K. **Energía renovable: Hidrógeno como Vector Energético.** Tesis Doctoral. Universidad Santiago de Cali. 2019.
- [24]Castro Serrano D. **Diseño de tanque para vehículos terrestres.** Tesis de ingeniería. Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras. Universidad Carlos III de Madrid. 2020.
- [25]Fuentes Álzate P, Acosta Arboleda S. **Impacto de la implementación de estaciones de combustible de Hidrógeno frente a las ventas de estos vehículos.** Tesis de licenciatura. Colegio de Estudios Superiores de Administración. Bogotá.2020.
- [26]Flores Romero ÁE, Serrano Martínez JL. **El surgimiento de la economía del hidrógeno,el uso de las energías renovables y suaportación a la economía verde.** Adm y Organ.19(37), 73–92. 2017.
- [27]Guzmán Flores JA. **Diseño del sistema eléctrico para un transporte turístico acuático en la laguna de Yahuarcocha, propulsado por energía solar fotovoltaica.** Tesis de licenciatura, Universidad Técnica del Norte. 2021.
- [28]Moya Fernández W. **Estrategia para determinar la fuente de energía alternativa que mitigue el consumo del combustible fósil en los vehículos livianos del departamento de La Paz.** Tesis de Maestría. Universidad Andina Simón Bolívar, Sede Académica La Paz. 2018.
- [29]Fàbrega Ramos M. **Hidrógeno: Aplicación en motores de combustión interna.** Facultat de Nàutica de Barcelona. 2009.
- [30]Zhiznin SZ, Timokhov VM, Gusev AL. **Economic aspects of nuclear and hydrogen energy in the world and Russia.** Int J Hydrogen Energy.45(56), 31353–66. 2020.

- [31]Cruz Castellot KR. **Generación de hidrógeno por electrólisis, estado del arte.** Tesis de Ingeniería. Universidad de Quintana Roo. 2018.
- [33]Mahecha Rodríguez EA. **Uso del hidrógeno como fuente alternativa para alimentar pilas de combustible.** Tesis de Licenciatura. Fundación Universidad de América. 2018.
- [33]Díaz Álvarez S. **Hidrógeno y Celdas de Combustible: tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.** Tesis de Maestría. Universidad de Cantabria. 2020.
- [34]Ortiz Sánchez DF, Pardo Castillo MC. **Evaluación del rendimiento de un motor de cuatro tiempos, usando hidrógeno como combustible.** Tesis de Licenciatura. Calceta: ESPAM MFL). 2019.
- [35]González Gil JE, Díaz Rey AO, González Estrada OA. **Análisis de un generador de HHO de celda seca para su aplicación en motores de combustión interna.** Rev UIS Ing.17(1), 143–54. 2018.
- [36]Daneshvar M, Mohammadi-Ivatloo B, Zare K, Asadi S. **Transactive energy management for optimal scheduling of interconnected microgrids with hydrogen energy storage.** International Journal of Hydrogen Energy. 46(30), 16267-16278. 2021.
- [37]Espinosa Martínez JL. **Estado del arte sobre el proceso de producción de hidrógeno en un horno reformador a partir de gas natural y vapor (2010 – 2017).** Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Artes y Diseño. Universidad de San Buenaventura, Cartagena. 2017.
- [38]Delacruz C. **Optimización de las condiciones para la generación de hidrógeno para aplicaciones vehiculares a partir de la electrólisis de la orina humana usando una celda electroquímica de cátodo y ánodo separados.** Tesis de Licenciatura. Universidad de Nariño, Pasto, Colombia. 2018.
- [39]Marín DS. **Efecto del Bi2O3 en las heterouniones Bi2O3/g-C3N4 y Bi2O3/TiO2 para producción de H2.** Tesis de Maestría. División Académica de Ciencias Básicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. 2019.
- [40]Suryanarayana C. **Mechanical alloying and milling.** Prog Mater Sci.46(1–2), 1–184. 2001.
- [41]Guerrero Aguila LA, Mejia Allca LJ. **“Adaptación de un motor gasolinero para que funcione con agua”.** Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Callao. 2017.
- [42]Rodríguez Balboa FJ. **Pilas de Combustible de Alta Temperatura Reversibles.** Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla. 2019.
- [43]Montoya García M. **Optimización de una celda combustible de hidrógeno.** Sci Tech. 18(1), 0122–1701. 2013.
- [44]Álvarez Acosta DL. **“Producción de hidrógeno al reaccionar agua con el intermetálico Al-Li activado mediante molienda mecánica.”** Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México; 2019.
- [45]Çelik D, Yildiz M. **Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles.** Int J Hydrogen Energy. 46(36), 23395–23401. 2017.

- [46]Chi J, Yu H. **Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production.** Chinese J Catal.39(3), 390–4. 2018.
- [47]Hernández Mendoza PE, López Badillo CM, Farías-Cepeda L. **Factores de influencia en la Activación Mecánica de Materiales.** Rev Científica la Univ Autónoma Coahuila. 9(17). 7-10. 2017.
- [48]Qing-Bo M, Ke-Xin L, Yu-Zun F, Zhe-Xun Y, Dong-Mei L, Li-Quan C. **A new method for generating hydrogen from water.** Chinese Phys Lett. 25(9), 3482. 2008
- [49]Sheng P, Zhang S, Guan C, Qian W, Gao X, Wang Y. **Preparation and characterization of the Al-Ga-In-Sn-KCl composites for hydrogen generation.** Energy Storage. 3(4). 241-251. 2021.
- [50]Qiao D, Lu Y, Tang Z, Fan X, Wnag T, Li T, et al. **The superior hydrogen-generation performance of multi-component Al alloys by the hydrolysis reaction.** Int J Hydrogen Energy. 44(7), 3527–3537. 2019.
- [51]Ilyukhina A V, Kravchenko O V, Bulychev BM. **Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum/water reaction.** J Alloys Compd. 690, 321–329. 2017.
- [52]Acar C, Dincer I. **Review and evaluation of hydrogen production options for better environment.** J Clean Prod. 218, 835–849. 2019.
- [53]Ho CY, Huang CH. **Enhancement of hydrogen generation using waste aluminum cans hydrolysis in low alkaline de-ionized water.** Int J Hydrogen Energy. 41(6), 3741–3747. 2016.
- [54] Montoya Pérez, L., & Durán Herrera, J. E. **Producción de Hidrógeno a partir de la fermentación de residuos agroindustriales de la piña.** Revista Tecnología en Marcha, 30(3), 106-118. 2017
- [55] Martín Díez. **Producción de hidrógeno con captura in situ de CO<sub>2</sub> mediante nuevos ciclos de reformado Ca-Cu.** Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza. 2018.
- [56]Lejeune A. **Análisis y modelado de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con intermetálicos.** Tesis de Maestría. Universitat Politècnica de València; 2021.
- [57]Robina Merlino AM, Pronsato E. **Almacenamiento de hidrógeno en fases de Laves.** In Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. 2016.
- [58]Okamoto H. **Ga-Li (gallium-lithium).** J Phase Equilibria Diffus. 27(2), 200. 2006.
- [59]Daams JLC, Villars P. **Atomic environment classification of the rhombohedral “intermetallic” structure types.** J Alloys Compd. 197(2), 243–269. 1993.
- [60]González Alberdi C. **Caracterización experimental de un sistema de almacenamiento de hidrógeno basado en hidruros metálicos.** Tesis de Ingeniería. Universidad de Sevilla. 2020.
- [61] Häussermann, U., Boström, M., Viklund, P., Rapp, Ö., & Björnängen, T. **FeGa<sub>3</sub> and RuGa<sub>3</sub>: semiconducting intermetallic compounds.** Journal of Solid State Chemistry. 165(1), 94-99, (2002).

- [62] Marín Rivas, E. **Síntesis mecanoquímica de catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> para la producción de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición de amoníaco.** Tesis de maestría. Universitat Politècnica de Catalunya. 2020.
- [63] Chang R. **General chemistry: the essential concepts.** Boston: McGraw-Hill. 2008.
- [64] Sánchez, J., Reyes, G., Cruz, V., Murcia, J., Tapia, J., & Estrada, A. **Evaluación electroquímica de una aleación base Ni como electrocatalizador para producir H<sub>2</sub>.** Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales, 8(8), 60-64. 2021.
- [65] Okamoto, H. **Ga-Ni (gallium-nickel).** Journal of phase equilibria and diffusion, 31(6), 575-576. 2010.
- [66] Alvarado PNB, Melo YAO. **Estudio de los materiales para almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos y sólidos porosos.** Revista semilleros. 2(1). 66-74. 2016.
- [67] Moya Cuenca A. **Hybrid systems based on metal oxide and nanocarbons: electronic properties and applications for photocatalysis.** Ph.D. Thesis. Universidad Politécnica de Madrid; 2017.
- [68] Gopannagari M, Kumar DP, Park H, Kim EH, Bhavani P, Reddy DA, et al. **Influence of surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes on CdS nanohybrids for effective photocatalytic hydrogen production.** Appl Catal B Environ. 236, 294–303. 2018.
- [69] Bravo Alvarado PN, Ovalle Melo YA. **Materials study for hydrogen storage using metal hydrides and non porous solids.** Rev Semilleros. 2(1), 66–74. 2016.
- [70] He R, Liang H, Li C, Bai J. **Enhanced photocatalytic hydrogen production over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pn junction adhering on one-dimensional carbon fiber.** Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 586, 124200. 2020.
- [71] Kim KY, Logan BE. **Nickel powder blended activated carbon cathodes for hydrogen production in microbial electrolysis cells.** Int J Hydrogen Energy. 44(26), 13169–13174. 2019.
- [72] Shah NR, Yunus RM, Rosman NN, Wong WY, Arifin K, Minggu LJ. **Current progress on 3D graphene-based photocatalysts: From synthesis to photocatalytic hydrogen production.** Int J Hydrogen Energy. 46(14), 9324–9340. 2021.
- [73] Ricra Mendez WI. **Nanopartículas metálicas.** Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2018.
- [74] Botello Villa F. **Manufactura y procesamiento de aleaciones nanoestructuradas Zinc-Níquel por molienda mecánica.** Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México. 2016.
- [75] Molano Ruales DA. **Síntesis de la aleación intermetálica Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> por el método de molienda mecánica en presencia de campo magnético y su caracterización estructural, morfológica y termomagnética.** Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. 2020.

- [76]Teran Yepez PR. **Diseño y análisis de un sistema de molienda para pequeña producción de cerámica.** Tesis de Licenciatura. Escuela Superior Politécnica del Litoral. 2016.
- [77]Peña Jordán FA, Chiluza Chicaiza FE, Saquina Chicaiza SW. **Diseño y construcción de un molino de bolas tipo Attritor con un sistema de refrigeración para aplicaciones de pulvimetalurgia para los laboratorios de la Carrera de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica de la Universidad Técnica.** Tesis de Licenciatura. Universidad Técnica de Ambato (República del Ecuador). 2019.
- [78]Tang Y. **Viabilidad de la síntesis mecanoquímica para obtener  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$  con estructura perovskita.** Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla. 2017.
- [78]Yactayo Yaranga MS. **Síntesis y caracterización de magnetita nanoestructurada.** Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2018.
- [79]Serrano Ferreres F. **Fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica.** Tesis de Licenciatura. Universitat Politècnica de Catalunya. 2016.
- [80]Urban P, Sánchez Caballero E, Ternero Fernández F. **Amorfización de aleación Ti40 CU60 mediante molienda mecánica.** Tesis de Licenciatura. Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. Universidad de Sevilla. 2019.
- [81] I, Cabeza M, Merino P, Pena G, Pérez MC, Cruz S. **Evaluación del tamaño de cristalito y la micro-deformación durante el proceso de molienda mecánica del material compuesto AA6005A+ 10% nano-TiC.** Mater Compuestos.2(1). 2018.
- [82]Lara MR. **Síntesis de un nanocompósito Al7075-grafito mediante aleado mecánico y extrusión en caliente.** Tesis Doctoral. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. 2016.
- [83]Ferrofin Z, Martín D. **Evaluación de la influencia de las variables en la distribución granulométrica del producto de molienda por bolas de minerales mediante diseños experimentales.** Tesis de Ingeniería. Universidad Nacional de San Agustín (Perú). 2017.
- [84]Macía Rodríguez E, Cornide Arce J, García Junceda Ameigenda A, Díaz L, Campos Gómez M. **Estudio de la evolución microestructural de un acero ferrítico ODS de grupo 4 (Y-Al-Ti-Zr) consolidado por consolidación SPARK Plasma Sintering (SPS).** Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real. 2020.
- [85]Mochel A. **Propiedades mecánicas de aceros TWIP nanoestructurados.** Tesis de Maestría. Universitat Politècnica de Catalunya. 2018.
- [86]Viswanathan Mangalaraja R, Salvo Medalla CG. **Estudio del efecto de la fase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  en las características estructurales y funcionales del Cobre.** Tesis Doctoral. Universidad de Concepción (Chile). 2019.

- [87]Shetty T, Szpunar JA, Faye O, Eduok U. **A comparative study of hydrogen generation by reaction of ball milled mixture of magnesium powder with two water-soluble salts (NaCl and KCl) in hot water.** *Int J Hydrogen Energy.* 45(48), 25890–25899. 2020.
- [88]Zhang H, Zhang X, Ding L. **Partial oxidation of phenol in supercritical water with NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Hydrogen production and polymer formation.** *Sci Total Environ.*722, 137985. 2020.
- [89]Guan X, Zhou Z, Luo P, Wu F, Dong S. **Hydrogen generation from the reaction of Al-based composites activated by lowmelting- point metals/oxides/salts with water.** *Energy.* 188, 116107. 2019.
- [90]İzgi MS, Şahin Ö, Saka C. **Hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment.** *Int J Hydrogen Energy.* 41(3), 1600–1608. 2016.
- [91]Xu S, Yang X-H, Tang S-S, Liu J. **Liquid metal activated hydrogen production from waste aluminum for power supply and its life cycle assessment.** *Int J Hydrogen Energy.* 44(33), 17505–17514. 2019.
- [92]Yuan B, Tan S, Liu J. **Dynamic hydrogen generation phenomenon of aluminum fed liquid phase Ga–In alloy inside NaOH electrolyte.** *Int J Hydrogen Energy.* 41(3), 1453–1459. 2016.
- [93]Lu J, Yu W, Tan S, Wang L, Yang X, Liu J. **Controlled hydrogen generation using interaction of artificial seawater with aluminum plates activated by liquid Ga–In alloy.** *RSC Adv.* 7(49), 30839–30844. 2017.
- [94]Gao Z, Ji F, Cheng D, Yin C, Niu J, Brnic J. **Hydrolysis-Based Hydrogen Generation Investigation of Aluminum System Adding Low-Melting Metals.** *Energies.* 14(5), 1433. 2021.
- [95]He T, Chen W, Wang W, Du S, Deng S. **Microstructure and hydrogen production of the rapidly solidified Al–Mg–Ga–In–Sn alloy.** *J Alloys Compd.* 827, 154290. 2020.
- [96]Irankhah A, Fattahi SMS, Salem M. **Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction.** *Int J Hydrogen Energy.* 43(33), 15739–15748. 2018.
- [97]Cárdenas, J., Hirata, V., Olguin, C., Muñoz, M., & de la Torre, A. **Assessment of Hardness Based on Phase Diagrams.** *In Progress in Metallic Alloys.* 1(4), 5-13. 2016.
- [98] Zheng, T., Li, M., Chao, J., Zhang, J., Tang, Y., Wan, P., & Yang, X. J. **Production of hydrogen, active zerovalent iron and ferroferric oxide octahedron by alkaline etching Al–Fe alloys.** *Materials Chemistry and Physics,* 270, 124789. 2021.
- [99] Eom, K. S., Kwon, J. Y., Kim, M. J., & Kwon, H. S. **Design of Al–Fe alloys for fast on-board hydrogen production from hydrolysis.** *Journal of Materials Chemistry.* 21(34), 13047-13051. 2011.
- [100] R. Padash, A.H. Jafari, E. Jamalizadeh. **Experimental and theoretical study of aluminium corrosion in NaOH, NaCl and HCl solutions.** *Anti-corrosion Methods & Mater.* 65, 350–360. 2018.
- [101] Hui, W., Sun, L., Zhou, Y., Gao, Y., Zhai, W., Dong, H., ... & Peng, J. **Effect of Mg–Ga alloy intermetallic compounds on the properties of soluble aluminum alloy.** *Intermetallics,* 144, 107501. 2022.

- [102] Meng, A., Sun, Y., Cheng, W., Zhai, Z., Jiang, L., Chong, Z., & Wu, A. **Mechanism of hydrogen generation from low melting point elements (Ga, In, Sn) on aluminum alloy hydrolysis.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(93), 39364-39375. 2022.
- [103] Meng, A., Sun, Y., Cheng, W., Zhai, Z., Chong, Z., Jiang, L., & Ma, X. **Hydrogen production performance of an Al-Ga-In-Sn quaternary alloy.** *Materials Today Sustainability*, 21, 100284. 2023.
- [104] Jin, Z., Wang, H., Shi, J., Wang, H., Gao, X., Gao, Q., & Sun, X. **Unveiling the role of indium and tin in Al-Ga based alloys for on-demand hydrogen supply from simulation to validation.** *Journal of Power Sources*, 554, 232268. 2023.
- [105] Shu, L. I. U., WANG, L. L., Jun, Y. A. O., SUN, W. Q., & FAN, M. Q. **Hydrogen generation from coupling reactions of AlLi/NaBH<sub>4</sub> mixture in water activated by Ni powder.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5), 1140-1145. 2012).
- [106] Yolcular, S., Karaoglu, S., & Karasoglu, M. **Hydrogen generation performance of waste aluminum alloy chips and powders.** *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(1), 1529-1540. 2022.
- [107] Jang, S., Jeghan, S. M. N., Seon, E., Tak, Y., Kim, M., & Lee, G. **Unraveling the corrosion kinetics of gallium-aluminum for efficient hydrogen production from water at zero CO<sub>2</sub> emission.** *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023.
- [108] Soberanis, M. E., Vales-Pinzón, C., Hernández-Núñez, E., Flota-Bañuelos, M., Medina, J., Quintal-Palomo, R., ... & Ruiz-Gómez, M. **Temperature dependence on hydrogen production from hydrolysis reaction of recycled aluminum.** *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1-15. 2022.