



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS**

“Evaluación de la generación de hidrógeno en los
intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl_3 activados por molienda mecánica.”

Tesis para obtener el grado de:

**MAESTRO EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

ING. JOSE LUIS LOPEZ MIRANDA.

ASESOR: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO.

Morelia, Michoacán, Diciembre de 2012.

DEDICATORIA

A mi bebe que viene en camino

A mi esposa:

Elizabeth Huante Juanillo

A mis padres:

José Luis López López

Silvia Miranda Martínez

A mis hermanos:

Karina López Miranda

Armando López Miranda

AGRADECIMIENTOS

- A mi esposa (Elizabeth) por darme todo el apoyo en cualquier circunstancia, pero sobre todo por estar a mi lado en esos momentos difíciles y ayudarme a superarlos, siempre con palabras de aliento. Gracias por todo el amor, comprensión, motivación y paciencia brindada todo el tiempo.
- A mis padres (José y Silvia) por brindarme toda su confianza, amor, apoyo y gran motivación en este y en cualquier proyecto. Gracias por estar a mi lado en todos los momentos importantes de mi vida, esperando llegar a ser una persona tan grande como ustedes.
- A mis hermanos (Karina y Armando) por ser mis grandes amigos, gracias por el apoyo, la motivación y los consejos brindados tanto en lo personal como en lo profesional. Gracias por compartir tanto los buenos como los malos momentos en mi vida.
- A mi asesor (Gerardo Rosas) por la confianza depositada en mí, por el apoyo y asesorías brindadas durante este proyecto.

INDICE GENERAL

RESUMEN	XII
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCION	XIV
OBJETIVO GENERAL	xiv
OBJETIVOS PARTICULARES	xiv
HIPOTESIS	xiv
JUSTIFICACION	xiv
CAPITULO I.- REVISION BIBLIOGRAFICA	20
1.1.- INTERMETALICOS.....	20
1.1.1.- Definición	20
1.1.1.1.- Intermetálicos del sistema Al-Fe.	20
1.1.2.- Diagrama de fase.	21
1.1.3.- Propiedades.....	22
1.1.4.- Fragilización de hidrógeno en intermetálicos.....	23
1.1.4.1.- Efecto del porcentaje de Al en la fragilización	26
1.2.- HIDROGENO	27
1.2.1.- Propiedades como combustible	27
1.2.2.- Problemática	29
1.3.- REACCION DE HIDROLISIS DE ALUMINIO PARA LA GENERACION DE HIDROGENO.....	30
1.3.1.- Aleaciones de Aluminio.	31
1.3.2.- Mezcla de aditivos.	34
1.3.3.- Activación Mecánica.	35
1.3.4.- Etapas en la reacción de hidrólisis del aluminio.	38
1.3.4.1.- Tiempo de inducción.	39
1.3.4.2.- Reacción rápida.....	42
1.3.4.3.- Reacción lenta	42
1.4.- MOLIENDA MECANICA.....	43

1.4.1.- Definición	43
1.4.2.- Activación Mecánica.	45
1.4.3.- Desordenamiento de intermetálicos.	46
1.4.3.1.- Desorden Antisitio.	47
1.4.3.2.- Desorden de Defecto Triple	48
1.4.3.3.- Desorden de Defecto Cuadruple.	48
CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
2.1.-FABRICACION DE LOS INTERMETALICOS POR COLADA	
CONVENCIONAL.....	51
2.2.- ACTIVACION MECANICA DE LOS INTERMETALICOS.	52
2.3.- EVALUACION CUALITATIVA DE GENERACION DE HIDROGENO.	53
2.4.- EVALUACION CUANTITATIVA DE GENERACION DE HIDROGENO.	57
2.5.- OBTENCION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION.....	57
2.6.- TECNICAS DE CARACTERIZACION.	57
2.6.1.- Difracción de Rayos-X (DRX)	58
2.6.2.- Microscopía Electrónica de Barrido.	59
2.5.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión.	60
CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	61
3.1.- FABRICACION DE LAS MUESTRAS POR COLADA.....	61
3.1.1.- Difracción de rayos-X (DR-X).	61
3.1.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	64
3.2.- ACTIVACION POR MOLIENDA MECANICA.	65
3.2.1.- Compuesto Intermetálico FeAl ₃	66
3.2.1.1.- Difracción de Rayos-X y Refinamiento Rietveld.	66
3.2.1.2.-Morfología y composición observada por MEB.	73
3.2.1.3.-Análisis químico y estructural por microscopía electrónica de alta resolución. ...	74
3.2.2.- Compuesto Intermetálico Fe ₂ Al ₅	76
3.2.2.1.- Difracción de Rayos-X.	76
3.2.2.2.- Microestructura y composición (MEB).	77

3.2.2.3.- Observación de las muestras por microscopía de alta resolución.....	79
3.3.-GENERACION DE HIDROGENO EN POLVOS ACTIVADOS POR MOLIENDA	
MECANICA.....	80
3.3.1.- Evaluación utilizando diferentes calidades de agua.	80
3.3.2.- Bajo condición de almacenamiento de los polvos.....	84
3.3.3.- Empleando diferentes tiempos de molienda.....	85
3.3.4.- Variación del PH con soluciones alcalinas (CaO) y (NaOH).....	87
3.3.4.1.- Intermetálico Fe_2Al_5	88
3.3.4.2.-Intermetálico FeAl_3	98
3.3.4.3.- Análisis comparativo de la generación de hidrógeno entre los intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl_3	109
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES	113
APENDICE A	115
REFERENCIAS	122

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Diagrama de fase del sistema Al-Fe [8].	21
Figura 1.2.- Curvas de evolución de hidrógeno en la reacción de aleaciones de aluminio con agua (las composiciones de las aleaciones corresponden a los de la tabla) [44].	31
Figura 1.3.- Efecto del polvo de aluminio en la evolución de hidrógeno al hacer reaccionar 0.5 gr de polvo de aluminio en 75 ml de agua desionizada a 65 °C [2].	34
Figura 1.4.- Efecto de la cantidad de CaO en la producción de H ₂ usando polvo de aluminio en 20 ml de agua de mar y 0.15 gr de NaCl a 60 °C [51].	35
Figura 1.5.- Curvas de generación de hidrógeno empleando una aleación Al-Hg-NaCl molida mecánicamente a diferentes tiempos [47].	36
Figura 1.6.- Dependencia del tamaño de partícula en la cantidad de hidrógeno liberado en la reacción entre aluminio y agua [54].	37
Figura 1.7.- Esquema representativo de las etapas en la reacción entre el aluminio y agua para la generación de hidrógeno [58].	39
Figura 1.8.- Proceso de evolución de hidrógeno al reaccionar aluminio nanométrico con agua a diferentes temperaturas [57].	40
Figura 1.9.- Efecto de la fuente del agua en la producción de H ₂ en el tiempo, empleando 1 gr de CaO, 0.05 gr de Al y 0.15 gr de NaCl [51].	41
Figura 1.10.- Esquema de la etapa de reacción rápida entre aluminio y agua en el proceso de generación de hidrógeno [48].	42
Figura 1.11.- Esquema de la etapa de reacción lenta entre aluminio y agua, en el proceso de generación de hidrógeno [48].	43
Figura 1.12.- Efectos de las colisiones en diferentes tipos de materiales sometidos a molienda mecánica [62].	44
Figura 2.1.- Diagrama de flujo de la experimentación realizada.	50
Figura 2.2.- Diagrama de fase del sistema Al-Fe mostrando los dos intermetálicos de interés.	51

Figura 2.3.- a) Hor no de inducc i3n inductotherm. b) a leaciones completamente solidificadas empleando moldes met3licos. c) Fragmentaci3n de la aleaci3n por fragilizaci3n ambiental.	52
Figura 2.4.- a) Molino de bolas SPEX 8000M, b) Vial y bolas de acero endurecido.	53
Figura 2.5.- Medidor de PH Hanna modelo HI 98121.	54
Figura 2.6.-Evaluaci3n de hidr3geno: antes (izquierda) y despu3s (derecha) de iniciarse la reacci3n.	55
Figura 2.7.- Dispositivo empleado para la medici3n de hidr3geno.	56
Figura 2.8.- Difract3metro de Rayos X Siemens D5000.	58
Figura 2.9.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.	59
Figura 2.10.- Microscopio Electrónico de Transmisi3n Phillips Tecnai F20.	60
Figura 3.1.- Difractograma obtenido de la colada FeAl ₃	62
Figura 3.2.- Difractograma obtenido de la colada Fe ₂ Al ₅	63
Figura 3.3.- a) An3lisis qu3mico EDS y b) Micrografía electrónica de barrido a 500X del intermet3lico FeAl ₃	64
Figura 3.4.- a) An3lisis qu3mico EDS y b) Micrografía electrónica de barrido a 500X del compuesto intermet3lico Fe ₂ Al ₅	65
Figura 3.5.- An3lisis por DRX mostrando la evoluci3n de la tr ansi3n de fase en funci3n del tiempo de molienda.	67
Figura 3.6.- Evoluci3n del tama3o de cristal y volumen de la celda del FeAl ₃ , a) para 0, 1 y 2.5 hr. y b) para 7.5, 10 y 15 hrs. de molienda.	69
Figura 3.7.-Refinamiento del patr3n de difracci3n para 5 min de molienda del FeAl ₃	70
Figura 3.8.- Refinamiento del patr3n de difracci3n para 1 hr de molienda del FeAl ₃	71
Figura 3.9.- An3lisis de MEB para FeAl ₃ molido, a) 1, b) 5 y c) 15 horas con sus respectivos an3lisis qu3micos.	74
Figura 3.10.-An3lisis de MET realizado al intermet3lico FeAl ₃ molido, a)1, b)5 y c) 15 horas. d) An3lisis qu3mico de a).	76
Figura 3.11.- Difractogramas para los diferentes tiempos de molienda del intermet3lico Fe ₂ Al ₅	77
Figura 3.12.- An3lisis de MEB para Fe ₂ Al ₅ molido, a) 1, b) 5 y c) 10 horas con sus respectivos an3lisis qu3micos.	78

Figura 3.13.- Análisis de MET realizado al intermetálico Fe_2Al_5 molido: a) 1, b) 5 y c) 10 horas, d) Análisis químico de c).....	79
Figura 3.14.- Características físicas mostradas con los diferentes tipos de agua: a) desionizada, b) destilada y c) potable, durante la reacción de generación de H_2	81
Figura 3.15.- Evolución de la generación de hidrógeno para los distintos tipos de agua.....	82
Figura 3.16.- Difractogramas obtenidos de los productos de la reacción al emplear los distintos tipos de agua.	83
Figura 3.17.- Velocidad de generación de hidrógeno en función del tiempo de almacenamiento de los polvos.....	85
Figura 3.18.- Velocidad de generación de hidrógeno para los tres diferentes tiempos de molienda del intermetálico Fe_2Al_5 , el emplear una solución de PH=12.	86
Figura 3.19.- Difractogramas obtenidos de los productos de la reacción para los distintos tiempos de molienda del intermetálico Fe_2Al_5	87
Figura 3.20.- Velocidad de generación de hidrógeno empleando el intermetálico Fe_2Al_5 , para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13).	89
Figura 3.21.- Generación total de hidrógeno empleando el intermetálico Fe_2Al_5 para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13 y ▼=14).....	90
Figura 3.22.- Difractograma obtenido de los productos de la reacción empleando Fe_2Al_5 y agua desionizada, la solución con CaO de PH=13 y la solución de NaOH de PH=14.....	92
Figura 3.23.- Análisis de MEB de los productos de reacción empleando Fe_2Al_5 y soluciones de CaO: a) PH=10, b) PH= 12, c) PH=13 y soluciones de NaOH: d) PH=10, e) PH=12 y c) PH=13.....	93
Figura 3.24.-a) Micrografía a 2500X de la muestra para un PH= 10, b) Mapeo de aluminio, c) Mapeo de hierro y d) Mapeo de oxígeno.	94
Figura 3.25.- Análisis químicos por EDS de los productos de la reacción al emplear: a) una solución de CaO de PH=13 y b) una solución de NaOH del mismo PH.....	95
Figura 3.26.- Análisis de MET de los productos de reacción al emplear el intermetálico Fe_2Al_5 con: a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.....	96

Figura 3.27.- Micro grafías de HRTEM de los productos de la reacción al emplear Fe_2Al_5 con: a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.....	97
Figura 3.28.- Análisis de mapeo en el modo HAADF para una partícula de Fe_2Al_5 después de reaccionar con agua desionizada.....	98
Figura 3.29.- Generación de hidrógeno empleando el intermetálico FeAl_3 , para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13).....	99
Figura 3.30.- Generación total de hidrógeno empleando el intermetálico FeAl_3 para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13 y ▼=14).....	101
Figura 3.31.- Difractograma obtenido de los productos de la reacción empleando FeAl_3 y agua desionizada, la solución con CaO de PH=13 y la solución de NaOH de PH=14.....	102
Figura 3.32.- Análisis de MEB de los productos de reacción empleando FeAl_3 y soluciones de CaO: a) PH=10, b) PH= 12, c) PH=13 y soluciones de NaOH: d) PH=10, e) PH=12 y c) PH=13.....	104
Figura 3.33.- a) Mapeo de composición elemental (Al, Fe y O) obtenido a 2500X de la muestra para un PH=10; b), c) y d) respectivos mapeos individuales para Al, Fe y O.	105
Figura 3.34.- Análisis químicos por EDS de los productos de la reacción al emplear: a) una solución de CaO de PH=13 y b) una solución de NaOH del mismo PH.....	106
Figura 3.35.- Análisis de MET de los productos de reacción al emplear FeAl_3 con: a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.	107
Figura 3.36.- Micrografías de HRTEM de los productos de la reacción al emplear FeAl_3 con a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.	107
Figura 3.37.- Análisis HAADF con sus respectivos mapeos para una partícula de FeAl_3 después de reaccionar con agua desionizada.....	108
Figura 3.38.- Velocidad de generación de hidrógeno para los dos intermetálicos, Fe_2Al_5 y FeAl_3 , para las soluciones de CaO con distintos valores de PH (■=10, ●=12, ▲=13).....	110
Figura 3.39.- Velocidad de generación de hidrógeno para los intermetálicos, Fe_2Al_5 y FeAl_3 y para las soluciones de NaOH con distintos valores de PH (■=10, ●=12, ▲=13 y ▼=14).	111

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.- Reactivos empleados para obtener las soluciones de trabajo.....	54
Tabla 2.2.- Experimentos para la reacción de generación de hidrógeno.....	55
Tabla 3.1.- Factor de ocupación para diferentes tiempos de molienda.	72

RESUMEN

En los últimos años, el mundo se ha enfrentado a una crisis energética por causa del agotamiento de los recursos y el aumento de los problemas ambientales tales como el calentamiento global y los cambios climáticos debidos a la liberación de grandes cantidades de CO_2 y de gases de efecto invernadero conllevando a una mala calidad del aire urbano. Por lo anterior es necesario un combustible alternativo que debe ser técnicamente factible, económicamente competitivo, ambientalmente aceptable, y fácilmente disponible. El hidrógeno cumple con todas estas características, sin embargo, la generación de este combustible es uno de sus principales retos, proponiéndose diversos métodos para su producción.

En el presente trabajo se muestran los resultados de la generación de hidrógeno por medio de la hidrólisis del aluminio, empleando los compuestos intermetálicos FeAl_3 y Fe_2Al_5 , la cual consiste en la reacción entre el aluminio y agua, teniendo como producto gas hidrógeno y un óxido o hidróxido de aluminio, los cuales no requieren de especial manejo ya que no son materiales tóxicos. Además, se tomó en cuenta del fenómeno de fragilización ambiental por hidrógeno que afecta dichos compuestos intermetálicos, es decir, son materiales que tienen la capacidad de reaccionar con la humedad del ambiente para liberar hidrógeno, pulverizando la aleación en cuestión de días, empleándose estos para dicho propósito. Estos compuestos intermetálicos fueron activados por medio de la molienda mecánica, con lo cual se favorece la reacción de liberación de hidrógeno debido, entre otras cosas, al refinamiento de partícula y de cristal, la incorporación de defectos puntuales y la liberación de superficie fresca, limpia de óxido superficial. Además, se emplearon aditivos tales como CaO y NaOH en solución, los cuales favorecen la reacción de generación de hidrógeno.

Los resultados obtenidos mostraron una mayor generación de hidrógeno al emplear soluciones de NaOH que con el uso de CaO , alcanzando eficiencias del 100% para los casos en el que la alcalinidad de la solución de NaOH fue alta ($\text{PH}=13$ y 14). Por lo tanto, este método puede ser implementado en un sistema a mayor escala para la producción de hidrógeno in situ y su alimentación a las celdas de combustible para la generación de energía.

ABSTRACT

The depletion of energy resources and the increase environmental problems such as global warming and climate changes has led the world to face an energy crisis in the last decades. The human activity has been responsible for the release of large amounts of CO₂ and greenhouse gas emissions leading to poor urban air quality. Therefore, it is necessary to have alternative energy sources. These resources must be technically feasible, economically competitive, environmentally acceptable, and readily available. Hydrogen meets all these features; however, the generation of this fuel is one of the main challenges for the researches. Nowadays, several synthesis methods for hydrogen production have been proposed, some of them being widely feasible.

In this work, the results of hydrogen generation through hydrolysis of aluminum from Fe₂Al₅ and FeAl₃ intermetallic compounds are shown. This process involves the reaction between aluminum and water. The reaction products are: hydrogen gas and an oxide or hydroxide of aluminum which does not require special handling because they are not toxic materials. Moreover, we took advantage of the phenomenon of hydrogen environmental embrittlement which affects the intermetallic compounds. These materials are able to react with the moisture in the air and release hydrogen. Hydrogen is responsible to pulverizing the intermetallic alloy in a few days as a result of a cleavage fracture.

In the present work, the intermetallic compounds were activated by means of the mechanical attrition. In this way the reaction of hydrogen can be favored due to the release of surface area. The crystal refinement and point defects incorporation to the material during milling lead to clean surface of the oxide material that improves the embrittlement reaction. Furthermore, additives such as CaO and NaOH, which increase the pH in solution were also used. The results obtained showed a better generation of hydrogen by using NaOH solutions than using CaO, reaching 100% efficiencies for cases in which the NaOH solution alkalinity was high (PH = 13 and 14). Therefore this method can be implemented in a production of hydrogen system in situ to feed fuel cells for power generation.

INTRODUCCION

En los últimos dos siglos, el consumo de energía en las tareas ordinarias del ser humano se ha basado únicamente en los combustibles fósiles, tales como; el carbón en el siglo XIX, gas natural y el petróleo crudo en el siglo XX. Por desgracia, esta economía basada en combustibles fósiles nos ha llevado a una serie de nuevos problemas en el siglo XXI, como el calentamiento global y los cambios climáticos debidos a la liberación de grandes cantidades de CO₂ y de gases de efecto invernadero, conllevando a una mala calidad del aire urbano y la reducción de la oferta mundial de petróleo crudo.

Desde mediados de la década de 1970 el concepto de la tecnología del hidrógeno, ecológicamente limpia y económica, ha estado cobrando impulso como la única solución viable para los problemas crecientes de energía en el mundo. La economía del hidrógeno ofrece una solución potencial para satisfacer las necesidades mundiales de energía reduciendo al mismo tiempo (y eventualmente eliminar) las emisiones de dióxido de carbono, otros gases de efecto invernadero y mejorar la seguridad energética.

El hidrógeno es el mejor combustible que produce energía limpia por medio de una pila de combustible, convirtiendo la energía química en eléctrica con un alto rendimiento en condiciones relativamente simples. Debido a su alta densidad de energía, las pilas de combustible son dispositivos atractivos para muchos tipos de aplicaciones fijas y móviles, tales como en vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, resolver el problema del almacenamiento in situ de este gas, así como el desarrollar métodos eficaces para su producción, son requisitos indispensables para cumplir con estas expectativas.

Con la finalidad de resolver el problema de su almacenamiento, es plausible pensar que una celda de combustible, logrará alimentarse in situ controladamente con hidrógeno, utilizando para esto una celda empaquetada de materiales económicos y agua, en donde ocurriría la disociación de la misma mediante una reacción muy espontánea. En este sentido, desde hace varias décadas, específicamente desde los años setentas del siglo pasado, se han realizado

diversas investigaciones, aunque aisladas, sobre la viabilidad de descomponer el agua y generar hidrógeno mediante el uso de metales.

Entre los distintos metales que pueden reaccionar con soluciones acuosas para generar hidrógeno, se encuentra que el aluminio puro y sus aleaciones han sido reconocidos entre los materiales más adecuados para el desarrollo de futuros procesos de producción de este gas. El aluminio puede ser almacenado y transportado de una manera mucho más sencilla y segura que el hidrógeno, es estable en condiciones normales y mucho menos costoso que los hidruros más prometedores para el almacenamiento, por ejemplo, el borohidruro de sodio (NaBH_4). Está documentado que las siguientes reacciones entre el aluminio y el agua, pueden efectuarse a temperaturas próximas a la temperatura ambiente [1, 2]:



Los subproductos de la reacción son óxidos e hidróxidos de aluminio que no son tóxicos y forman parte importante de la corteza terrestre para su eliminación. A diferencia de otros materiales, estos subproductos, después de su uso o en el caso de derrames, su tarea de recuperación no es complicada y no requiere un manejo especial. Además, ya existe un proceso comercial para reciclaje del óxido de aluminio regresándolo a aluminio puro.

El concepto de reacción entre el aluminio metálico y el agua para producir hidrógeno, ha sido bien estudiado en aluminio puro y algunas de sus aleaciones, el aluminio puro, por sí solo, no puede producir hidrógeno sino requiere de una activación, la cual se ha realizado utilizando varios procedimientos como molienda mecánica, agregando aditivos, elevando la temperatura, modificando el PH, etc., sin embargo, el caso de estudio en aleaciones de aluminio de tipo intermetálicas no ha sido abordado. Se encuentra que el aluminio en aleaciones intermetálicas sufre fragilización ambiental por hidrógeno, fenómeno que se encuentra bien documentado en la literatura desde los años ochentas, ya que afecta y limita las propiedades mecánicas de estos materiales.

Es importante puntualizar que por causa de este fenómeno estos materiales generan hidrógeno en forma muy espontánea, dañando por un lado, las propiedades del material, empero, por el otro, se puede tomar ventaja de él con la finalidad de estudiarlo y optimizarlo para conocer dos importantes factores: el primero, si el hidrógeno puede ser fácilmente liberado y suficiente para ser alimentado en una celda de combustible en línea, y segundo, si la cinética de producción puede controlarse para su uso con el mismo fin. El mecanismo que explica la fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos, y que fue propuesto desde los años ochentas es el siguiente:



El aluminio del compuesto intermetálico reacciona con el agua y produce hidrógeno monoatómico de alta fugacidad, el cual es responsable de la fragilización ambiental por hidrógeno y la pérdida de las propiedades del material. Se ha notado que el fenómeno llega a ser tan espontáneo en algunas composiciones intermetálicas que, literalmente lingotes completos terminan convirtiéndose en polvos finos, como consecuencia de que el hidrógeno disminuye las fuerzas de cohesión en la red atómica, induciendo así la llamada fractura por clivaje.

De esta forma, existe una coincidencia obvia entre los mecanismos de fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos y aquellos mecanismos de reacción que se ha empleado entre el agua y el aluminio para generar hidrógeno en previas investigaciones, empero, el mecanismo de reacción en intermetálicos es como ya se dijo, bastante espontáneo ya que ocurre a la temperatura ambiente. Parece increíble que este fenómeno no se haya abordado hasta el momento internacionalmente, en el sentido de su evaluación para conocer si el hidrógeno que se genera como consecuencia de esa reacción, pueda ser suficiente y cinéticamente controlado para ser alimentado en una celda de combustible.

Esta idea es justamente la base central del desarrollo de esta tesis, es decir, tomar ventaja de ese fenómeno para evaluarlo y optimizarlo con la idea de sintetizar hidrógeno fácilmente el

cual pueda ser empleado en dispositivos fijos o móviles de energía por medio del uso de las pilas de combustible, en aplicaciones portátiles, como generadores de emergencia y ordenadores portátiles, e incluso podría ser considerado para su posible uso como fuente de hidrógeno en vehículos a bordo a través de su uso en las celdas de combustible.

OBJETIVO GENERAL

Probar un material intermetálico económico que activado mediante la molienda mecánica y diversos aditivos no tóxicos agregados, genere mediante el simple contacto con el agua una cantidad de hidrógeno suficiente, para ser evaluado partiendo del conocimiento de la reacción de hidrólisis del aluminio y de la fragilización ambiental que los afecta. Tales materiales parten del sistema Al-Fe (FeAl_3 y Fe_2Al_5), para estos propósitos los materiales serán fabricados por fundición.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Sintetizar los materiales por colada convencional (FeAl_3 y Fe_2Al_5) caracterizando la aleación fabricada mediante DR-X y MEB.
- 2) Someter las aleaciones al proceso de molienda mecánica para inducir su activación mecánica.
- 3) Evaluar la estructura, forma y tamaño de los polvos mediante DR-X, MEB y MET, después de la activación por molienda.
- 4) Evaluar cualitativa y cuantitativamente la reacción de generación de hidrógeno en los polvos activados mecánicamente, utilizando diferentes soluciones de diferente PH, basadas en agua y adiciones de CaO y NaOH.
- 5) Evaluar la evolución de los productos generados mediante DRX, MET y MEB, toda vez realizada la reacción.

HIPOTESIS

Se espera que la liberación de hidrógeno se incremente significativamente al activar los materiales intermetálicos FeAl_3 y Fe_2Al_5 por medio de la molienda mecánica, los cuales son susceptibles a la fragilización ambiental por hidrógeno. Esto debido a la introducción de defectos cristalinos y exposición de una mayor área superficial que se obtiene durante ese proceso. Además, una mayor generación se obtendrá empleando soluciones alcalinas con diferentes sustancias, las cuales aceleran la reacción de generación de hidrógeno, favoreciendo la fractura de una capa de alúmina ocurren en todas las aleaciones de aluminio y la que impide el libre contacto de la solución con el aluminio para el incremento de la liberación de este gas.

JUSTIFICACION

En el presente trabajo se intenta producir materiales capaces de generar hidrógeno para su uso en tecnologías limpias y de energía renovable, que conlleva a la disminución significativa de la emisión de gases de efecto invernadero, el cual es uno de los principales problemas ambientales de los últimos años. Para ello, se tomará ventaja del fenómeno de fragilización ambiental empleando la molienda mecánica como medio de activación y materiales económicos con lo cual se reducen significativamente el costo de producción de hidrógeno. Para esto, se utilizarán los compuestos intermetálicos FeAl_3 y Fe_2Al_5 , los cuales no han sido empleados para este propósito, dado que se conoce ampliamente que sufren fragilización ambiental por hidrógeno la cual se incrementa, debido a los altos porcentajes de aluminio que contienen. Además, este método puede ser implementado en un sistema de producción de hidrógeno in situ para alimentar las celdas de combustible y evitar, de este modo, el almacenamiento del mismo, el cual es uno de los principales problemas para el desarrollo de la tecnología del hidrógeno como combustible en automóviles.

CAPITULO I.- REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1.- INTERMETALICOS

1.1.1.- Definición

Un compuesto intermetálico lo constituyen dos o más metales cuya composición es estequiométrica (1:1, 1:2, 1:3), generalmente tienen una estructura cristalina diferente a las de los metales integrantes y poseen redes atómicas ordenadas de largo alcance de cada átomo participante, llamadas superredes [3].

En estos compuestos existe una fuerte afinidad entre los diferentes átomos, siendo ésta mayor a la fuerza de enlace que existe entre los átomos del mismo tipo. Sus enlaces son aún de naturaleza metálica pero con carácter iónico adicional debido a la diferencia en sus electronegatividades [4]. Esta atracción entre los diferentes átomos induce al cristal a tomar una estructura ordenada adoptada por enlaces preferentemente iónicos, colocando a cada elemento en una posición discreta en la estructura cristalina llamada subred, al conjunto de dos o más subredes se le conoce como superred.

1.1.1.1.- Intermetálicos del sistema Al-Fe.

La naturaleza ordenada de los compuestos intermetálicos también exhibe atractivas propiedades a altas temperaturas debido a la presencia de superredes ordenadas de largo alcance, que reducen la movilidad de dislocación y procesos de difusión a temperaturas elevadas [5]. Los intermetálicos o fases ordenadas metálicas basados en aluminio también llamados aluminuros de metal, son claramente diferentes a las soluciones sólidas, o aleaciones convencionales. Los aluminuros de níquel y hierro poseen alta concentración de aluminio, por lo tanto la formación de una capa de alúmina continua y adherente sobre la superficie externa del material siempre se presenta, dándole propiedades de resistencia a la oxidación y corrosión. En contraste, la mayoría de las aleaciones y superaleaciones capaces de operar por encima de 700°C en ambientes que contienen oxígeno que contengan menos de 2% en peso de aluminio, contienen alta concentración de cromo para protección contra la oxidación[6]. Los aluminuros de níquel y hierro por lo tanto, podrán proporcionar una excelente resistencia a la

oxidación a temperaturas que van desde 1100 a 1400°C debido a su alto contenido de aluminio y puntos de fusión altos [7].

1.1.2.- Diagrama de fase.

Las diferentes fases presentes en el sistema Al-Fe se muestran en el diagrama de la figura 1.1.

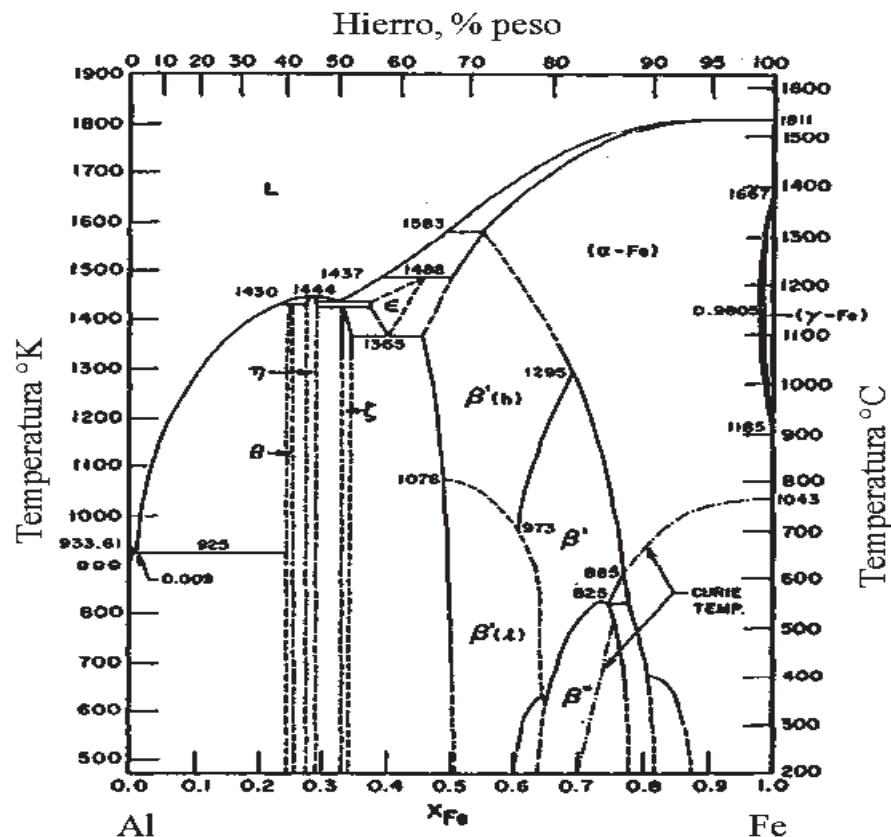


Figura 1.1.- Diagrama de fase del sistema Al-Fe [8].

Primeramente se observa una solución sólida desordenada de Al en Fe (α) que es estable a concentraciones menores de aluminio (entre 18-20 % at). Cerca de esta composición existen dos fases ordenadas (β' y β'') ambas poseen un amplio rango de estabilidad. Cerca de la composición Fe_3Al las siguientes fases de equilibrio han sido confirmadas: la solución sólida desordenada (α); Fe_3Al con una estructura ordenada imperfectamente β' ; una Fe_3Al con una estructura ordenada β'' ; y las dos regiones de fase, $\alpha+\beta'$ y $\alpha+\beta''$. La parte del diagrama rica en aluminio por debajo de 1000 K es extremadamente complicada y muchas características

reportadas hasta ahora no están completamente resueltas [9]. Entre las fases que se encuentran en este rango esta: el FeAl_3 (fase θ) con una estructura monoclinica centrada muy compleja; la Fe_2Al_5 (fase η) con una estructura ortorrómbica centrada; el FeAl_2 (fase ζ) con una estructura romboédrica compleja; el FeAl_6 con una estructura ortorrómbica isotópica con MnAl_6 , esta es una fase metaestable al igual que el Fe_2Al_9 que tiene una estructura monoclinica las cuales no se muestran en el diagrama de fase.

1.1.3.- Propiedades

En comparación con otros materiales metálicos convencionales, compuestos intermetálicos tienen las ventajas de baja densidad, alto punto de fusión, elevada resistencia específica y la ductilidad de vencimiento, que les hacen los materiales promisorios estructurales de alta temperatura para aplicaciones de automóviles, la aviación y aeroespacial [3].

La deformación plástica es más difícil en los intermetálicos que en los metales y en las aleaciones metálicas convencionales debido al enlace atómico más fuerte y a la distribución atómica ordenada lo cual da como resultado estructuras cristalinas más complejas. En efecto la experiencia muestra que la fragilización de intermetálicos incrementa con la disminución de la simetría de la red y el incremento del tamaño de la celda unitaria [4].

Al igual que los cerámicos, sin embargo, la mayor desventaja de los intermetálicos es su baja ductilidad, particularmente a temperaturas bajas e intermedias. Las razones para la falta de ductilidad varían de un compuesto a otro, pero que incluyen (1) un número limitado de modos de deformación fácil para satisfacer el criterio de von Mises, (2) operación de dislocaciones con vectores deslizantes grandes, (3) restringida transversal de deslizamiento, (4) dificultad de transmitir deslizamiento a través de los límites de grano, (5) debilidad en los límites de grano, (6) la segregación de solutos a los límites de grano, (7) el enlace covalente y la alta tensión, y (8) la susceptibilidad del medio ambiente. Se ha demostrado, sin embargo, que algunos intermetálicos puede hacerse dúctiles por adiciones de aleación pequeñas: Ni_3Al con boro, TiAl con Mn, Ti_3Al con Nb. Esta observación ha animado a la investigación y el desarrollo reciente de intermetálicos, y la posibilidad de aplicación de dichos materiales [10].

1.1.4.- Fragilización de hidrógeno en intermetálicos.

Se tiene conocimiento de que el hidrógeno reduce la vida útil de muchos componentes metálicos. Tales reducciones pueden manifestarse como burbujas, como un decrecimiento en la resistencia a la fatiga, como una mayor fluencia, como la precipitación de una fase hidruro, y más comúnmente como una fractura macroscópicamente frágil. Esta inesperada fractura frágil es comúnmente denominada fragilización por hidrógeno. Entre los materiales susceptibles al fenómeno de fragilización por hidrógeno figuran los compuestos intermetálicos. El hidrógeno causa fragilización en intermetálicos expuestos en ambientes húmedos. El primero en reportar este fenómeno fue C.T Liu [11] a finales de los ochentas. Desde entonces muchas investigaciones se han dedicado a estudiar, en varios tipos de intermetálicos (AlNi, AlTi, AlFe, etc.), como eliminar este fenómeno [11-14], dado que afecta drásticamente las propiedades mecánicas de los mismos.

La fragilización por hidrógeno involucra una fractura frágil causada por la penetración y difusión del hidrógeno atómico en la estructura cristalina de una aleación. El efecto final de este proceso es la fractura por clivaje, tal como se ha mostrado en algunas aleaciones de aluminio [14, 15], en las que este metal se hace reaccionar con el agua ambiental [12]. El fenómeno ocurre por la exposición de las aleaciones a vapor de agua que reacciona descomponiéndose en oxígeno e hidrógeno. El mecanismo puede comenzar al generar hidrógeno proveniente de una reacción electroquímica del tipo expresado en las reacciones (6) y (7), y la inmediata difusión de átomos solitarios de este gas a través del metal.



La fragilización por hidrógeno ambiental involucra la acción conjunta de carga mecánica y la reacción química, lo cual se manifiesta en una fractura frágil en intermetálicos con altos contenidos de aluminio. En el caso de aleaciones de aluminio [14, 16], la presencia de vapor de agua bajo ciertas condiciones ambientales favorece el ataque por hidrógeno, el cual es formado por la reacción química (4), entre el vapor de agua y el aluminio. Es importante mencionar que este mecanismo es idéntico al de aleaciones de aluminio que no son

intermetálicas y que han sido estudiadas para generar hidrógeno, empero, en intermetálicos es un “fenómeno natural o espontáneo”.

De esta forma, el proceso de fragilización comienza con la quimisorción del hidrógeno en la aleación, el cual se disocia en hidrógeno atómico que se difunde hacia el interior del material generando fracturas por clivaje (o transgranular):



Los productos de la reacción son en primer lugar óxido de aluminio (Al_2O_3), el cual recubre el material evitando su posterior oxidación. El hidrógeno que se genera, penetra en la estructura causando fragilización por clivaje [17].

La absorción del hidrógeno requiere la presencia de hidrógeno atómico en la superficie de la aleación. En principio sólo una fracción del hidrógeno producido es absorbida, esta cantidad depende de la eficacia del proceso de disociación y de las condiciones de la superficie del metal, por lo que la presencia de una alta densidad de porosidad y/o fracturas superficiales favorecerá el proceso de difusión del vapor de agua.

Por otro lado, la película delgada de óxido puede reducir apreciablemente la capacidad de difusión del agua, por lo que el mecanismo de fragilización es pasivado. Sin embargo, la capa de alúmina no es protectora de la difusión del hidrógeno, de manera que el hidrógeno monoatómico generado, puede difundirse directamente hacia el intermetálico [16]. El hidrógeno molecular, no causa una fragilización mayor en FeAl [18], esto debido a su baja fugacidad comparada con la que tiene el hidrógeno monoatómico producido por la reacción de fragilización que sufre los intermetálicos. Una vez que se ha formado el hidrógeno por alguna de las reacciones anteriores, una elevación en la temperatura ocurre (reacción exotérmica), aumentando la solubilidad del gas, y por tanto, la difusión hacia el metal.

Aunque en la actualidad aun no se determina por completo el mecanismo definitivo por el cual el hidrógeno causa la fragilización, existen varias teorías que han sido propuestas para tratar

de entender el fenómeno que sucede. A través de estos mecanismos los átomos de hidrógeno en primer lugar, pueden dar lugar a la fractura por clivaje y posteriormente alojarse en los intersticios y/o sitios extraordinarios que se asocian a defectos cristalinos como son límites de grano, vacancias y dislocaciones [18]. En estos sitios se recombina el hidrógeno para formar moléculas, de esta manera se genera una presión al interior del material, disminuyendo la ductilidad y por el aumento en la presión al interior de la estructura se favorece el agrietamiento [18]. Las teorías que se han propuesto para explicar el mecanismo por el cual el hidrógeno causa la fragilización se explican a continuación.

- 1) Defectos puntuales. En el caso de la presencia de vacancias, las cuales por un lado, fungen como caminos por los cuales, las moléculas de hidrógeno difunden hacia el interior de la estructura, y por otro, siendo sitios en los cuales se da una acumulación de moléculas de hidrógeno, por ejemplo, estudios previos confirman que en una sola vacancia se pueden acumular hasta veinte átomos de H_2 [19], el incremento de vacancias generaría un incremento de defectos como el anteriormente descrito, por lo que se ha detectado, la presencia de defectos triples en sistemas intermetálicos [19], las cuales disminuyen la fuerza de enlace y provoca la fractura por clivaje.
- 2) Decohesión. Otra teoría, hace referencia a la decohesión, o disminución de la fuerza de unión por hidrógeno, la cual causa la fractura por clivaje. Investigaciones previas [16, 18], indican que el hidrógeno reduce la fuerza de unión en intermetálicos Fe-Al, además existen reportes [18] de agrietamientos inducidos por hidrógeno en metales estructurales que han sido atribuidos a decohesión. Hasta ahora todas las investigaciones de agrietamiento causado por hidrógeno en intermetálicos, han postulado un mecanismo de decohesión como el responsable. La evidencia de decohesión en intermetálicos se basa en la apariencia frágil de la superficie fracturada así como la propensión para el clivaje que tienen estos materiales en los planos $\{001\}$.
- 3) Formación de hidruros. Un mecanismo que explica el fenómeno de fragilización ambiental está relacionado con la formación de hidruros: varios sistemas metálicos exhiben una fragilización por hidrógeno debido al estrés inducido por la formación de

hidruros y su subsecuente fractura frágil [20]. Estos sistemas incluyen a los metales del grupo VIII, y algunos otros elementos como Nb, V, Ta [19], además de aleaciones basadas en estos metales. Los requerimientos básicos para que se presente tal fragilización, son que el hidruro precipite y se establezca por la presencia del hidrógeno y que a su vez este genere una grieta, la cual va a producir una tensión que traerá como consecuencia la falla. Los sistemas típicos que exhiben esta falla por este mecanismo también forman hidruros cuando la fugacidad del hidrógeno es lo suficientemente alta.

1.1.4.1.- Efecto del porcentaje de Al en la fragilización

Una teoría más indica que la fractura en intermetálicos, depende del contenido de aluminio. El modo de fractura en aleaciones que contienen menos del 40 % de Al, se fracturan por clivaje transgranular, mientras que aleaciones con más del 40% de Al, se fracturan intergranularmente. Así el intermetálico FeAl sufre una fractura de tipo intergranular, debido a la fragilidad de los límites de grano. Mientras que el intermetálico Fe₃Al no sufre de debilidad en sus límites de grano [18]. Por otro lado, es el incremento de Al en la composición, aumenta los enlaces Al-Al, lo que trae como consecuencia una reducción en el tiempo en que se degrada el material [16].

Una hipótesis más indica que una vez que este hidrógeno es desprendido y penetra en la estructura, este se acumula en los espacios intersticiales, trasladándose a las vacancias, donde concentraciones de H₂, promueven un esfuerzo local, que causa microgrietas y trae como resultado la fractura [21]. Pese a que no está claro cuál es el mecanismo principal, se cree que la combinación de las teorías antes mencionadas, contribuyen simultáneamente para que se presente la fragilización [21].

Una teoría que se expone aquí consiste en que este tipo de fragilización se debe en parte al contenido de Al en el intermetálico, pero más aun al empaquetamiento que tienen estos. La estructura intermetálica debe influir en el comportamiento de estos materiales, por ejemplo, el aluminio tiene su estado energético más favorable en una red del tipo FCC, de tal forma que cuando aparece en exceso en una estructura cuya simetría es menor puede sufrir más fácilmente fragilización ambiental por causa de enlaces más débiles o no polares entre los

átomos pero en una configuración atómica que no es estable para este átomo. Esto conlleva a que se favorezcan sitios de esfuerzo localizado, que favorecerá la falla mecánica. Lo cual aunado a los demás fenómenos relacionados con la fragilización trae como consecuencia la fractura espontánea del material.

1.2.- HIDROGENO

En los últimos años, el mundo se ha enfrentado a una crisis energética debido al agotamiento de los recursos y el aumento de los problemas ambientales [22]. El uso generalizado de combustibles fósiles dentro de la infraestructura energética actual se considera como la mayor fuente de emisiones de dióxido de carbono, que es en gran parte responsable del calentamiento global y el cambio climático [23]. Además de la disminución de los suministros de crudo y la inestabilidad política en las regiones con grandes reservas de petróleo, estrictas regulaciones de emisiones crean la necesidad de combustibles alternativos [24]. Un combustible alternativo debe ser técnicamente factible, económicamente competitivo, ambientalmente aceptable, y fácilmente disponible. Numerosos combustibles se han propuesto incluyendo el biodiesel, metanol, etanol, hidrógeno, el boro, el gas natural, gas licuado de petróleo (GLP) y los combustibles solares.

Uno de estos combustibles alternativos es el hidrógeno el cual es el elemento más abundante en el universo [24]. El hidrógeno tiene el potencial como combustible de ensueño de un futuro, con una creciente demanda a través de los años [25], con muchos beneficios sociales, económicos y ambientales en su haber. Tiene el potencial a largo plazo para reducir la dependencia del petróleo extranjero y reducir las emisiones de carbono del sector de transporte ya que en el futuro puede ser producido en cantidades prácticamente ilimitadas utilizando fuentes de energía renovables [26].

1.2.1.- Propiedades como combustible

El hidrógeno es el elemento más ligero, gas incoloro, inodoro, insípido y no tóxico que se encuentra en el aire en concentraciones de aproximadamente 100 ppm (0.01%) [27]. Es el elemento más abundante en el universo, lo que representa el 75% de materia y más del 90% en número de átomos [28]. Además, tiene el mayor contenido de energía específica de todos los

combustibles convencionales [26] de alrededor de 122 KJ/gr, que es 2.75 veces mayor que los combustibles hidrocarburos [29]. Las propiedades que contribuyen a su uso como combustible son:

- a) Límites de inflamabilidad. El hidrógeno tiene un amplio rango de inflamabilidad en comparación con otros combustibles. Los motores de hidrógeno, por lo tanto, se pueden operar con más eficacia en mezclas excesivamente delgadas que los motores de gasolina. Desde un 4% en volumen de hidrógeno mezclado con aire puede ser eficiente como combustible [30].
- b) Energía de ignición. El hidrógeno tiene la energía de ignición muy baja (0.02 MJ).
- c) Límites de la detonación. El hidrógeno es detonable sobre una gama muy amplia de concentraciones cuando está confinado, sin embargo, a diferencia de muchos otros combustibles, es muy difícil para detonar si no está confinado.
- d) Temperatura de ignición. En comparación con los otros combustibles, el hidrógeno tiene una temperatura de ignición superior.
- e) Velocidad de flama. La velocidad de la flama de hidrógeno es casi un orden de magnitud superior (más rápida) que el de la gasolina.
- f) Difusividad. El hidrógeno tiene difusividad muy alta. Esta capacidad de dispersarse en el aire es considerablemente mayor que la gasolina y es ventajosa por dos razones principales [31]: (1) que facilita la formación de una mezcla uniforme de combustible y aire, y (2) si una fuga de hidrógeno se desarrolla, el hidrógeno se dispersa rápidamente. Así, las condiciones inseguras o bien pueden evitarse o minimizarse.
- g) Muy baja densidad. El hidrógeno tiene una densidad muy baja. Esto da lugar a dos problemas cuando se utiliza en un motor de combustión interna [31]: (1) un gran volumen es necesario para almacenar hidrógeno suficiente para dar a un vehículo un tiempo de conducción adecuado, y (2) la densidad de energía de una mezcla hidrógeno-aire es baja, y por tanto, la potencia de salida se reduce.

En comparación con un motor de combustión de gasolina, la emisión de óxidos de nitrógeno es mucho menor en el motor de hidrógeno como combustible. El producto de la combustión de hidrógeno con aire es vapor de agua y la contaminación es despreciable

cuando la temperatura máxima está limitada. Algunos óxidos de nitrógeno se forman a temperaturas de combustión muy alta (< 2300 K), por suerte, la temperatura de ignición de automóviles de hidrógeno es sólo 858 K [32].

1.2.2.- Problemática

El hidrógeno es considerado como el mejor portador de energía limpia, debido a su peso ligero, alta densidad de energía y cero contaminación [33]. Sin embargo, la producción de bajo costo y el almacenamiento seguro del hidrógeno plantea considerables desafíos técnicos. Los principales inconvenientes de utilizar el hidrógeno como combustible para el transporte son los enormes tanques de almacenamiento a bordo, que son necesarios debido a la extremadamente baja densidad del hidrógeno. El hidrógeno puede ser almacenado a bordo de un vehículo como un gas comprimido, como un líquido en recipientes criogénicos, o como un gas vinculado con ciertos metales en hidruros metálicos [31]. Sin embargo, debido a la baja densidad, el hidrógeno comprimido no será capaz de dar una gama comparable a la de la gasolina. El hidrógeno puede alcanzar una densidad razonable adsorbida en estos hidruros metálicos, pero el peso de los metales hace que el sistema sea muy pesado.

La falta de infraestructura se utiliza como una objeción importante para el uso de hidrógeno. Los primeros autos impulsados por hidrógeno, probablemente se venderán como una flota de vehículos para empresas que cubren un área geográfica limitada, por ejemplo, los taxis, autobuses, vehículos de locales municipales, y los coches de mensajería. La ausencia de "estaciones de llenado de hidrógeno" en cada esquina no sería un problema para este tipo de vehículos. La introducción de hidrógeno como combustible propulsor en una escala mayor y para el uso en automóviles particulares sin embargo requeriría una infraestructura establecida [34].

El elevado costo de los equipos de hidrógeno y pilas de combustible ha sido una barrera para el avance adicional en el uso de la tecnología del hidrógeno. Uno de los elementos más caros en la producción de celdas de combustible es el platino (usado como un catalizador). Un estudio llevado a cabo por parte de la compañía Ford muestra que el precio de las pilas de combustible podría reducirse para que coincida con el motor de combustión. De hecho, uno de

los principales desafíos de hoy para pilas de combustible de hidrógeno y la tecnología de otros está haciendo la transición de la fase de prototipo a la producción en masa [34].

1.3.- REACCION DE HIDROLISIS DE ALUMINIO PARA LA GENERACION DE HIDROGENO.

El hidrógeno puede ser producido en muchas formas diferentes, tales como a través de la descomposición directa o la oxidación parcial de compuestos de hidrocarburos [35, 36], el reformado con vapor de hidrocarburos [36, 37], hidruros químicos que reaccionan con el agua [38], la descomposición del agua usando catalizadores de metal-óxido bajo energía solar [39-41]. Sin embargo, todos los métodos de producción anteriores sufren de varias desventajas. Por ejemplo, la descomposición directa o la oxidación parcial de hidrocarburos reaccionantes requieren temperaturas elevadas y produce cantidades considerables de CO y otros subproductos. El reformado de metanol produce hidrógeno a temperaturas más bajas, con CO considerablemente menor que la oxidación de hidrocarburos [36, 37], sin embargo, este proceso es endotérmico, y se requiere el calor suministrado externamente para mantener la reacción. Los hidruros químicos tales como LiBH_4 , NaBH_4 , NaH , y MgH_2 reaccionan con el agua directamente y generan grandes cantidades de hidrógeno bajo condiciones ambientales [38], sin embargo, la desactivación de los catalizadores (Pt, Ru), el tratamiento de los subproductos de hidróxido, el control de la velocidad de reacción, y el alto precio de los reactivos son todos los impedimentos para la comercialización de este proceso.

Otro de los procesos prometedores para la generación de hidrógeno es la reacción de hidrólisis de aluminio (Al) con soluciones acuosas alcalinas [42]. Un gramo de Al puede producir 1.36 L de H_2 cuando reacciona completamente con agua en condiciones ambientales. Sin embargo, la reacción directa de Al metálico con agua pura es difícil, debido a una densa película de Al_2O_3 (3-6 nm de espesor) que pasiva la superficie del Al [43]. El aluminio metálico reacciona continuamente con agua cuando la capa pasiva de Al_2O_3 se expone a soluciones ácidas o alcalinas, sin embargo, la contaminación del medio ambiente y la pasivación metálica fácil de Al son los principales problemas con este método [42]. Varios procesos novedosos alternativos que permitan la reacción directa del metal de Al y el agua pura en condiciones ambientales han sido propuestos, los cuales se describen a continuación.

1.3.1.- Aleaciones de Aluminio.

Kravchenko et al., [44] estudiaron compuestos a base de aluminio dopados con galio, indio, zinc y estaño, para generar hidrógeno, cuyos resultados se muestran en la figura 1.2. Las muestras que contienen hasta un 80 % en peso de Al son mezclas multifase que contienen granos dispersos de soluciones sólidas a base de aluminio, así como componentes de una aleación, es decir, zinc, estaño, y InSn_4 , y una fase líquida, que es un eutéctico con un punto de fusión de 6°C . Esta fase líquida protege la superficie del aluminio de la formación de la película de óxido, y por lo tanto, en gran medida es la responsable de la reactividad de las aleaciones. Estas partículas también reaccionaron vigorosamente con agua con la formación simultánea de un precipitado gris oscuro. Cabe destacar que si la aleación de fundición estaba desprovista de galio, las reacciones de las aleaciones con agua virtualmente no tuvieron lugar. La ausencia de indio en la aleación también condujo a una fuerte disminución en la capacidad hidrolítica de este último. Por otra parte la temperatura también tuvo que ser incrementada ya que a temperatura ambiente, las reacciones de estas aleaciones con agua procedieron tan lentamente que la sensibilidad del método de seguimiento de la evolución de gas no permitió coleccionar la cantidad de hidrógeno desprendido en función del tiempo. A los 82°C , esta reacción se volvió notable (curvas 1 y 2).

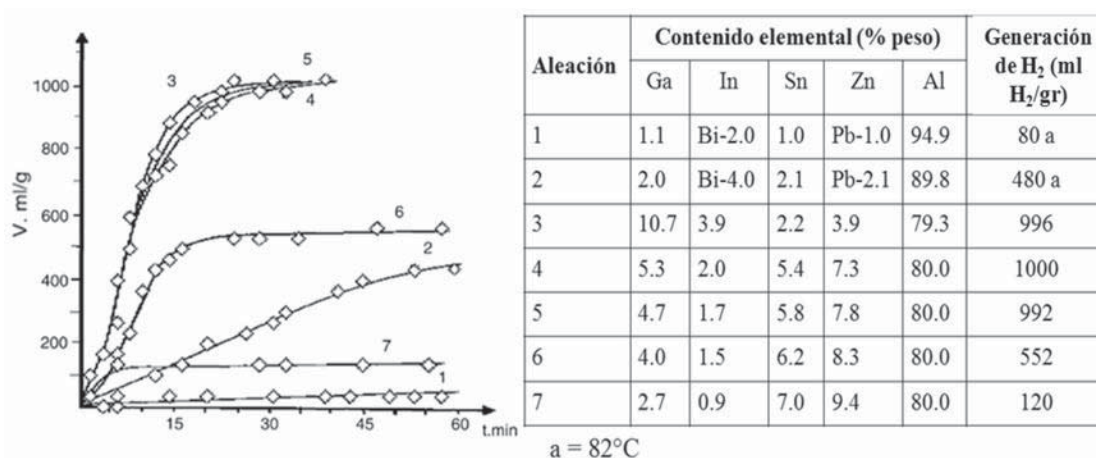


Figura 1.2.- Curvas de evolución de hidrógeno en la reacción de aleaciones de aluminio con agua (las composiciones de las aleaciones corresponden a los de la tabla) [44].

Soler et al., [45] estudiaron la producción de hidrógeno utilizando aleaciones de aluminio y aluminio con soluciones acuosas alcalinas. Los resultados preliminares mostraron que un

aumento de la concentración de la solución alcalina y la temperatura de la solución de trabajo produjo un aumento de la velocidad de producción de hidrógeno utilizando aluminio puro. Además, una mejora de las velocidades de producción de hidrógeno y de los rendimientos se observó variando la composición de las aleaciones de aluminio y aumentando su superficie reactiva, con resultados interesantes para aleaciones de Al-Si y Al-Co. Además, una parte de silicio podría reaccionar en medio básico para la generación de una cantidad extra de hidrógeno.

Mahmoodi et al., [46] sintetizaron tres aleaciones de aluminio por medio de la molienda mecánica. Las composiciones de dichas aleaciones fueron Al-7% en peso de Si, Al-7% en peso de C y Al-7% en peso de Bi, todas ellas molidas por un tiempo de una hora en un molino planetario. Posteriormente fueron activadas mecánicamente con la adición de partículas de NaCl ya que estas, además de actuar como nano-molinos también rodean las partículas de aluminio activadas y evitan la re-oxidación de las partículas al exponerse al aire. Todas aleaciones mostraron un incremento en la velocidad de generación de hidrógeno además de que se eliminó el tiempo de inducción mostrado en la reacción entre el agua y polvos de aluminio sin ningún aditivo. La aleación que mostró mejor generación de hidrógeno fue Al-7%wtBi a un flujo promedio de 713 ml/min.

Fan et al., [47] sintetizaron dos aleaciones de aluminio (Al-Hg y Al-In), las cuales forman una celda microgalvánica, que fueron molidas en un molino planetario en una atmósfera de argón durante 5 horas. Posteriormente se evaluó la cantidad de hidrógeno al reaccionar dichos polvos con agua destilada con el objetivo de tener una referencia ya que después se fabricaron diferentes aleaciones agregando diferentes aditivos a diferentes composiciones. En el caso de Al-Hg, las aleaciones que contienen NaCl mostraron una mayor generación de hidrógeno que aquellas que no contienen, mostrando la máxima liberación la aleación con la composición Al-5% peso de Hg-5% peso de NaCl. Otro de los aditivos empleados fue el cadmio cuyo efecto fue la disminución de la generación de hidrógeno. Esta disminución se vuelve más significativa a medida que se incrementa el contenido de cadmio en la aleación debido a la formación de una solución sólida de Hg-Cd. En el caso de las aleaciones de Al-In con adición de NaCl se observó un efecto diferente al descrito anteriormente, en este caso la generación de

hidrógeno fue más rápida en los primeros minutos de reacción al incrementar el contenido de NaCl, sin embargo, la generación total de hidrógeno fue menor a medida que el contenido de NaCl fue mayor debido a una posible pasivación de la aleación.

Varios compuestos de polvos de aluminio-óxido de metal fueron preparados por molienda mecánica y considerados para la producción de hidrógeno en la reacción de Al-H₂O [48]. Los polvos incluyen composiciones capaces de reacción independiente: Al-MoO₃, Al-Bi₂O₃, y Al-CuO, así como composiciones químicamente inertes Al-MgO y Al-Al₂O₃. En la mayoría de los experimentos, el matraz que contiene agua y polvo compuesto se mantuvo a 80 °C; adicionales experimentos se realizaron limitados a temperaturas variadas. Las velocidades de reacción se vieron afectadas por la composición específica, el compuesto de Al-Bi₂O₃ reacciona mucho más rápidamente que otros materiales. Se observó que la reacción de descomposición Al-agua, que inicia a 80 °C puede ser detenida por completo por el enfriamiento del matraz a temperatura ambiente, la reacción no se reinició a temperatura ambiente, pero podría ser reanudada a su velocidad anterior calentando el matraz de nuevo a 80 °C. Para el compuesto Al-MoO₃, una interrupción en la producción de hidrógeno se observó a una temperatura constante, que estaba asociada con la formación de MoO_{2.4}(OH)_{0.6}, una fase hidratada de MoO₃. La evidencia de reacciones secundarias que interfieren con la reacción de descomposición Al-agua generando Bi y Cu metálico se obtuvo para los experimentos de Al-Bi₂O₃, y compuestos de Al-CuO, respectivamente [48].

Aparte del uso de aluminio o sus aleaciones, la combinación de borohidruro de sodio (NaBH₄) con aluminio (o aleaciones de aluminio) en soluciones alcalinas es capaz de mejorar tanto la velocidad de producción de hidrógeno y el rendimiento de conversión [49]. Esta mejora se atribuyó tanto al aumento de pH causada por la hidrólisis de NaBH₄ y los efectos catalíticos de algunas aleaciones de aluminio en la hidrólisis de NaBH₄ [49]. Sin embargo, el NaBH₄ que es un hidruro complejo formado a partir de bórax, es bastante caro para la producción de hidrógeno.

Recientemente se ha propuesto un nuevo método para generar hidrógeno a partir de agua y aluminio con yodo como aditivo para activar el aluminio [50]. Se ha encontrado que el AlI₃ en

etanol se podría preparar para reacciones químicas de polvo de aluminio y yodo en etanol a temperatura ambiente [50]. Esto significa que I_2 puede penetrar a través de la capa de óxido superficial y reaccionar con el polvo de aluminio para formar AlI_3 . El AlI_3 tiene una alta solubilidad en etanol, en consecuencia, la capa de óxido superficial puede ser destruida y el polvo de Al inerte se activa para la reacción química adicional.

1.3.2.- Mezcla de aditivos.

Skrovan et al., [2] evaluaron la cantidad de hidrógeno generado empleando partículas de aluminio y un aditivo el cual juega a un papel muy importante ya que es responsable en gran medida de la activación de los polvos. El aditivo que mejores resultados proporcionó fue la alúmina la cual fue agregada al polvo de aluminio en diferentes proporciones, esta alúmina fue mezclada únicamente con el aluminio sirviendo como un agente abrasivo para destruir la capa de óxido de la superficie del aluminio. Otro de los parámetros importantes fue la temperatura de la solución empleada para la reacción la cual siempre estuvo por arriba de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cabe mencionar que la solución fue calentada a la temperatura deseada para llevar a cabo la reacción, pero una vez iniciada esta, no se tuvo un control de la temperatura. La figura 1.3 muestra la evolución de hidrógeno a través del tiempo de 0.5 gr de polvo de aluminio puesto a reaccionar en agua desionizada a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hay un claro y dramático incremento en la cantidad de hidrógeno generado cuando el polvo de aluminio fue agregado con 5 gr de polvo de Al_2O_3 .

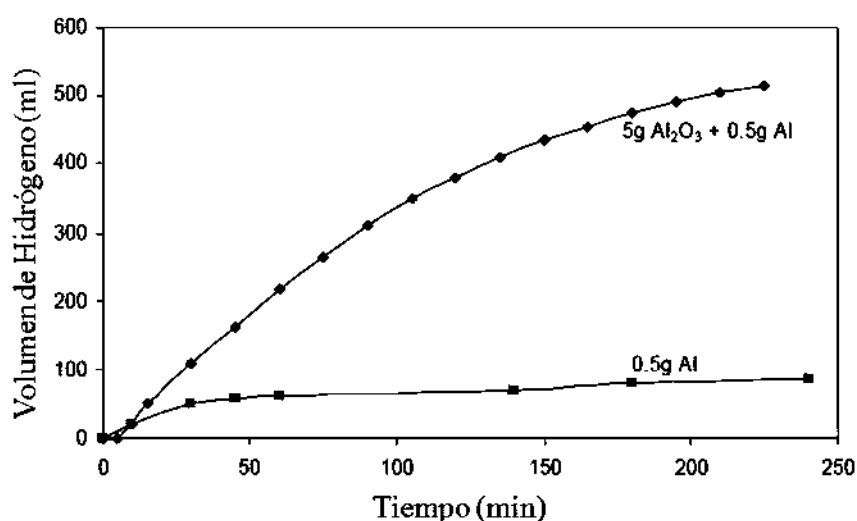


Figura 1.3.- Efecto del polvo de alúmina en la evolución de hidrógeno al hacer reaccionar 0.5 gr de polvo de aluminio en 75 ml de agua desionizada a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2].

Pudukudy et al., [51] estudiaron la generación de hidrógeno a partir de agua de mar y usando óxido de calcio en lugar de hidróxido de sodio como aditivo en la reacción entre el aluminio y el agua. Los minerales presentes en el agua de mar y el uso de NaCl favorecen las tasas de producción de hidrógeno. También se observa que al variar las condiciones de la reacción tiene un marcado efecto en el periodo de inducción para la evolución de H_2 . En este caso se emplearon latas usadas de aluminio debido a razones económicas. El CaO básico y otros de los aditivos destruyen la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) en la superficie de Al causando la continua evolución de H_2 . La cantidad de CaO también fue variada y los resultados se muestran en la figura 1.4. Los mejores resultados se observan al emplear 3 grs de CaO bajo las condiciones seleccionadas. Sin embargo, no está muy claro el mecanismo, aunque es muy probable que durante el proceso haya habido la formación de NaOH, que junto con el CaO, favorecieron la reacción para la generación de hidrógeno.

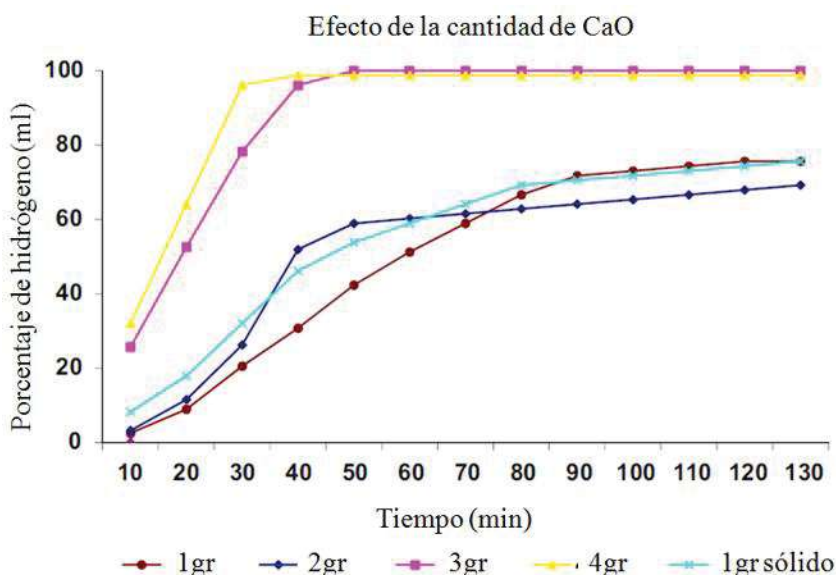


Figura 1.4.- Efecto de la cantidad de CaO en la producción de H_2 usando polvo de aluminio en 20 ml de agua de mar y 0.15 gr de NaCl a 60 °C [51].

1.3.3.- Activación Mecánica.

La producción de hidrógeno debido a la reacción entre el aluminio y el agua también se debe a la activación mecánica [52, 53]. Esto no implica adiciones químicas y puede dividirse en activación en proceso y pre-activación.

El proceso de activación y la oxidación del aluminio se producen simultáneamente. La activación puede representar corte, molienda u otros. Esto implica la liberación de superficie fresca no cubierta por la película de óxido de aluminio, que se produce durante la activación, la cual inmediatamente cae en un medio oxidante. Durante el proceso de activación el aluminio se oxida debido a la corrosión por picaduras. El uso de molienda en húmedo de las aleaciones de aluminio, se propuso para la generación de hidrógeno por Uehara et al., [52].

Fan et al., [47] evaluaron la generación de hidrógeno en función del tiempo de molienda de una aleación de aluminio de composición Al-5%Hg-5%NaCl obteniendo las curvas mostradas en la figura 1.5. Como se puede observar, se emplearon 4 tiempos de molienda, obteniendo la mayor cantidad de hidrógeno (981 ml/gr Al) al moler la aleación durante 2 horas. Sin embargo la reactividad de la aleación disminuye para tiempos de molienda mayores a 5 horas. Si bien es cierto que para 5 horas de molienda se obtiene la misma cantidad de H_2 que para 2 horas, sin embargo la velocidad de generación es notablemente menor; por otra parte para 10 horas de molienda, la aleación muestra una cantidad de H_2 liberada menor que alcanza los 953 ml/gr. La explicación de este comportamiento es que para tiempos prolongados de molienda, la aleación es altamente reactiva y reacciona con el oxígeno del aire, disminuyendo, de esta forma, la liberación de hidrógeno.

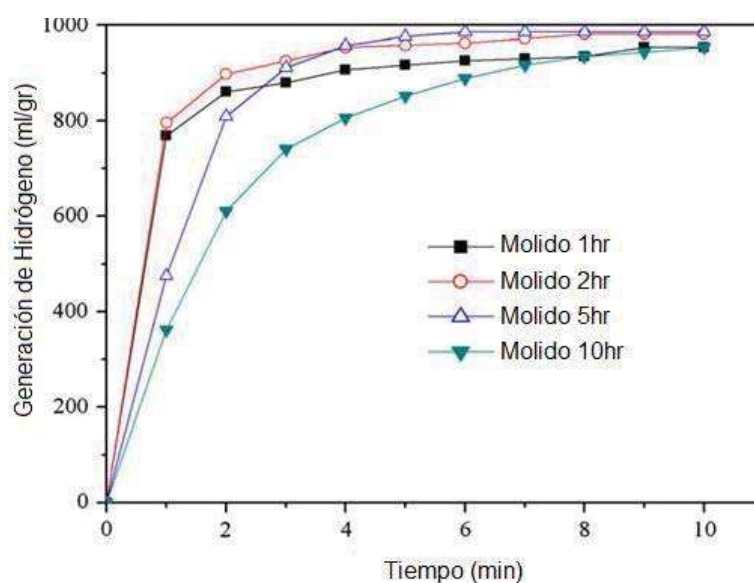


Figura 1.5.- Curvas de generación de hidrógeno empleando una aleación Al-Hg-NaCl molida mecánicamente a diferentes tiempos [47].

Además, por medio de la molienda mecánica se incrementa el área superficial del material debido a la reducción de tamaño de partícula, con lo cual también se incrementa la cantidad y velocidad de generación de hidrógeno [1]. Zhen-Yan Deng et al., [54] utilizaron polvos de aluminio en cuatro diferentes tamaños para hacerlos reaccionar con agua destilada a 55 °C en un bajo vacío y evaluar la dependencia del tamaño de partícula con la generación de hidrógeno, cuyos resultados se presentan en la figura 1.6. Se encontró que el tamaño de partícula no solo afecta la velocidad de la generación de hidrógeno sino también afecta el tiempo de inducción para que inicie la reacción. Este tiempo de inducción depende fuertemente del tamaño de partícula, el cual obviamente incrementa con el tamaño de partícula del aluminio. La velocidad de generación de hidrógeno incrementa cuando disminuye el tamaño de partícula debido a que el polvo con tamaño de partícula pequeño tiene una mayor área superficial. El mecanismo analizado reveló que un largo periodo de inducción para las partículas grandes probablemente se origina en el largo periodo de tiempo, para que la difusión de H alcance una concentración de saturación en el aluminio.

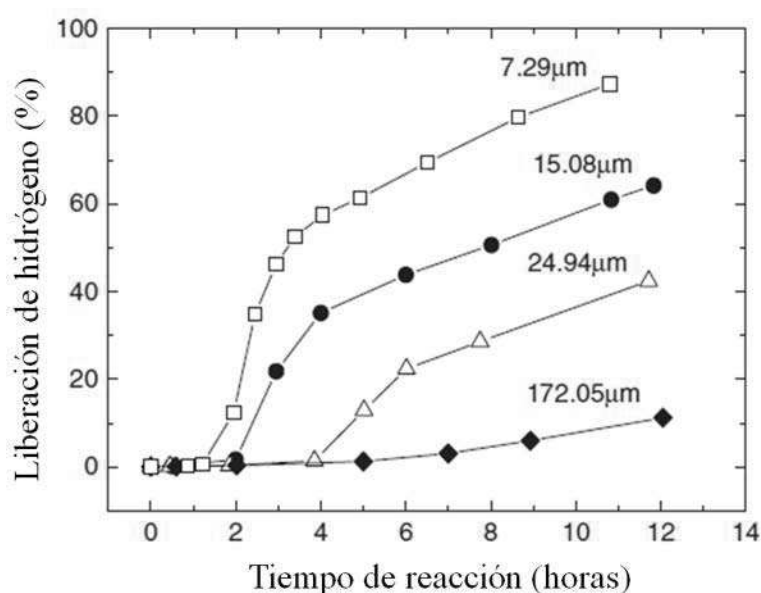


Figura 1.6.- Dependencia del tamaño de partícula en la cantidad de hidrógeno liberado en la reacción entre aluminio y agua [54].

El grado de conversión de polvo de aluminio micrométrico en agua pura, sin ninguna adición para la activación, a temperaturas por debajo de 100 °C está lejos del 100%. Después de 5

horas, estando en un reactor lleno de agua a 100°C bajo un intenso mezclado, la conversión de polvo de aluminio con un tamaño promedio de partícula de 20 micras fue inferior al 60% [55]. Por el contrario, el polvo de aluminio de tamaño nanométrico reacciona con agua pura, sin ninguna adición de activación, con alta velocidad de reacción y grado de conversión [56]. La conversión de polvo de aluminio con un tamaño medio de partícula de 140 nm en agua a 50-70 °C fue cercano a 100%; el tiempo de reacción se redujo de 40 min para 50 °C a 20 min para 70 °C [56].

Se ha investigado la generación de hidrógeno con nanopartículas de aluminio empleando agua pura y agua salada (3% en masa de NaCl), en el rango de temperatura de (45-95°C), para llevar a cabo la reacción [57]. La generación de hidrógeno fue mayor cuando se emplea agua pura, lo cual sugiere que las soluciones salinas tienden a disminuir la reactividad de la hidroxidación de las nanopartículas de aluminio. Estos resultados se contradicen con otros, sin embargo, debe notarse que en este estudio se usaron nanopartículas, y claramente se ha observado que estas partículas de aluminio tienen propiedades inusuales en comparación con partículas micrométricas [57]. Sin embargo, al aumentar el tiempo de molienda no siempre se obtiene un incremento en la liberación de hidrógeno al hacer reaccionar los polvos y esto se puede deber a que la aleación puede tener una reactividad tan elevada que puede reaccionar con el oxígeno del aire [47].

1.3.4.- Etapas en la reacción de hidrólisis del aluminio.

Como se ha reportado anteriormente, la reacción entre el aluminio y el agua para la generación de hidrógeno, se lleva a cabo en tres etapas, independientemente de los aditivos o condiciones a los cuales se lleve a cabo la reacción, las cuales se representan en la figura 1.7. Estas etapas son: el tiempo o periodo de inducción, una reacción rápida y finalmente, una liberación lenta de hidrógeno [58], siendo la primera de ellas la de mayor importancia y la cual ha sido objeto de estudio con la finalidad de eliminarla, ya que representa un obstáculo para sus posibles aplicaciones.

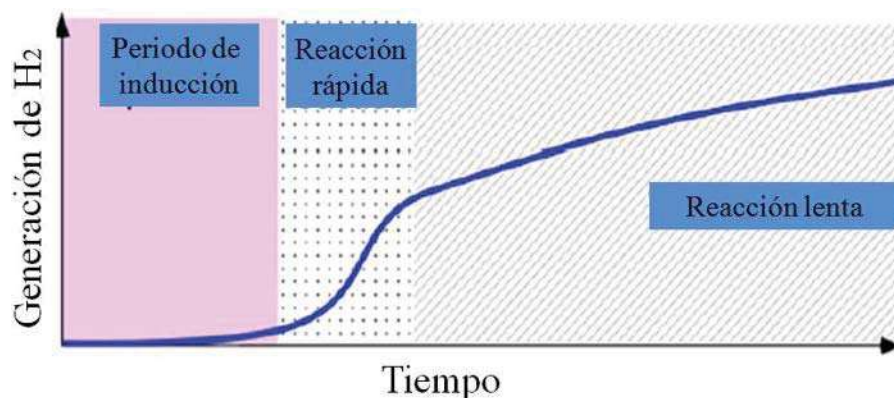


Figura 1.7.- Esquema representativo de las etapas en la reacción entre el aluminio y agua para la generación de hidrógeno [58].

1.3.4.1.- Tiempo de inducción.

El mayor inconveniente de esta forma de generación de hidrógeno es el tiempo que tarda en iniciarse la reacción llamado tiempo de inducción. Rat'ko [55] sugiere que este periodo corresponde a la hidratación de la película de óxido que inicialmente cubre la superficie de la partícula de aluminio lo cual lleva a la formación del complejo $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$. Este compuesto es un material compósito óxido-metal poroso, por lo que continuamente se promueve el acceso de agua a la superficie metálica y la ocurrencia de las reacciones, generando hidrógeno. Las moléculas se acumulan para formar pequeñas burbujas de H_2 uniformemente distribuidas en la interface $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [59]. Cuando la presión ejercida por las burbujas excede la presión crítica que la película de óxido hidratado puede soportar, la película superficial se fractura y la reacción entre el aluminio y el aluminio continua. Por lo tanto, el tiempo de inducción resulta de los siguientes procesos: (1) la hidratación de la película de óxido superficial, (2) la saturación de la difusión de H en el aluminio y (3) la acumulación de las moléculas de H_2 en burbujas de H_2 para alcanzar la presión crítica [43].

Se han propuesto varias formas para eliminar este periodo entre los cuales destacan el aumento de la temperatura en la solución de trabajo y/o la mezcla de aditivos. En lo que concierne a la influencia de la temperatura en la reactividad de los polvos, se muestra claramente que el periodo de inducción disminuye al incrementar la temperatura y el flujo de hidrógeno incrementa a medida que se incrementa la temperatura tal y como lo mostró V. Sarou-Kanian

al hacer reaccionar polvo de aluminio nanométrico con agua a diferentes temperaturas y cuyos resultados se observan en la figura 1.8 [57].

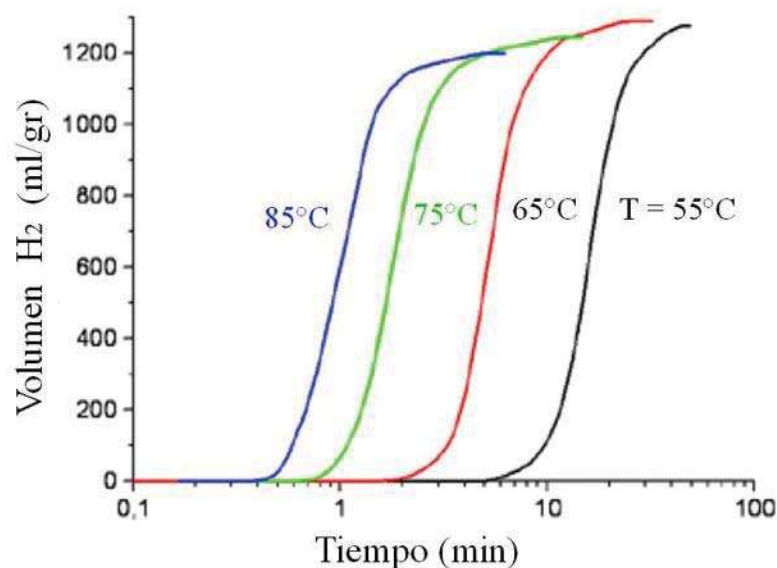


Figura 1.8.- Proceso de evolución de hidrógeno al reaccionar aluminio nanométrico con agua a diferentes temperaturas [57].

En la figura 1.9 se muestra el efecto de la fuente de agua en la generación de hidrógeno [51]. La cantidad total de H_2 , la velocidad y el periodo de inducción varían dependiendo de la fuente de agua. Se evaluaron tres diferentes tipos: agua de grifo, destilada y de mar. Se encontró que los minerales presentes mostraron una influencia positiva en la producción de H_2 y en el periodo de inducción como se muestra en la figura 1.9. Al emplear agua de mar el tiempo de inducción fue de alrededor de 10 min mientras que al utilizar agua del grifo fue de 20 min y por último se tuvo un tiempo de inducción de 50 min al emplear agua destilada. Cabe señalar que el agua de mar también es el tipo que más cantidad de contaminantes tiene y ésta fue la que mostró la máxima evolución de H_2 .

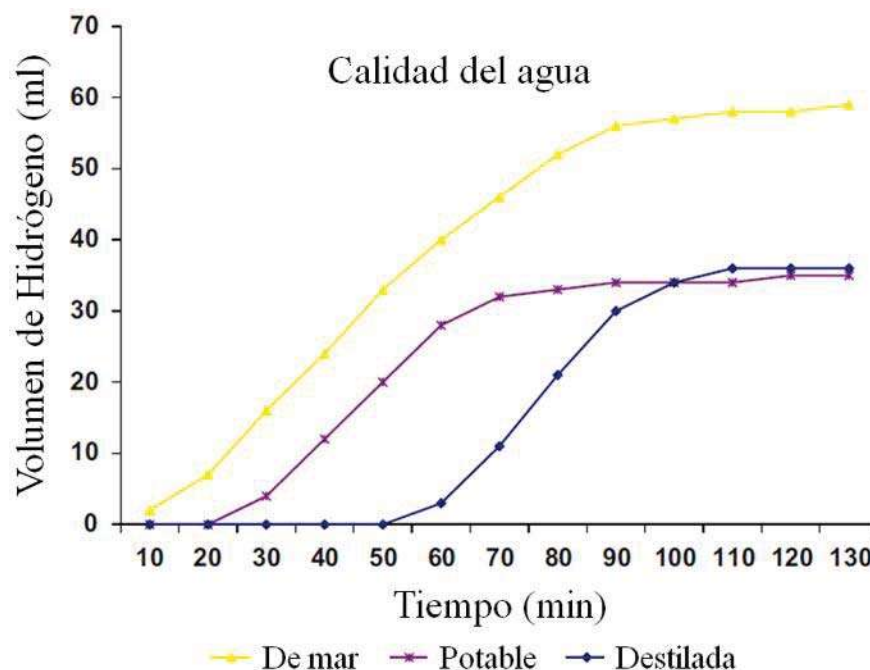


Figura 1.9.- Efecto de la fuente del agua en la producción de H_2 en el tiempo, empleando 1 gr de CaO , 0.05 gr de Al y 0.15 gr de $NaCl$ [51].

Investigaciones realizadas empleando compósitos Al-óxido metálico sintetizados por molienda mecánica muestra un tiempo de inducción dependiente de la composición [48]. Todos los experimentos realizados a temperatura ambiente; cada uno de los materiales compuestos formaron burbujas tan pronto como se sumergieron en agua corriente a temperatura ambiente, la formación de burbujas se detuvo después de unos cuantos minutos. En el caso de 4.6Al-CuO tardó 3 días en comenzar la reacción y una vez iniciada tuvo una duración de 2 semanas. Por otra parte, la composición 7.6Al-MoO₃ simplemente no reaccionó. La contraparte se mostró en la aleación 5.5Al-Bi₂O₃ la cual reaccionó inmediatamente cuando se puso en contacto con el agua [48]. Por otra parte, el tiempo de inducción también depende del tamaño de partícula, ya que la saturación de difusión de H en Al debe tomar un mayor tiempo para las partículas mas grandes debido a su volumen mas grande, sin embargo, la solubilidad de H en aluminio es extremadamente baja (con fracción atómica H/Al en el rango de 10^{-6} a 10^{-8}) [60]. Además, el tiempo necesario para la acumulación de moléculas de H_2 en burbujas de H_2 , en la interface Al-Al₂O₃, depende de su presión crítica, la cual probablemente es menor para las partículas más pequeñas, ya que la extensión de la superficie de óxido es menor debido al tamaño limitado de las mismas [59]. Consecuentemente, las partículas de aluminio mas

grandes tienen una presión crítica mayor debido a la extensión tolerable mayor de las películas de óxidos. Por lo tanto, a las partículas mas grandes les toma un mayor tiempo para acumular moléculas de H_2 en burbujas, resultando en un mayor tiempo de inducción.

1.3.4.2.- Reacción rápida.

Una vez que la capa de óxido se hidrata, los grupos OH pueden difundir a la superficie del aluminio y formar fases hidróxido a lo largo de los bordes de grano, formándose cristales individuales [48], como se muestra en la figura 1.10, por lo que el tamaño de cristal también afecta significativamente en la proporción de material reaccionado y consecuentemente en la cantidad de hidrógeno liberado. Por lo tanto, la velocidad de la reacción depende de la difusión de los grupos OH a través de la capa hidratada formada durante el periodo de inducción y del tamaño de cristal del material.

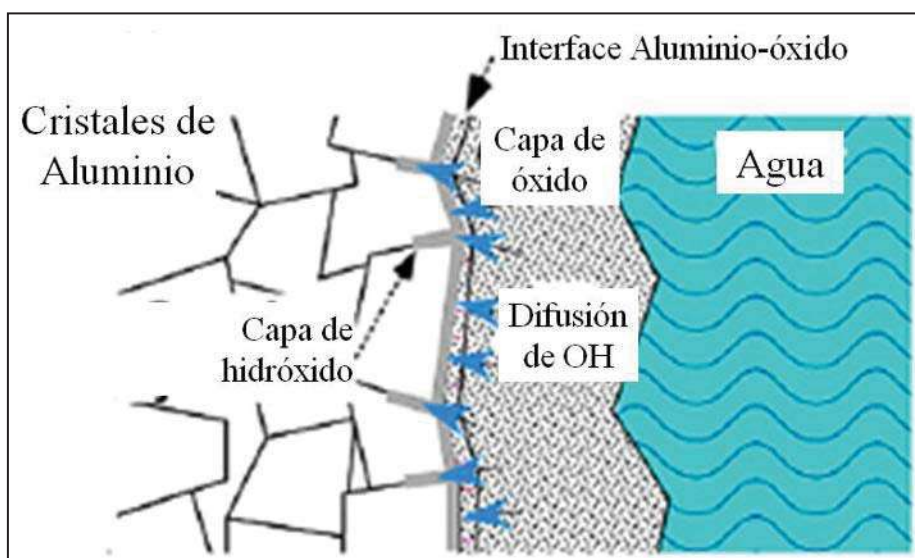


Figura 1.10.- Esquema de la etapa de reacción rápida entre aluminio y agua en el proceso de generación de hidrógeno [48].

1.3.4.3.- Reacción lenta.

Como se mencionó anteriormente, a medida que la reacción ocurre, los pequeños granos de aluminio se consumen por completo y la capa de hidróxido sigue creciendo, por lo que esta capa cubre varios granos de aluminio que se encuentran en las partículas activas. Esto resulta

en un incremento en la resistencia de la difusión de los hidróxidos, por lo que la velocidad de la reacción está limitada por la transferencia de OH a la superficie de Al a través de las capas relativamente gruesas de hidróxido. Esta etapa de la reacción se muestra en la figura 1.11 y también es conocida como etapa de pasivación. La transición entre las etapas de reacción rápida a lenta depende de la morfología y el tamaño de cristal de los materiales, por lo tanto, probablemente esta transición ocurre en grados diferentes de consumo de Al dependiendo de la composición de los materiales o del refinamiento de grano alcanzado durante la molienda mecánica [48].

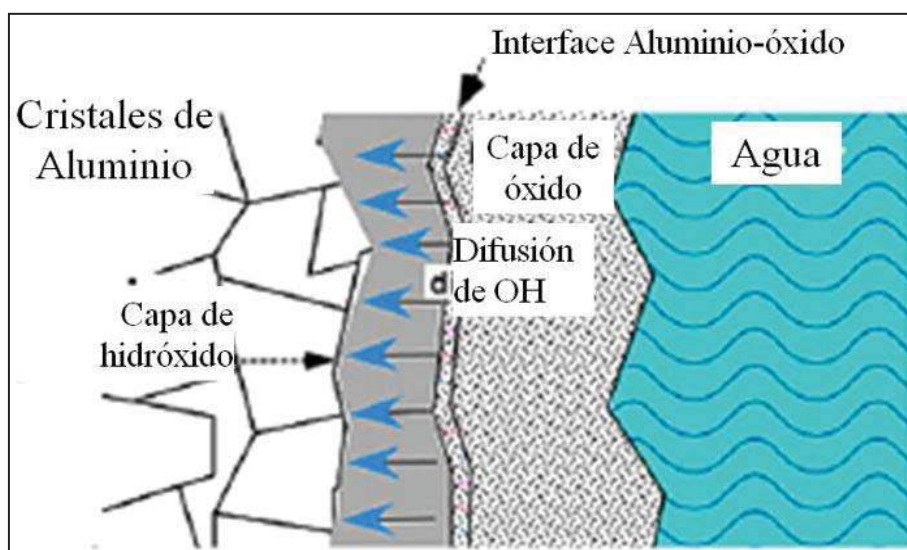


Figura 1.11.- Esquema de la etapa de reacción lenta entre aluminio y agua, en el proceso de generación de hidrógeno [48].

1.4.- MOLIENDA MECANICA

1.4.1.- Definición

La molienda, trituración, y la pulverización de los materiales han sido siempre una de las operaciones unitarias en ingeniería química [61]. Cuando los polvos de composición uniforme (a menudo estequiométrica) tales como metales puros, intermetálicos o polvos prealeados, se muelen en un molino de bolas de alta energía, y la transferencia de material no se requiere para la homogenización, el proceso se denomina molienda mecánica (MM). Cabe señalar que cuando una mezcla de dos compuestos intermetálicos se procesa y, a continuación se produce aleación, esto se conoce como aleado mecánico (AM) porque la transferencia de material está

implicada. Sin embargo, si un metal puro o un intermetálico sólo se procesa para reducir el tamaño de las partículas (o grano) y aumentar la superficie, entonces esto se hará referencia como MM porque la transferencia de material no está involucrado [62].

Tanto el aleado como la molienda mecánica implican la carga de las partículas elementales de polvos mezclados o prealeados junto con el medio de trituración en un vial y someterlos a la fuerte deformación. Durante este proceso, las partículas de polvo son repetidamente aplastadas, soldadas en frío, fracturadas y resoldadas. Los procesos de soldadura en frío y la fracturación, así como su cinética y predominio en cualquier etapa, dependerá principalmente de las características de deformación de los polvos de partida. Los efectos de una sola colisión en cada tipo de partícula de polvo constituyente se muestran en la Figura 1.12. El impacto inicial de la bola de molienda provoca que los polvos de metales dúctiles se aplanen y endurezcan. La fuerte deformación plástica incrementa la relación superficie-volumen de las partículas y rompe las películas de contaminantes absorbidos. Las partículas de intermetálicos frágiles se fracturan y su tamaño es refinado [62].

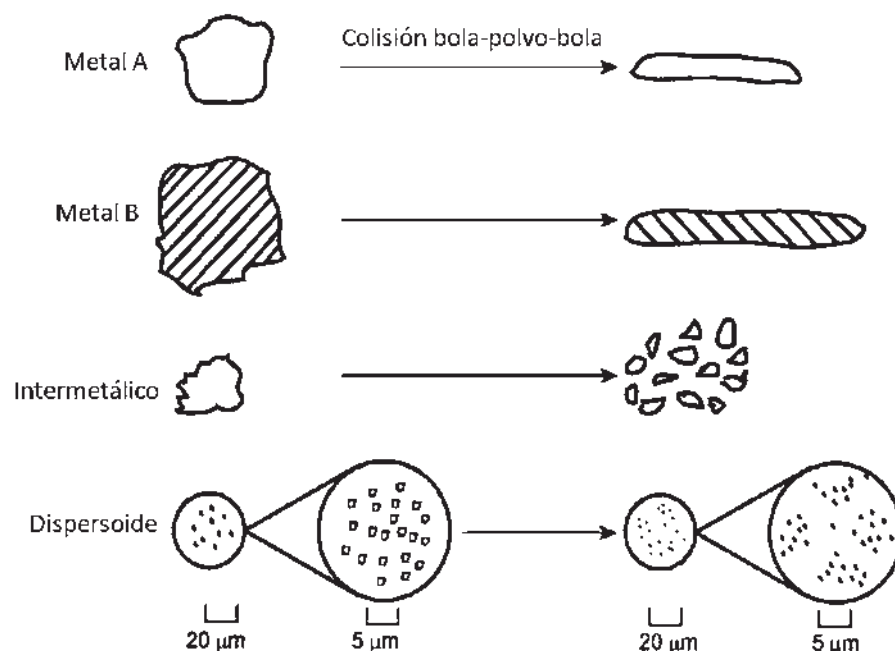


Figura 1.12.- Efectos de las colisiones en diferentes tipos de materiales sometidos a molienda mecánica [62].

1.4.2.- Activación Mecánica.

La molienda por bolas de alta energía es la única nanotecnología de arriba hacia abajo (top-down) para la síntesis de nanopartículas ; dicha tecnología consiste en la síntesis de nanoestructuras a partir de un sólido de volumen grande. En el proceso de molienda mecánica (MM) la fuerza bruta se aplica al material, si se trata de un metal, un intermetálico pre-aleado, o un producto químico sólido (estequiométrica) compuesto: la fuerza es suficiente para dispersar el material en finas partículas nanométricas o aglomerados de dicho material. Dado que sólo la reducción en tamaño de partícula es necesaria y la reordenación sustancial de átomos en partículas molidas no se lleva a cabo, el tiempo requerido para MM es corto [62]. Sin embargo, aun tiempos cortos de molienda , pueden romper capas delgadas de la superficie químicamente pasiva (por ejemplo, los óxidos de superficie) y exponer la superficie metálica limpia y fresca químicamente activa. Tal molienda también puede introducir defectos en compuestos sólidos. El resultado es un aumento de la actividad química de los medios molidos hacia las reacciones químicas con gases y en las soluciones y los electrolitos; el proceso a menudo se denomina la síntesis de activación mecánica [62].

No puede decirse firmemente que el proceso de molienda no incluye calentamiento local y elevaciones locales en la temperatura. Este aumento local e instantáneo de la temperatura es difícil de cuantificar, sin embargo, se informó que se llegó a 400°C en la molienda de alta energía de mezclas en polvo Ni-Zr [63]. Sin embargo, la temperatura media del polvo, medida con un termopar tocando la pared del contenedor de molienda raramente sobrepasa los 60 °C en un molino SPEX. El análisis teórico del proceso de molienda de bolas en un molino SPEX demostró el mismo incremento a ~60°C [64]. La energía mecánica que se transforma en energía cinética de vibración de átomos puede activar los átomos para las reacciones químicas. Las reacciones mecánicamente activadas pueden ser descritas en términos mecánicos (cinética) donde átomos o moléculas con mayor energía cinética intercambian energía e interactúan unos con otros en las colisiones. La energía cinética de los átomos de colisión está en un promedio menor que la energía de enlace químico, pero los cuasi-esfuerzos locales en el momento del impacto pueden ser suficientes para causar la polarización extensa (deformación de forma) de la molécula, o causa polarización del enlace químico [61]. Entonces, la relajación de energía elástica con la excitación de enlaces interatómicos provoca la formación de un

estado de transición inestable o un complejo de corta vida en el que los enlaces interatómicos difieren de las moléculas iniciales. La estabilización de tal complejo y su disociación a lo largo de una nueva ruta de reacción puede conducir a la formación de nuevos productos de reacción. Cualquiera que sea el mecanismo, la activación mecánica en molinos de bolas de alta energía es por lo tanto un método para activar sólidos para reacciones químicas [61].

1.4.3.- Desordenamiento de intermetálicos.

La relajación de la energía elástica con la excitación de los enlaces interatómicos puede ser un mecanismo fundamental que impulsa el proceso de activación mecánica noquímica. El otro mecanismo puede ser rompiendo las capas de óxido pasivas durante la molienda de polvos metálicos, por lo tanto la creación de superficies metálicas frescas. Sin embargo, hay otro aspecto importante en los procesos de molienda que puede conducir a la activación mecánica. Este es el desordenamiento y defectos que se producen en la red cristalina cerca de la superficie de la partícula, así como en el interior de las partículas [61].

La destrucción de orden de largo alcance en intermetálicos para producir un intermetálico desordenado o una fase amorfa se ha referido como desorden mecánico (DM). Desde hace tiempo se sabe que los materiales que contienen fases parcialmente ordenados son más fuertes que aquellos con fases totalmente desordenadas o totalmente ordenado. Así, es de interés para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales en diversos estados de orden parcial. Los intermetálicos desordenados son de interés porque podría tener una mayor ductilidad y en consecuencia mayor conformabilidad que sus homólogos ordenados [62]. Varias técnicas han sido empleadas para desordenar los intermetálicos ordenados. Estos incluyen la irradiación [65], el procesamiento de solidificación rápida [66], enfriamiento por láser [67], el temple [68], la deposición química de vapor en un dado frío, o la deformación plástica pesada [69].

La deformación plástica en grandes cantidades genera una variedad de defectos en las estructuras (dislocaciones, vacantes, fallas de apilamiento, bordes de grano, etc), y éstos desestabilizan la naturaleza ordenada de la red lo que conduce a la formación de una fase desordenada. La fase desordenada podría ser o bien una fase cristalina (solución sólida o un intermetálico con una estructura cristalina diferente) o, si el desorden es muy severo, se puede

formar una fase amorfa [62]. Cuando un intermetálico ordenado sufre una deformación pesada, una o más de las siguientes transformaciones podría ocurrir:

- 1) El tamaño del grano podría ser refinado hasta dimensiones nanométricas;
- 2) El orden de largo alcance (LRO) puede disminuir o desaparecer completamente como se indica por una disminución en la intensidad o la ausencia completa de las reflexiones superpuestas;
- 3) El orden de corto alcance (SRO) puede disminuir y formar una solución sólida completamente al azar;
- 4) Un cambio en la estructura cristalina podría ocurrir, o
- 5) Una fase amorfa podría formar.

La primera observación de desordenación de un compuesto ordenado por MM se informó que se produjo en ZnFe_2O_4 por Ermakov en 1982 [70]. El desordenamiento de la Fe_3Si por trituración mecánica se informó después, en 1983 [71]. La formación de fases amorfas por MM de intermetálicos ordenados se informó incluso antes, en 1981 [72]. Por otra parte, El desorden atómico en un intermetálico se puede manifestar de diferentes maneras [73]:

Desorden antisitio

Desorden triple defecto

Desorden de defecto cuádruple.

1.4.3.1.- Desorden Antisitio.

La ocupación de las subredes equivocadas por parte de las especies atómicas a temperaturas por debajo de la temperatura de transición orden-desorden, T_c , se conoce como trastorno de antisitio. A pesar de que la red no está completamente desordenada, una parte significativa del esfuerzo se encuentra en la red desordenada, esto es porque los átomos en la subred equivocada van a ser alojados en los sitios de la red, en los que no encajan [62]. Una consecuencia de trastorno antisitio en la red es un aumento en el parámetro de red. Este tipo de trastorno se observa en casi todos los tipos de aleación ordenada.

1.4.3.2.- Desorden de Defecto Triple

Un tipo diferente de trastorno se ha observado en algunos de los compuestos intermetálicos ordenados. En este caso, sólo uno de los dos componentes puede ser acomodado en la subred equivocada, mientras se forman vacancias compensadores en la subred de otra. En un compuesto tal como Co Ga equiatómico, por ejemplo, los átomos del metal de transición Co pueden sustituirse en la subred de Ga, resultando en un trastorno antisitio. Sin embargo, los átomos de Ga permanecen en su propia subred. El requisito de igual número de sitios de subred entonces dicta que para cada átomo de Co equivocado, dos vacancias se forman en la subred Co. Por lo tanto, las vacancias en la subred de Co en combinación con átomos de Co antisitios en una proporción de 2:1 constituyen el trastorno de triple defecto [62].

Una indicación clara del trastorno tipo vacancia es la disminución del parámetro de red debido a la relajación en torno a la alta concentración de vacancias, mientras que el trastorno antisitio está acompañado por un aumento en el parámetro de red [62]. Además, de un cambio en el parámetro de red (ya sea disminución o aumento), la formación de estos defectos también pueden afectar al comportamiento magnético del compuesto.

1.4.3.3.- Desorden de Defecto Cuádruple.

El trastorno de tipo vacante relacionado con el mencionado anteriormente también pueden ocurrir en otros compuestos intermetálicos. Por ejemplo, en los compuestos C15 con la estructura AB₂, se podría visualizar la ocurrencia de desorden de defecto cuádruple. Se trata de una combinación de tres vacancias en la subred β , la subred que está ocupada principalmente por los átomos B, y un átomo antisitio B en la subred α , la subred que está ocupada principalmente por los átomos A [74]. En principio, se podría también considerar la presencia de defectos del tipo vacancias de orden superior. Estos defectos de tipo vacante (triples, cuádruples, etc) mantienen la estequiometría correcta, así como la proporción determinada de los sitios de subred. El análisis Miedema [75] permite el cálculo de la entalpía asociada a los diferentes tipos de defectos producidos en los intermetálicos. Sus valores relativos determinarán el tipo real de defecto creado en el material mecánicamente aleado/molido, señalando que la entalpía del material molido va a ser ligeramente diferente en la condición de recocido y molido para el mismo material. Por ejemplo, Modder et. al., [74] estimó la s

entalpías para la formación del desorden antisitio y defectos cuádruples en compuestos de tipo AB_2 . Cabe señalar que en todos los compuestos excepto $GdMg_2$, la entalpía para la formación de defecto cuádruple es menor que para el desorden antisitio. La MM de estos compuestos se llevó a cabo y la técnica de difracción de rayos-X se utilizó para detectar la naturaleza de las fases presentes y el cálculo del parámetro de red. La presencia de defecto antisitio se dedujo a partir del cambio en la naturaleza de la fase y el defecto cuádruple por la disminución en el parámetro de red.

CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las etapas llevadas a cabo durante la experimentación, las cuales se representan en el diagrama de flujo de la figura 2.1. Como primer etapa se realizó la síntesis de ambos compuestos intermetálicos por colada convencional siguiendo con la correspondiente caracterización. Una vez obtenidos los intermetálicos se llevó a cabo la activación mecánica variando los tiempos de mollienda, caracterizando los productos molidos para evaluar características estructurales. Posteriormente se realizó la reacción entre los polvos activados y la solución de trabajo, para la generación de hidrógeno; Finalmente, se dejaron secar las muestras para obtener los productos sólidos de la reacción y poder llevar a cabo la caracterización correspondiente.

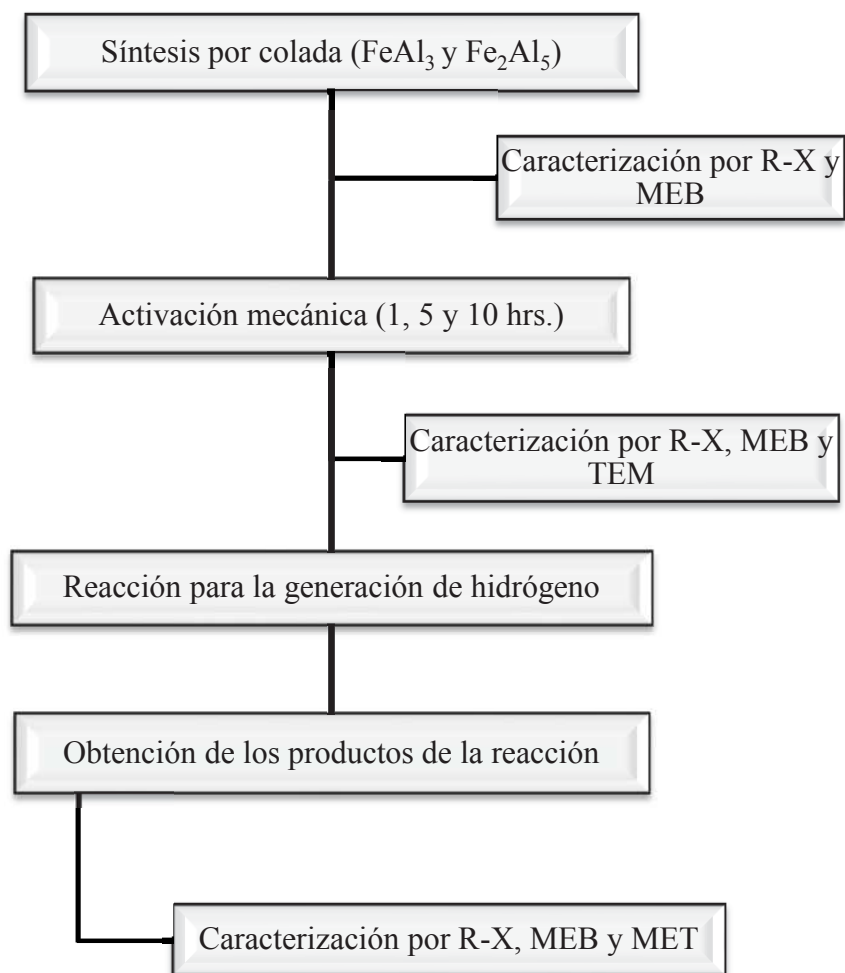


Figura 2.1.- Diagrama de flujo de la experimentación realizada.

2.1.-FABRICACION DE LOS INTERMETALICOS POR COLADA CONVENCIONAL.

Para llevar a cabo la investigación se emplearon dos compuestos intermetálicos del sistema Al-Fe, que fueron FeAl_3 y Fe_2Al_5 , ambos ricos en contenido de aluminio como se observa en el diagrama de fase de la figura 2.2. Estos intermetálicos fueron fabricados u obtenidos por medio de colada convencional en un horno de inducción RF marca Inductotherm de 25 Kg de capacidad y utilizando crisoles de carburo de silicio. Se emplearon elementos de alta pureza (Aluminio y Hierro 99.97%). En base al diagrama de equilibrio y partiendo de las formulas atómicas (FeAl_3 y Fe_2Al_5) se determinaron los porcentajes en peso para obtener un kilogramo de cada uno de los intermetálicos; estos porcentajes fueron 59.17% Al y 40.83% Fe para FeAl_3 ; 54.71% Al y 45.29% Fe para el Fe_2Al_5 .

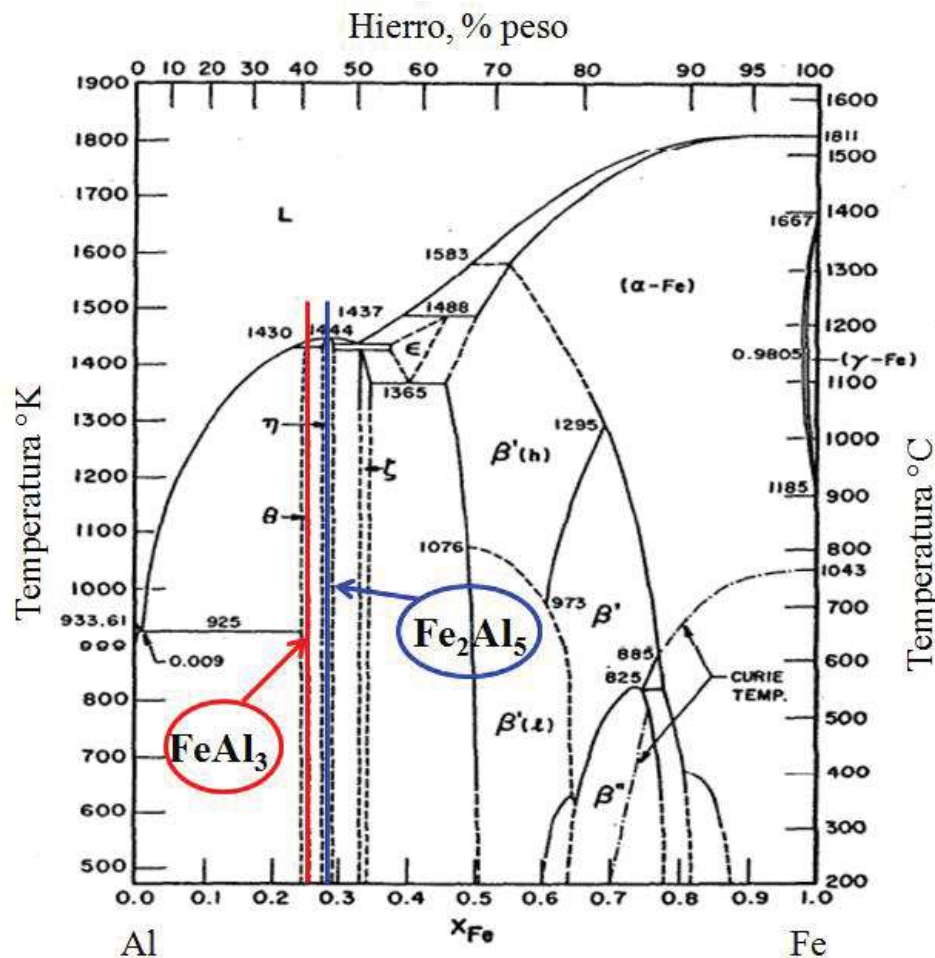


Figura 2.2.- Diagrama de fase del sistema Al-Fe mostrando los dos intermetálicos de interés.

Para llevar a cabo la fundición primeramente se llevo el crisol hasta una temperatura cercana a la temperatura de fusión del hierro (figura 2.3a) y posteriormente se colocó la carga del hierro dentro del crisol y este a su vez en el horno, que es el elemento con mayor punto de fusión, elevando la temperatura de forma gradual hasta fundirlo; una vez que el hierro estuvo en estado liquido se incorporó la respectiva carga de aluminio la cual se fundió de forma inmediata. Ambas fundiciones fueron enfriadas y solidificadas en moldes metálicos a condiciones ambientales (figura 2.3b). Debido al rango de composición tan estrecho que tienen ambos compuestos intermetálicos es necesario la caracterización una vez obtenidos los lingotes para tener la certeza de que sean de la composición deseada y no tengan algún tipo de contaminación.



Figura 2.3.- a) Horno de inducción inductotherm. b) aleaciones completamente solidificadas empleando moldes metálicos. c) Fragmentación de la aleación por fragilización ambiental.

2.2.- ACTIVACION MECANICA DE LOS INTERMETALICOS.

Una vez solidificado y pasado alrededor de un mes, en el cual las aleaciones se fracturaron por su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno (figura 2.3c) se sometieron a molienda mecánica en un molino de bolas de alta energía SPEX 8000M (figura 2.4) para llevar a cabo la activación de los polvos. Los medios de molienda empleados fueron viales de acero endurecido y bolas de ½” de diámetro cada una, del mismo material con un peso de 8.40 gr. Este molino es de tipo vibratorio en donde el vial se coloca en un brazo cuyo movimiento es vibratorio y en forma de ocho.

En todas las muestras se utilizaron 3 gr de material en forma de polvo o pequeñas partículas durante la molienda. El único parámetro de molienda mecánica que se varió fue el tiempo

correspondiendo a 1, 5 y 10 horas. La relación peso de bolas a peso de muestra se mantuvo constante en todos los experimentos cuyo valor se determina a continuación:

$$\frac{\text{Peso de Bolas (gr)}}{\text{Peso de muestra (gr)}} = \frac{2 \times 8.40 \text{ gr}}{3 \text{ gr}} = 5.6 \quad (2.1)$$

Una vez llevada a cabo la activación mecánica se caracterizaron los productos molidos ya que la molienda mecánica puede tener diversos efectos sobre los polvos, como se mencionó anteriormente, además de una posible contaminación debido a los medios de molienda.

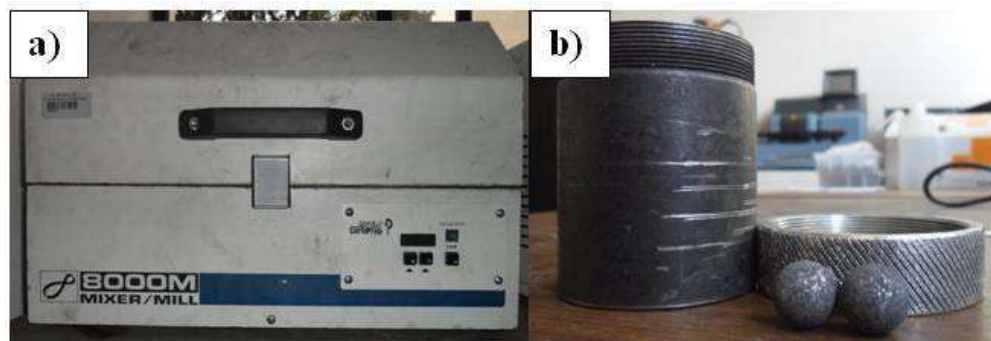


Figura 2.4.- a) Molino de bolas SPEX 8000M, b) Vial y bolas de acero endurecido.

2.3.- EVALUACION CUALITATIVA DE GENERACION DE HIDROGENO.

Para llevar a cabo la reacción de generación de hidrógeno (ecuación 1.3), se evaluaron, primeramente, tres parámetros que son: el tiempo de activación mecánica, tipo de agua (agua desionizada, de mar, destilada y potable) y el almacenamiento de los polvos. Posteriormente, se varió el PH de las soluciones, con diferentes sustancias, CaO (fabricante Alfa Aesar) en forma de polvo y NaOH (fabricante Alfa Aesar) en forma de hojuelas.

Cada una de las sustancias (CaO y NaOH) fueron disueltas en agua desionizada a diferentes concentraciones con el objetivo de tener soluciones con distintos valores de PH alcalinos, los cuales se indican en la tabla 2.1. Para esto se empleó un medidor de PH de la marca HANNA modelo HI 98121, cuyas especificaciones se muestran en la figura 2.5.

Tabla 2.1.- Reactivos empleados para obtener las soluciones de trabajo.

No.	Soluto	Peso (grs)	Solvente	Volumen (ml)	PH
1	NaOH	0.01	A. Desionizada	50	10
2	NaOH	0.02	A. Desionizada	50	12
3	NaOH	0.15	A. Desionizada	70	13
4	CaO	0.01	A. Desionizada	100	10
5	CaO	0.04	A. Desionizada	100	12
6	CaO	0.08	A. Desionizada	100	13



ESPECIFICACIONES		
Rango	ORP	±1000
	Temperatura	De -5 a 60°C
Resolución	ORP	1mV
	Temperatura	0.1°C
Precisión (a 20°C)	ORP	±2mV
	Temperatura	±0.5°C
Calibración	ORP	Pre-calibrado de fabrica
Condiciones de Trabajo		De -5 a 50°C
Dimensiones		163X40X26mm

Figura 2.5.- Medidor de PH Hanna modelo HI 98121.

La reacción para la generación de hidrógeno se llevó a cabo en tres series de experimentos, las cuales se re presentan en la tabla 2.2. L a serie I se realiz ó colocando 3 g r de muestra previamente activada durante el tiempo corre spondiente en un vaso de precipitados de 50 ml de capacidad y a continuación se colocaron 10 ml de solución para que comenzara la reacción de generación de hidró geno. Cabe señalar que desde el momento en el que se pusieron en contacto los polvos con la solución se monitoreo el proceso de reacción en función del tiempo con el objetivo de evaluar el tiempo de inducción de la reacción, la violencia de la reacción y duración de la misma. Los experimentos también fueron monitoreados midiendo el volumen de hidrógeno generado, posteriormente descrito, y mediante el registro de videos y fotografías tal como se muestra en la figura 2.6.

Tabla 2.2.- Experimentos para la reacción de generación de hidrógeno.

	Cantidad de polvo (gr)	Cantidad de solución (ml)	Parámetros evaluados
Serie I	3	10	-Tiempo de inducción -Violencia de reacción -Duración de la reacción
Serie II	3	10	-Tiempo de inducción -Cantidad de hidrógeno
Serie III	0.31 para FeAl_3 0.33 para Fe_2Al_5	10	-Cantidad total de hidrógeno

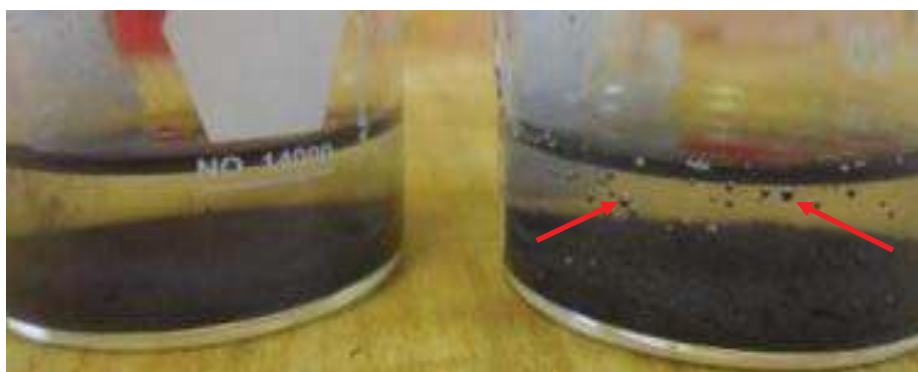


Figura 2.6.-Evaluación de hidrógeno: antes (izquierda) y después (derecha) de iniciarse la reacción.

La serie II de los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones que los experimentos anteriores, pero en este caso se evaluó el tiempo de inducción y la velocidad de generación de hidrógeno. Inicialmente se consideró el uso de un medidor de flujo de masa para llevar a cabo la medición de hidrógeno, sin embargo no se obtuvieron los resultados esperados ya que las reacciones procedían al inicio y al final de una manera tan lenta que este equipo no tenía la sensibilidad de detectar dichos flujos, por lo que se optó por un método de medición por desplazamiento el cual se muestra en la figura 2.7 y que consiste de:

- 1) Un recipiente de plástico de una capacidad de 200 ml perfectamente sellado en donde se deposita la solución a emplear.
- 2) Una válvula de globo de $\frac{1}{4}$ " de diámetro, con los adaptadores necesarios para conectarse las mangueras de silicón tanto para conectar el depósito y la celda generadora de

- hidrógeno. Esta válvula es necesaria para regular la entrada del fluido a la celda generadora así como para introducir únicamente el volumen requerido (10 ml).
- 3) Recipiente generador de hidrógeno, el cual contiene el polvo intermetálico activado previamente y en donde se lleva a cabo la reacción para la generación de hidrógeno una vez que la solución entra al recipiente. Está fabricado de acrílico con un volumen de 365 ml y consiste básicamente de un tubo de diámetro interno de 44 mm y 3 mm de espesor de pared; con dos tapas en los extremos de 18 mm de espesor, una de ellas fija y la otra removible para la deposición de los polvos. Para sellar perfectamente ésta última se utilizó un empaque de hule de butadieno de 18 mm. Este recipiente consta también de un tubo de plástico en la parte inferior para conectar la válvula y una manguera de silicón en la parte superior donde saldrá el hidrógeno generado y que se conecta a la bureta invertida.
 - 4) Recipiente lleno de agua a temperatura ambiente, en el cual se va acumular el agua desplazada por el hidrógeno, además de, tener la función de condensar el vapor de agua que pueda llevar la manguera como resultado del incremento de la temperatura en la reacción.
 - 5) Bureta invertida llena de agua, de 250 ml de capacidad graduada cada 2 ml en la cual se va a llevar a cabo la medición del hidrógeno generado por medio del desplazamiento que éste ejerce sobre el agua hasta dejarla vacía.

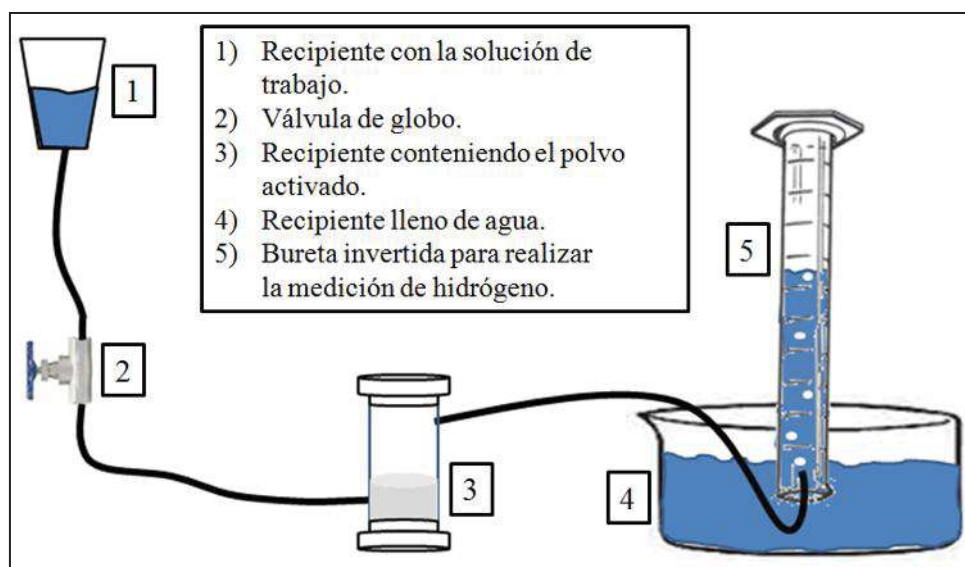


Figura 2.7.- Dispositivo empleado para la medición de hidrógeno.

2.4.- EVALUACION CUANTITATIVA DE GENERACION DE HIDROGENO.

Con el objetivo de evaluar la cantidad total de hidrógeno liberado por cada uno de los intermetálicos, se llevó a cabo la serie III de los experimentos, para lo cual se empleó el mismo dispositivo que en la etapa anterior (figura 2.7) y la cantidad de material se determinó por medio de la ecuación (2.2), partiendo del conocimiento de que 1 gr de aluminio puede liberar 1.36 lt de hidrógeno y considerando la composición nominal de los intermetálicos. Además, se estableció como base de cálculo un volumen de 250 ml de hidrógeno (que es la capacidad de la bureta) y de esta forma determinar el peso de cada intermetálico necesario para liberar únicamente dicha cantidad de hidrógeno.

$$m_I = \frac{V_1}{m_{Al} * V_{H_0}} \quad (2.2)$$

Donde

m_I = Cantidad de intermetálico necesario para liberar 250 ml de H_2 (gr).

V_1 = Volumen de hidrógeno de la probeta (250 ml).

m_{Al} = Cantidad de aluminio presente en 1 gr de intermetálico (gr).

V_{H_0} = Volumen de hidrógeno teórico liberado empleando 1 gr de Al puro (ml).

2.5.- OBTENCION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION.

Una vez terminada la reacción para la generación de hidrógeno, las muestras se dejaron secar a condiciones ambientales, hasta quedar únicamente los productos sólidos de la reacción, para posteriormente caracterizarlos y de este modo determinar el o los productos generados y consecuentemente determinar el mecanismo de generación de hidrógeno.

2.6.- TECNICAS DE CARACTERIZACION.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo en varias etapas del proceso, con la finalidad de comprobar los aspectos microestructurales y morfológicos de los polvos obtenidos. Las técnicas empleadas fueron difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión las cuales se detallan a continuación.

2.6.1.- Difracción de Rayos-X (DRX)

Una vez que se fracturaron las aleaciones (FeAl_3 y Fe_2Al_5), debido a la fragilización ambiental fueron analizadas por medio de difracción de rayos-X, para observar la presencia de una sola fase en cada una de las aleaciones, ya que como se observa en el diagrama de equilibrio los rangos de composición de estos intermetálicos son muy estrechos. Posteriormente, una vez que se molieron los polvos a los diferentes tiempos, también se caracterizaron por esta técnica para analizar el efecto de la molienda, principalmente en la reducción del tamaño de cristal además de asegurar que no exista ninguna transición de fase. Finalmente, los productos de la reacción se dejaron secar completamente, para evaluar la fase o fases existentes y corroborar de esta forma la reacción que tuvo lugar.

La figura 2.8 muestra el difractómetro de la marca SIEMENS D5000, que trabaja con una radiación $K\alpha$ de Cu y una longitud de onda de $1.5406\text{\AA}$. Las muestras fueron colocadas en un portamuestra de aluminio y corridas en un rango angular de 20 hasta 80° empleando un tiempo de 15 segundos por paso para obtener una mejor colección de datos durante el análisis, ya que el tamaño de cristal de los polvos se encuentra en el rango nanométrico y las intensidades de los picos se deprimen.



Figura 2.8.- Difractómetro de Rayos X Siemens D5000.

2.6.2.- Microscopía Electrónica de Barrido.

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó para observar el tamaño y morfología de los polvos antes y después de someterlos a los diferentes tiempos de molienda, así como realizar un análisis químico para asegurar que solo los elementos de interés estén presentes. Los productos de la reacción, una vez secos, también se analizaron por esta técnica para observar la morfología particular y el comportamiento estructural de los materiales. La preparación de las muestras en los polvos molidos se realizó colocando una cantidad de polvo en cinta de carbono, para evitar que las partículas se desprendan dentro del microscopio y principalmente asegurar la conductividad entre las mismas y el portamuestras, cuya geometría es cilíndrica y se introduce hasta la zona de observación después de someterse a una cámara de prevacío en el microscopio. Para caracterizar los polvos producto de la reacción fue necesario llevar a cabo un metalizado de cobre sobre las muestras ya que los productos fueron materiales no conductores y esto es un impedimento para realizar su clara observación. El tiempo de metalizado fue de 30 minutos.

En la figura 2.9 se muestra el microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL 6400, el cual tiene un filamento de emisión termoiónica que se mantiene bajo una operación de 15 KeV. Este microscopio cuenta con un detector de EDS para efectuar un análisis químico puntual cuya sensibilidad es de alrededor de 1000 ppm.



Figura 2.9.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.

2.6.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión se realizó a los polvos después de someterlos a molienda y también a los productos de la reacción. La preparación de las muestras se llevó a cabo depositando los polvos secos en rejillas de cobre de 3 mm de diámetro la cual está cubierta con una película de carbono amorfo.

En la figura 2.10 se muestra el microscopio empleado, marca Phillips modelo Tecnai F20 que opera a un voltaje de 200 KeV provisto de un filamento de emisión de campo, cuya resolución nominal es de 0.21 nm. En el caso de los polvos molidos se empleó la técnica de alta resolución (HRTEM) para analizar los planos cristalográficos y saber si corresponden a los de las fases presentes. Para los polvos producto de la reacción se emplearon las técnicas de campo claro para la morfología de los polvos, análisis químico y HADDF para identificar diferentes fases por medio del contraste por número atómico.

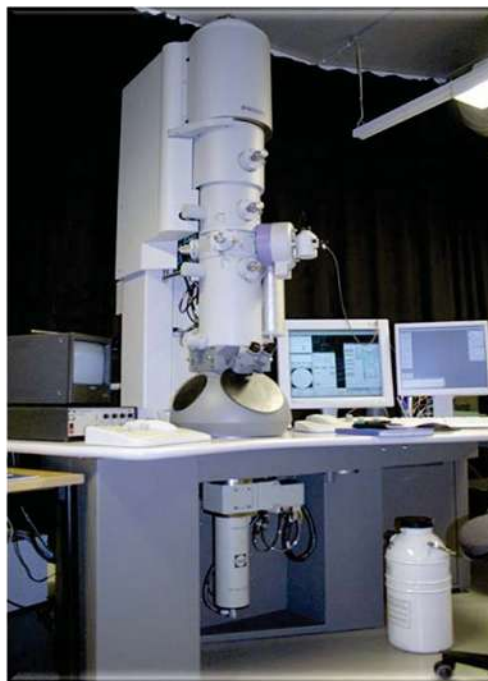


Figura 2.10.- Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips Tecnai F20.

CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSION.

En el presente capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos de la experimentación llevada a cabo para la generación de hidrógeno empleando los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl_3 , los cuales fueron sintetizados por colada convencional y posteriormente activados por molienda mecánica para ser evaluados como materiales generadores de hidrógeno a través de la reacción entre estos y soluciones acuosas. Las técnicas de caracterización llevadas a cabo en las diferentes etapas de la experimentación fueron difracción de rayos-X, MEB y MET.

3.1.- FABRICACION DE LAS MUESTRAS POR COLADA.

3.1.1.- Difracción de rayos-X (DR-X).

Tanto el FeAl_3 como el Fe_2Al_5 , fueron fabricados por medio de colada convencional y posteriormente caracterizados por DR-X, esto debido a la dificultad que representa su preparación, dado el estrecho campo de composición que tienen, como se puede observar en el diagrama de equilibrio (figura 2.2), por lo que pequeños cambios en las cantidades de los elementos pueden ocasionar la obtención de fases diferentes a las deseadas. Ambos análisis fueron realizados en forma de polvos.

La figura 3.1 muestra el difractograma de la aleación FeAl_3 la cual fue obtenida cargando la composición nominal de dicha aleación que fue 75%at Al y 25%at Fe. El difractograma muestra la presencia de una sola fase debido a la coincidencia de todos los picos de difracción con la tarjeta 03-065-4770 (mostrada en el apéndice A) de la base de datos empleada y la cual pertenece a la fase de composición FeAl_3 . La indexación con dicha tarjeta indica la obtención correcta del compuesto intermetálico para esa composición nominal fundida, todo esto a pesar de su campo muy estrecho de composición como se puede observar del diagrama de fase mostrado previamente en la figura 2.2. De acuerdo con dicha tarjeta este intermetálico tiene una red monoclinica cuyos parámetros son $a=15.489\text{\AA}$, $b=8.0831\text{\AA}$, $c=12.476\text{\AA}$ y $\beta=107.72^\circ$. Además, los picos delgados en el patrón de DRX denotan un tamaño de cristal grande y una buena orientación aleatoria.

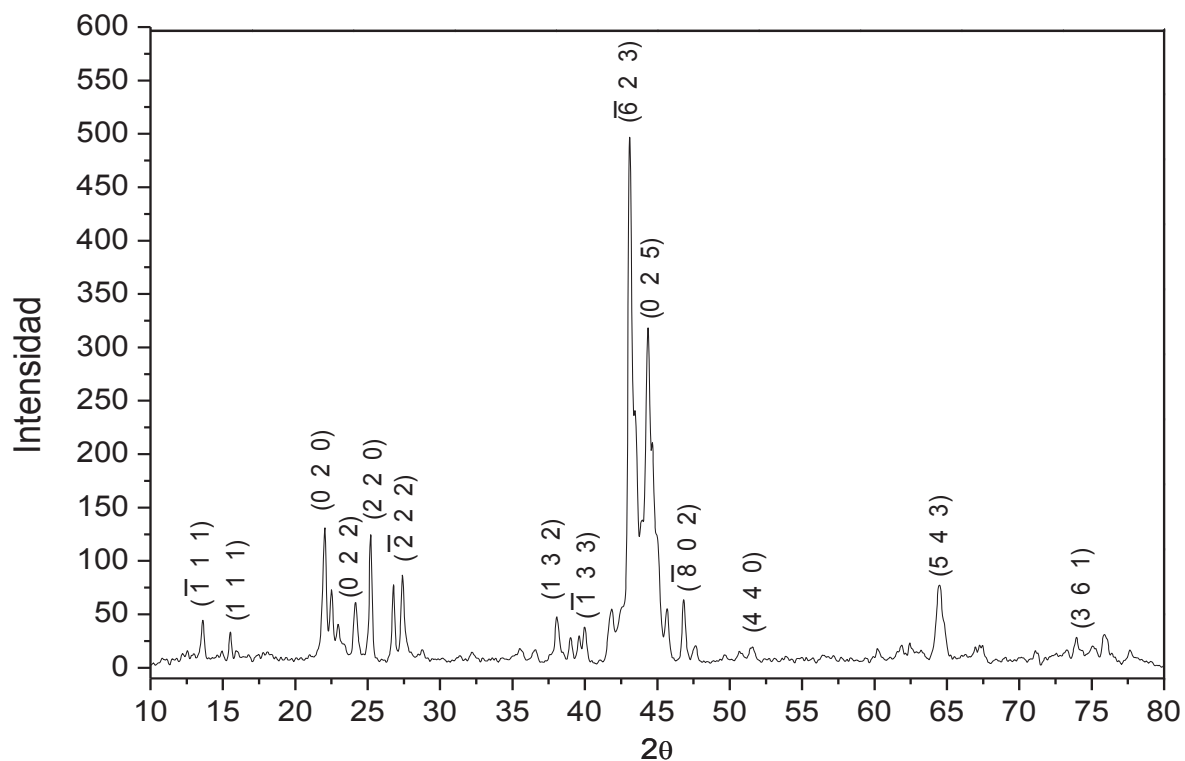


Figura 3.1.- Difractograma obtenido de la colada FeAl_3 .

Para el segundo intermetálico fabricado por colada, fue empleada una composición nominal de 71.43%at Al y 28.57%at Fe. La figura 3.2 ilustra el difractograma obtenido del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 , que fue indexado con la tarjeta 00-047-1435 (mostrada en el apéndice A). Esta fase tiene una estructura ortorrómbica cuyos parámetros de red son $a=7.6486$, $b=6.4131$ y $c=4.2165\text{\AA}$. Empero, en este caso se observan otros picos sin indexar, lo cual sugiere la presencia de una segunda fase. Como previamente se mencionó, existe la dificultad para fabricar los materiales intermetálicos, cuando estos se encuentran en campos estrechos de composición. Lo que llama la atención es que el rango de composición del intermetálico Fe_2Al_5 es claramente mayor al que corresponde al intermetálico FeAl_3 , por lo que se esperaba que hubiera menos dificultad para la síntesis del primero.

La segunda fase encontrada en la fundición de esa composición nominal fue FeAl_2 que presenta una red triclinica la cual fue indexada con la tarjeta No. 00-033-0019 (mostrada en el apéndice A) y con los siguientes parámetros de red $a=7.609\text{\AA}$, $b=16.916\text{\AA}$, $c=4.869\text{\AA}$, $\alpha=89.49^\circ$, $\beta=122.65^\circ$ y $\gamma=90.54^\circ$. Dado que la composición química elemental entre estos dos

intermetálicos es muy similar, el autor puede atreverse a realizar una comparación directa entre las intensidades de los picos de difracción de ambas fases, de acuerdo a esto, la baja intensidad de los picos de FeAl_2 puede determinar que la cantidad presente se encuentra en menor proporción. Si bien es cierto que el propósito fue obtener fundiciones con una sola fase, la presencia de ambas fases es en cierta forma conveniente, esto debido a la alta susceptibilidad a la fragilización ambiental por hidrógeno que presentan y a que ambas son compuestos intermetálicos con altos contenidos de aluminio lo cual es favorable para la generación de hidrógeno, desde este punto de vista puede incrementarse el interés en este material para evaluarlo para la generación de hidrógeno, sin embargo, para la homogenización de la estructura un tratamiento térmico adecuado debería realizarse, empero, como se verá posteriormente el tratamiento de molienda efectuado por una hora, resulta en la obtención de la fase Fe_2Al_5 como única fase. Por otro lado, observando el difractograma se pueden notar picos muy delgados correspondiendo a grandes tamaños de cristal (μm), típico de aleaciones obtenidas por colada.

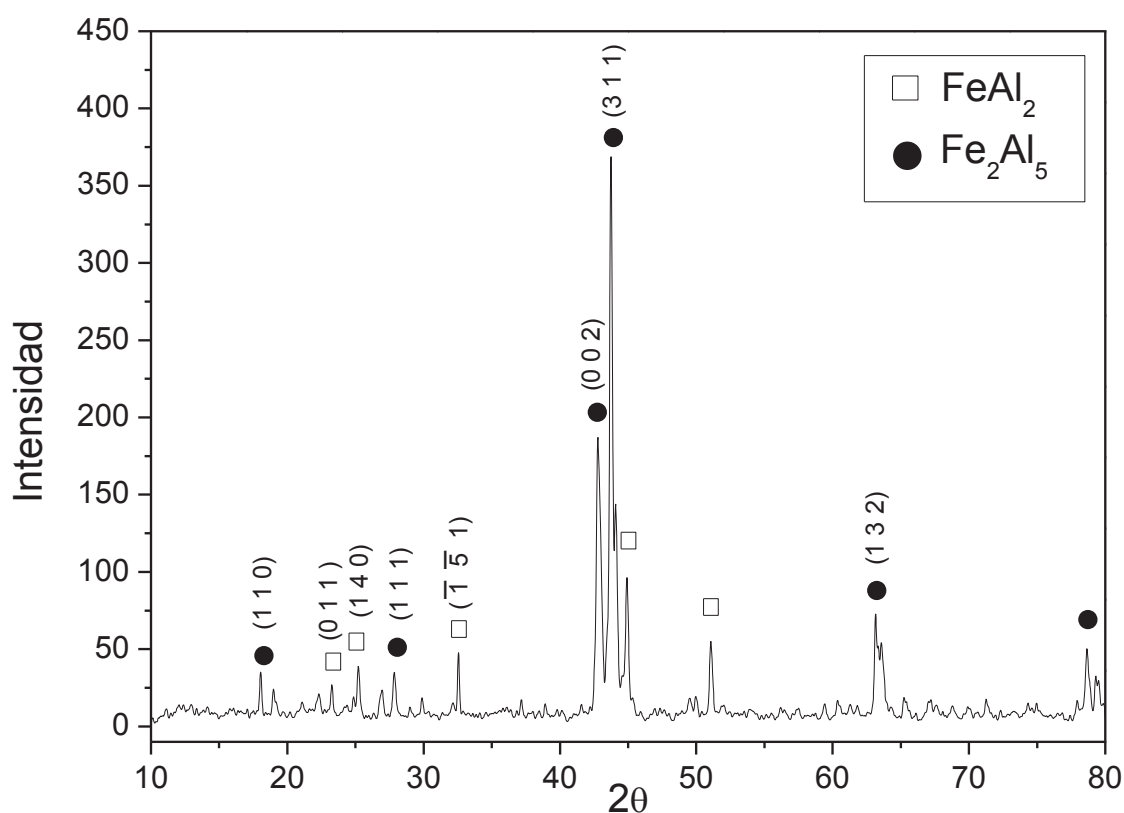


Figura 3.2.- Difractograma obtenido de la colada Fe_2Al_5 .

3.1.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La figura 3.3a muestra el análisis químico (EDS) realizado por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido, en la cual se aprecia la presencia únicamente de los elementos de interés, es decir, hierro y aluminio, además de una pequeña cantidad de oxígeno, con lo cual se concluye que no hubo ningún tipo de contaminación durante el proceso de colada, debido a los crisoles o moldes empleados. Cabe señalar que este análisis químico se realizó en diferentes zonas y en ninguna se detectó algún elemento de contaminación. La presencia de oxígeno es completamente normal debido a que el aluminio es altamente reactivo en condiciones ambientales y siempre forma una delgada capa de alúmina y justamente de esta capa delgada proviene la señal del oxígeno. La figura 3.3b muestra una micrografía realizada a una magnificación de 500X que corresponde al compuesto intermetálico, que ya estaba en forma de polvos debido a la trituración del lingote con mortero. En esta se puede observar la morfología homogénea que tienen los polvos así como el gran tamaño de partícula.

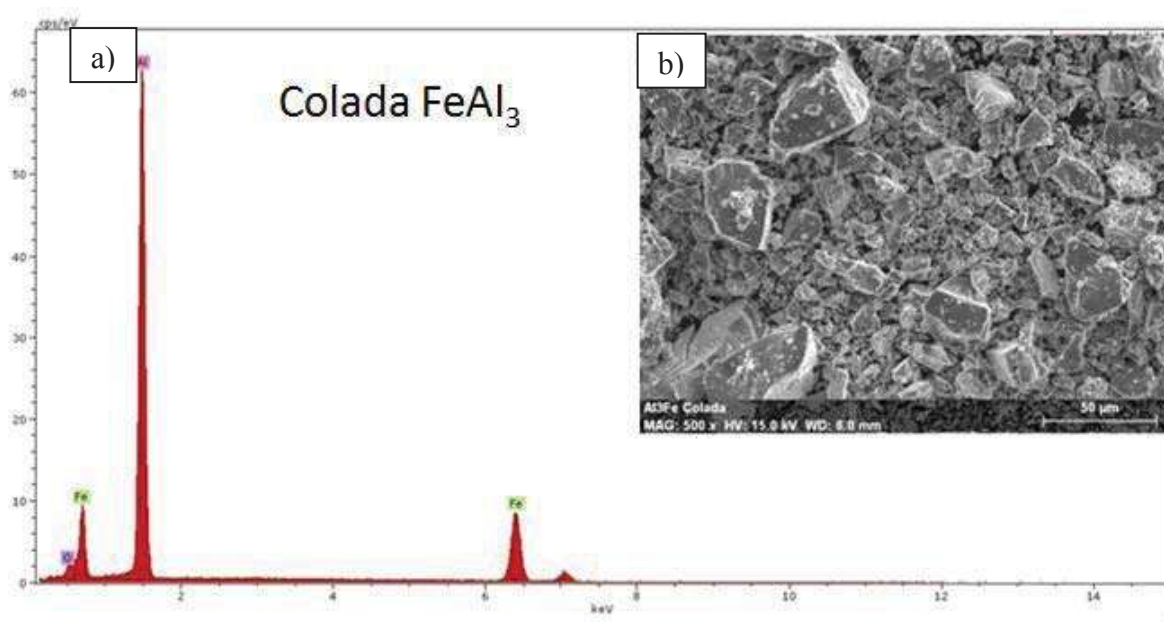


Figura 3.3.- a) Análisis químico EDS y b) Micrografía electrónica de barrido a 500X del intermetálico FeAl₃.

El análisis químico obtenido por EDS del intermetálico Fe₂Al₅ se muestra en la figura 3.4a, en la cual se observa únicamente los elementos de interés que son el aluminio y el hierro, además

se observa una pequeña presencia de oxígeno debido a la capa de alúmina que forman los compuestos que contienen aluminio. Dicho análisis fue realizado en diferentes zonas de los polvos y todas mostraron los mismos resultados. Al igual que en la colada anterior, no se muestra algún elemento extraño que indique la contaminación durante el proceso de colada del compuesto intermetálico, por lo que el proceso de fundición se realizó adecuadamente. Por otro lado, la figura 3.4b es una micrografía a una magnificación de 100X, donde se observan tamaños grandes de partículas alrededor de 100 μm y una morfología alargada homogénea en los polvos. Cabe señalar que este intermetálico se fracturó en finas partículas por causa de su fragilización.

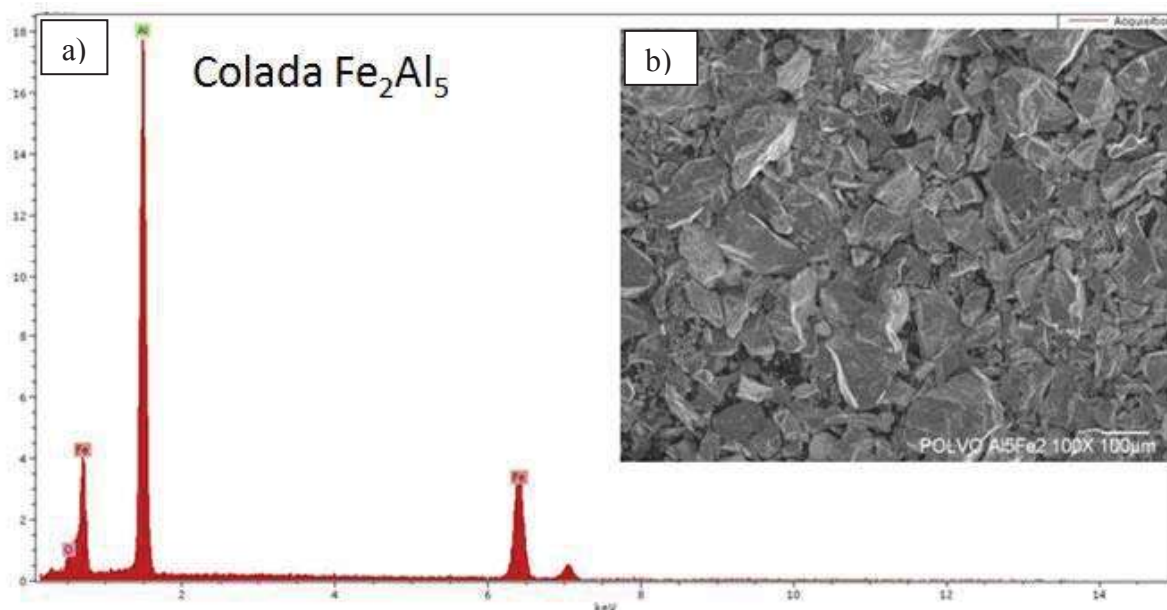


Figura 3.4.- a) Análisis químico EDS y b) Micrografía electrónica de barrido a 500X del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 .

3.2.- ACTIVACION POR MOLIENDA MECANICA.

Las dos fases intermetálicas, FeAl_3 y Fe_2Al_5 , fueron subsiguientemente sometidas al proceso de molienda empleando los mismos tiempos 1, 5 y 10 horas, siendo este el único parámetro de molienda que se varió y cuyos resultados obtenidos de su caracterización se muestran a continuación.

3.2.1.- Compuesto Intermetálico FeAl_3 .

Como se había mencionado anteriormente los tiempos de molienda fueron establecidos, sin embargo, al efectuar la caracterización estructural de los productos molidos se observó una transición de fase, por lo que fueron variados los tiempos de molienda en: 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 hr, para evaluar la evolución de dicha transición.

3.2.1.1.- Difracción de Rayos-X y Refinamiento Rietveld.

La figura 3.5 muestra los difractogramas obtenidos de los polvos molidos en los diferentes tiempos, en los cuales se observa la evolución de la transición de fase a medida que se incrementa el tiempo de molienda. Como se aprecia para una hora de molienda, se presenta el ensanchamiento de los picos de esta fase (FeAl_3 -monoclínica) con respecto al difractograma de colada, lo cual se debe a la reducción del tamaño de cristal y a la presencia de esfuerzos internos. Además, se observa que la intensidad de los picos se deprime lo cual es un indicativo del desordenamiento de la estructura, que continúa observándose a 2.5 hr de molienda ya que los picos, principalmente los de menor intensidad, continúan deprimiéndose a tal grado que algunos desaparecen, acompañándose esto del ensanchamiento de los picos principales lo que indica una gran reducción en el tamaño de cristal. Después de la molienda de los polvos por 5 horas, en el difractograma comienzan a aparecer pequeños picos pertenecientes a la fase ortorrómbica Fe_2Al_5 (también estudiada por colada en la siguiente sección), presentándose así la mezcla de ambas fases. Cabe mencionar que estas fases presentan campos de estabilidad adjuntos en el diagrama de equilibrio (figura 2.2). Como rasgo microestructural de esta transición se puede notar que los 2 picos más intensos de la fase FeAl_3 , (en el centro del difractograma) se traslapan por el ensanchamiento debido a la molienda, situación que puede claramente notarse entre el rango de tiempo que va de 1 a 7.5 hr. Para un tiempo de molienda de 7.5 hr se observa claramente la desaparición de ciertos picos característicos de la fase FeAl_3 y los picos de Fe_2Al_5 se vuelven cada vez más intensos, de tal modo que para 10 hr de molienda únicamente un pico de la fase FeAl_3 se observa a una posición de 23° aproximadamente. Finalmente, la transición de fase se completa cuando la muestra es molida por 15 horas indexándose perfectamente todos los picos con la fase ortorrómbica Al_5Fe_2 . Es importante señalar que esta transición se caracteriza por el paso de una fase de baja simetría (monoclínica) a una de simetría mayor (ortorrómbica).

En anteriores investigaciones [73, 76], se ha reportado en varios sistemas intermetálicos transiciones de fase inducidas por molienda mecánica. Tanto se han reportado transiciones de fase de sistemas de baja a alta simetría [73] y viceversa [62], sin embargo, la primera es el tipo más común. Específicamente, una transición monoclinica-ortorrómbica no ha sido reportada. Una característica típica en todas estas transiciones consiste en que una fase de baja temperatura se transforma a una de alta. Cabe mencionar que en el caso de la aleación FeAl_3 -monoclinica no es claro o no se reporta la existencia de un campo de fase estable por encima de la misma, mas bien, de acuerdo a previos estudios [62] este intermetálico podría transformarse a un sistema amorfo. Otro aspecto que se debe señalar es que la cantidad de energía mecánica suministrada es relativamente poca a pesar de llevarse el proceso en un molino de bolas de alta energía, lo cual indica el carácter metaestable de esta transformación.

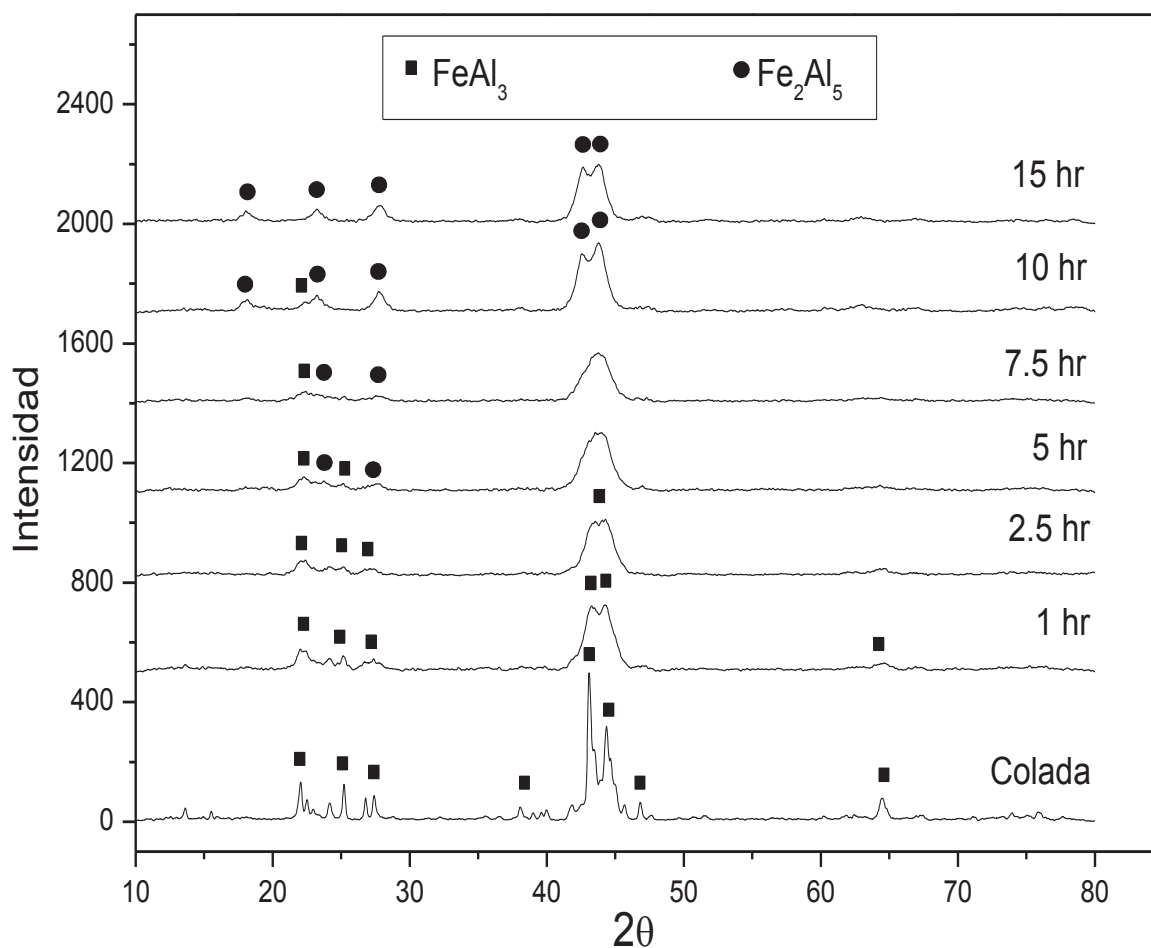


Figura 3.5.- Análisis por DRX mostrando la evolución de la transición de fase en función del tiempo de molienda.

Uno de los efectos de la molienda mecánica es la reducción del tamaño de cristal, sin embargo, en ocasiones es difícil estimarlo cuando se tiene una mezcla de dos fases, por lo tanto para propósitos de su evaluación como función de la transición de fase se estimó en dos intervalos de tiempo, el primero cuando esta transición está en claro desarrollo, figura 3.6a y en segundo, cuando se tiene el desarrollo de la fase final producto de la molienda, en la primera de estas figuras se muestra, tanto el tamaño de cristal y volumen de la celda en función de los tiempos 0, 1 y 2.5 horas. Se observa que el tamaño de cristal disminuye significativamente cuando se muele durante 1hr alcanzando un valor de 169 nm, tomando en cuenta que el tamaño inicial podría ser de 64 nm, y para 2.5 horas de molienda se mantiene dicha tendencia aunque en menor proporción alcanzando un valor dentro de la escala nanométrica de 6 nm. En cuanto al volumen de la celda se observa que a 1 hora de molienda ocurre una ligera disminución, muy posiblemente debida a la incorporación de defectos puntuales, sin embargo, con el incremento a 2.5 hrs. el volumen de la celda súbitamente se incrementa, se debe recordar que a este tiempo de molienda inicia la transformación de la fase monoclinica a ortorrómbica lo que puede ser asociado con el cambio de volumen, esto es, para que la transición se efectúe el material debe alcanzar una difusión atómica importante que conlleve a la restructuración del material a otra forma de empaquetamiento.

La figura 3.6b corresponde a la variación del tamaño de cristal y volumen de la celda en función de los tiempos 7.5, 10 y 15 horas. La molienda de 5 horas no fue tomada en cuenta ya que en esas circunstancias las dos fases se encuentran en proporciones similares por lo que el refinamiento puede arrojar valores erróneos. De esta figura, se encuentra que en su totalidad o en su mayoría, la fase Fe_2Al_5 está presente y en la medida que el tiempo de molienda se incrementó el tamaño de cristal aumentó, debido a la cristalización de la nueva fase, alcanzando un tamaño de 22 nm aproximadamente para un tiempo de 15 horas, que es el tiempo en el cual se completa la transición. El volumen de la celda se incrementa con el tiempo de molienda, sin embargo, comparando estos valores con el volumen típico de esta fase de $206.82 \text{ \AA}^3$ que se encuentra en la tarjeta 00-047-1435 de la base de datos PDF (por sus siglas en inglés Powder Diffraction File) se observa que el primer valor obtenido fue $202.5 \text{ \AA}^3$ lo que indica que con el incremento en el tiempo sigue habiendo difusión para la completa

formación de esta fase. Dichas gráficas fueron realizadas por medio del refinamiento del tamaño de cristal usando el software libre Fullprof.

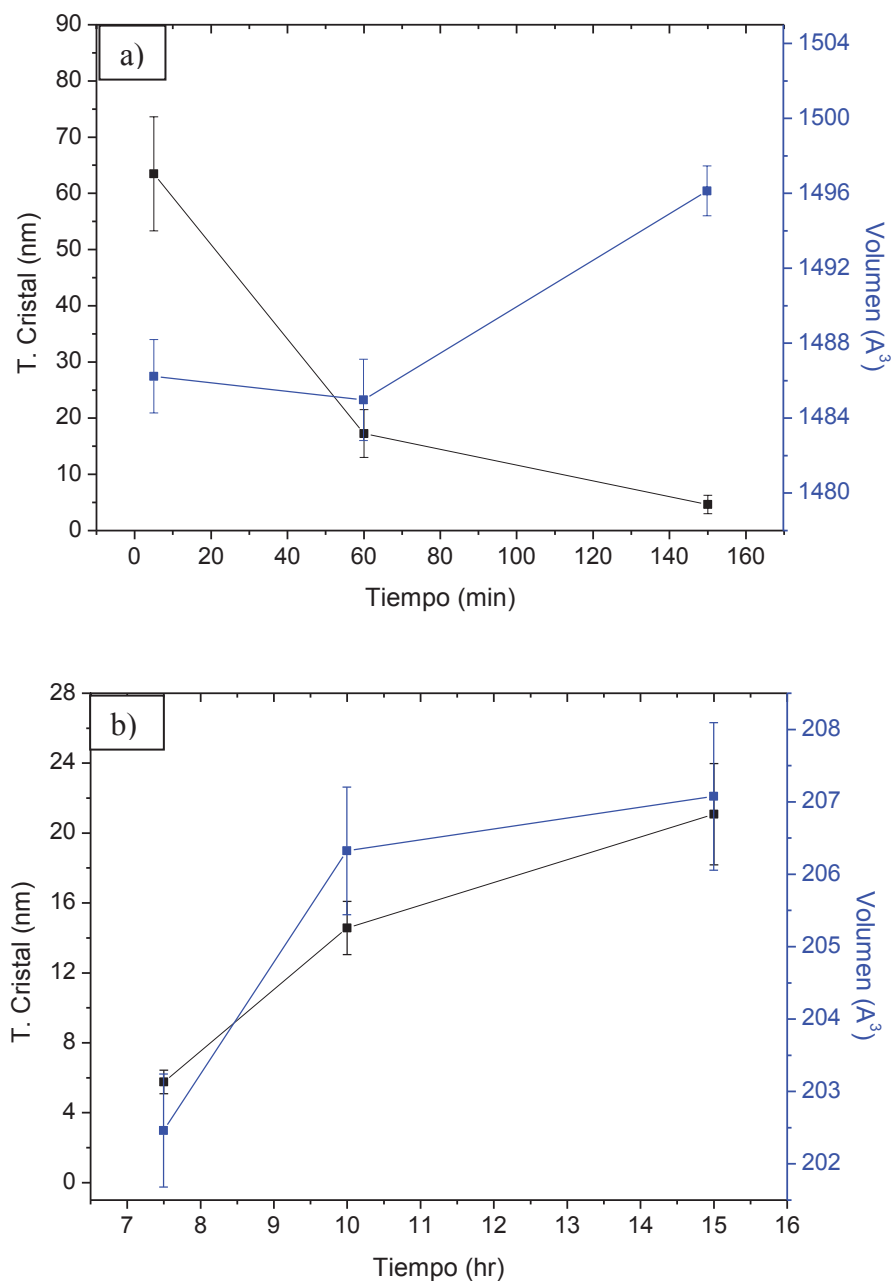


Figura 3.6.- Evolución del tamaño de cristal y volumen de la celda del FeAl₃, a) para 0, 1 y 2.5 hr. y b) para 7.5, 10 y 15 hrs. de molienda.

Como se mencionó anteriormente la molienda mecánica puede traer consigo muchos efectos en el material entre los que se encuentra el desordenamiento atómico el cual se hace evidente

en el intercambio de intensidades en los picos más intensos de los difractogramas de la figura 3.5. La figura 3.7 muestra el patrón de difracción de 5 min de molienda al cual se le realizó un proceso de refinamiento Rietveld empleando el software Fullprof y en el cual se puede apreciar que, aunque es un periodo corto de tiempo, ya se tiene un desordenamiento en la estructura. Esto se puede determinar por la diferencia en la intensidad de los picos de mayor intensidad del patrón experimental y el patrón simulado por el programa. Como se observa la diferencia entre ambos patrones es significativa y se refleja en el valor de R_p , cuyo valor debe ser menor a 12 para que pueda considerarse un buen refinamiento, sin embargo, debe tomarse en cuenta el desorden y posteriormente la transición de fase que sufre la estructura por lo cual es difícil obtener un valor de R_p de magnitud pequeña.

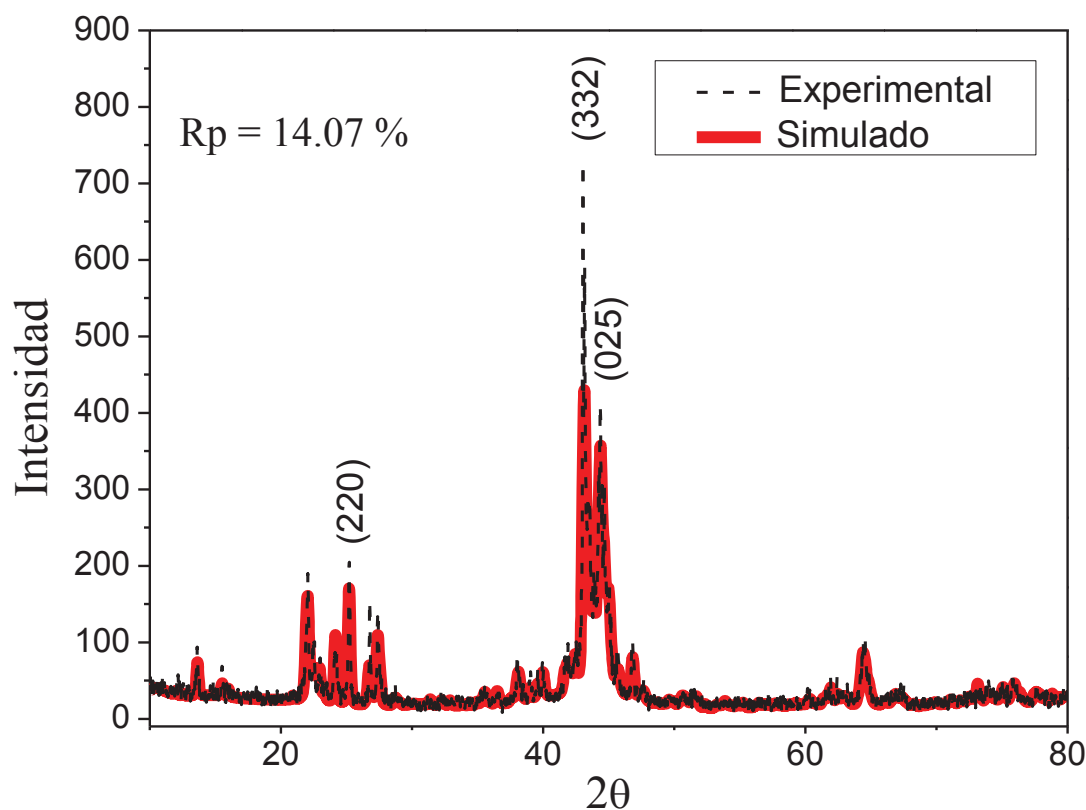


Figura 3.7.-Refinamiento del patrón de difracción para 5 min de molienda del FeAl₃.

A medida que aumenta el tiempo de molienda el desordenamiento de la estructura incrementa tal como se observa en la figura 3.8, la cual representa el refinamiento del patrón de difracción de rayos-X de la muestra molida durante 1 hr y en la que se observa que la diferencia entre el

patrón experimental y el simulado disminuye significativamente y esto se puede corroborar al observar el valor del R_p el cual representa un valor de convergencia entre el patrón simulado y el experimental. El R_p obtenido para 5 min de molienda es mayor que el obtenido para 1 hr; lo anterior se debe precisamente a que el desordenamiento de la estructura se puede reflejar, entre otras cosas, por la disminución de las intensidades de los picos.

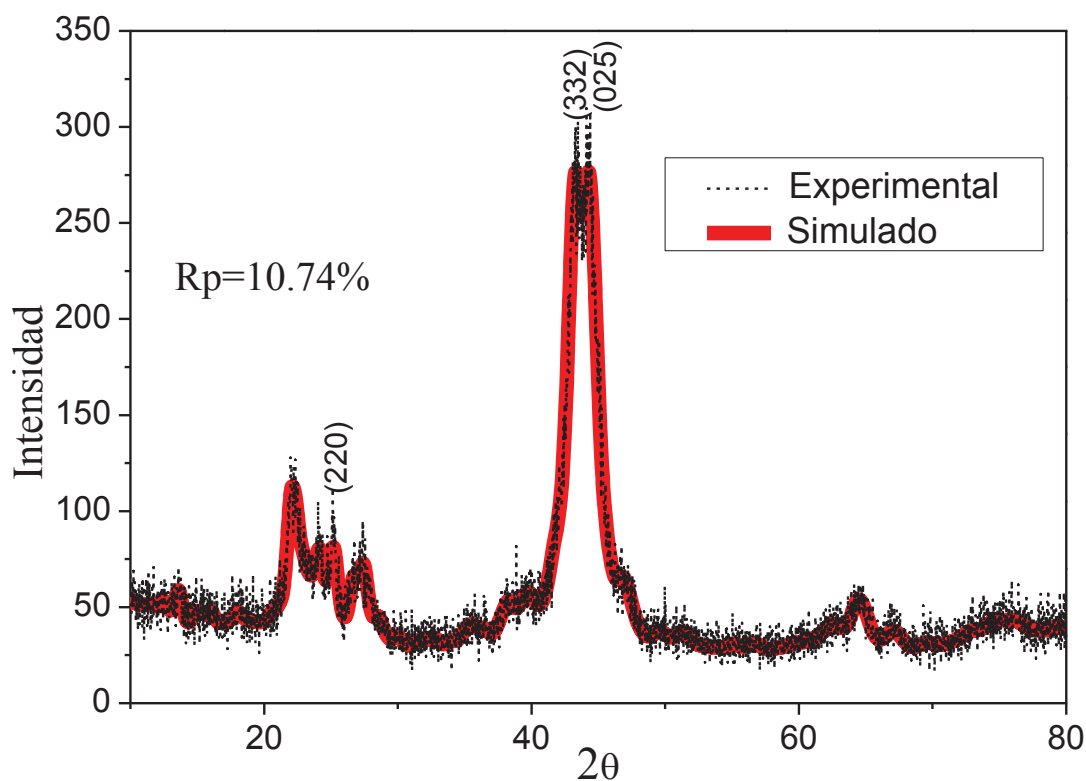


Figura 3.8.- Refinamiento del patrón de difracción para 1 hr de molienda del FeAl_3 .

Dentro de la estructura muchos cambios pueden haber ocurrido como consecuencia de la molienda mecánica. En la tabla 3.1 se listan los factores de ocupación de todos los átomos en función del tiempo de molienda. Estos factores de ocupación representan la proporción en que los átomos se han movido de sus posiciones iniciales y cuyo valor de ocupación es igual a 1. Como se observa la mayoría de los átomos tienen un factor de ocupación menor a medida que se incrementa el tiempo de molienda con lo cual se comprueba el desordenamiento que hay en la estructura. Varios reportes [62, 76, 77] se encuentran en la literatura sobre el desordenamiento de fases ordenadas a través del proceso de molienda mecánica, aunque en algunos intermetálicos la estructura permanece ordenada hasta que alcanza una amorfización.

El desordenamiento viene como consecuencia del refinamiento de cristal, además del incremento, en los defectos puntuales, tales como: vacancias, antisitios y defectos triples, se ha mencionado que por causa de los mismos la difusión atómica se incrementa conllevando al desorden. El tiempo en el cual se presenta el desordenamiento y la transición de fase dependen del material de estudio y del equipo de molienda; Chaubey [76] obtuvo una transición de fase, de triclinica a monoclinica, que se completó a 200 horas de molienda teniendo el desordenamiento de la estructura a partir de 40 horas de molienda haciéndose evidente por el ensanchamiento de los picos de difracción debido al refinamiento de cristal y posteriormente, a 100 horas de molienda, desaparecieron ciertos picos característicos de la fase triclinica, apareciendo nuevos picos de la fase monoclinica.

Tabla 3.1.- Factor de ocupación para diferentes tiempos de molienda.

No	Átomo	Factor de Ocupación	
		1hr	2.5 hrs
1	Al	0.81146	0.66685
2	Al	0.50683	0.51191
3	Al	0.78679	0.58507
4	Al	0.88388	0.70696
5	Al	0.99173	0.77001
6	Fe	0.64681	0.62763
7	Al	0.0001	0.17128
8	Al	0.67727	0.63379
9	Al	0.76563	0.71396
10	Al	0.70271	0.54426
11	Al	0.61948	0.52504
12	Al	1.0000	0.9928
13	Al	0.73709	0.78443
14	Al	0.33059	0.38326
15	Al	0.66161	0.46142
16	Al	0.84473	1.0000
17	Fe	0.48283	0.45154
18	Fe	0.80796	0.70321
19	Fe	0.60852	0.64226
20	Fe	0.64448	0.68828

3.2.1.2.-Morfología y composición observada por MEB.

Los resultados de la caracterización por microscopía electrónica de barrido de los polvos molidos de FeAl_3 se presentan a continuación. En la figura 3.9 (a-c) se observa el tamaño de partícula para cada tiempo de molienda, 1, 5 y 15 hr, además de sus respectivos análisis químicos. Se observa claramente que el tamaño de partícula disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda, el cual es otro de los efectos de la molienda mecánica, y esto puede ser comprobado con los análisis químicos en los cuales se puede apreciar que la cantidad de oxígeno aumenta haciéndose más notorio cuando la fase es molida por 15 horas. Este incremento en la cantidad de oxígeno se debe precisamente a la disminución del tamaño de partícula, resultado de la fragmentación durante la molienda, ya que se libera superficie limpia la cual fácilmente reacciona con el oxígeno generando la alúmina, que es la fuente del oxígeno presente en el análisis.

De las observaciones a estas imágenes obtenidas con el tiempo del proceso se deduce que en las primeras etapas, cuando existe el FeAl_3 como única fase, la unión entre las partículas predomina, indicando un comportamiento dúctil en la aleación. Se conoce de los análisis de rayos-X que para este tiempo de molienda el tamaño de cristal alcanza tamaños nanométricos lo que indica que este material siendo originalmente frágil cuando alcanza el tamaño nanométrico y debido al desorden de la estructura se comporta en forma dúctil, de este modo, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por DR -X. Cabe mencionar que la reducción de tamaño de partícula y la incorporación de defectos cristalinos conllevan a un desordenamiento de la estructura y reducción del tamaño de cristal, los cuales permiten la unión de partículas dúctiles para formar grandes aglomerados, todo esto en solo 1 hora de proceso. Durante, y en las etapas finales de la transición se observa que progresivamente el tamaño de partícula se reduce, este comportamiento indica una influencia importante de la incorporación de defectos cristalinos en la transición de la fase monoclinica-ortorrómbica. Estos defectos progresivamente incrementan la dureza de las partículas que proveen espacio para la difusión necesaria para la transición y que conlleva a una etapa en donde predomina la fractura del material. Se debe recordar que hacia esta etapa final del proceso el tamaño de cristal crece lo que indica una pequeña cristalización de la nueva fase hacia su completa transición.

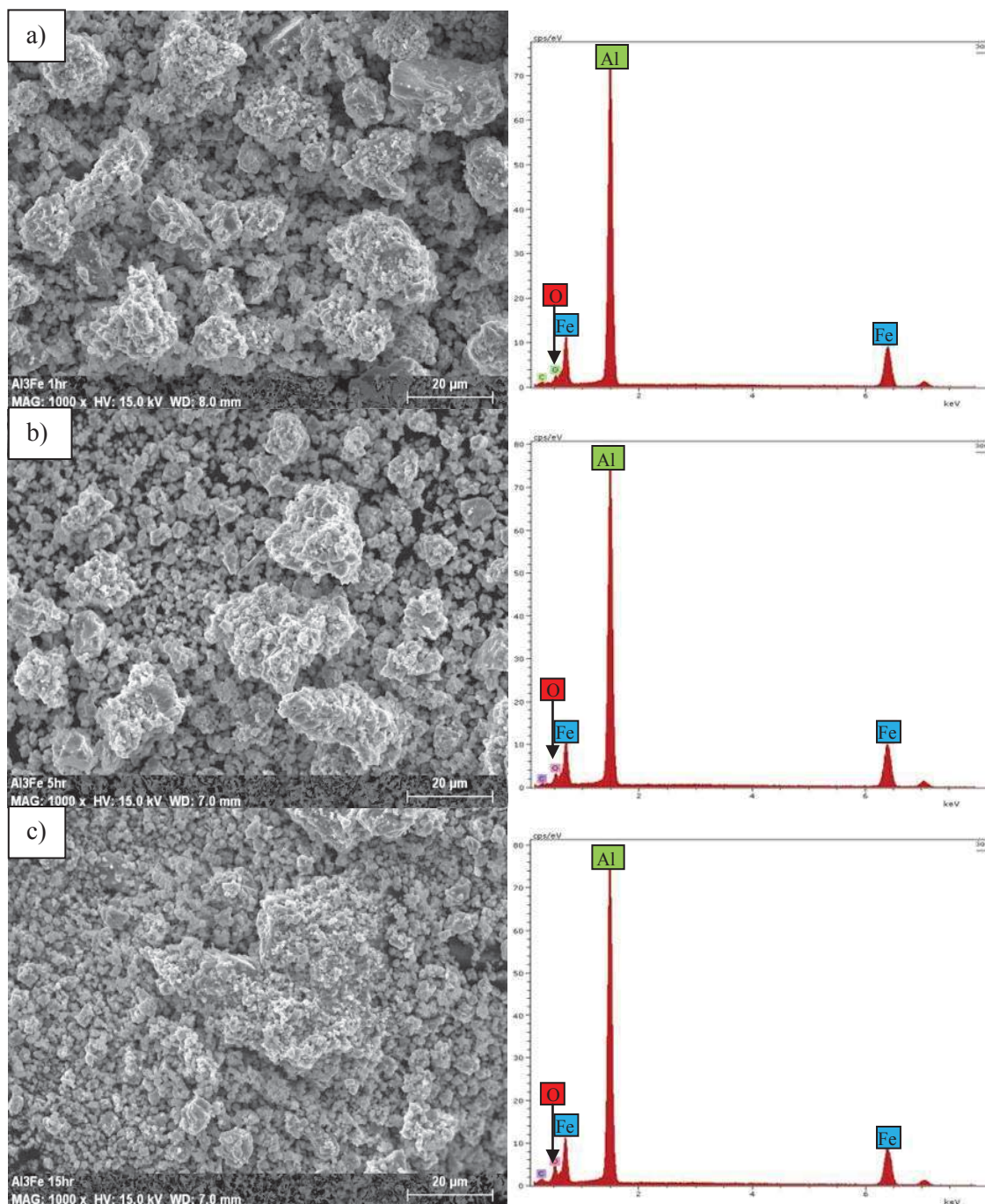


Figura 3.9.- Análisis de MEB para FeAl_3 molido, a) 1, b) 5 y c) 15 horas con sus respectivos análisis químicos.

3.2.1.3.-Análisis químico y estructural por microscopía electrónica de alta resolución.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en los polvos molidos durante 1, 5 y 15 horas, esto es; cuando se presenta únicamente la fase FeAl_3 , la mezcla de

fases FeAl_3 y Fe_2Al_5 y finalmente la fase Al_5Fe_2 . La figura 3.10a muestra los planos pertenecientes a la fase FeAl_3 , además, se observa el tamaño de cristal nanométrico y una completa desorientación de los cristales debido a la molienda. Las líneas punteadas delimitan el tamaño de cristal, cuyo valor se encuentra aproximadamente en 7 nm, lo cual confirma el tamaño de cristal obtenido por refinamiento Rietveld. Por otro lado, en la figura 3.10b se observan ambas fases lo cual se determina por la presencia de planos de cada una de ellas, (400) y (004) para el FeAl_3 y para el Fe_2Al_5 los planos (200) y (311). El tamaño de cristal se observa ligeramente mayor (10 nm) respecto a la micrografía anterior. Finalmente, la figura 3.10c es una micrografía del FeAl_3 molido por 15 horas, en esta se puede observar algunos planos de la fase Fe_2Al_5 , además se observa una mayor cristalinidad, una resolución puntual y un tamaño de cristal más grande, esto debido a la cristalización de la nueva fase cuyos resultados fueron también observados a través de DR-X. Además, se incluye la FFT obtenida de la micrografía 3.10c, cuyos puntos fueron medidos e indexados con los planos cristalográficos (2 0 0), (0 2 0) y (4 0 0), que corresponden a la estructura ortorrómbica (tarjeta 00-047-1435) de la composición atómica Fe_2Al_5 y que presentan una intensidad importante (80%) de la máxima intensidad posible.

La figura 3.10d corresponde al análisis químico de la muestra molido por 5 horas. Cabe señalar que este análisis se realizó en las tres muestras presentándose los mismos resultados. En esta imagen se aprecian únicamente los elementos de interés, siendo el aluminio el de mayor intensidad como es de esperarse debido a su composición nominal, además del cobre y el carbono, los cuales pertenecen a la rejilla en la cual se preparó la muestra. Por lo tanto, no existe ninguna contaminación por parte de algún elemento extraño.

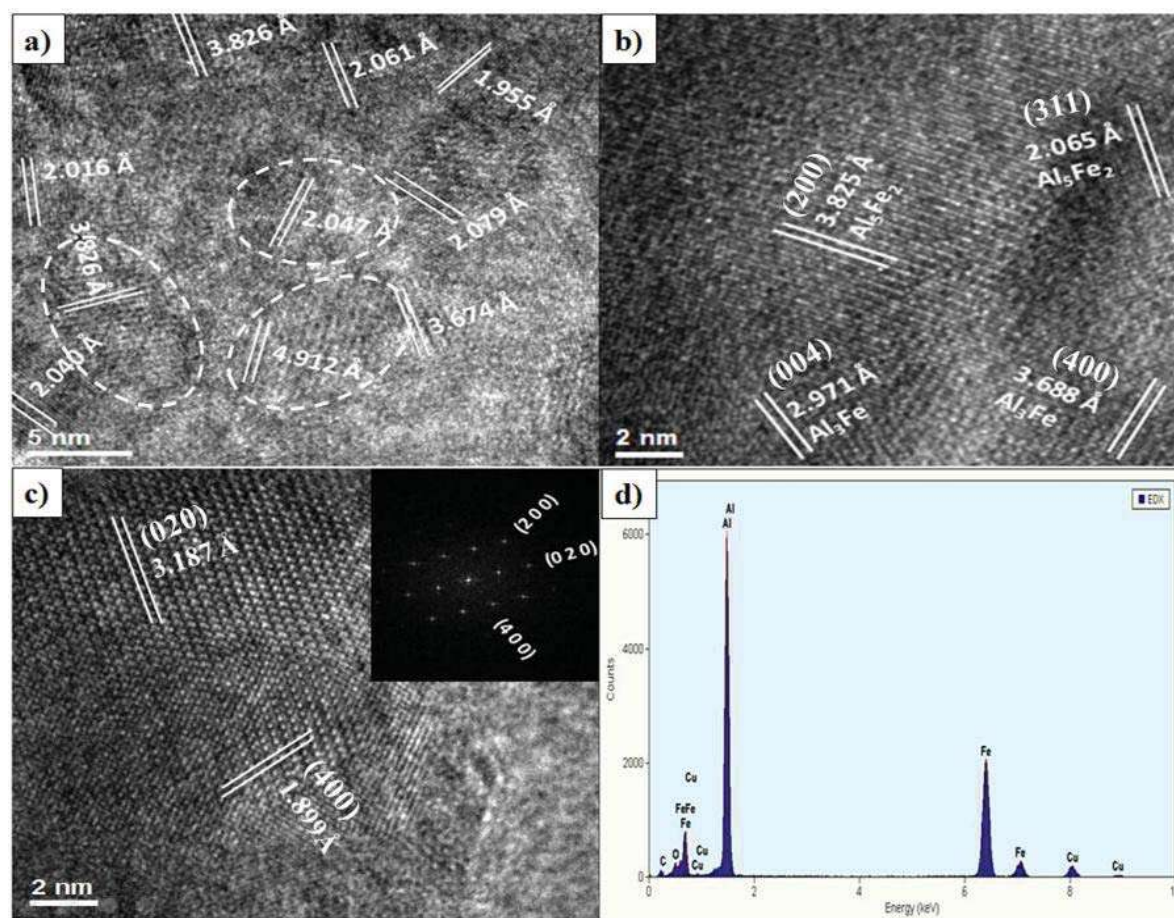


Figura 3.10.-Análisis de MET realizado al intermetálico FeAl_3 molido, a)1, b)5 y c) 15 horas.
d) Análisis químico de a).

3.2.2.- Compuesto Intermetálico Fe_2Al_5 .

3.2.2.1.- Difracción de Rayos-X.

En la figura 3.11 se muestran los patrones de rayos-X para la fase Fe_2Al_5 tanto de colada como para los subsecuentes tiempos de molienda. Como se observa en la figura 3.11 a medida que se incrementa el tiempo de molienda va desapareciendo la fase FeAl_2 , que está en menor cantidad, como se mencionó previamente en la sección de los resultados de colada. Para un tiempo de molienda de 1hr los picos principales del FeAl_2 se ven significativamente deprimidos y para 5 horas prácticamente han desaparecido y, finalmente, para 10 horas de molienda se tiene únicamente la fase de interés que es Fe_2Al_5 . Además también se puede observar un tipo de desorden debido a la desaparición de ciertos picos principales de la fase

Fe_2Al_5 . Por otro lado, la reducción del tamaño de cristal se ve fuertemente incrementada a medida que se aumenta el tiempo de molienda y esto puede identificarse en el ancho medio de los picos el cual se observa claramente más grande para el difractograma de 10 horas con respecto al difractograma de colada. Esto fue corroborado con el análisis por MET para determinar el tamaño de cristal que a continuación se presenta.

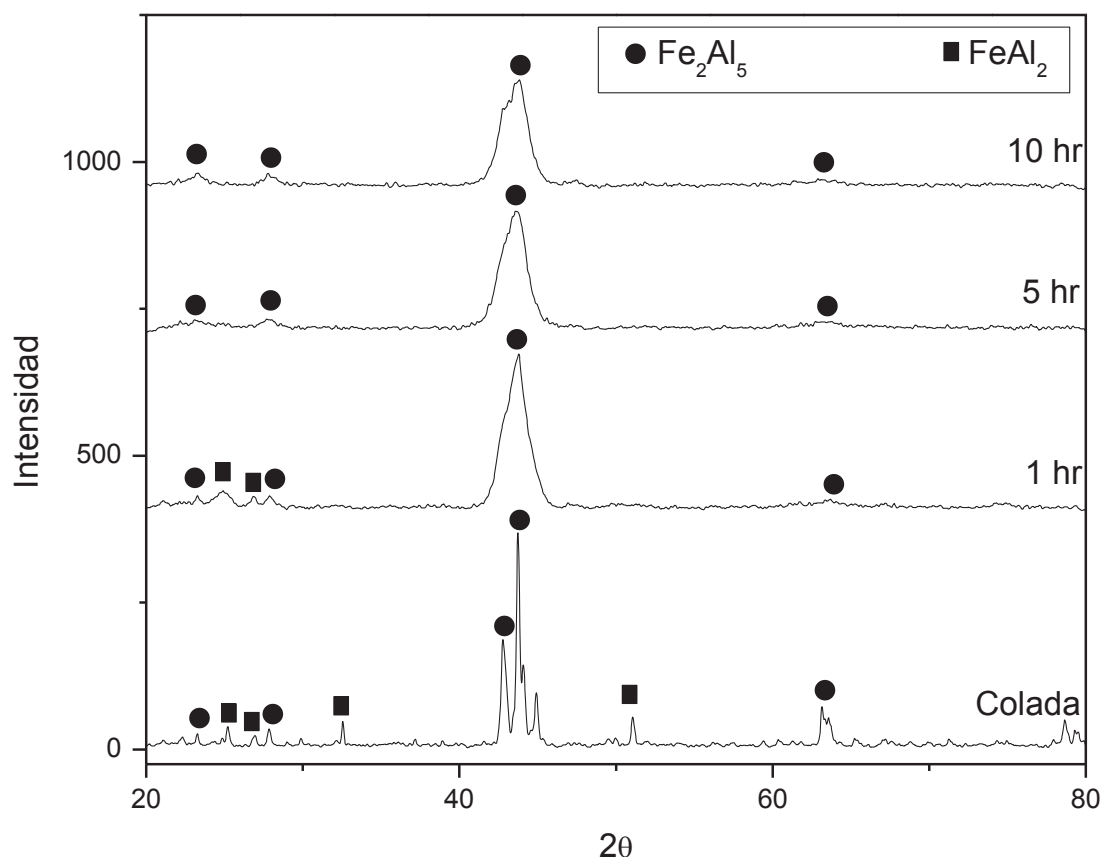


Figura 3.11.- Difractogramas para los diferentes tiempos de molienda del intermetálico Fe_2Al_5 .

3.2.2.2.- Microestructura y composición (MEB).

La figura 3.12 (a-c) muestra las micrografías de barrido de los polvos molidos durante los diferentes tiempos de molienda que fueron: 1, 5 y 10 horas, con sus respectivos análisis químicos. Se puede observar que el tamaño de partícula no sufre cambios remarcados a medida que se incrementa el tiempo de molienda, aunque continúan formándose algunos aglomerados de dichas partículas de tamaños más grandes. En los análisis químicos de cada una de las muestras molidas se observan únicamente los elementos de interés, es decir Al y Fe,

además se observa la presencia de oxígeno la cual es completamente comprensible, esta cantidad de oxígeno aumenta con el tiempo de molienda ya que como se reduce el tamaño de partícula, por lo tanto se incrementa el área superficial incrementándose también la capa de óxido en el material.

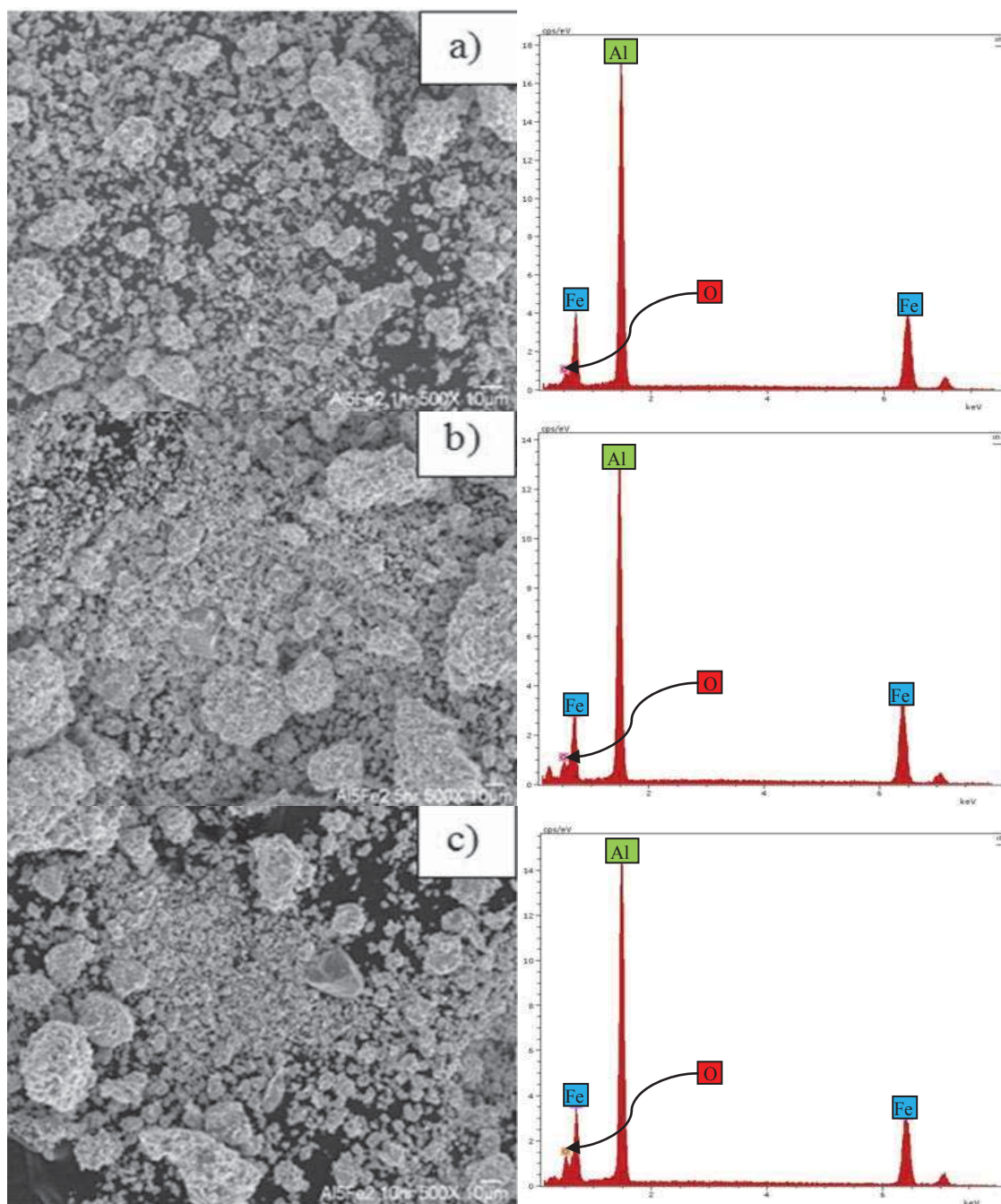


Figura 3.12.- Análisis de MEB para Fe_2Al_5 molido, a) 1, b) 5 y c) 10 horas con sus respectivos análisis químicos.

3.2.2.3.- Observación de las muestras por microscopía de alta resolución.

La figura 3.13 muestra las micrografías de transmisión de los polvos molidos por 1, 5 y 10 horas. En la micrografía de una hora de molienda (3.13a) se puede apreciar un tamaño de cristal grande y una orientación definida, las distancias interplanares medidas corresponden a los planos (1 1 1) de la fase Fe_2Al_5 . En cambio para la muestra molida por 5 horas (3.13b) se observa una desorientación de los cristales además de que el tamaño de los cristales se observan ligeramente menor lo cual es producto de la molienda. Finalmente, para la muestra molida por 10 horas (3.13c) el tamaño de cristal es significativamente más pequeño y algunos de ellos alcanzan un tamaño de alrededor de 5 nm, además de que la desorientación de los cristales continúa siendo evidente; la distancia medida en esta micrografía corresponde a los planos (2 0 0).

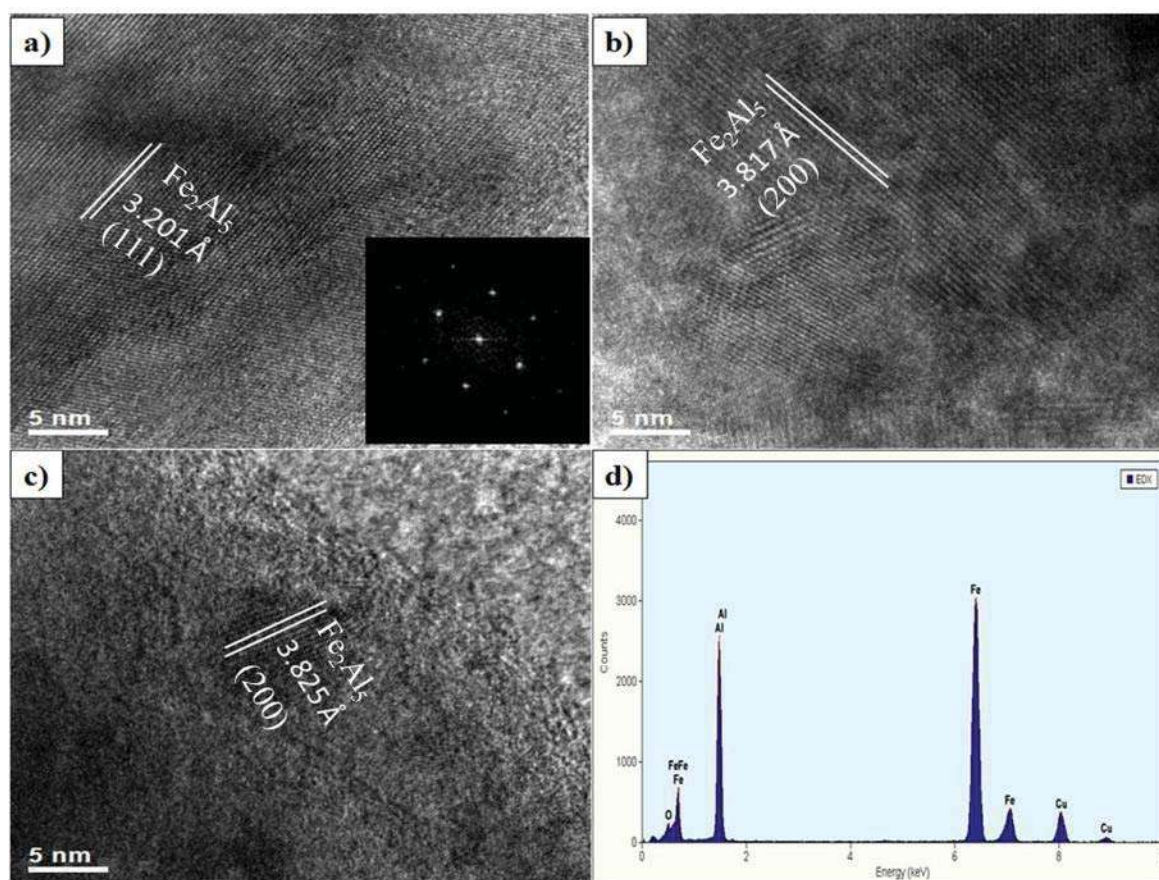


Figura 3.13.- Análisis de MET realizado al intermetálico Fe_2Al_5 molido: a) 1, b) 5 y c) 10 horas, d) Análisis químico de c).

La figura 3.13d corresponde al análisis químico realizado a la muestra de 1hr de molienda, en este se puede observar la presencia de los elementos de interés (Al y Fe) cuyos picos son los más intensos, además de la presencia de oxígeno debido a la capa de óxido presente en el material, el cobre y el carbono son provenientes de la rejilla y de la capa depositada sobre la rejilla respectivamente. Con lo anterior se puede concluir que no existe ningún tipo de contaminación presente en las muestras. Cabe señalar que dicho análisis fue hecho a todas las muestras y los resultados obtenidos son muy similares.

Los polvos que fueron activados durante 1, 5 y 10 horas fueron principalmente elegidos para su evaluación de liberación de hidrógeno, toda vez sometidos a la reacción de fragilización empleando diferentes calidades de agua y diferentes soluciones con aditivos. A continuación se muestran los resultados cualitativos y cuantitativos de esta experimentación.

3.3.-GENERACION DE HIDROGENO EN POLVOS ACTIVADOS POR MOLIENDA MECANICA.

3.3.1.- Evaluación utilizando diferentes calidades de agua.

Como se mencionó anteriormente se evaluaron distintos tipos de agua para determinar cuál de ellas se emplearía para todos los experimentos. El intermetálico empleado en este caso fue el FeAl_3 . Los diferentes tipos de agua fueron agua desionizada, destilada, potable y salada; esta última comenzando a reaccionar con el intermetálico hasta 1 día después de su adición y con una velocidad de generación lenta, en lo sucesivo al tiempo en el cual se demora la reacción para comenzar, se le designará como tiempo de inducción. De los experimentos previos de la reacción entre el intermetálico y el agua, para la evaluación de la generación de hidrógeno, se observó una significativa diferencia en las características físicas de los productos con la variación del tipo de agua, tal como se aprecia en la figura 3.14.

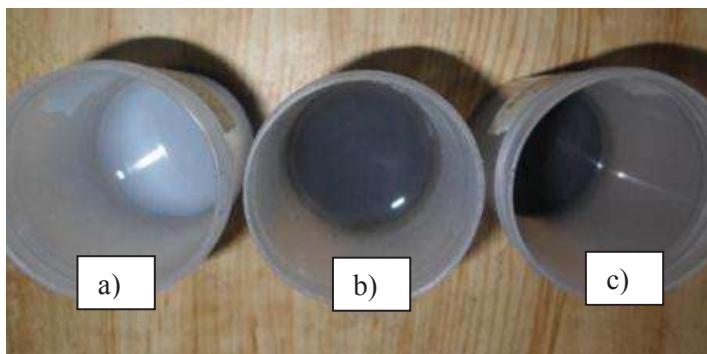


Figura 3.14.- Características físicas mostradas con los diferentes tipos de agua: a) desionizada, b) destilada y c) potable, durante la reacción de generación de H_2 .

En la muestra en la que se utilizó agua desionizada (a) se observa una tonalidad blanca, mientras que en las muestras con agua destilada (b) y con agua potable (c) se observó la solución transparente. La tonalidad blanca al emplear agua desionizada se encuentra asociada, como se verá más adelante, con los productos generados de la reacción que a la vez se asocian con la mayor generación de hidrógeno.

Para corroborar lo anterior se llevó a cabo la medición de hidrógeno empleando los distintos tipos de agua. En la figura 3.15 se presenta la gráfica de la evolución del volumen de hidrógeno liberado, al emplear el intermetálico $FeAl_3$. En esta se puede observar, en efecto que fue más adecuado el uso del agua desionizada, ya que se tuvo una mayor velocidad de generación de hidrógeno liberando un volumen de 250 ml en alrededor de 1.5 horas. Cuando se empleó agua destilada, esa misma cantidad de hidrógeno se liberó en aproximadamente 5 horas y cuando se empleó agua potable se requirió de casi 10 horas de reacción.

Otro de los factores importantes evaluados en estas pruebas fue el tiempo de inducción, que es el tiempo que tarda en comenzar la reacción una vez que se ponen en contacto los polvos activados con el agua, el cual se observa en la figura 3.15 que es menor al utilizar agua desionizada (60 min). Al emplear agua destilada el tiempo de inducción fue muy similar al obtenido con agua desionizada, sin embargo, la velocidad de generación fue más lenta a medida que aumentó el tiempo de reacción. El tiempo de inducción fue mayor comparado con el obtenido por V. Sarou-Kanian et al., [57] quienes obtuvieron un tiempo de 10 min cuando emplearon agua desionizada; dicha reducción se debe a que el agua fue previamente calentada

a una temperatura de 55 °C, lo cual hace que la cinética de la reacción (aluminio-agua) sea más rápida. Finalmente, cuando se utilizó agua potable el tiempo de inducción fue mayor alcanzando aproximadamente 3 horas. De lo anterior, se concluye que el agua desionizada fue mejor para llevar a cabo las reacciones que posteriormente serán comentadas. Los anteriores resultados pueden atribuirse a los minerales que contiene tanto el agua destilada como la potable, en donde los iones en solución reaccionan generando complejos, dada la liberación de hidrógeno, el cual es un catalizador y disminuyendo de esta manera la reacción para la generación del mismo tal como lo concluyó Soler [45] quien encontró la formación del hidrato $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ al emplear agua potable, lo que redujo la eficiencia de la reacción.

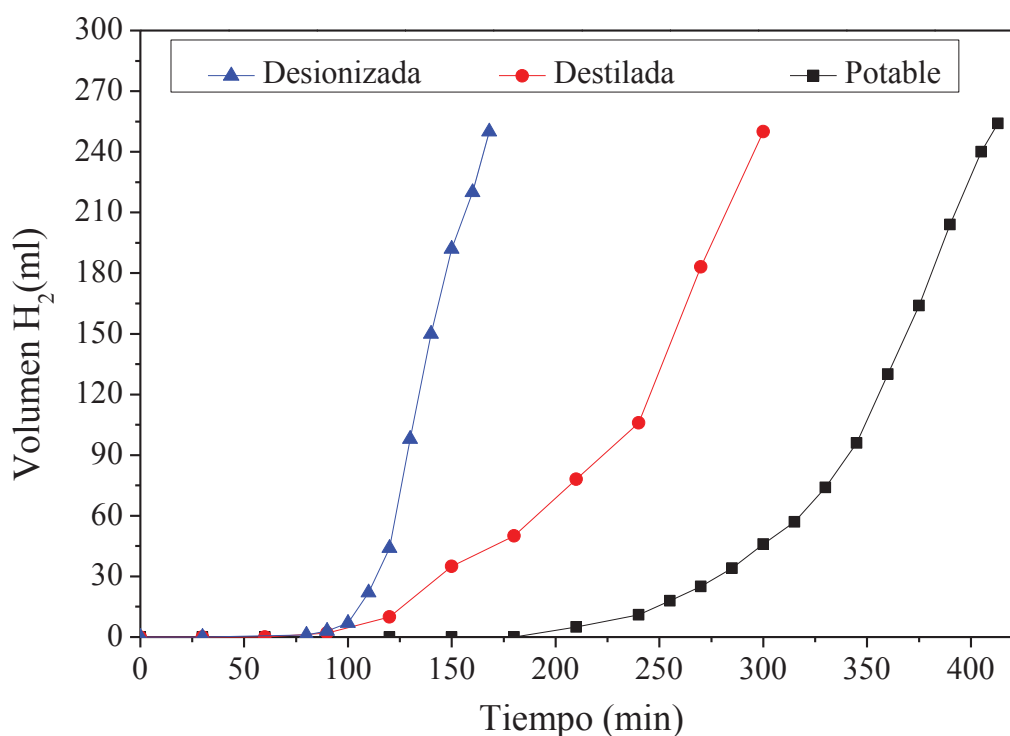


Figura 3.15.- Evolución de la generación de hidrógeno para los distintos tipos de agua.

Para corroborar lo anterior se llevó a cabo un análisis de rayos-X el cual se muestra en la figura 3.16, en donde se presentan los difractogramas correspondientes al uso de los diferentes tipos de agua. En todos ellos se observa la presencia de los picos de bayerita ($Al(OH)_3$), que fue el producto de la reacción. Tanto las intensidades como las posiciones de los picos coinciden, en los tres casos, con los de la tarjeta No. 01-083-2256 de la base de datos PDF, la

cual corresponde al hidróxido de aluminio que tiene una red monoclinica cuyos parámetros son $a=5.0602\text{\AA}$, $b=8.6719\text{\AA}$, $c=9.4254\text{\AA}$ y $\beta=90.26^\circ$, con un volumen de celda de $413.6\text{\AA}^3$. En los tres difractogramas se observan picos que no pertenecen a la bayerita, todos estos fueron indexados con la tarjeta previamente empleada para indexar el FeAl_3 -monoclinico, lo cual sugiere que una pequeña parte del material de partida se man tiene sin reaccionar ya que las intensidades de estos picos se ven fuertemente disminuidas. En contraparte con los resultados obtenidos por Soler [45], no se observa la presencia de alguna fase extraña que haya limitado la reacción para la generación de hidrógeno; esto pudo deberse a la sensibilidad del equipo o a la poca cantidad de dichas fases, en caso de haberse formado.

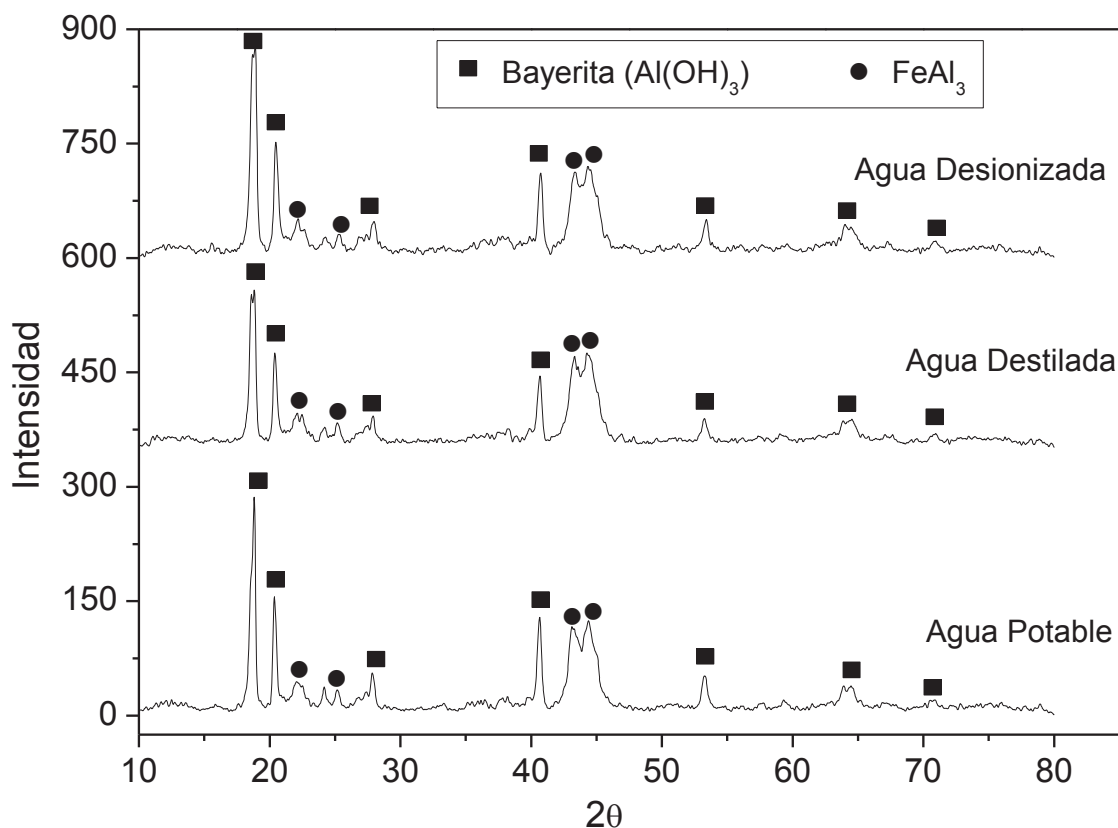


Figura 3.16.- Difractogramas obtenidos de los productos de la reacción al emplear los distintos tipos de agua.

Estos resultados se contraponen con los obtenidos por Pudukudy [51] quién obtuvo tanto la mayor velocidad de generación de hidrógeno como el menor tiempo de inducción al emplear agua de mar; lo anterior fue atribuido a que los minerales presentes en este tipo de agua

favorecen la reacción. Sin embargo, existen investigaciones con resultados similares a los obtenidos en este trabajo, como los que realizó V. Sarou-Kanian et al., [57] quién evaluó agua potable y agua salada para hacer reaccionar nanopartículas de aluminio, obteniendo los mejores resultados con la primera, sugiriendo que las soluciones salinas tienden a disminuir la reactividad de la hidroxidación de las nanopartículas de aluminio.

3.3.2.- Bajo condición de almacenamiento de los polvos.

Durante los experimentos previos realizados, se encontró que la generación de hidrógeno fue dependiente del tiempo de almacenamiento de los polvos, es decir, el tiempo que se tardan los polvos en ponerse a reaccionar después de sometidos a molienda. La figura 3.17 muestra la evolución de la generación de hidrógeno, para tres diferentes tiempos de almacenamiento de los polvos correspondientes a Fe_2Al_5 . Cuando los polvos se almacenaron por 53 días se observó un tiempo de inducción de 7 horas y posteriormente los polvos reaccionaron de forma muy lenta. Por otro lado, para 7 días de almacenamiento el tiempo de inducción fue prácticamente el mismo que cuando no se almacenaron los polvos, sin embargo la velocidad de generación en todo el proceso fue menor ya que tardó alrededor de 5 horas en generar 250 ml, mientras que la muestra que no se almacenó, es decir, inmediatamente después de la molienda se puso a reaccionar, generó la misma cantidad de hidrógeno en tan solo 2.5 horas. Con lo descrito anteriormente, se deduce que los polvos almacenados pierden capacidad de reaccionar debido a la oxidación superficial de los mismos y posiblemente también a fuerzas electrostáticas superficiales generadas en el proceso de fricción de molienda entre las bolas y los polvos, que con el almacenamiento se pierden, esta acumulación de carga superficial puede ir disminuyendo conforme el envejecimiento se acentúa.

Varias investigaciones ya han reportado este comportamiento [48, 51, 57], de tal forma que una de ellas propone almacenar los materiales bajo una atmósfera inerte. Por lo tanto, los subsecuentes experimentos se realizaron sin almacenar los polvos molidos y todos ellos se pusieron a reaccionar alrededor de 1 a 2 horas después de su molienda.

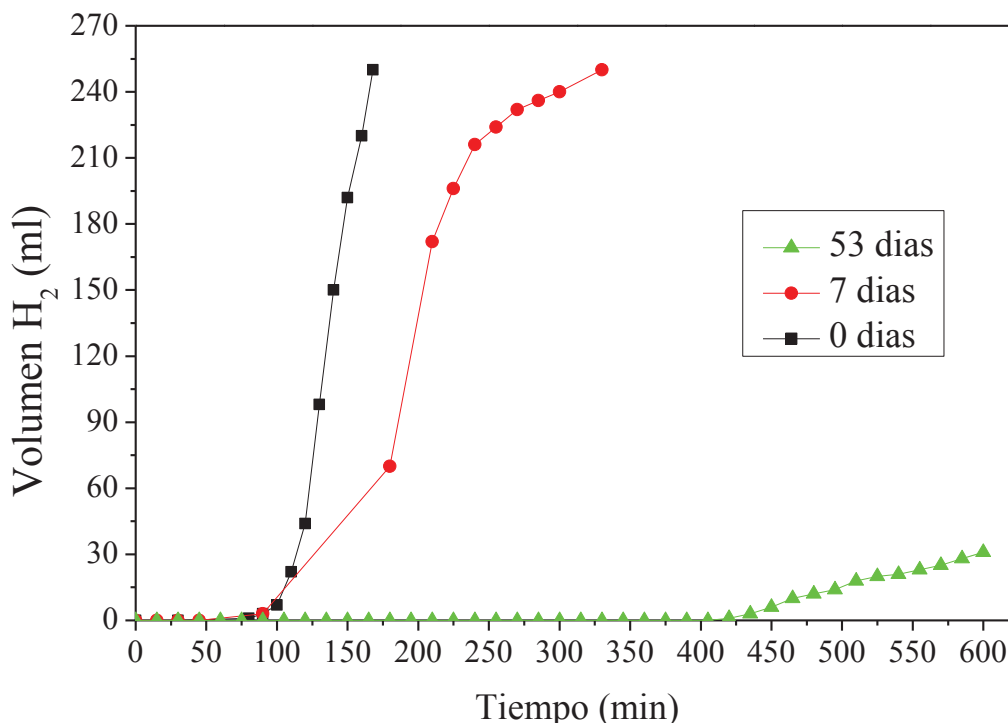


Figura 3.17.- Velocidad de generación de hidrógeno en función del tiempo de almacenamiento de los polvos.

3.3.3.- Empleando diferentes tiempos de molienda.

Como se mencionó anteriormente, los tiempos de molienda para la activación de los polvos se establecieron en 1, 5 y 10 horas, sin embargo, es necesario establecer el tiempo de molienda óptimo entre estos tres tiempos ya que como mencionó Meng et. al, [50] y anteriormente en este trabajo, largos tiempos de molienda pueden ocasionar una mayor oxidación y por lo tanto una menor generación de hidrógeno. El intermetálico empleado en este caso fue el Fe_2Al_5 ya que debido a la transición de fase que tuvo lugar en el FeAl_3 no era adecuado hacerlo en este intermetálico, ya que no se tendría la certeza de que los resultados obtenidos, fueran debidos únicamente, al tiempo de molienda empleado. La figura 3.18 muestra la velocidad de generación de hidrógeno para los tres diferentes tiempos de molienda empleando una solución de NaOH de $\text{PH}=12$; en esta se observa que la muestra molida por 1 hora tuvo el mismo tiempo de inducción que la muestra molida por 5 horas (3 min), sin embargo, la primera comenzó a reaccionar con mayor velocidad, aunque a los pocos minutos (45 min), las velocidades de estas dos muestras se intercambiaron procediendo de una forma ligeramente

mayor, la muestra correspondiente a 5 horas. Por otra parte se observa claramente que el polvo molido por 10 horas, tuvo un tiempo de inducción alrededor de 15 min y en este caso, la velocidad de generación de hidrógeno fue más lenta.

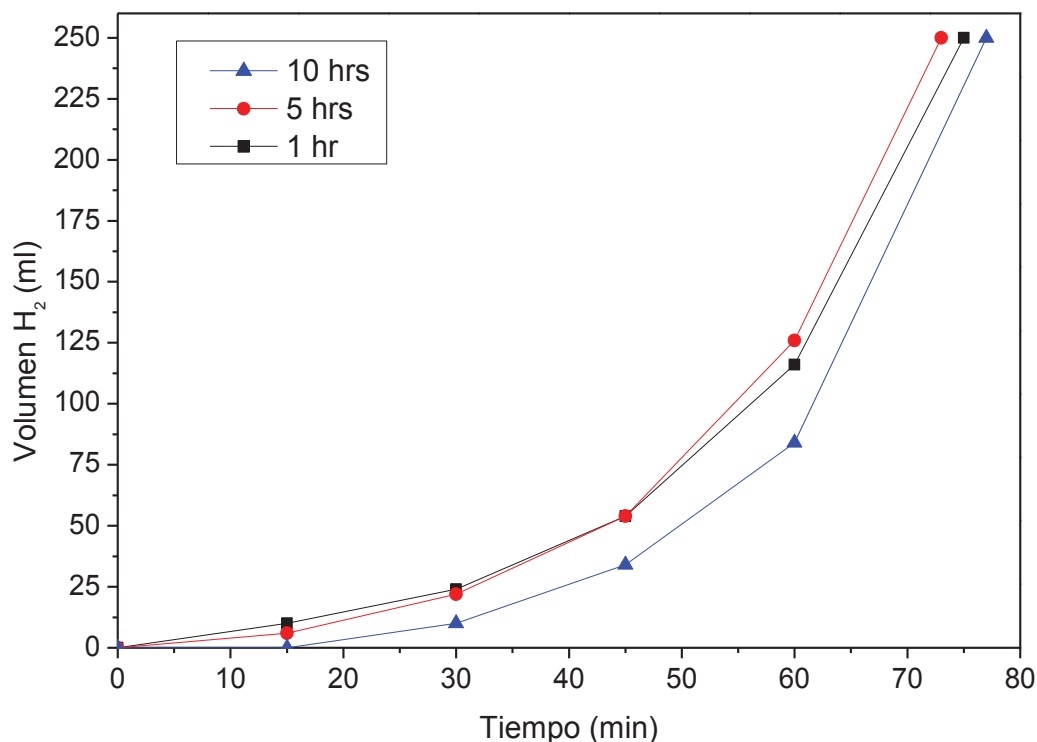


Figura 3.18.- Velocidad de generación de hidrógeno para los tres diferentes tiempos de molienda del intermetálico Fe_2Al_5 , el emplear una solución de $\text{PH}=12$.

Por otro lado, con el objetivo de analizar que fases se obtuvieron en cada uno de los polvos molidos por los diferentes tiempos, se realizó un análisis por difracción de rayos-X, el cual se muestra en la figura 3.19, donde se observa la presencia de dos fases que son la bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y el compuesto intermetálico de partida (Al_5Fe_2). En los tres patrones de difracción se observan los mismos picos, así como las mismas intensidades. Con lo anterior se concluye que el tiempo de molienda no influye para que tenga lugar alguna reacción diferente y consecuentemente se generen distintos productos. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos por Fan [47], quien empleó los tiempos de molienda de 1, 2, 5 y 10 hr, obteniendo los mejores resultados con 2 hrs de molienda debido a una mayor formación de óxidos a tiempos de molienda mayores. Por lo descrito anteriormente todas las reacciones para evaluar

la cantidad de hidrógeno liberado, se llevaron a cabo empleando agua desionizada, polvos molidos durante 1 hora y puestos a reaccionar inmediatamente después de la molienda mecánica.

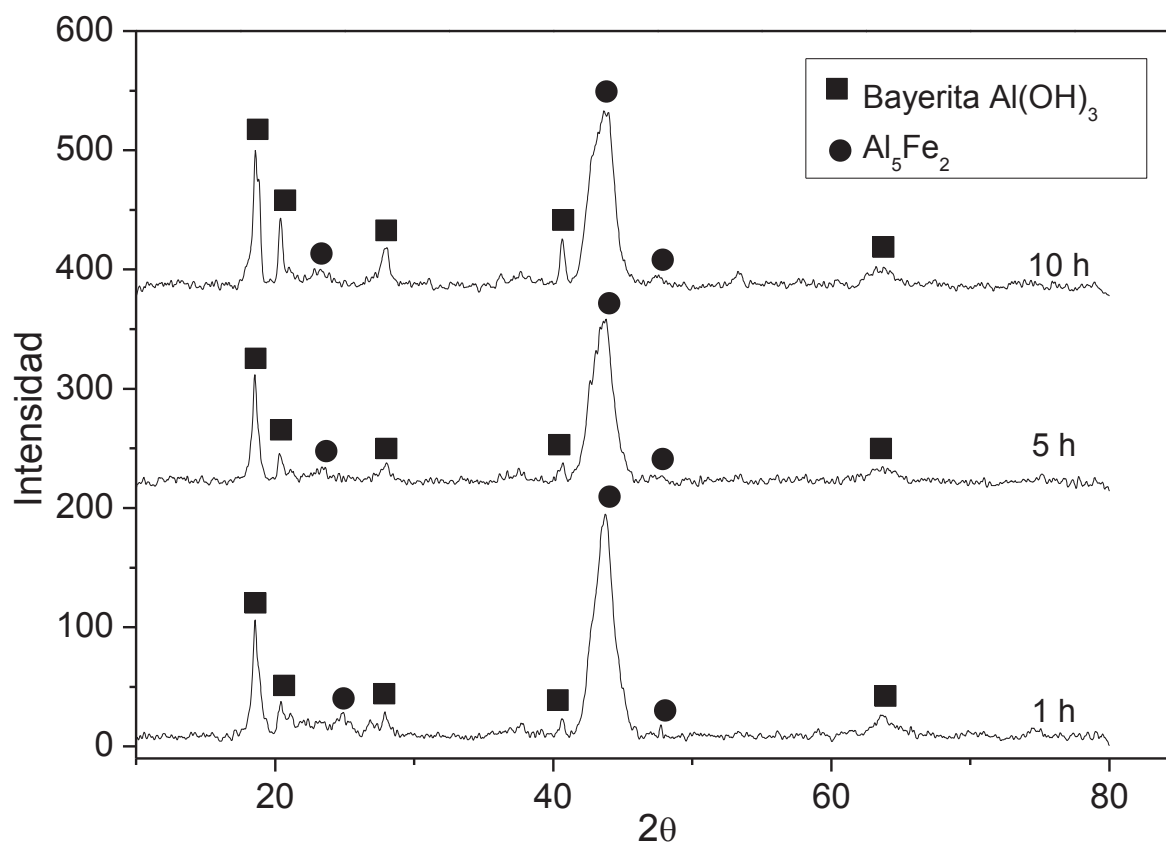


Figura 3.19.- Difractogramas obtenidos de los productos de la reacción para los distintos tiempos de molienda del intermetálico Fe_2Al_5 .

3.3.4.- Variación del PH con soluciones alcalinas (CaO) y (NaOH).

Como se mencionó anteriormente, las sustancias empleadas para elevar el PH de las soluciones fueron el CaO y el NaOH, ya que como se ha reportado, el uso de una solución alcalina puede reducir la pasivación de la superficie de aluminio y aumentar la velocidad de generación de hidrógeno [51]. El NaOH ha sido ampliamente utilizado con estos propósitos, mostrando mejores resultados que otras sustancias, tales como el KOH [45], sin embargo, el NaOH es sumamente tóxico, por lo que es necesario encontrar una sustancia de fácil manejo que genere los mismos resultados que el NaOH. Por otra parte, el CaO tiene la ventaja que no

es tóxico y es económico, además, no ha sido evaluado para estos propósitos. Como se mencionó anteriormente se manejan tres diferentes valores de PH (10, 12 y 13) en soluciones empleando CaO y NaOH, cuyos resultados se presentan a continuación.

3.3.4.1.- Intermetálico Fe_2Al_5 .

En la figura 3.20 se muestra la velocidad de generación de hidrógeno para las 2 sustancias en solución empleadas, para todos los casos se utilizaron 3 gr de polvo molido durante 1 hora (Serie II de experimentos); en términos generales se puede observar que, efectivamente, a medida que se incrementa el PH de la solución, la velocidad de generación aumenta, ya que la misma cantidad de hidrógeno (250 ml), se libera en un tiempo menor a medida que la alcalinidad de las soluciones aumenta, acompañada de la reducción del tiempo de inducción ya que para un PH=10 se observa un tiempo prolongado, el cual se reduce significativamente cuando el PH de la solución es 12 y finalmente, este tiempo desaparece, es decir, la reacción de generación comienza inmediatamente cuando se emplean soluciones de PH=13.

Comparando los resultados obtenidos, a los mismos valores de PH, al emplear CaO con aquellos en los que se usó NaOH, se aprecia que en todos los casos el valor del tiempo de inducción es mayor cuando se emplea CaO, por ejemplo, para las soluciones con un valor de PH=10 se observa un tiempo de inducción prolongado alrededor de 30 min, mientras que, cuando se empleó NaOH ese tiempo fue de 20 min, aproximadamente. Por otro lado, se observa que en las primeras etapas de la reacción, la velocidad de generación de hidrógeno es mayor cuando se emplearon soluciones de CaO, sin embargo, a medida que avanza el tiempo de reacción la mayor velocidad de generación se obtiene con soluciones de NaOH, incluso, se puede observar en la última etapa de la reacción, en el caso de las soluciones de CaO con valores de PH de 10 y 12, la lenta velocidad de reacción debida a la pasivación del material, tal y como lo menciona Dupiano [48]. Sin lugar a dudas, los mejores resultados se mostraron con la solución de PH=13, ya que en este caso el tiempo de inducción fue de cero, es decir, la reacción tuvo lugar inmediatamente después de que la solución se puso en contacto con los polvos activados, además, de que la velocidad de generación de hidrógeno fue mayor ya que se alcanzó la liberación de 250 ml de hidrógeno en menos de 1 hora. Cabe señalar, que en este

caso la reacción empleando la solución de CaO, fue muy similar a la reacción con la solución de NaOH.

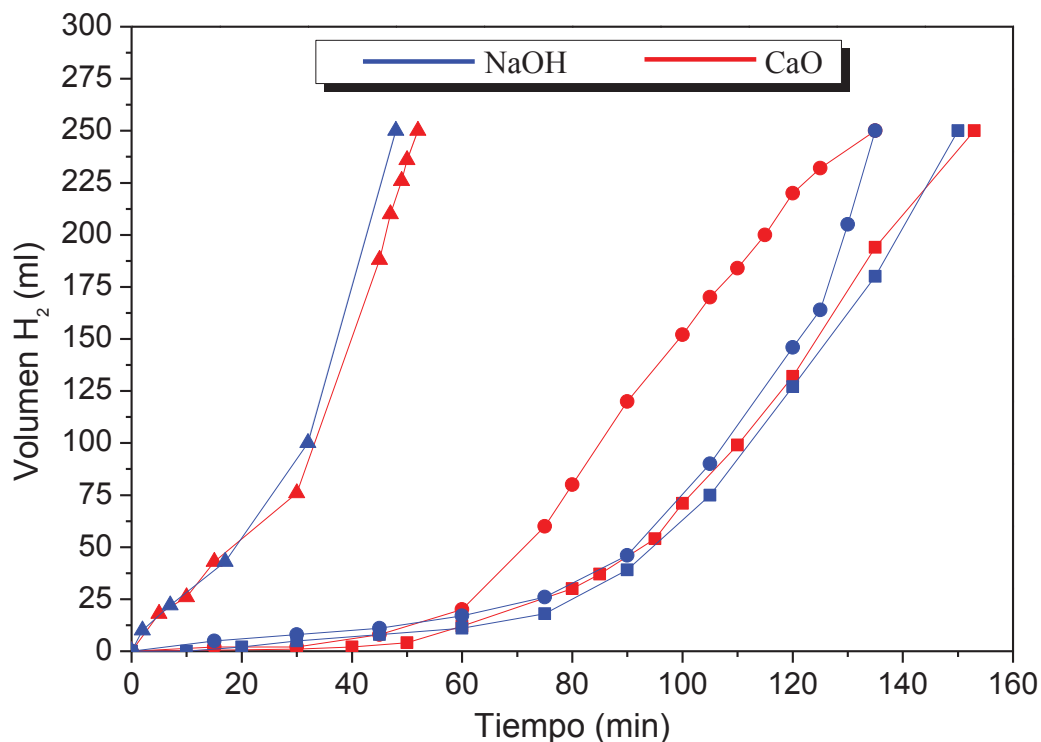


Figura 3.20.- Velocidad de generación de hidrógeno empleando el intermetálico Fe_2Al_5 , para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13).

Como se observa en la figura 3.20, en todos los casos se liberaron los 250 ml de hidrógeno, por lo cual es imposible determinar la eficiencia real de cada una de las reacciones, por lo que se realizaron los experimentos correspondientes a la serie III, para evaluar la cantidad total de hidrógeno liberada cuyos resultados se muestran en la figura 3.21. En esta figura, se observa al igual que en la anterior, que en las primeras etapas de la reacción las soluciones de CaO, son más eficientes que las de NaOH cuando el valor de PH es el mismo, sin embargo, a medida que avanza el tiempo, las reacciones en donde se emplea CaO, se pasan más rápido que aquellas en las que se emplea NaOH, alcanzando, estas últimas mayores eficiencias en todos los casos; este comportamiento se hace más evidente a medida que la alcalinidad de la solución aumenta, como en el caso de un PH= 13, en donde se alcanza una efectividad total de 36% que equivale a 90 ml de hidrógeno, aproximadamente para la solución de CaO, mientras

que al emplear la solución de Na OH la eficiencia fue muy cercana al 100%. Finalmente, se evaluó una solución de Na OH con PH=14, la cual mostró una rápida liberación de hidrógeno alcanzando la mayor eficiencia de todos los casos, que fue de 104% equivalente a 260 ml.

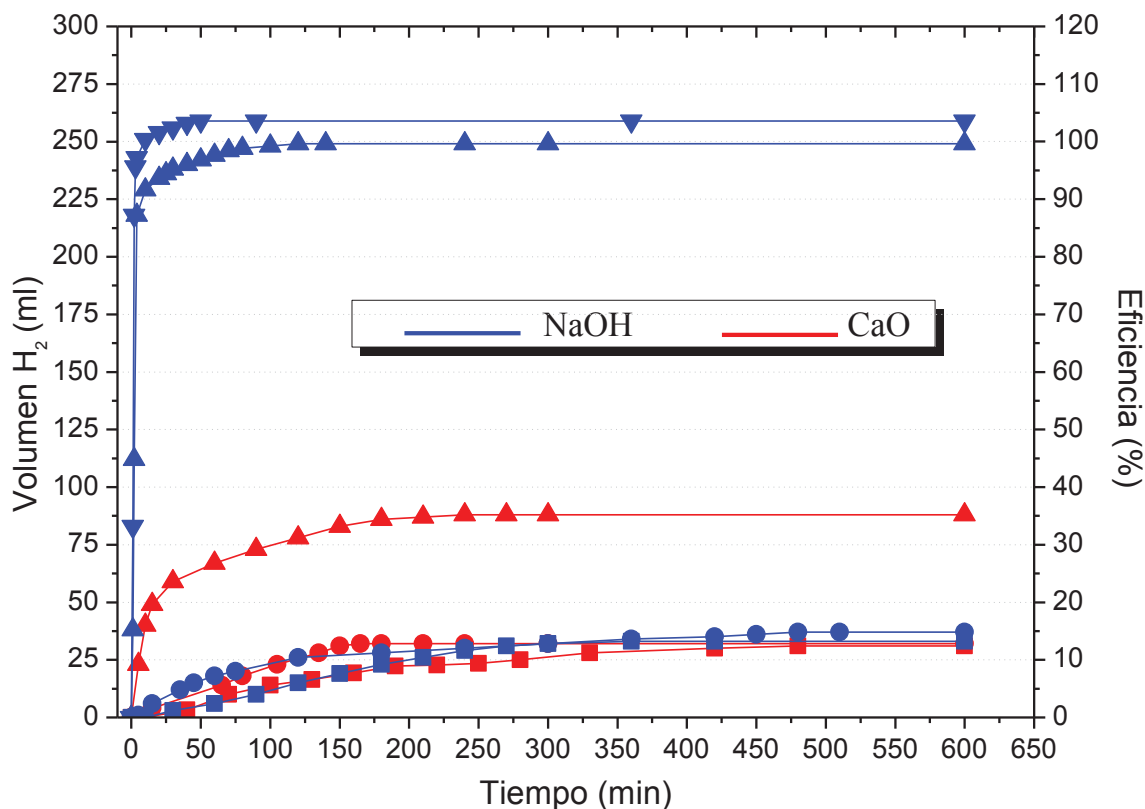


Figura 3.21.- Generación total de hidrógeno empleando el intermetálico Fe_2Al_5 para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13 y ▼=14).

Este comportamiento puede deberse a varios factores, uno de ellos es la concentración de las soluciones, es decir que la cantidad de grupos OH presentes en las soluciones de NaOH es mayor que en las soluciones de CaO, por lo cual la reacción se daría en menor proporción. Sin embargo, este hecho no es determinante ya que también se debe tomar en cuenta las propiedades químicas de cada especie tal y como lo determinó Macanás [78] quien evaluó diferentes sustancias en soluciones acuosas con valores de PH iguales y considerando la concentración de cada una de ellas, encontrando que la mayor generación de hidrógeno no se obtiene con una solución más concentrada sino que depende de las especies químicas empleadas en las soluciones. Otro de los factores, es que las reacciones en las que se emplea CaO se pasan más rápidamente, es decir, la tercera etapa de la reacción (la reacción lenta)

tiene lugar más pronto, debido a que los grupos OH no tienen la capacidad de difundir a través de toda la capa de hidróxido formada en la etapa anterior (reacción rápida) para reaccionar con el aluminio que se encuentra en el interior de la partícula [48].

Con el objetivo de realizar un análisis estructural de los productos de la reacción y determinar las fases presentes cuando se empleó CaO y NaOH en solución, se llevó a cabo el análisis de rayos-X, mostrado en la figura 3.22. En primer lugar, se presenta el difractograma de los productos de reacción obtenidos empleando únicamente agua desionizada, en el cual se observa la presencia de dos fases que son: bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Fe_2Al_5 . En segundo lugar, se encuentra el difractograma de los productos sólidos de la reacción en la que se utilizó una solución de CaO de $\text{PH}=13$ que fue, la que mayor efectividad mostró empleando dicha sustancia. En este se observan las mismas fases, donde los picos principales pertenecen a la bayerita, la cual es el producto de la reacción, sin embargo, se aprecian los picos intensos que pertenecen a la fase Fe_2Al_5 , que corresponde al intermetálico que quedó sin reaccionar, con lo cual se justificó la baja eficiencia obtenida en la curva de generación de hidrógeno correspondiente. Comparando las intensidades de esta muestra con aquella en la que se empleó únicamente agua desionizada se puede apreciar que la intensidad de los picos de bayerita es mayor lo que señala una mayor cantidad de esta fase y consecuentemente, una mayor generación de hidrógeno. Por otra parte, se aprecian picos muy pequeños que se indexan con la tarjeta 00-048-1467 que pertenece al CaO. La intensidad tan baja de estos picos se debe precisamente a la poca cantidad de CaO empleada en dicha solución. Finalmente, se presenta el difractograma correspondiente a los productos de la reacción, en la que se utilizó una solución de NaOH de $\text{PH}=14$, con la cual se obtuvo la mayor generación de hidrógeno; en este se observa la presencia de cuatro fases, señalando que ninguna de ellas pertenece al intermetálico Fe_2Al_5 , lo que significa que todo el aluminio reaccionó para generar hidrógeno y el producto sólido, que en este caso se trata de dos hidróxidos de aluminio que son: la bayerita y la gibbsita. En menor proporción también se observa un hidróxido de hierro ($\text{FeO}(\text{OH})$), lo que significa que una vez que todo el aluminio reaccionó, parte del hierro reacciona también para generar hidrógeno; lo anterior es la razón por la cual la eficiencia en este caso, fue mayor al 100%. Finalmente, se observa una fase de carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$) la cual se formó debido a que el NaOH, que se cristalizó, una vez que se secó completamente la

muestra, reacciona fácilmente con el CO_2 del medio ambiente para formar ese tipo de compuestos.

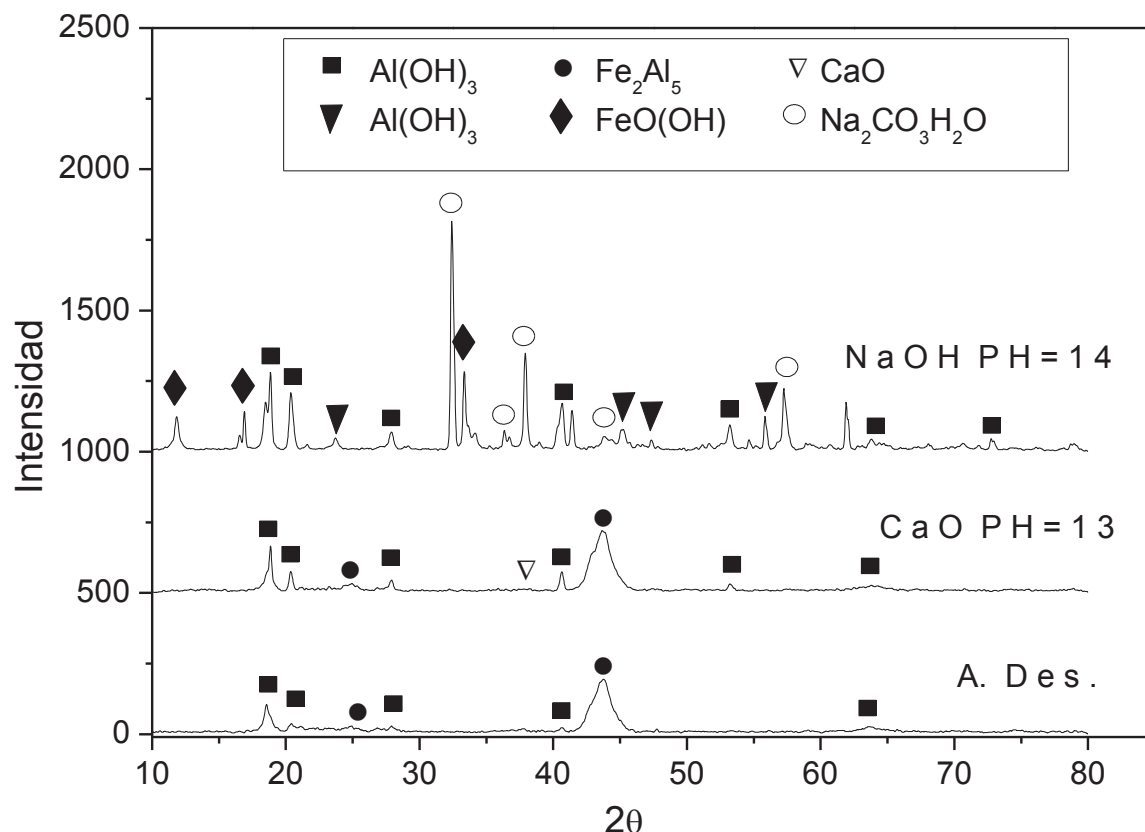


Figura 3.22.- Difractograma obtenido de los productos de la reacción empleando Fe_2Al_5 y agua desionizada, la solución con CaO de $\text{PH}=13$ y la solución de NaOH de $\text{PH}=14$.

Por otra parte, la figura 3.23 muestra el análisis por MEB realizada a las muestras, para evaluar la morfología y tamaño de las partículas. En todas las micrografías se observan la morfología peculiar de la bayerita, que son cristales alargados. Las figuras (a-c) corresponden a las muestras en las se emplearon las soluciones con CaO a los diferentes valores de PH . En la micrografía 3.23a, correspondiente a la muestra en la que empleó una solución con $\text{PH}=10$, se observan unos pocos cristales alargados pero la mayoría de ellos son cristales pequeños, esta morfología de los cristales es la misma en el caso de $\text{PH}=12$ mostrado en la figura 3.23b, sin embargo, en la figura 3.23c ($\text{PH}=13$) se observa una pequeña cantidad de pequeños cristales, pero en este caso la mayoría son cristales alargados en forma de prismas. Esta

morfología es típica de los hidróxidos de aluminio y ha sido reportada anteriormente por [54]. Por otra parte, las figuras (d-f) corresponden a las muestras en las que se emplearon las soluciones con NaOH a los diferentes valores de PH. En estas se observa el mismo comportamiento que en las micrografías anteriores, es decir la cantidad de partículas, características de la fase bayerita, incrementa a medida que el valor del PH de la solución es mayor, de tal manera que cuando se empleó la solución de NaOH de PH=13 (figura 3.23f) se observaron una gran cantidad de partículas por lo que se puede asumir que la solución penetró la estructura del material en mayor proporción y consecuentemente, se obtuvo una mayor liberación de hidrógeno. Estos resultados se complementan con las curvas de evolución de hidrógeno y la caracterización de los productos sólidos por medio de DRX mostrados anteriormente.

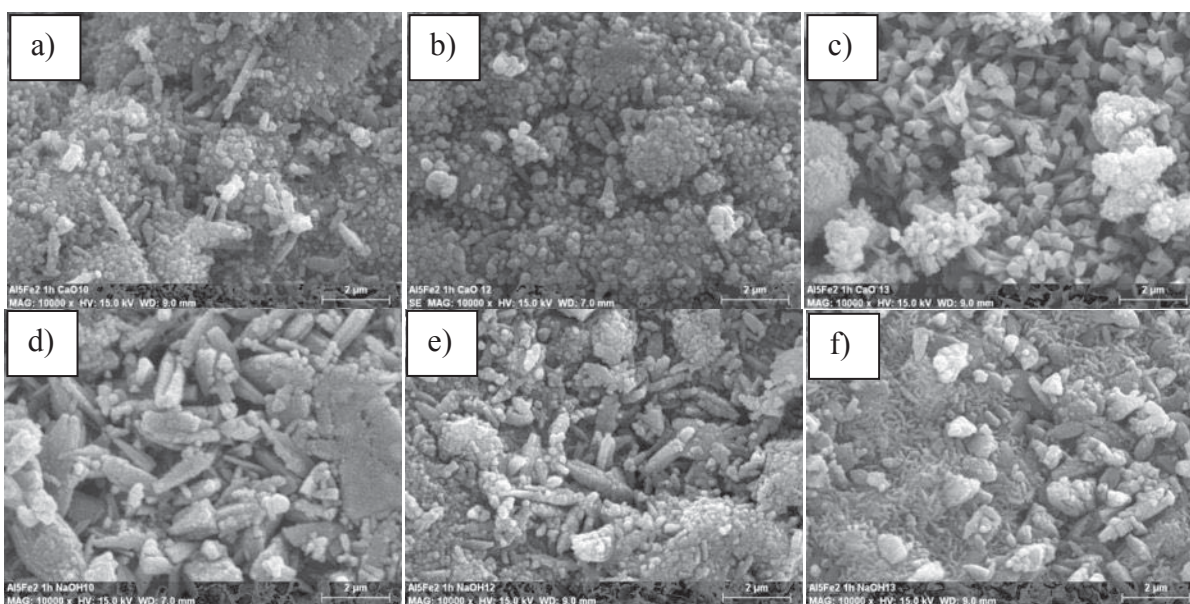


Figura 3.23.- Análisis de MEB de los productos de reacción empleando Fe_2Al_5 y soluciones de CaO: a) PH=10, b) PH=12, c) PH=13 y soluciones de NaOH: d) PH=10, e) PH=12 y c) PH=13.

Otra de las situaciones observadas, principalmente en las micrografías correspondientes a las muestras que presentaron una pobre generación de hidrógeno, es que se observa una tonalidad diferente y morfología lisa, que se encuentra en el núcleo de los pequeños cristales de la bayerita, por lo que puede deducirse la presencia de dos o más fases diferentes. Se presume

que esta superficie pertenece a la fase rica en hierro o al compuesto intermetálico que no reaccionó. Para corroborar lo anterior se realizó un mapeo a la muestra en la que se empleó la solución de CaO de PH=10, que fue la muestra que reaccionó en menor proporción, la cual se ilustra en la figura 3.24, en donde evidentemente se puede apreciar una mayor concentración de hierro en aquellas zonas donde se observa una morfología lisa y con un color más claro. Mientras que en la superficie de la muestra, donde se encuentran los pequeños cristales, se observa una mayor concentración de aluminio y oxígeno que pertenece a la fase bayerita.

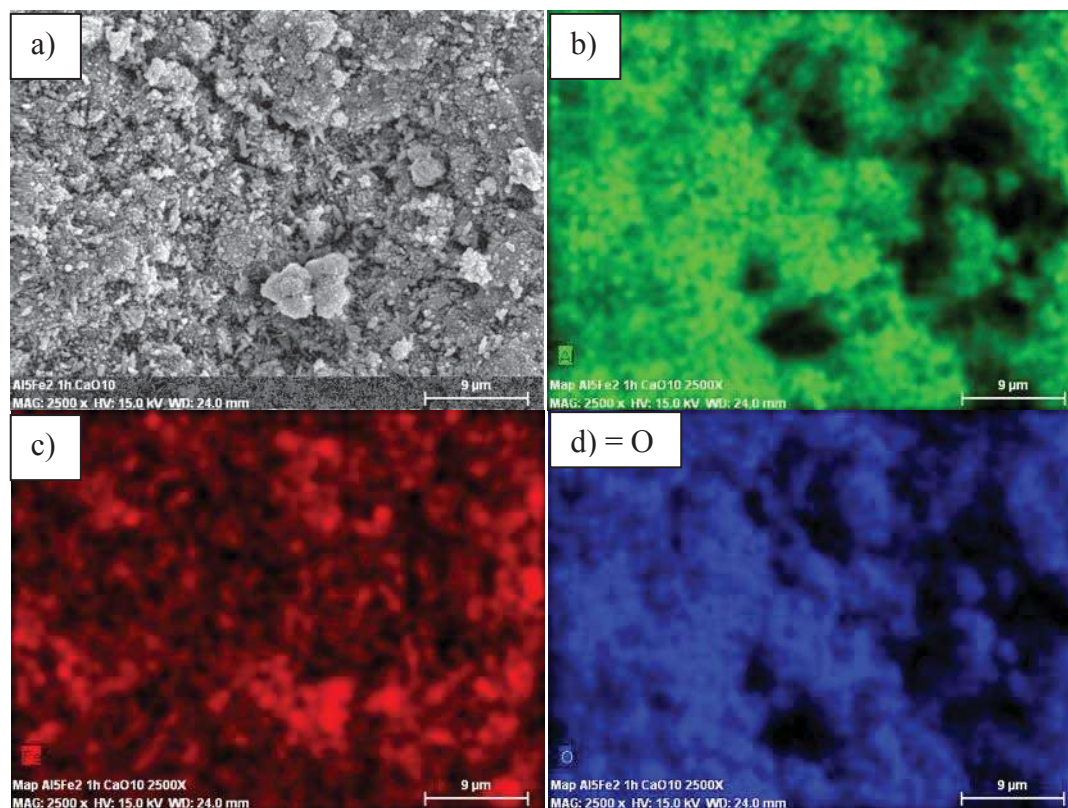


Figura 3.24.-a) Micrografía a 2500X de la muestra para un PH=10, b) Mapeo de aluminio, c) Mapeo de hierro y d) Mapeo de oxígeno.

Otro de los aspectos observados en el análisis de MEB es que hay morfologías distintas, por lo cual se llevó a cabo un análisis químico de cada una de ellas. En ninguna de las micrografías se apreció algún elemento extraño. La figura 3.25a es el análisis químico de la figura 3.23c, que corresponde a la muestra en la que se utilizó una solución de CaO de PH=13; en ésta, se presentan los elementos de interés que son el aluminio, hierro y oxígeno, además el cobre y

carbón debidos al metalizado y al portamuestra, respectivamente. Además, se observa una pequeña cantidad de calcio que se debe al CaO de la solución. Por otra parte, la figura 3.25b corresponde al análisis químico de la muestra en la que se utilizó la solución de NaOH de PH=13, en donde se observan los mismos elementos presentes, únicamente con el intercambio de Na por Ca, debido a la solución de NaOH. Cabe señalar, que los análisis correspondientes a las muestras de PH 10 y 12, tanto para las soluciones de CaO como para las de NaOH, presentan únicamente el aluminio, hierro y oxígeno, en los que no se observa la presencia de Ca y Na, respectivamente, debido a la poca cantidad de estos elementos en dichas soluciones.

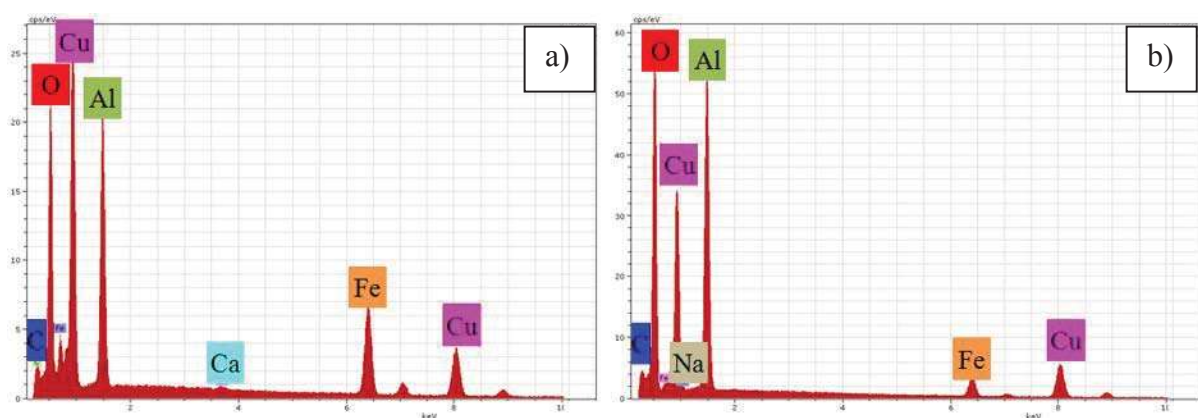


Figura 3.25.- Análisis químicos por EDS de los productos de la reacción al emplear: a) una solución de CaO de PH=13 y b) una solución de NaOH del mismo PH.

Otra manera de comprobar la presencia de un hidróxido de aluminio, y consecuentemente la generación de hidrógeno, es a través de un análisis de TEM, en donde primero se puede observar la morfología típica de estos materiales, tal como se aprecia en la figura 3.26. La figura 3.26a es una micrografía de los productos de la reacción entre el intermetálico Fe_2Al_5 y el agua desionizada, mientras que la figura 3.26b corresponde a los productos de la reacción entre el Fe_2Al_5 y una solución de NaOH de PH=13, esta última fue la condición a la cual se obtuvo una eficiencia cercana al 100%. Comparando ambas micrografías, se puede observar la presencia de cristales alargados o espigados, característicos de los hidróxidos de aluminio. Además, en la micrografía 3.26b se observa una mayor cantidad de estos cristales lo cual puede deberse a la mayor generación de hidrógeno en esas condiciones, y consecuentemente una mayor cantidad del hidróxido de aluminio, que en este caso, se trata de la fase bayerita, identificada anteriormente mediante DRX, y que se logró comprobar, posteriormente

ilustrado, por medio de la medición de los planos observados en micrografías de alta resolución (HRTEM).

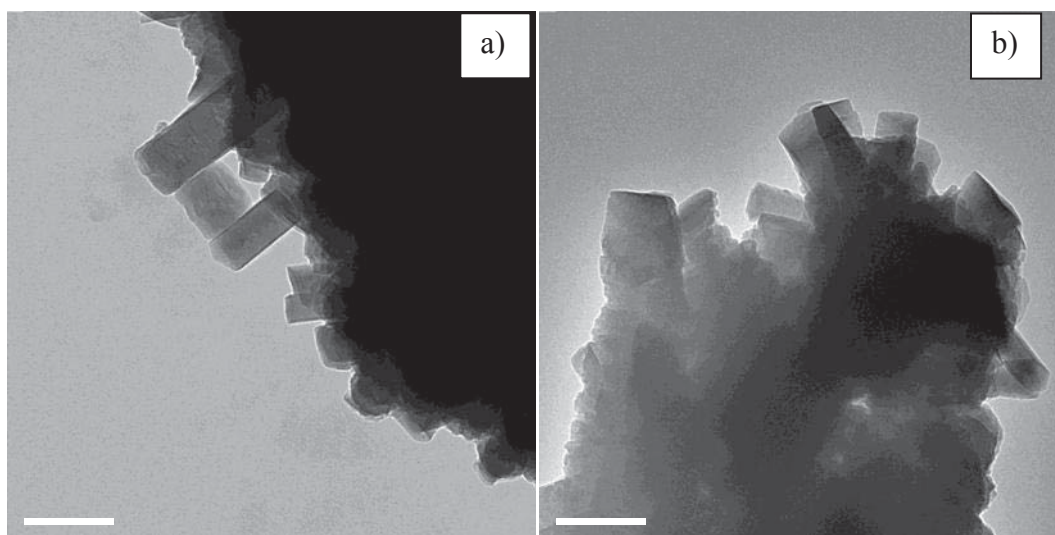


Figura 3.26.- Análisis de MET de los productos de reacción al emplear el intermetálico Fe_2Al_5 con: a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.

Las micrografías de alta resolución se ilustran en las figuras 3.27a y 3.27b, las cuales corresponden a las condiciones experimentales de los especímenes mostrados en las figuras 3.26a y 3.26b, respectivamente. Las distancias medidas fueron 4.372, 4.708 y 2.353 Å, que de acuerdo a la tarjeta de datos 01-083-2256, corresponden respectivamente a los planos (110), (002) y $(\bar{2}11)$ de la fase bayerita; cabe señalar que todas las distancias pertenecen a reflexiones de difracción de alta intensidad. Además, se puede observar, que en la micrografía 3.27a, en la que se usó agua desionizada, el tamaño de cristal es mayor comparado con el tamaño de cristal al emplear la solución de NaOH, lo cual se debe precisamente a la efectividad y violencia de la reacción, que fue notablemente mayor en este último caso. Finalmente, no se observaron planos característicos de otras fases identificadas por medio de DR X. Otra situación observada, principalmente en la figura 3.27a es la deformación de los planos, notada por el no paralelismo de los mismos, así como la presencia de varios defectos cristalinos observados tales como dislocaciones y vacancias. Estos son consecuencia de la energía introducida al material a través de la molienda por bolas. Esta situación resulta favorable, ya que la difusión

del agua encuentra mayores vías para que la reacción se efectue y consecuentemente se libere hidrógeno.

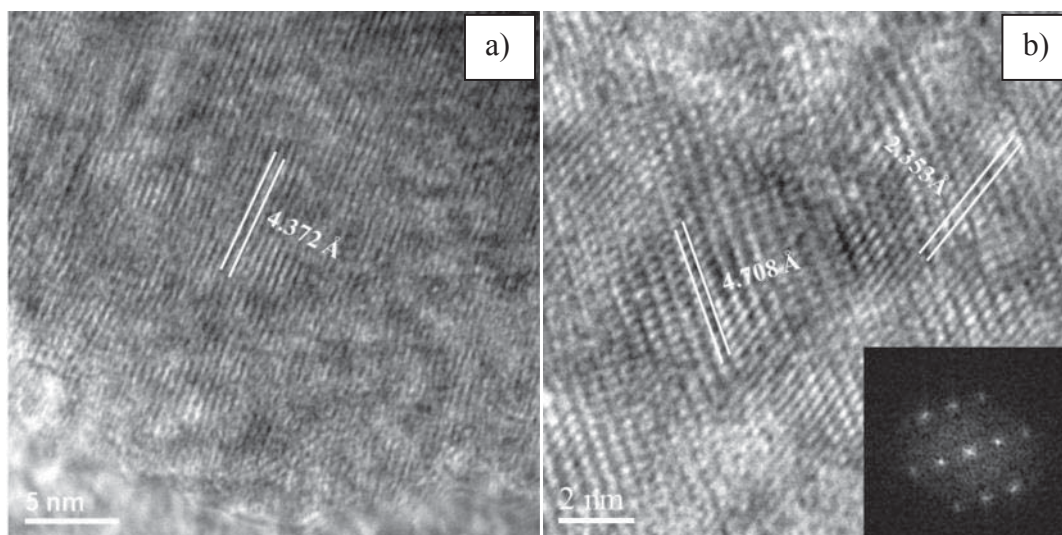


Figura 3.27.- Micrografías de HRTEM de los productos de la reacción al emplear Fe_2Al_5 con:
a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.

Como se mencionó anteriormente, se presume que el mecanismo de la reacción de hidrólisis de aluminio tiene lugar desde la superficie hacia el interior de la partícula, por lo cual existe la posibilidad de que en el centro de la misma exista material metálico sin reaccionar, lo cual puede comprobarse por medio de análisis químicos efectuados por TEM en el modo HAADF, que es un análisis por contraste de número atómico, tal y como se muestra en la figura 3.28 con sus respectivos mapeos. Se puede observar, en efecto, que la mayor proporción del aluminio y el oxígeno se encuentra en la superficie de la partícula, mientras que el hierro se encuentra hacia el interior de la misma. De lo anterior se deduce, por lo tanto, que la bayerita se encuentra hacia el exterior de la partícula y una parte metálica rica en hierro sin reaccionar queda en el interior de la misma.

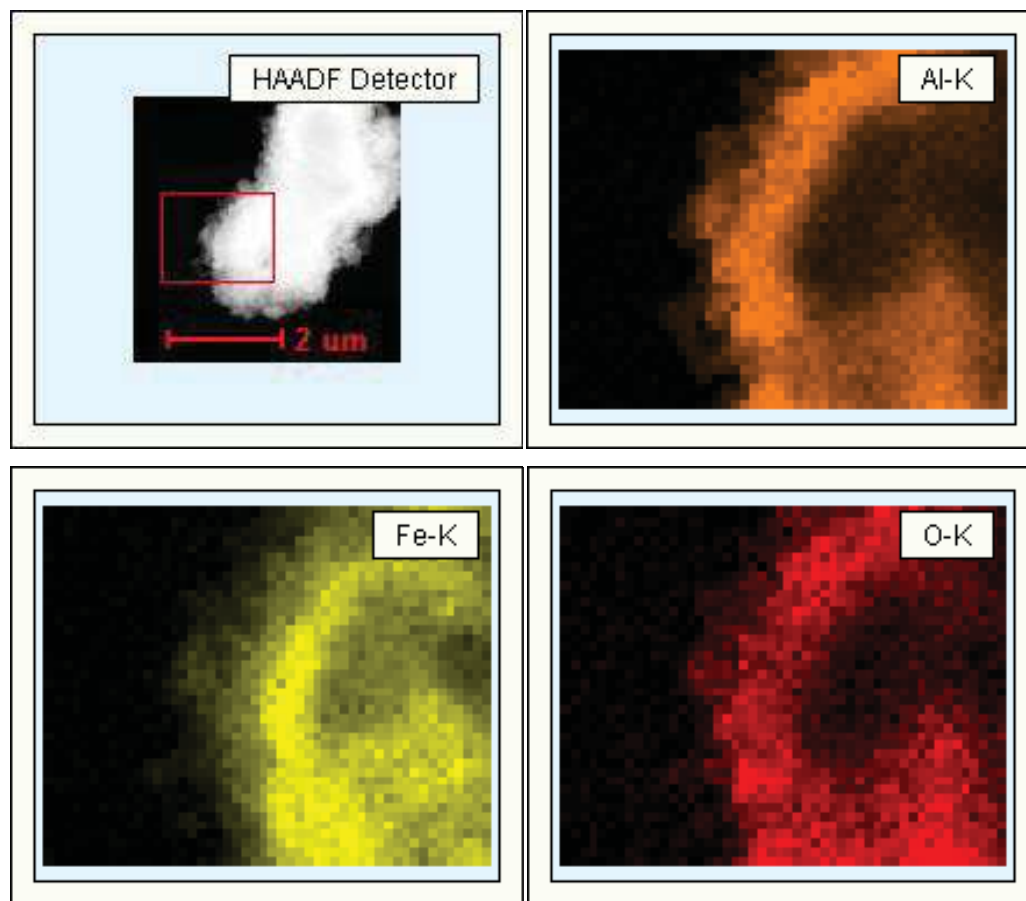


Figura 3.28.- Análisis de mapeo en el modo HAADF para una partícula de Fe_2Al_5 después de reaccionar con agua desionizada.

3.3.4.2.-Intermetálico FeAl_3 .

En la figura 3.29 se muestra la velocidad de generación de hidrógeno para las dos sustancias empleadas en solución, para todos los casos se utilizaron 3 gr de polvo molidos durante 1 hora (serie II de experimentos). En cuanto al efecto de la alcalinidad de las soluciones en la generación de hidrógeno, tanto para CaO como NaOH , se puede observar que efectivamente, a medida que se incrementa el PH de la solución, la velocidad de generación aumenta ya que la misma cantidad de hidrógeno (250 ml) se libera en un tiempo más corto cuando se incrementa la alcalinidad de la solución, además, el tiempo de inducción se ve notablemente reducido, ya que para un $\text{PH} = 10$, se aprecia un tiempo de inducción largo, el cual se reduce significativamente cuando el PH se incrementa a 12 y finalmente cuando el PH de la solución fue 13, no existe tiempo de inducción, es decir, la reacción de generación de hidrógeno comienza inmediatamente. Comparando los resultados obtenidos al emplear CaO con aquellos

en los que se usó NaOH, se observa que, para un mismo valor de PH, el tiempo de inducción es mayor cuando se emplea CaO, por ejemplo, para la solución con un valor de PH=12 se nota un tiempo de inducción prolongado alrededor de 23 min, mientras que para la solución de NaOH fue de solo 15 min aproximadamente y a partir de ese momento la reacción ocurre a una velocidad relativamente moderada. Este comportamiento se presenta para los tres valores de PH empleados. A diferencia del comportamiento en el intermetálico Fe_2Al_5 en donde las soluciones de CaO mostraron una mayor velocidad de reacción en las primeras etapas del proceso, en este intermetálico (FeAl_3) en todo el tiempo de reacción las soluciones de NaOH mostraron las mayores velocidades de liberación de hidrógeno, incluso a medida que el tiempo de reacción avanza, esta diferencia se acentúa más; lo anterior se puede deber a que las reacciones empleando CaO comienzan a presentar la última etapa del proceso, es decir, la reacción disminuye cinéticamente, tal como lo determinó Dupiano [48].

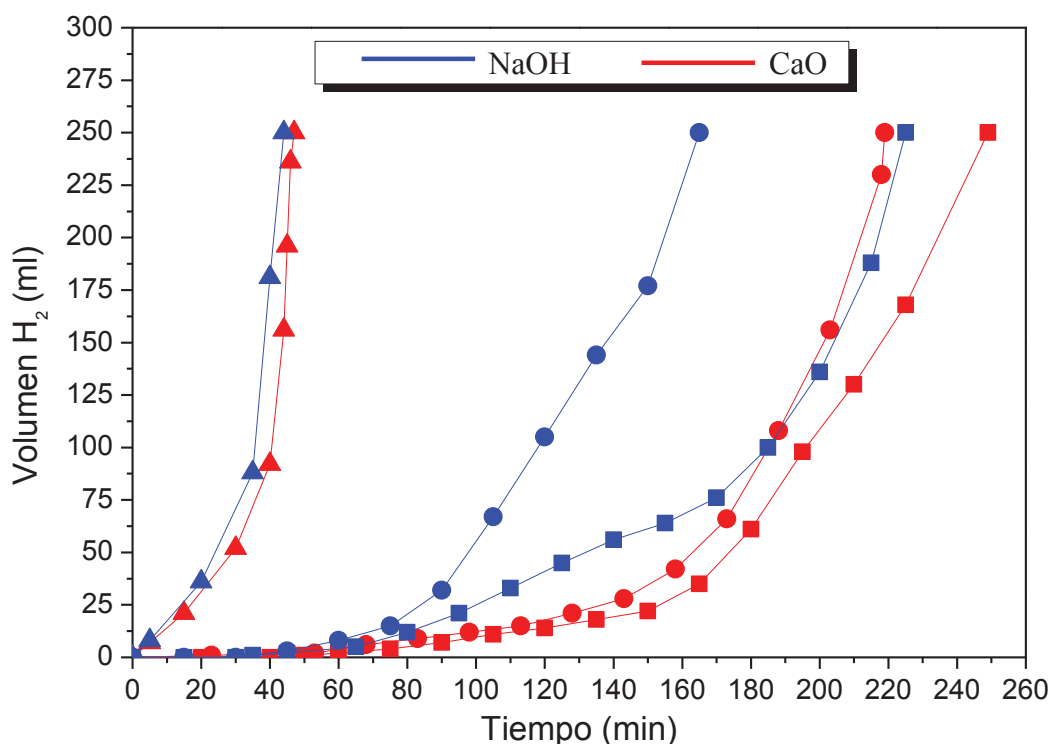


Figura 3.29.- Generación de hidrógeno empleando el intermetálico FeAl_3 , para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13).

Los mejores resultados se obtuvieron con las soluciones de PH=13, en los que la generación de hidrógeno comenzó inmediatamente después de que los polvos se pusieron en contacto con

la solución, además, la velocidad de generación fue mayor a tal grado que los 250 ml de H_2 se liberaron en menos de 45 min. Cabe señalar que los resultados obtenidos, empleando tanto la solución de CaO como la solución de NaOH, son muy similares siendo ligeramente mejor en esta última. Como se mostró en la figura anterior, en todos los casos se liberaron los 250 ml de hidrógeno, por lo cual el objetivo no fue determinar la eficiencia de generación total de hidrógeno por parte de cada una de las aleaciones, sino que se realizaron los experimentos para evaluar la cantidad de hidrógeno liberada como función del PH, molienda, etc.

La figura 3.30 muestra los resultados de los experimentos de la serie III, es decir, la cantidad total de hidrógeno liberado empleando el intermetálico $FeAl_3$. En esta figura se observa que, para el caso de un $PH=10$, en las primeras etapas de la reacción, la solución de CaO es más eficiente que la de NaOH, sin embargo, a medida que avanza el tiempo, la reacción en la que se empleó CaO se pasa más rápidamente que aquella con NaOH, alcanzando, ambas, eficiencias muy similares de alrededor de 13%; por otra parte, para el caso de un $PH=12$, se observa una mayor velocidad de generación de hidrógeno cuando se usó la solución de NaOH, liberando una mayor cantidad, sin embargo, la eficiencia alcanzada sigue siendo muy baja, alrededor de 28%. Este comportamiento del NaOH se hace más evidente a medida que la alcalinidad de la solución aumenta, como en el caso de un $PH=13$ en el que se alcanza una efectividad total de 43% que equivale 105 ml de hidrógeno aproximadamente para la solución de CaO, mientras que al emplear la solución de NaOH la eficiencia fue superior al 100%. Este comportamiento puede deberse a varios factores, uno de ellos es la concentración de las soluciones, es decir que la cantidad de grupos OH presentes en las soluciones de NaOH es mayor que los grupos OH presentes en las soluciones de CaO, por lo cual la reacción se daría en menor proporción. Sin embargo, este hecho no es determinante ya que también se debe tomar en cuenta las propiedades químicas de cada especie tal y como lo determinó Macanás [78] quien evaluó diferentes sustancias en soluciones acuosas con valores de PH iguales y considerando la concentración de cada una de ellas, encontrando que la mayor generación de hidrógeno no se obtiene con una solución más concentrada sino que depende de las especies químicas empleadas en las soluciones. Otro de los factores, es que las reacciones en las que se emplea CaO se pasan más rápidamente, es decir, la tercera etapa de la reacción (la reacción lenta) tiene lugar más pronto, debido a que los grupos OH, no tienen la capacidad de difundir a

través de toda la capa de hidróxido formada en la etapa anterior (reacción rápida) para reaccionar con el aluminio que se encuentra en el interior de la partícula [48].

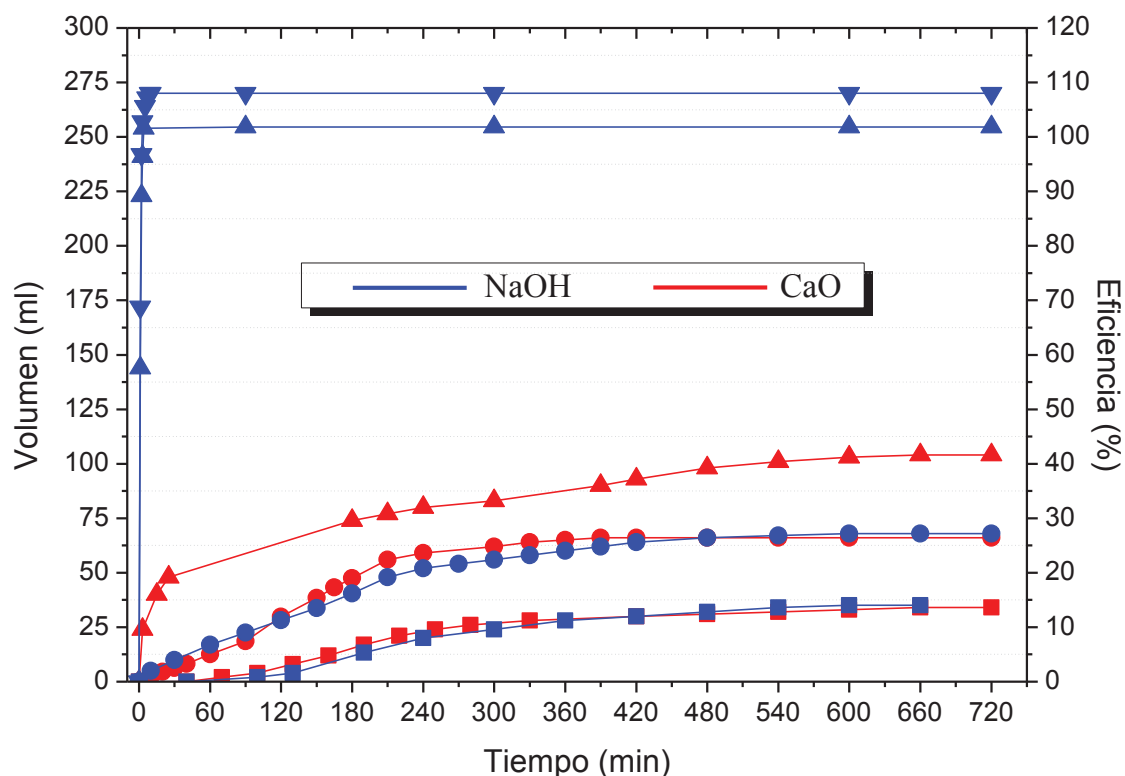


Figura 3.30.- Generación total de hidrógeno empleando el intermetálico FeAl_3 para las soluciones de CaO y NaOH de distintos PH (■=10, ●=12, ▲=13 y ▼=14).

Con el objetivo de llevar a cabo un análisis estructural de los productos de la reacción y determinar las fases presentes, cuando se empleó CaO y NaOH en solución, se llevó a cabo el análisis de rayos-X mostrado en la figura 3.31. En primer lugar, se presenta el difractograma de los productos de reacción obtenidos empleando únicamente agua desionizada en el cual se observa la presencia de dos fases que son: bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ y FeAl_3 . En segundo lugar, se encuentra el difractograma de los productos sólidos de la reacción en la que se utilizó una solución de CaO de PH=13, que fue la que mayor efectividad mostró empleando dicha sustancia. En esta se observan las mismas dos fases, donde los picos principales pertenecen a la bayerita la cual es el producto de la reacción, sin embargo, se aprecian los picos intensos que pertenecen a la fase FeAl_3 , que corresponde al intermetálico que quedó sin reaccionar, con lo cual se justifica la baja eficiencia obtenida en la curva de generación de hidrógeno.

correspondiente. Comparando las intensidades de esta muestra con aquella en la que se empleó únicamente agua desionizada, se puede apreciar que la intensidad de los picos de bayerita es mayor, lo que señala una mayor cantidad de esta fase y consecuentemente, una mayor generación de hidrógeno. Cabe señalar que solo los picos principales del FeAl_3 están presentes, aunque sus intensidades se observan significativamente reducidas en comparación con las intensidades correspondientes en la muestra de colada. Por otra parte se aprecian picos muy pequeños que se indexan con la tarjeta 00-048-1467 que pertenece al CaO . La intensidad tan baja de estos picos se debe precisamente a la poca cantidad de CaO empleada en dicha solución.

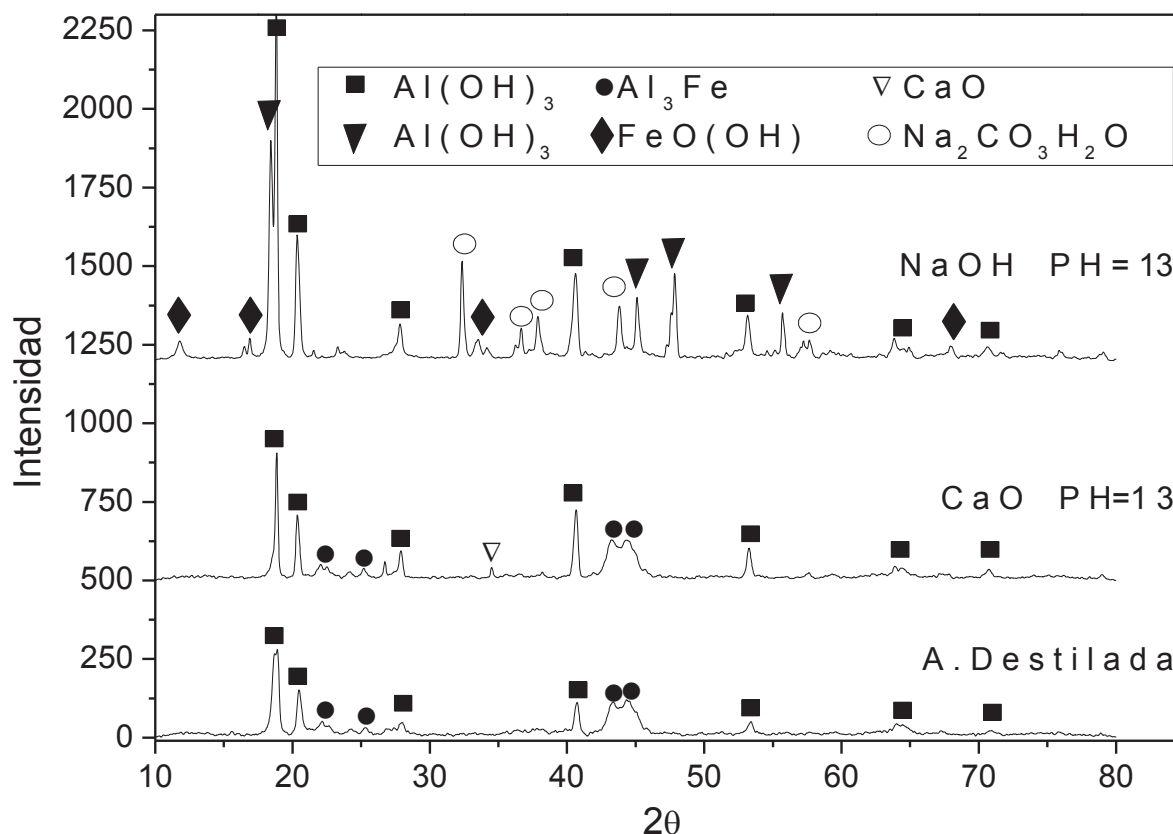


Figura 3.31.- Difractograma obtenido de los productos de la reacción empleando FeAl_3 y agua desionizada, la solución con CaO de $\text{PH}=13$ y la solución de NaOH de $\text{PH}=14$.

Finalmente, se presenta el difractograma correspondiente a los productos de la reacción en la que se utilizó una solución de NaOH de $\text{PH}=14$, con la cual se obtuvo la mayor generación de hidrógeno; en este, se observa la presencia de cuatro fases, señalando que ninguna de ellas

pertenece al intermetálico FeAl_3 , lo que significa que todo el aluminio reaccionó para generar hidrógeno y los productos sólidos, que en este caso se tratan de dos hidróxidos siendo estos: la bayerita y la gibbsita, de igual forma, aunque en menor proporción se observa un hidróxido de hierro ($\text{FeO}(\text{OH})$), lo que significa que toda vez el aluminio reaccionado, parte del hierro reacciona también para generar hidrógeno; lo anterior es la razón por la cual la eficiencia en este caso, fue de aproximadamente 110%. La última de las fases observada fue carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) el cual se forma debido a que el NaOH , que cristaliza, una vez que se seca completamente la muestra, reacciona fácilmente con el CO_2 del medio ambiente para formar este tipo de compuestos.

Por otra parte, la figura 3.32 muestra el análisis por MEB realizado a las muestras del FeAl_3 , para evaluar la morfología y tamaño de las partículas. En todas las micrografías se observan la morfología peculiar de la bayerita, que son cristales alargados. Las figuras (a-c) corresponden a las muestras en las se emplearon las soluciones con CaO , a los diferentes valores de PH. En la micrografía 3.32a, correspondiente a la muestra en la que empleó una solución con $\text{PH}=10$, se observan unos pocos cristales alargados pero la mayoría de ellos son cristales pequeños, esta morfología de los cristales es la misma en el caso de la figura 3.32b, sin embargo, en la figura 3.32c se observan una pequeña cantidad de pequeños cristales, pero en este caso la mayoría son cristales alargados en forma de prismas. Esta morfología es típica de los hidróxidos de aluminio y ha sido reportada anteriormente por Deng et al [54]. Por otra parte, las figuras (d-f) corresponden a las muestras en las que se emplearon las soluciones con NaOH a los diferentes valores de PH. En estas se observa el mismo comportamiento que en las micrografías anteriores, es decir la cantidad de partículas, características de la fase bayerita, incrementa a medida que el valor del PH de la solución es mayor, de tal manera que cuando se empleó la solución de NaOH de $\text{PH}=13$ (figura 3.32f) se observaron una gran cantidad de partículas por lo que se puede asumir que la solución penetró la estructura del material en mayor proporción haciendo crecer en mayor medida este tipo de cristales y consecuentemente, se obtuvo una mayor generación de hidrógeno. Estos resultados se complementan con las curvas de evolución de hidrógeno y la caracterización de los productos sólidos por medio de DRX mostrados anteriormente. De acuerdo a las teorías de nucleación y crecimiento del orden cristalino, se puede determinar que mayores velocidades de reacción conllevan a una

mayor velocidad de nucleación, una mayor cantidad de cristales formados y tamaños de cristal menores. De los resultados discutidos anteriormente se determinó que la menor velocidad de reacción se tiene para la muestra de CaO de $\text{pH}=10$, mientras que la mayor velocidad de reacción se obtuvo para la adición de NaOH y $\text{pH}=13$. Los actuales resultados de MEB indican claramente una correlación entre la morfología y tamaño de cristal contra la velocidad de reacción.

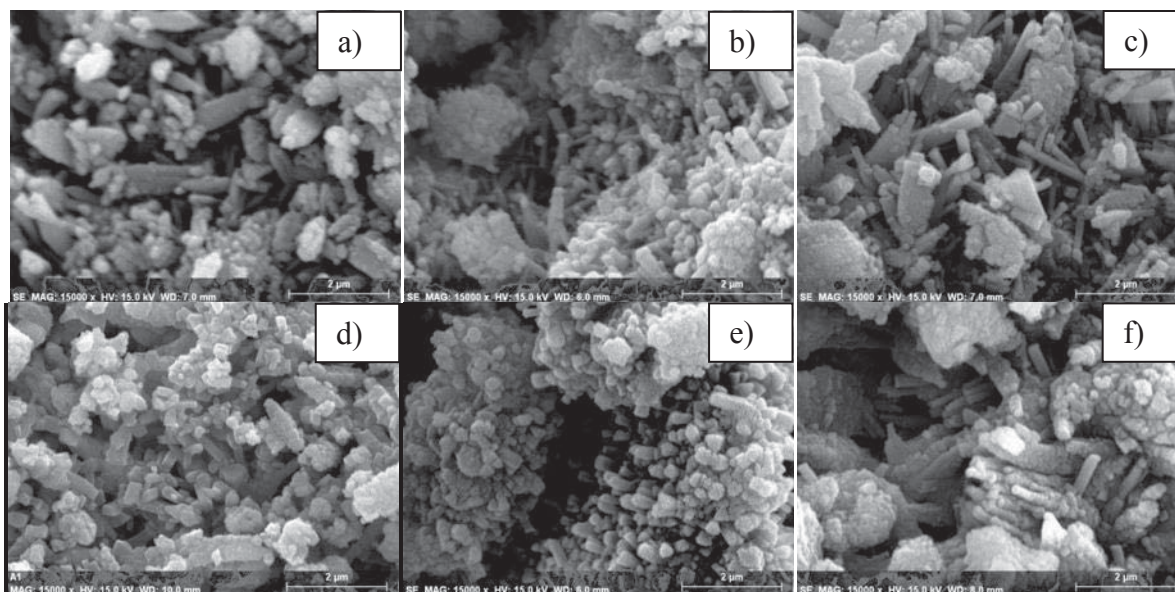


Figura 3.32.- Análisis de MEB de los productos de reacción empleando FeAl_3 y soluciones de CaO: a) $\text{pH}=10$, b) $\text{pH}=12$, c) $\text{pH}=13$ y soluciones de NaOH: d) $\text{pH}=10$, e) $\text{pH}=12$ y c) $\text{pH}=13$.

Otra de las situaciones observadas, principalmente en las micrografías correspondientes a las muestras que presentaron una pobre generación de hidrógeno, es que se observa una tonalidad diferente y morfología lisa, que se encuentra en el núcleo de los pequeños cristales de la bayerita, por lo que puede deducirse la presencia de dos o más fases diferentes. Se presume que esta superficie pertenece a la fase rica en hierro o al compuesto intermetálico que no reaccionó. Para corroborar lo anterior se realizó un mapeo a la muestra en la que se empleó la solución de CaO de $\text{pH}=10$, que fue la muestra que reaccionó en menor proporción, la cual se muestra en la figura 3.33, en donde evidentemente se puede apreciar una mayor concentración de hierro en aquellas zonas donde se observa una morfología más lisa y con un color más

claro. Mientras que en la superficie de la muestra, donde se encuentran los pequeños cristales, se observa una mayor concentración de aluminio y oxígeno que pertenecen a la fase bayerita.

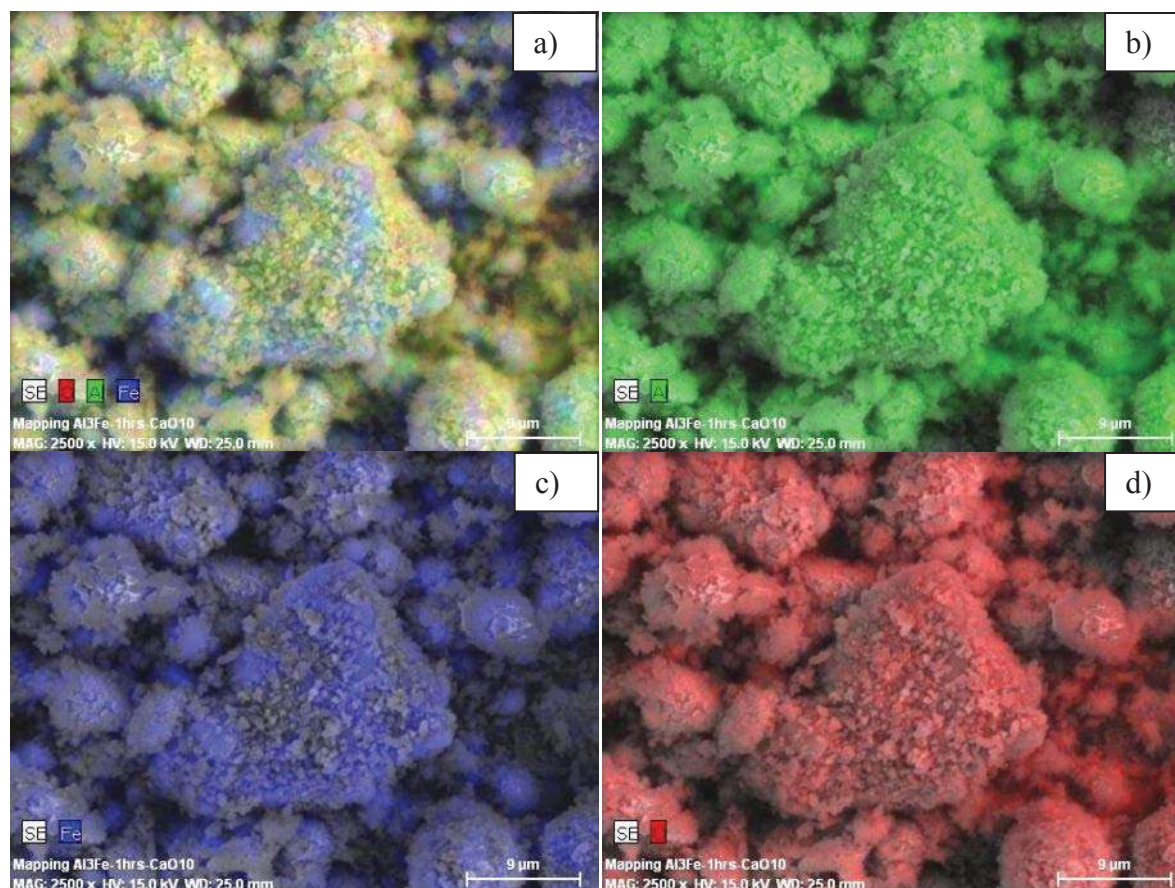


Figura 3.33.- a) Mapeo de composición elemental (Al, Fe y O) obtenido a 2500X de la muestra para un PH=10; b), c) y d) respectivos mapeos individuales para Al, Fe y O.

Otro de los aspectos observados en el análisis de MEB es que hay morfologías distintas, por lo cual se llevó a cabo un análisis químico de cada una de ellas. En ninguna de las micrografías se observó la presencia de algún elemento extraño. La figura 3.34a es el análisis químico de la figura 3.32c, que corresponde a la muestra en la que se utilizó una solución de CaO de PH=13; en esta, se presentan los elementos de interés que son el aluminio, hierro y oxígeno, además del cobre y del carbono que son debido al metalizado y al portamuestra respectivamente. De igual forma, se observa una pequeña cantidad de calcio que se debe al CaO de la solución. Por otra parte, la figura 3.34b corresponde al análisis químico de la muestra en la que se utilizó la solución de NaOH de PH=13, en donde se observan los mismos elementos presentes,

únicamente con la presencia de Na, en lugar de Ca, debido al NaOH utilizado en la solución. Cabe señalar, que los análisis correspondientes a las muestras de PH 10 y 12, tanto para las soluciones de CaO como para las de NaOH, mostraron únicamente el aluminio, hierro y oxígeno, en los que no se observa la presencia de Ca y Na respectivamente, debido a la poca cantidad de estos elementos en dichas soluciones.

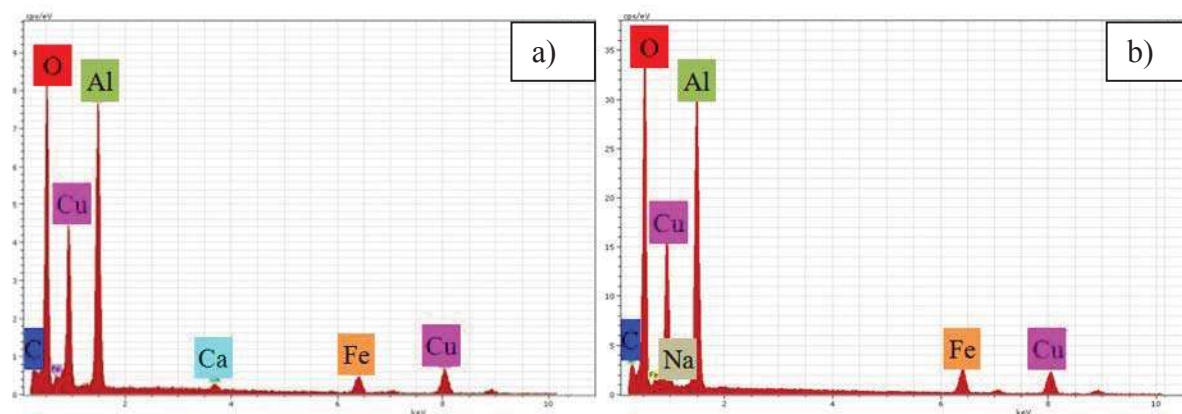


Figura 3.34.- Análisis químicos por EDS de los productos de la reacción al emplear: a) una solución de CaO de PH=13 y b) una solución de NaOH del mismo PH.

Otra manera de comprobar la presencia de un hidróxido de aluminio, y consecuentemente la generación de hidrógeno, es a través de un análisis de TEM, en donde primeramente se puede observar la morfología típica de estos materiales, tal como se aprecia en la figura 3.35. La figura 3.35a corresponde a una micrografía de los productos de la reacción entre el intermetálico FeAl_3 y agua desionizada y la figura 3.35b corresponde a los productos de la reacción entre el FeAl_3 y una solución de NaOH de PH=13, que fueron las condiciones a las cuales se obtuvo una eficiencia cercana al 100%. Comparando ambas micrografías, se puede observar la presencia de cristales alargados o espigados, característicos de los hidróxidos de aluminio. Además, en la micrografía 3.35b se observa una mayor cantidad de estos cristales lo cual puede deberse a la mayor generación de hidrógeno en esas condiciones, y consecuentemente una mayor cantidad del hidróxido de aluminio, que en este caso se trata de la fase bayerita y cuya morfología ha sido reportada anteriormente [79, 80], y que se logró comprobar por medio de la medición de los planos observados por las micrografías (figura 3.36) de alta resolución (HRTEM).

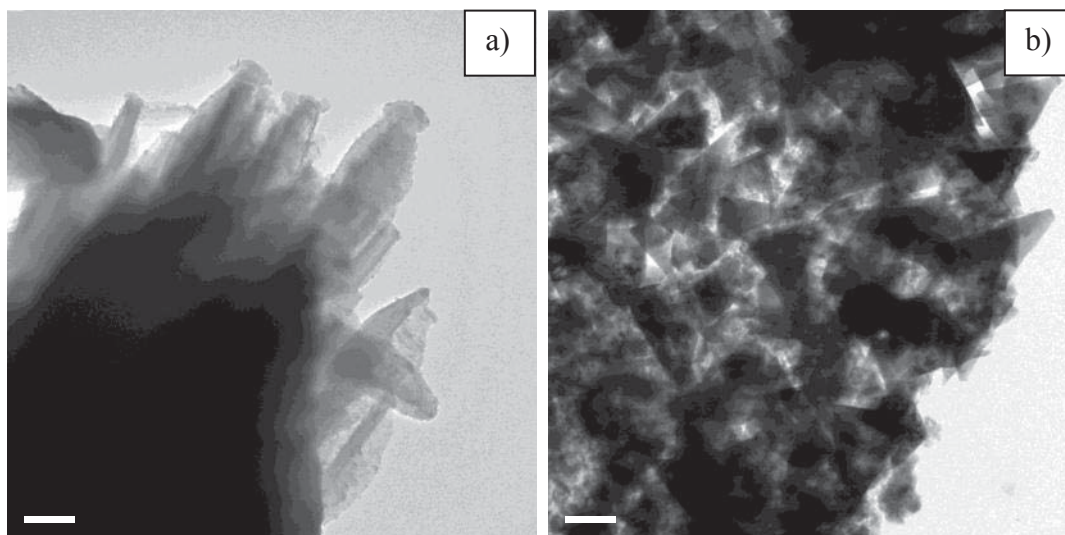


Figura 3.35.- Análisis de MET de los productos de reacción al emplear FeAl_3 con: a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.

El análisis por la técnica de alta resolución se muestra en las figuras 3.36a y 3.36b que corresponden a las condiciones de la figura 3.35a y 3.35b, respectivamente. Las distancias interplanares medidas fueron 2.225 Å y 4.712 Å, que de acuerdo a la tarjeta de datos 01-083-2256 corresponden a los planos (202) y (002) de la fase bayerita; cabe señalar que todas las distancias pertenecen a reflexiones de difracción de alta intensidad.

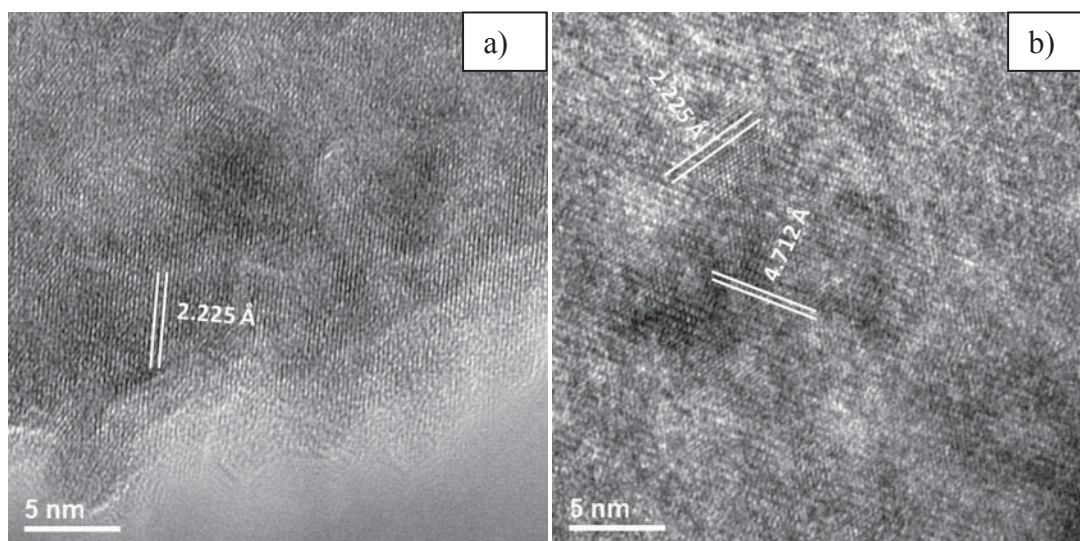


Figura 3.36.- Micrografías de HRTEM de los productos de la reacción al emplear FeAl_3 con a) agua desionizada y b) solución de NaOH de PH=13.

Además, se puede observar, que en la micrografía 3.36a, en la que se usó agua desionizada, el tamaño de cristal es más grande comparado con el tamaño de cristal al emplear la solución de NaOH, lo cual se debe precisamente a la efectividad y violencia de la reacción, que fue notablemente mayor en este último caso. Finalmente, no se observaron planos característicos de las otras fases identificadas por medio de difracción de rayos-X.

Como se mencionó anteriormente, se presume que el mecanismo de la reacción de hidrólisis de aluminio tiene lugar desde la superficie hacia el interior de la partícula, por lo cual existe la posibilidad de que en el centro de la partícula contenga material metálico sin reaccionar, esto puede analizarse por medio de TEM en el modo HAADF, que se muestra en la figura 3.37 con sus respectivos mapeos. Se puede observar, en efecto, que la mayor proporción del aluminio y del oxígeno, se encuentra en la superficie de la partícula, mientras que el hierro se localiza hacia el interior de la misma. De lo anterior se comprueba, como previamente se mencionó, que la formación de bayerita recubre a la partícula metálica quedando esta sin reaccionar.

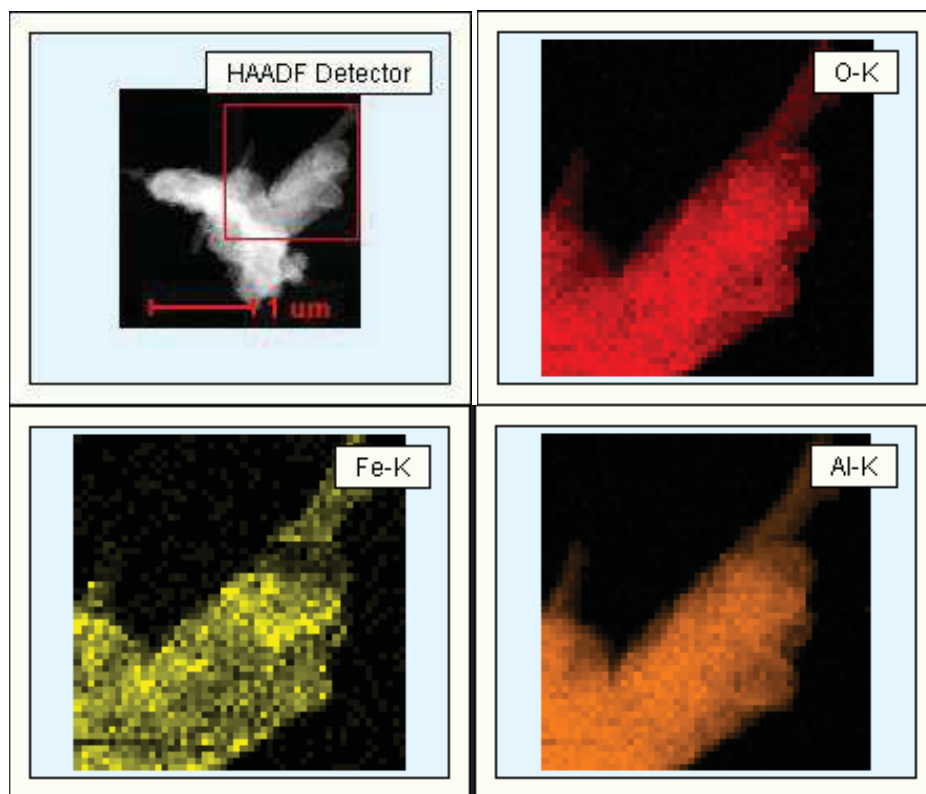


Figura 3.37.- Análisis HAADF con sus respectivos mapeos para una partícula de FeAl_3 después de reaccionar con agua desionizada.

3.3.4.3.- Análisis comparativo de la generación de hidrógeno entre los intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl_3 .

Una vez realizado el análisis por separado en cada uno de los intermetálicos es pertinente hacer una comparación entre ambos para determinar cuál de ellos presenta las mejores características como material para la generación de hidrógeno. La figura 3.38 corresponde a la velocidad de generación total de hidrógeno con los dos intermetálicos empleando las tres soluciones alcalinas de CaO, con los diferentes PH (10, 12 y 13). En primer lugar, el tiempo de inducción para un mismo PH es muy similar, esto se debe principalmente, a que el tamaño de partícula de los dos intermetálicos es semejante para 1 hora de molienda, lo cual se corroboró por medio del análisis por MEB, por lo tanto, el tiempo necesario para acumular burbujas de H_2 y vencer la presión crítica del óxido de aluminio hidratado fue el mismo; para un PH=10 el tiempo de inducción empleando FeAl_3 fue de 45 min, y para el Fe_2Al_5 de 42 min; para el PH=12 este tiempo igualmente fue de 10 min para el FeAl_3 y de 9 min para el Fe_2Al_5 ; finalmente, para el caso de un valor de PH= 13, el comportamiento es similar entre los dos intermetálicos, ya que en ninguno de ellos se presenta un tiempo de inducción, ocurriendo la reacción inmediatamente. Estos resultados son mejores que los determinados por Pudukudy [51], quienes variaron el contenido de CaO, de 1 a 4 gr mezclado con el aluminio, obteniendo en el mejor de los casos un tiempo de inducción de 5 min aproximadamente. Por otro lado, en la segunda etapa de la reacción, es decir la rápida liberación de H_2 , es prácticamente la misma en ambos materiales, sin embargo, en la tercera y última etapa de la reacción, la velocidad de liberación se presenta en mayor medida en el intermetálico FeAl_3 , por lo que genera una mayor cantidad de hidrógeno en comparación al intermetálico Fe_2Al_5 ; lo anterior se debe a que el tamaño de cristal en el intermetálico FeAl_3 es menor que el del Fe_2Al_5 , por lo que a medida que el material va reaccionando a través de los bordes de grano, se libera mayor superficie en el FeAl_3 y la capa de hidróxido formado cubre una menor cantidad de intermetálico sin reaccionar, mientras que en el Fe_2Al_5 se tiene un tamaño de cristal mas grande, formándose capas gruesas de hidróxido cubriendo una mayor cantidad de material sin reaccionar haciendo imposible ya sea la difusión de los OH hacia el interior del cristal o la difusión del H_2 a través de estas capas hasta llegar a la superficie. Sin embargo, como se muestra en la figura las eficiencias son muy bajas, alcanzando un 41.6% que equivale a 104 ml de hidrógeno para el mejor de los casos que fue al emplear la solución de PH=13 con el intermetálico FeAl_3 .

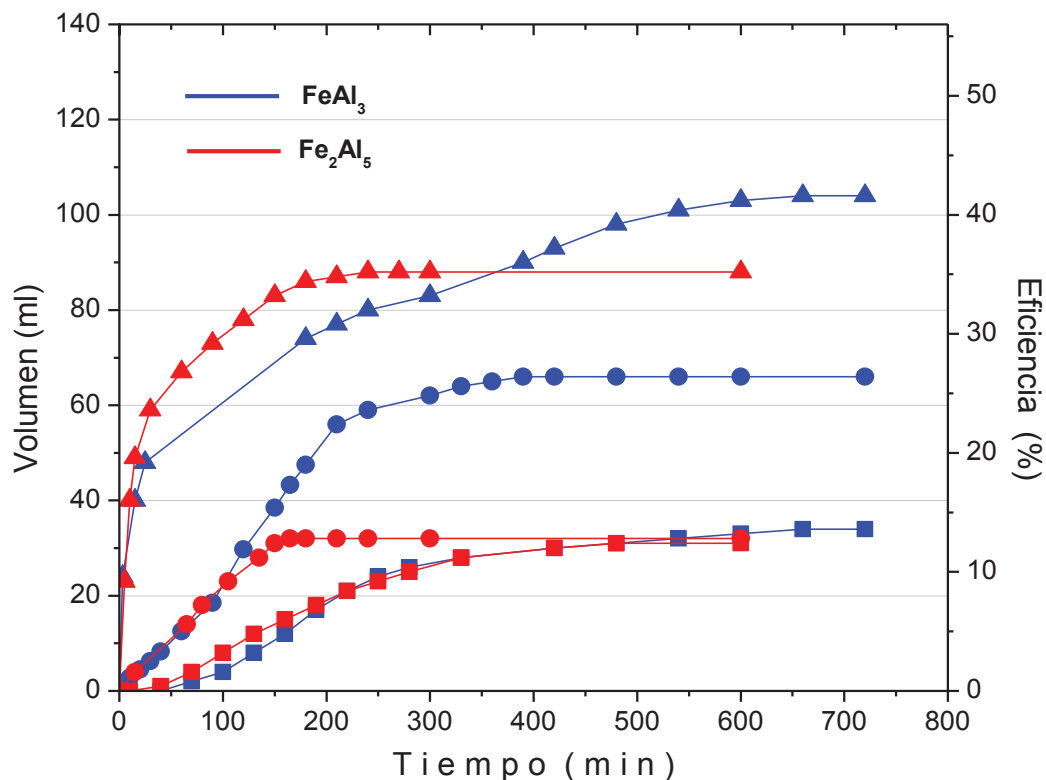


Figura 3.38.- Velocidad de generación de hidrógeno para los dos intermetálicos, Fe₂Al₅ y FeAl₃, para las soluciones de CaO con distintos valores de PH (■=10, ●=12, ▲=13).

Por otra parte, la figura 3.39 corresponde a la velocidad de generación total de hidrógeno con los dos intermetálicos, empleando las tres soluciones alcalinas con diferentes PH (10, 12 y 13). Al igual que en el caso de las soluciones de CaO, el tiempo de inducción para un mismo PH es muy similar, es decir, que el tiempo necesario para acumular burbujas de H₂ y vencer la presión crítica del óxido de aluminio hidratado es el mismo; esto se atribuye al similar tamaño de partícula en ambos intermetálicos. Para un PH=10 el tiempo de inducción, empleando FeAl₃, fue ligeramente mayor, ya que este fue de 31 min y para el Fe₂Al₅ de aproximadamente 28 min. Para el PH= 12 este tiempo fue de 6 min para el FeAl₃ y de 5 min para el Fe₂Al₅; finalmente para el caso de una solución con valor de PH= 13, el comportamiento es similar entre los dos intermetálicos, ya que en ninguno de ellos se presenta un tiempo de inducción, ocurriendo la reacción inmediatamente. Estos resultados son comparables con los estudios de Macanás [78], quien obtuvo una reacción inmediata al emplear 0.2 gr de aluminio en una solución de NaOH a un PH=12 y 13, sin embargo, en ambos casos las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 348 K.

Por otro lado, en la segunda etapa de la reacción, es decir durante la rápida liberación de H_2 , la velocidad de reacción es prácticamente la misma para las soluciones de $PH=10$ y 12 , sin embargo, la tercera y última etapa de la reacción, se da en mayor medida en el intermetálico $FeAl_3$ por lo que libera una mayor cantidad de hidrógeno que con el intermetálico Fe_2Al_5 ; lo anterior, se atribuye a la diferencia del tamaño de cristal entre el intermetálico $FeAl_3$ y el Fe_2Al_5 , lo cual se explicó anteriormente. Este hecho es más evidente cuando se empleó la solución de $PH=12$, ya que se liberaron alrededor de 65 ml para el caso del $FeAl_3$ y 37 ml de hidrógeno para el Fe_2Al_5 , sin embargo, las eficiencias alcanzadas en estos casos fueron muy bajas.

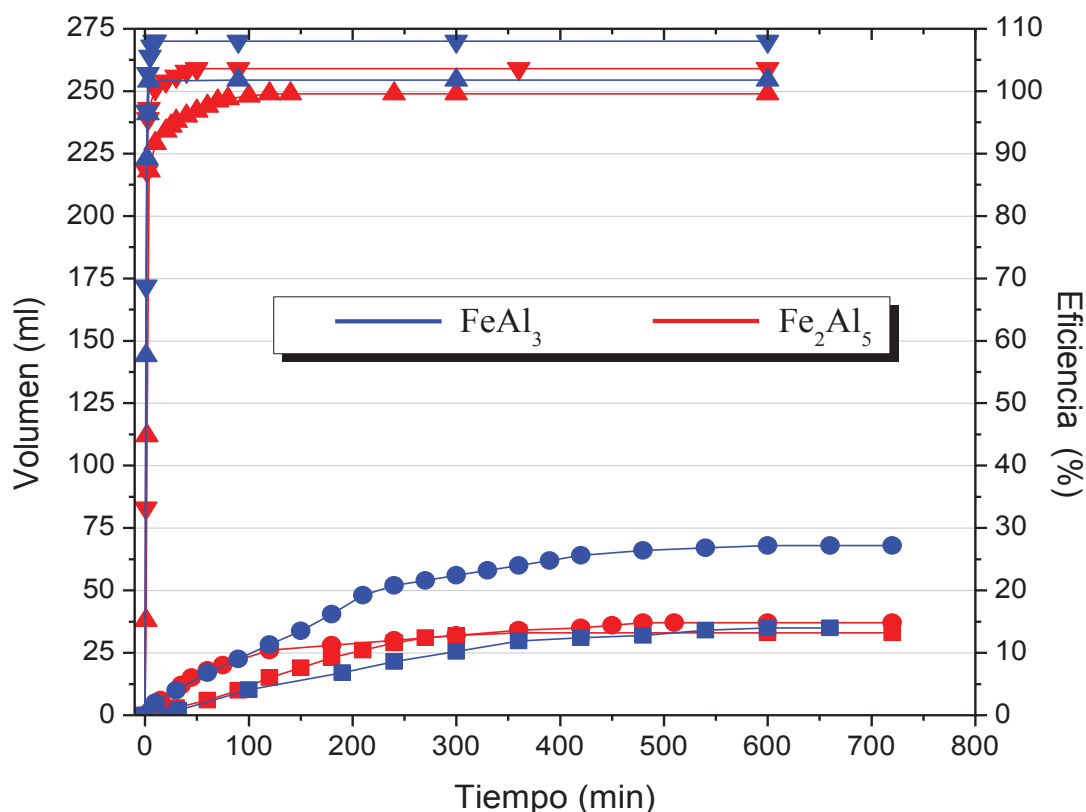


Figura 3.39.- Velocidad de generación de hidrógeno para los intermetálicos, Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ y para las soluciones de NaOH con distintos valores de PH (■=10, ●=12, ▲=13 y ▼=14).

Cuando se empleó la solución de $PH=13$, se alcanzó una mayor eficiencia, sin observarse etapa de pasivación, con el $FeAl_3$ la cual fue de 102 %, que equivale a 255 ml de H_2 liberado en aproximadamente 2 min, mientras que con el Fe_2Al_5 la eficiencia fue muy cercana al 100 % y en este caso si se observó la etapa de reacción lenta, liberando los 250 ml en 120 min

aproximadamente. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Macías [78] quien obtuvo una eficiencia del 100 % al emplear una solución de NaOH de $\text{PH}=13$, empero, a una temperatura de 348 K. Finalmente, también se utilizó una solución con $\text{PH}=14$, observándose la misma tendencia en donde el FeAl_3 genera una mayor cantidad de hidrógeno que el Fe_2Al_5 . Para el primer intermetálico, se liberaron 270 ml de H_2 que equivalen a 108 % de eficiencia, mientras que para el Fe_2Al_5 , 259 ml de H_2 que equivalen a 103.6%. Las eficiencias mayores al 100% se deben a que una vez que todo el aluminio reaccionó, una parte del hierro también reaccionó para generar hidrógeno.

Como se puede observar, en todos los casos la eficiencia es mayor para el FeAl_3 que para el Fe_2Al_5 ; lo anterior se debe a varias razones: (1) el tamaño de cristal del intermetálico FeAl_3 es más pequeño, por lo que a medida que ocurre la reacción a través de los bordes de grano se libera una mayor superficie de material disponible para reaccionar, además, la capa de hidróxido puede abarcar el grano completo, no dejando material sin reaccionar, caso contrario para el Fe_2Al_5 en el que una capa de hidróxido del mismo espesor mantiene al material sin reaccionar debido al mayor tamaño de cristal; (2) se debe recordar que el intermetálico Fe_2Al_5 se fragmentó hasta llegar a pequeñas partículas, lo que indica que la reacción de fragilización tuvo lugar en condiciones ambientales, consecuentemente la cantidad de hidrógeno, que teóricamente se puede liberar disminuye y (3) como consecuencia de la fragmentación, se incrementa el área superficial, por lo tanto, la capa de óxido se incrementa, por lo que el proceso de fragilización para la generación de hidrógeno es más complejo.

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES

- 1) Fue sintetizado exitosamente por colada convencional, el compuesto intermetálico monoclinico (FeAl_3), como única fase. Esto a pesar de la dificultad que representa la obtención de este tipo de materiales, sin embargo, la colada del intermetálico Fe_2Al_5 arrojó una mezcla de las fases: triclinica (Fe_2Al) y ortorrómbica (Fe_2Al_5).
- 2) La molienda mecánica por 1 hora, de la colada nominal correspondiente al intermetálico Fe_2Al_5 , condujo a un proceso de homogenizado en el cual se obtuvo una sola fase intermetálica (ortorrómbica- Fe_2Al_5).
- 3) El intermetálico FeAl_3 sufrió una transición de fase que se completó a un tiempo de 15 horas de molienda. Dicha transición se atribuye a la incorporación de varios defectos cristalinos puntuales durante la molienda mecánica, teniendo como paso intermedio el desorden de la estructura.
- 4) El tiempo de molienda correspondiente a 1 hora, fue seleccionado para la activación de los polvos, debido a la transición de fase ($\text{FeAl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$). Además, los tiempos prolongados de molienda (5 y 10 horas) no tuvieron un efecto significativo en la generación de hidrógeno; por el contrario, se registró un incremento en la cantidad de óxido superficial formado.
- 5) Los minerales contenidos en el agua potable reducen la eficiencia del proceso de generación de hidrógeno, haciéndose más efectivo al emplear agua desionizada.
- 6) La velocidad de generación de hidrógeno se incrementó significativamente a medida que se incrementó el PH de la solución de trabajo, independientemente del tipo de solución (CaO y NaOH), ya que se inhibe la formación de la capa protectora de óxido y consecuentemente, el tiempo de inducción se reduce. El NaOH mostró mejores resultados que los observados con el CaO , obteniendo la mayor generación de hidrógeno y menor tiempo de inducción al emplear una solución de NaOH de $\text{PH}=14$.

- 7) El intermetálico Fe_2Al_5 muestra un tiempo de inducción y una mayor velocidad de generación de hidrógeno en las primeras etapas del proceso, sin embargo, la mayor cantidad de hidrógeno se presenta al emplear el intermetálico FeAl_3 .
- 8) La caracterización de los productos de la reacción en ambos intermetálicos, indica la presencia de la fase bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$, como principal subproducto sólido de la reacción, sin embargo, cuando la reacción fue más efectiva, es decir cuando se liberó una mayor cantidad de H_2 , fueron identificados otros subproductos: gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ e hidróxido de hierro- $\text{FeO}(\text{OH})$.

APENDICE A

TARJETAS DE LA BASE DE DATOS PDF-2003.

En este apéndice se muestran las diferentes tarjetas de datos empleadas para llevar a cabo la indexación de los diferentes planos cristalográficos pertenecientes a los materiales empleados que fueron los compuestos intermetálicos: Fe_2Al_5 , FeAl_2 y FeAl_3 .

Intermetálico Fe_2Al_5

Entry # 00-047-1435

Phase classification

Name Aluminum Iron
Formula Al_5Fe_2
Pearson symbol oC14
Quality I (Indexed)

Bibliographic data

Publication

Reference Ellner, M., Mayer, J., Scripta Metall. Mater. **26**, 501 (1992)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group Cmcm (63)
Crystal system orthorhombic
Cell parameters $a=7.6486 \text{ \AA}$ $b=6.4131 \text{ \AA}$ $c=4.2165 \text{ \AA}$
Cell volume $206.82 \text{ \AA}^3$
Z 2

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
4.915	50	1 1 0	
3.825	50	2 0 0	
3.201	80	0 2 0	Doubly indexed line.
3.201	80	1 1 1	Doubly indexed line.
2.553	5	0 2 1	
2.3691	15	3 1 0	
2.1228	100	2 2 1	
2.1081	80	0 0 2	
2.0653	100	3 1 1	
2.0588	80	1 3 0	
1.9375	50	1 1 2	
1.9121	15	4 0 0	

1.8496	10	1 3 1	Doubly indexed line.
1.8496	10	2 0 2	Doubly indexed line.
1.7609	80	0 2 2	
1.6382	5	3 3 0	
1.6028	15	0 4 0	
1.5996	15	2 2 2	
1.5304	50	4 2 1	Multiply indexed line.
1.5304	50	3 3 1	Multiply indexed line.
1.4877	5	5 1 0	
1.4782	5	2 4 0	
1.4734	50	1 3 2	
1.4167	15	4 0 2	
1.396	50	2 4 1	

Remarks

Remarks

Analysis

Chemical analysis (wt.%): \Al\ 71.4, \Fe\ 28.6.

Additional pattern

To replace 29-43.

Sample preparation

Mixtures of \Al\ and \Fe\ were melted under argon in a high-frequency furnace. The melted alloys were homogenized in corundum crucibles encapsulated in evacuated silica tubes at 1200 K for 24 hours and quenched.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Intermetálico FeAl₃

Entry # 00-065-4770

Phase classification

Name	Aluminum Iron
Formula	Al _{3.2} Fe
Pearson symbol	mC100.80
I/Icor	0.72
Quality	C (calculated)

Bibliographic data

Publication

Reference , Calculated from NIST using POWD-12++ **8**, 43 (1955)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group	C2/m (12)
Crystal system	monoclinic
Cell parameters	a=15.489 Å b=8.0831 Å c=12.476 Å β=107.72 °
Cell volume	1487.88 Å ³
Z	24

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
11.8841	13	0 0 1	
7.37706	15	2 0 0	Doubly indexed line.
7.37706	15	-2 0 1	Doubly indexed line.
7.08896	160	1 1 0	

6.52217	222	-1 1 1	
5.94204	37	0 0 2	
5.73054	55	1 1 1	
5.55562	5	2 0 1	
5.52068	4	-2 0 2	
4.92199	1	-1 1 2	
4.33087	2	-3 1 1	
4.25763	25	1 1 2	
4.20147	1	3 1 0	
4.06274	219	2 0 2	
4.03995	263	0 2 0	Doubly indexed line.
4.03995	263	-2 0 3	Doubly indexed line.
3.96136	349	0 0 3	Doubly indexed line.
3.96136	349	-3 1 2	Doubly indexed line.
3.87217	59	-4 0 1	
3.82633	26	0 2 1	
3.68853	216	-1 1 3	Doubly indexed line.
3.68853	216	4 0 0	Doubly indexed line.
3.67485	256	-4 0 2	Doubly indexed line.
3.67485	256	3 1 1	Doubly indexed line.
3.54448	477	2 2 0	Doubly indexed line.
3.54448	477	-2 2 1	Doubly indexed line.
3.34181	250	-3 1 3	Doubly indexed line.
3.34181	250	0 2 2	Doubly indexed line.
3.26824	236	2 2 1	Multipli indexed line.
3.26824	236	-2 2 2	Multipli indexed line.
3.23482	44	-4 0 3	
3.11693	20	2 0 3	
3.1025	35	-2 0 4	
3.07434	10	3 1 2	
2.97102	27	0 0 4	
2.88829	1	-5 1 1	
2.86527	2	2 2 2	
2.85724	4	-2 2 3	
2.84261	21	-5 1 2	
2.79205	6	-4 2 1	Doubly indexed line.
2.79205	6	-3 1 4	Doubly indexed line.
2.7719	10	5 1 0	
2.76034	6	-4 0 4	
2.72446	18	4 2 0	Doubly indexed line.
2.72446	18	-4 2 2	Doubly indexed line.
2.6556	14	-5 1 3	Doubly indexed line.
2.6556	14	1 3 0	Doubly indexed line.
2.61756	5	-1 3 1	
2.60753	7	1 1 4	
2.56462	21	-6 0 1	Multipli indexed line.
2.56462	21	-6 0 2	Multipli indexed line.
2.55743	25	1 3 1	
2.54337	5	5 1 1	
2.53437	30	4 2 1	
2.52549	39	-4 2 3	
2.5044	7	2 0 4	
2.49476	4	-2 0 5	
2.46818	22	-1 3 2	Doubly indexed line.
2.46818	22	2 2 3	Doubly indexed line.
2.46099	41	-2 2 4	Doubly indexed line.
2.46099	41	6 0 0	Doubly indexed line.
2.4499	17	-6 0 3	
2.39381	17	-5 1 4	Doubly indexed line.
2.39381	17	0 2 4	Doubly indexed line.
2.3853	9	-3 3 1	
2.37284	61	0 0 5	Doubly indexed line.
2.37284	61	1 3 2	Doubly indexed line.
2.36299	34	4 0 3	Doubly indexed line.
2.36299	34	3 3 0	Doubly indexed line.

2.31506	65	-3 3 2	
2.28923	2	4 2 2	
2.27514	27	5 1 2	Multiply indexed line.
2.27514	27	6 0 1	Multiply indexed line.
2.26078	186	-6 0 4	Doubly indexed line.
2.26078	186	-1 3 3	Doubly indexed line.
2.25539	101	3 3 1	
2.17406	25	-3 3 3	Doubly indexed line.
2.17406	25	3 1 4	Doubly indexed line.
2.16544	19	-6 2 1	Doubly indexed line.
2.16544	19	-6 2 2	Doubly indexed line.
2.16031	100	1 1 5	
2.14926	13	1 3 3	
2.13021	93	-5 1 5	Multiply indexed line.
2.13021	93	2 2 4	Multiply indexed line.
2.12289	48	-2 2 5	
2.11676	1	-7 1 1	
2.10074	689	6 2 0	
2.09504	999	-6 2 3	Doubly indexed line.
2.09504	999	3 3 2	Doubly indexed line.
2.08466	236	2 0 5	
2.07786	323	-7 1 3	Doubly indexed line.
2.07786	323	-2 0 6	Doubly indexed line.
2.06126	195	6 0 2	
2.04878	830	0 2 5	Doubly indexed line.
2.04878	830	-6 0 5	Doubly indexed line.
2.04078	640	4 2 3	Doubly indexed line.
2.04078	640	7 1 0	Doubly indexed line.
2.03386	302	-1 3 4	
2.03152	531	-4 2 5	Multiply indexed line.
2.03152	531	-5 3 1	Multiply indexed line.
2.02077	599	0 4 0	Doubly indexed line.
2.02077	599	-4 0 6	Doubly indexed line.
2.01538	390	5 1 3	Doubly indexed line.
2.01538	390	-5 3 2	Doubly indexed line.
2.00377	28	-3 1 6	
1.99712	14	-3 3 4	
1.98971	172	0 4 1	Doubly indexed line.
1.98971	172	5 3 0	Doubly indexed line.
1.98431	111	-1 1 6	Doubly indexed line.
1.98431	111	6 2 1	Doubly indexed line.
1.97424	17	-7 1 4	Doubly indexed line.
1.97424	17	-6 2 4	Doubly indexed line.
1.94535	17	-5 3 3	
1.93609	135	-8 0 2	
1.92622	3	1 3 4	
1.91817	1	7 1 1	
1.91018	24	3 3 3	Doubly indexed line.
1.91018	24	-8 0 3	Doubly indexed line.
1.89992	1	5 3 1	Multiply indexed line.
1.89992	1	2 4 1	Multiply indexed line.
1.88679	8	-5 1 6	
1.87074	3	3 1 5	
1.85187	8	2 2 5	Doubly indexed line.
1.85187	8	6 0 3	Doubly indexed line.
1.84794	4	-2 2 6	
1.83623	10	-7 1 5	Multiply indexed line.
1.83623	10	6 2 2	Multiply indexed line.
1.82738	13	-6 2 5	
1.81969	6	-1 3 5	
1.8136	8	4 2 4	Doubly indexed line.
1.8136	8	-3 3 5	Doubly indexed line.
1.80729	32	-2 4 3	Multiply indexed line.
1.80729	32	-4 2 6	Multiply indexed line.
1.80009	37	0 4 3	

1.79149	9	-4 4 1	
1.78778	6	5 1 4	
1.77995	18	5 3 2	Multiply indexed line.
1.77995	18	0 2 6	Multiply indexed line.
1.7769	12	-2 0 7	Doubly indexed line.
1.7769	12	7 1 2	Doubly indexed line.
1.77224	35	4 4 0	Doubly indexed line.
1.77224	35	-4 4 2	Doubly indexed line.
1.7679	21	4 0 5	
1.75888	1	-4 0 7	
1.74608	5	-8 2 2	Doubly indexed line.
1.74608	5	8 0 1	Doubly indexed line.
1.73514	2	-8 0 5	
1.73021	6	3 3 4	Doubly indexed line.
1.73021	6	-8 2 1	Doubly indexed line.
1.72333	14	1 3 5	
1.71662	7	4 4 1	
1.71385	6	-4 4 3	
1.70856	7	-7 3 2	Multiply indexed line.
1.70856	7	-5 3 5	Multiply indexed line.
1.70098	13	-7 3 1	
1.69773	11	0 0 7	Doubly indexed line.
1.69773	11	2 4 3	Doubly indexed line.
1.69327	8	-2 4 4	Doubly indexed line.
1.69327	8	-7 1 6	Doubly indexed line.
1.68355	7	6 2 3	Multiply indexed line.
1.68355	7	-7 3 3	Multiply indexed line.
1.67479	8	-6 2 6	Doubly indexed line.
1.67479	8	-9 1 3	Doubly indexed line.
1.67091	14	-8 2 4	Doubly indexed line.
1.67091	14	0 4 4	Doubly indexed line.
1.66012	20	7 3 0	Multiply indexed line.
1.66012	20	-9 1 1	Multiply indexed line.
1.65179	1	-6 0 7	
1.64757	1	5 3 3	
1.64066	18	-3 3 6	
1.63508	10	3 1 6	
1.62993	24	-1 3 6	Multiply indexed line.
1.62993	24	7 1 3	Multiply indexed line.
1.62677	27	8 0 2	Multiply indexed line.
1.62677	27	-7 3 4	Multiply indexed line.
1.61741	14	-8 0 6	
1.61277	7	-4 2 7	
1.607	11	1 5 0	Doubly indexed line.
1.607			
	11	9 1 0	Doubly indexed line.
1.60112	6	8 2 1	
1.59893	11	-1 5 1	Doubly indexed line.
1.59893	11	1 1 7	Doubly indexed line.
1.59441	8	-8 2 5	Doubly indexed line.
1.59441	8	5 1 5	Doubly indexed line.
1.58725	5	-6 4 2	Multiply indexed line.
1.58725	5	1 5 1	Multiply indexed line.
1.57266	3	-5 3 6	Doubly indexed line.
1.57266	3	2 4 4	Doubly indexed line.
1.5652	7	-9 1 5	Multiply indexed line.
1.5652	7	-1 5 2	Multiply indexed line.
1.56124	6	6 4 0	
1.55847	6	-6 4 3	Doubly indexed line.
1.55847	6	4 0 6	Doubly indexed line.
1.55431	3	2 0 7	
1.55125	3	-4 0 8	Doubly indexed line.
1.55125	3	-2 0 8	Doubly indexed line.
1.54814	3	-7 1 7	Multiply indexed line.
1.54814	3	-10 0 2	Multiply indexed line.

Remarks

Remarks

Analysis

The composition is determined by chemical analysis: 23.4 at.% Fe, 76.6 at.% Al.

Article Title

The structure of FeAl₃I.

Sample preparation

Crystal was extracted from an alloy which had been quenched from above 600 C.

NIST M&A collection code

A 50047 ST422 0

Temperature factor

TF was not given, B set to 1.000 for calc.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Intermetálico FeAl₂

Entry # 00-033-0019

Phase classification

Name Aluminum Iron
Formula Al₂Fe
Pearson symbol aP35.40
Quality I (Indexed)

Bibliographic data

Publication

Reference Bastin, G. et al., J. Cryst. Growth **43**, 745 (1978)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group P^{*} (2)
Crystal system P^{*} (2)
Cell parameters a=7.609 Å b=16.916 Å c=4.869 Å α=89.49° β=122.65° γ=90.54°
Cell volume 527.65 Å³
Z 11.8

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
8.49	10	0 2 0	
6.42	20	1 0 0	
5.13	10	-1 2 0	
4.67	100	-1 1 1	Doubly indexed line.
4.67	100	-1 -1 1	Doubly indexed line.
4.228	80	0 4 0	
3.994	40	0 1 1	Doubly indexed line.
3.994	40	0 -1 1	Doubly indexed line.
3.683	20	-1 3 1	
3.653	80	-1 -3 1	
3.582	80	-2 1 1	Doubly indexed line.
3.582	80	-2 -1 1	Doubly indexed line.
3.531	80	-1 4 0	Doubly indexed line.
3.531	80	1 4 0	Doubly indexed line.

3.325	80	0 3 1	
3.311	20	0 -3 1	
3.205	20	2 0 0	
3.074	20	-2 3 1	
2.997	10	-2 2 0	
2.821	10	0 6 0	
2.789	20	1 1 1	Doubly indexed line.
2.789	20	1 -1 1	Doubly indexed line.
2.76	40	-1 -5 1	
2.564	10	-2 4 0	
2.529	20	1 3 1	Doubly indexed line.
2.529	20	1 -3 1	Doubly indexed line.
2.505	10	-3 1 1	Doubly indexed line.
2.505	10	-3 -1 1	Doubly indexed line.
2.497	10	-2 5 1	
2.469	10	-2 -5 1	
2.416	80	-2 0 2	
2.33	10	-2 2 2	
2.319	20	-3 3 1	Doubly indexed line.
2.319	20	-2 -2 2	Doubly indexed line.
2.263	20	-1 -2 2	
2.179	10	-3 0 2	
2.17	20	1 5 1	Doubly indexed line.
2.17	20	1 -5 1	Multiply indexed line.
2.121	60	-2 6 0	

Remarks

Remarks

General

Pseudo monoclinic indexing based on A-centered monoclinic cell.
Cell parameters generated by least squares refinement.

Sample

preparation

Preparation: 99.99% pure metals of desired composition were melted in 10⁻⁵ torr vacuum and homogenized 1 hour in argon at 130 torr, to form eutectoid bar, followed by directional solidification and eutectoid decomposition in a Bridgman apparatus.

Unit cell

Reference reports: a=7.594, b=16.886, c=4.862, α=89.55, β=122.62, γ=90.43.
Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

REFERENCIAS

1. Shu Liu, Mei-qiang Fan, Chao Wang, Yue-xiang Huang, Da Chen, Li-qun Bai, Kang-ying Shu. *Hydrogen generation by hydrolysis of Al–Li–Bi–NaCl mixture with pure water*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(1), 1014-1020, 2012.
2. J. Skrovan, A. Alfanta zi, T. Troc zynski. *Hydrogen generation by accelerating aluminum corrosion in water with alumina*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 79, 325-330, 2011.
3. Yakov N Berdovsky. *INTERMETALLICS RESEARCH PROGRESS*. New York, Nova Science Publishers Inc, 2008
4. Gerhard Sauthoff. *Intermetallics*. New York, VCH Publishers. p 27-42, 1995.
5. D. Thornburg, D. Colling, *Magnetic Effects of Long-Range Ordering in an Iron-Cobalt 2 Pct Vanadium Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions B,. 5(10), 2241-2242, 1974.
6. P. Thornton, R. Davies, and T. Johnston, *The temperature dependence of the flow stress of the γ' phase based upon Ni_{3Al}* . Metallurgical and Materials Transactions B, 1(1), 207-218, 1970.
7. Deevi S. C., Sikka V. K., *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications*. Intermetallics. 4(5), 357-375, 1996.
8. The Materials Information Society, *Alloy Phase Diagrams*, ASM HANDBOOK. Vol. 3.
9. P. D. Desai. *Thermodynamics Propierties of Selected Binary Aluminum Alloy Systems*. Journal Phys. Chem., Vol 16, 109-124, 1987.
10. R. E. Smallman, A.H.W.Ngan. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. Seventh edition, 460-470, 2007.
11. Liu C.T., McKame y C. G., and Lee E. H. Environmental effect s on room-temperature ductility and fracture in Fe_3Al , Scripta Metall, 24(2), 385-390, 1990.
12. M. Salazar, R. Perez, G. Rosas. *Environmental embrittlement chacteristics of the AlFe and AlCuFe intermetallic systems*. Journal of new Materials for electrochemical systems, 8, 97-100, 2005.
13. McKawey C.G. *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic compounds*. International Thomson Publishing, 351-391, 1996.
14. G.L. Chen and C.T. Liu. *Moisture induced environmental embrittlement of Intermetallics*. International Materials Reviews. 46, 253-270, 2001.
15. M. Salazar, A. Albiter, G. Rosas, R. Pérez. *Structural and Mechanical properties of the AlFe intermetallic alloy with Li, Ce and Ni additions*. Materials Science and Engineering. A351, 154-159, 2003.
16. John Wiley. *Intermetallic compounds, principles and practice*. J.H. Westbrook Editor. 1995.
17. G. Rosas, R. Esparza, A. Bedolla, R. Pérez. *Effect of Li alloying on the microstructure and mechanical properties of Ni_3Al* . ATM Journal. 9(1), 99-102, 2007.
18. N. Narita, H.K.Birnbaum. *On the role of phase transitions in the hydrogen embrittlement of staninless steels*. Scripta Metallurgica, 14, 1355-1358, 1980.
19. Bobby Kannan M., V.S.Raja. *Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al alloy*. Journal of Materials Science, 41, 5495-5499, 2006.

20. M. R. L outhan Jr., G.R. Caskey Jr., J.A. Donovan, D.E. Rawl J r. *Hydrogen embrittlement of metals*. Materials science and Engineering, 10, 357-368, 1972.
21. Deevi S.C., Morris P., Sikka, V.K. *Reaction Synthesis and Processing of Nickel and Iron Aluminides*. International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties and Applications, 283, 1996.
22. B.K.Barnwal and M.P. Sharma, *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9(4), 363-378, 2005.
23. Zanganeh KE, Shafeen A. *A novel process integration, optimization and design approach for large-scale implementation of oxy-fired coal power plants with CO₂ capture*. International Journal Greenhouse Gas Cont, 1, 47, 2007.
24. Adam Campen, Kanchan Mondal, Tomasz W iltowski, *Separation of hydrogen from syngas using a regenerative system*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(1), 332-339, 2008.
25. C. Mansilla, S. Avril, J. Imbach, A. Le Duigou, *CO₂-free hydrogen as a substitute to fossil fuels: What are the targets? Prospective assessment of the hydrogen market attractiveness*. International Journal of Hydrogen Energy.
26. Mustafa Balat. *Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(15), 4013-4029, 2008.
27. M. Suban, J. Tušek, M. Uran. *Use of hydrogen in welding engineering in former times and today*. Journal of Materials Processing Technology, 119(1-3), 193-198, 2001.
28. Ilias Mariolakos, Antigoni Kr anioti, Evangelos Markatselis, Marina Papageorgiou. *Water, mythology and environmental education*. Desalination, 213(1-3), 141-146, 2007.
29. Ilgi Karapinar Kapdan, Fikret Kargi, *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzyme and Microbial Technology, 38(5), 569-582, 2006.
30. J.M. Norbeck, M.J. Barth, J.A. Farrell, J.M. Heffel. *Development and evaluation of a hydrogen fuel power plant for hybridelectric vehicle – phase 2*. Final report to the South Coast Air Quality Management District under contract 95073, project 7, 1997.
31. M. Balat. *Hydrogen in Fueled Systems and the Significance of Hydrogen in Vehicular Transportation*. Energy Sources Part B, 2-49, 2007.
32. Ayhan Demirbas. *Fuel Properties of Hydrogen, Liquefied Petroleum Gas (LPG), and Compressed Natural Gas (CNG) for Transportation*. Energy Sources, 24(7), 601-610, 2002.
33. B.P. Bromley. *Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. Health Physics, ed. I.H. Peter, 403, 2002.
34. Bjørnar Kruse, Sondre Grinna, Cato Buch. *Hydrogen Status og muligheter*. Bellona Foundation, Editor, USA, 13-28, 2002.
35. Wu-Hsun Cheng, Ching-Yeh Shiau, Tzu Hsieh Liu, Hsiao Ling Tung, Jyh-Feng Lu, Chin Cheng Hsu. *Promotion of Cu/Cr/Mn catalyst by alkali additives in methanol decomposition*. Applied Catalysis A: General, 170(2), 215-224, 1998.
36. Lee F. Brown. *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*. International Journal of Hydrogen Energy, 26(4), 381-397, 2001.
37. DR Palo, RA Dagle, JD Holladay. *Methanol steam reforming for hydrogen production*. Chem Rev (Washington, DC, United States), 107(10), 3992-4021, 2007.

-
38. Jung-Ho Wee. *Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells?* Journal of Power Sources, 161(1), 1-10, 2006.
 39. Roel van de Krol, Y ongqi Liang, Joop Schoonman, *Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides.* Journal of Materials Chemistry, 18(20), 2311-2320, 2008.
 40. Jum Suk Jang, Hyun Gyu Kim, Upendra A. Joshi, Ji Wook Jang, Jae Sung Lee. *Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation.* International Journal of Hydrogen Energy, 33(21), 5975-5980, 2008.
 41. Caolong Li, Jian Yuan, Bingyan Han, Li Jiang, Wenfeng Shangguan. *TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation.* International Journal of Hydrogen Energy, 35(13), 7073-7079, 2010.
 42. David Belitskus. *Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen.* Journal of The Electrochemical Society, 117(8), 1097-1099, 1970.
 43. B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R. Zavadil, J.C. Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, C.F. Windisch, M.H. Engelhardt, D.R. Baer. *Hydration of Passive Oxide Films on Aluminum.* The Journal of Physical Chemistry B, 106(18), 4705-4713, 2002.
 44. O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov. *Activation of aluminum metal and its reaction with water.* Journal of Alloys and Compounds, 397(1-2), 58-62, 2005.
 45. Lluís Soler, Jorge Macanás, Maria Muñoz, Juan Casado. *Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications.* Journal of Power Sources, 169(1), 144-149, 2007.
 46. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad, *Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water.* International Journal of Hydrogen Energy, 35(11), 5227-5232, 2010.
 47. Mei-qiang Fan, Li-xian Sun, Fen Xu, *Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation.* Energy Conversion and Management, 51(3), 594-599, 2010.
 48. Paul Dupiano, Demitrios Stamatis, Edward L. Dreizin. *Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders.* International Journal of Hydrogen Energy, 36(8), 4781-4791, 2011.
 49. Lluís Soler, Jorge Macanás, Maria Muñoz, Juan Casado. *Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions.* International Journal of Hydrogen Energy, 32(18), 4702-4710, 2007.
 50. Meng Qing-Bo, Li Ke-Xin, Li Hong, Fan Yu-Zun, Yu Zhe-Xun, Li Dong-Mei, Luo Yan-Hong and Chen Li-Quan. *A New Method for Generating Hydrogen from Water.* Chinese Physics Letters, 25(9)3482-3484, 2008.
 51. Manoj Pudukudy, Zahira Yaakob, Binitha Narayanan, Resmi Ramakrishnan, Suraja Viswanathan. *Hydrogen production from sea water using waste aluminium and calcium oxide.* International Journal of Hydrogen Energy, 37(9), 7451-7456, 2012.
 52. Kunio Uehara, Hideo Takeshita, Hiromi Kotaka. *Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys.* Journal of Materials Processing Technology, 127(2), 174-177, 2002.
-

53. A.N. Streletskii, A.N. Pivkina, I.V. Kolvaney, A.B. Borunova, I.O. Leipunskii, P.A. Pshechenkov, S.F. Lomaeva, I.A. Polunina, Yu V Frolov, P Yu Butyagin. *Mechanical activation of aluminum: 2. Size, shape, and structure of particles*. Colloid Journal, 66(6), 736-744, 2004.
54. Zhen-Yan Deng, Li-Li Zhu, Ye-Bin Tang, Yoshio Sakka, Jinhua Ye, Rong-Jun Xie. *Role of Particle Sizes in Hydrogen Generation by the Reaction of Al with Water*. Journal of the American Ceramic Society, 93(10), 2998-3001, 2010.
55. A.I. Rat'ko, V.E. Romanenkov, E.V. Bolotnikova, Zh V. Krupenkina. *Hydrothermal Synthesis of Porous Al_2O_3/Al Metal Ceramics: I. Oxidation of Aluminum Powder and Structure Formation of Porous $Al(OH)_3/Al$ Composite*. Kinetics and Catalysis, 45(1), 141-148, 2004.
56. V.G. Ivanov, M.N. Safronov, O.V. Gavriluk. *Macrokinetics of Oxidation of Ultradisperse Aluminum by Water in the Liquid Phase*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 37(2), 173-177, 2001.
57. V. Sarou-Kanian, S. Ouazar, P. Escot, B. Ocanegra, C. Chauveau, I. Gökalp. *Low Temperature Reactivity of Aluminum Nanopowders with Liquid Water*. THIRD EUROPEAN COMBUSTION MEETING, 2007.
58. E. Czech, T. Troczynski, *Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(3), 1029-1037, 2010.
59. Wei-Zhuo Gai, Wen-Hui Liu, Zhen-Yan Deng, Jian-Ge Zhou. *Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(17), 13132-13140, 2012.
60. C. Wolverton, V. Ozoliņš, M. Asta, *Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics*. Physical Review B, 69(14), 144109, 2004.
61. R.A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Fuel Cells and Hydrogen Energy, ed. Springer. 2009.
62. C. Suryanarayana. *Mechanical Alloying and Milling*, ed. M. Dekker, New York, 2004.
63. J. Eckert, L. Schlutz, E. Hellstern, K. Urban. *Glass forming range in mechanically alloyed NiZr and the influence of the milling intensity*. J. Appl. Physics, 64, 3224, 1988.
64. D.R. Maurice, T.H. Courtney, *Modeling of mechanical alloying: Part 1. Deformation, coalescence and fragmentation mechanisms*. Metall. Met. Trans., A25 (1), 147-148, 1994.
65. B.X. Liu. *Non-equilibrium Processing of Materials*. Oxford: Pergamon, 197-224, 1999.
66. Boettinger W., Aziz M. J. *Theory for the trapping of disorder and solute in intermetallic phases by rapid solidification*, Acta Metallurgica, 37(12), 3379-3391, 1989.
67. West J.A., Manos J. T., Aziz M. J. In: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O., *High Temperature Ordered Intermetallics*. IV. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 859-864, 1991.
68. S.R. Harris, D. H. Pearson, C. M. Garland, B. Fultz. *Chemically disordered Ni_3Al synthesized by high vacuum evaporation*. Journal of Materials Research, 6(10), 2019-2021, 1991.

-
69. N.S. Stoloff, R. G. Davies. The Mechanical Properties of Ordered Alloys. Prog. Mater. Sci., 13, 1-84, 1966.
 70. A.E. Ermakov, E. E. Yurchikov, Elsukov. Fiz Tverd Tela, 4, 1947–1952, 1982.
 71. E.P. Elsukov, V. A. Barinov, V. R. Galakhov, E. E. Yurchikov, Ermakov. Phys. Met. Metallogr., 55(2), 119-123, 1983.
 72. A.E. Ermakov, E. E. Yurchikov, V. A. Barinov. Phys. Met. Metallogr., 52(6), 50-58, 1981.
 73. H. Bakker, G. F. Zhou, H. Yang. *Phase Transformation in the $L1_2$ -Structure of Fe_3Ge Driven by Mechanical Milling*. Europhysics Letters, 30 (7), 433-438, 1995.
 74. I.W. Modder, H. Bakker. Phys. Stat. Sol. (b)199, 369–378, 1997.
 75. H. Bakker. *Enthalpies in alloys: Miedema's semi-empirical model*. Materials Science Foundations, 1, 1988.
 76. A.K. Chaubey, S. Scudino, K. G. Prashanth, M Stoica, G. Vaughan, N. K. Mukhopadhyay, B. K. Mishra, J Eckert. *Phase transitions in Al_3Ca_8 and $Al_{14}Ca_{13}$ intermetallic compounds induced by milling and annealing*. Materials Letters, 79(0), 145-147, 2012.
 77. B. Tian, F. Chen, Y. X. Tong, L. Li, Y. F. Zheng, Y. Liu, Q. Z. Li. *Phase transition of Ni–Mn–Ga alloy powders prepared by vibration ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 509(13), 4563-4568, 2011.
 78. Jorge Macanás, Lluís Soler, Maria Angelica Candela, Maria Muñoz, Juan Casado. *Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidrox process*. Energy, 36(5), 2493-2501, 2011.
 79. Ramanujam Sarathi, Binu Sankar, Satyanarayanan Chakravarthy. *Influence of Nano Aluminium Powder Produced by Wire Explosion Process at Different Ambience on Hydrogen Generation*. Journal of Electrical Engineering, 61(4), 215-221, 2010.
 80. Zhen-Yan Deng, Ye-Bin Tang, Li-Li Zhu, Yoshio Sakka, Jinhua Ye. *Effect of different modification agents on hydrogen-generation by the reaction of Al with water*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(18), 9561-9568, 2010.