



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO AL REACCIONAR  
AGUA CON EL INTERMETÁLICO Al-Li  
ACTIVADO MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**DIANA LAURA ALVAREZ ACOSTA**

**ASESORES:**

**DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO (UAEM)**

**DR. JOSÉ LUIS ITURBE GARCÍA (ININ)**

**TOLUCA DE LERDO, MÉXICO**

**AGOSTO 2019**

## ÍNDICE

	<b>PÁG.</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
1.1. HIDRÓGENO .....	5
1.1.1. Propiedades físicas y químicas .....	5
1.1.2. Aplicaciones.....	7
1.1.2.1. Usos convencionales.....	7
1.1.2.2. Celdas de combustible .....	8
1.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN .....	9
1.2.1. Procesos térmicos .....	9
1.2.1.1. Reformado de gas natural .....	9
1.2.1.2. Oxidación parcial.....	9
1.2.1.3. Reformado auto térmico .....	10
1.2.1.4. Gasificación de la biomasa.....	10
1.2.2. Procesos electrolíticos.....	11
1.2.2.1. Electrólisis .....	11
1.2.2.2. Fotocatálisis .....	11
1.2.2.3. Termólisis .....	12
1.2.3. Procesos bioquímicos.....	12

1.3.	GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE METALES .....	13
1.3.1.	Reacción Aluminio – Agua.....	13
1.3.2.	Activación de Al a partir de Li .....	16
1.3.3.	Métodos de obtención de aleaciones de Al .....	18
1.4.	ALEADO Y MOLIENDA MECÁNICA .....	18
1.4.1.	Equipos de molienda mecánica.....	19
1.4.2.	Materias primas .....	21
1.4.3.	Descripción del proceso de molienda .....	22
1.4.4.	Variables de proceso .....	23
1.4.5.	Aplicaciones.....	25
1.4.6.	Contaminación durante la molienda .....	26
<b>2.</b>	<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>28</b>
<b>3.</b>	<b>HIPÓTESIS .....</b>	<b>30</b>
<b>4.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
4.1.	OBJETIVO GENERAL.....	32
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>5.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
5.1.	MATERIALES .....	34
5.2.	MÉTODOS .....	34
5.2.1.	Caracterización de los materiales.....	35
5.2.2.	Obtención del compuesto Al-Li por aleado mecánico.....	36
5.2.3.	Producción de hidrógeno.....	38
5.2.4.	Identificación del hidrógeno .....	38
5.2.5.	Caracterización de los subproductos de reacción .....	39

<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>41</b>
6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS METALES.....	41
6.1.1. MEB.....	41
6.1.2. DRX.....	42
6.2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS AL – LI.....	43
6.2.1. Muestra Al <sub>80</sub> Li <sub>20</sub> .....	44
6.2.2. Muestra Al <sub>85</sub> Li <sub>15</sub> .....	48
6.2.3. Reacción de formación de aleaciones.....	49
6.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	50
6.3.1. Reacción de litio y agua.....	50
6.3.2. Efecto del tiempo de molienda y cantidad de Li.....	51
6.4. IDENTIFICACIÓN DEL H <sub>2</sub> POR CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	60
6.5. CARACTERIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS.....	61
6.6. DESCRIPCIÓN DE LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS.....	64
6.7. RENDIMIENTO DE REACCIÓN.....	65
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>69</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>PÁG.</b>
<b>Figura 1.</b> Consumidores globales de H <sub>2</sub> por industria [9].....	7
<b>Figura 2.</b> Diagrama de fases para el sistema binario Al-Li [48]. .....	17
<b>Figura 3.</b> Equipos de molienda mecánica: Molino vibrador tipo SPEX (A), Molino de bolas planetario (B) y Molino atricionador (C). .....	21
<b>Figura 4.</b> Esquema de la colisión medio de molienda-polvo-medio de molienda. [56,58]. .....	22
<b>Figura 5.</b> Diagrama de flujo del desarrollo experimental en la obtención de hidrógeno a partir de los compuestos de AlLi. ....	35
<b>Figura 6.</b> Cámara de guantes de acrílico con atmósfera inerte (Ar) utilizada en la preparación de las muestras de AlLi [64]. .....	37
<b>Figura 7.</b> Sistema de molienda mecánica y contenedor, así como los medios de molienda [65].....	37
<b>Figura 8.</b> Sistema utilizado para llevar a cabo la reacción entre la aleación AlLi y agua en la producción de hidrógeno. ....	38
<b>Figura 9.</b> Cromatograma del hidrógeno de alta pureza el cual se utilizó como referencia. ....	39
<b>Figura 10.</b> Micrografías de los materiales antes del proceso de aleado mecánico: Aluminio (a); Litio (b). ....	41
<b>Figura 11.</b> Espectro de rayos X del aluminio obtenido mediante la sonda EDAX.....	42
<b>Figura 12.</b> Difractograma del aluminio utilizado en la producción de hidrógeno.....	43
<b>Figura 13.</b> Micrografías de los compuestos Al <sub>80</sub> Li <sub>20</sub> a distintos tiempos de molienda mecánica. ....	44
<b>Figura 14.</b> Difractogramas del Aluminio (a) y de las fases AlLi y Al <sub>8.9</sub> Li <sub>1.1</sub> en función del tiempo de molienda: 30 minutos (b); 1 hora (c); 2 horas (d); 3 horas (e); 5 horas (f) y 10 horas (g). ....	46
<b>Figura 15.</b> Difractograma de la muestra Al <sub>80</sub> Li <sub>20</sub> a 3 horas de molienda mecánica. .	47

<b>Figura 16.</b> Ampliación de la reflexión principal del Aluminio (a) y de la muestra $Al_{80}Li_{20}$ en función del tiempo de molienda: 30 minutos (b), 1 hora (c), 2 horas (d), 3 horas (e), 5 horas (f) y 10 horas (g).....	48
<b>Figura 17.</b> Difractograma de la muestra $Al_{85}Li_{15}$ a 3 horas de molienda mecánica. .	49
<b>Figura 18.</b> Producción de $H_2$ en función de la cantidad de muestra $Al_{80}Li_{20}$ .....	53
<b>Figura 19.</b> Curva de reacción entre el compuesto de $Al_{80}Li_{20}$ y agua. ....	56
<b>Figura 20.</b> Curvas de cinética de reacción del compuesto $Al_{85}Li_{15}$ con y sin la adición de hidrotalcita. ....	59
<b>Figura 21.</b> Cromatograma del gas producido en la reacción entre el compuesto Al-Li y el agua destilada. ....	60
<b>Figura 22.</b> Difractogramas de los subproductos de reacción de las muestras $Al_{80}Li_{20}$ con tiempo de molienda de 30 minutos (a) y 3 horas (b). ....	62
<b>Figura 23.</b> Difractograma del subproducto de reacción de la muestra $Al_{85}Li_{15}$ con molienda mecánica de 3 horas.....	62
<b>Figura 24.</b> Difractograma del subproducto de reacción de la muestra $Al_{85}Li_{15}$ + catalizador.....	63
<b>Figura 25.</b> Micrografías a 100x (a) y 5000x (b) del subproducto de reacción de la muestra $Al_{80}Li_{20}$ a 3 horas de molienda.....	64

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>PÁG.</b>
<b>Tabla 1.</b> Propiedades del hidrógeno. ....	6
<b>Tabla 2.</b> Poder Calorífico de diversos combustibles [7]. ....	7
<b>Tabla 3.</b> Producción de hidrógeno con distintos compuestos. ....	15
<b>Tabla 4.</b> Identificación de las muestras tratadas durante la experimentación. ....	43
<b>Tabla 5.</b> Producción de hidrógeno en función de la cantidad de Li. ....	50
<b>Tabla 6.</b> Producción de hidrógeno de la muestra $Al_{80}Li_{20}$ en función del tiempo de molienda. ....	52
<b>Tabla 7.</b> Producción de hidrógeno en función del tiempo de molienda de la muestra $Al_{80}Li_{20}$ . ....	53
<b>Tabla 8.</b> Volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción para el compuesto $Al_{80}Li_{20}$ . ....	55
<b>Tabla 9.</b> Volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción del compuesto $Al_{85}Li_{15}$ sin el uso de la hidrotalcita. ....	57
<b>Tabla 10.</b> Volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción del compuesto $Al_{85}Li_{15}$ con el uso de 50 mg de hidrotalcita. ....	58
<b>Tabla 11.</b> Producción de $H_2$ del aluminio en la mezcla AlLi como función de la concentración de Li. ....	65
<b>Tabla 12.</b> Volumen de hidrógeno producido por el aluminio para la muestra $Al_{80}Li_{20}$ en función del tiempo de molienda. ....	66

## RESUMEN

---

En el presente trabajo se preparó y activó mecánicamente el intermetálico de aluminio – litio mediante molienda mecánica para producir hidrógeno al reaccionar este compuesto con agua destilada en condiciones normales de presión y temperatura. La preparación del material se realizó empleando polvos elementales de litio y aluminio teniendo un tamaño de grano de 1 mm para el Al y de 1 a 6 mm para el Li, se mantuvo una relación entre peso de los medios de molienda y el peso de la muestra de 5. Se prepararon muestras con porcentajes de 80:20 y 85:15 en aluminio y litio, respectivamente. El tiempo de preparación del intermetálico Al-Li fue desde 30 minutos, 1, 2, 3, 5 y 10 horas de manera continua. Para la preparación del intermetálico se utilizó un molino de alta energía tipo Spex. El contenedor junto con los polvos metálicos y los medios de molienda se manipularon dentro de una caja de guantes de lucita para mantener condiciones atmosféricas inertes utilizando para estos casos gas argón y evitar la presencia de oxígeno durante la molienda y la formación de sus óxidos correspondientes. Los materiales se caracterizaron antes y después del proceso de molienda mediante DRX y MEB. Después de la preparación de molienda mecánica, los polvos se caracterizaron y las fases formadas fueron AlLi y  $Al_{8.9}Li_{1.1}$ . Posteriormente, se hicieron reaccionar con agua destilada para producir hidrógeno el cual se midió con una probeta graduada por desplazamiento de líquido, la cantidad de hidrógeno producido fue de 170mL por cada 100 mg del material en el porcentaje 80:20 y 142mL de hidrógeno con el porcentaje 85:15. Por otro lado, el hidrógeno se identificó mediante cromatografía de gases. Después de la producción de hidrógeno, se obtuvo la formación como único subproducto al hidróxido de litio – aluminio hidratado fase identificada mediante difracción de rayos X.



# INTRODUCCIÓN

---

La economía energética actual está basada principalmente en la combustión de petróleo o gas natural y, en consecuencia, la creciente emisión de gases de efecto invernadero (GEI) al medio ambiente la cual ha originado muchos problemas ambientales, entre ellos el cambio climático, calentamiento global o efecto invernadero. En virtud de estas problemáticas, se ha intensificado la búsqueda de nuevas tecnologías de producción y transformación de energía que se enfoquen en disminuir la emisión de contaminantes nocivos a nuestro entorno.

Estas nuevas tecnologías comprenden la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, nuclear y el hidrógeno, de las cuales este último se ha visualizado para suplantar a los combustibles fósiles debido a su nula emisión de GEI y alta densidad de energía, no obstante, a pesar de ser uno de los elementos más abundantes en el universo no es posible obtenerlo de manera directa de la naturaleza. La obtención de hidrógeno puede realizarse a partir de distintas materias primas (gas natural, petróleo, carbón, biomasa, agua) siguiendo distintos procesos de transformación (termólisis, electrólisis, reformado, pirólisis, gasificación); sin embargo, actualmente no existe un proceso con bajo impacto ambiental y que al mismo tiempo sea altamente eficiente.

En consecuencia, recientes líneas de investigación se centran en el estudio de métodos competitivos, sostenibles y benignos de generación de hidrógeno teniendo en consideración que la vía de obtención es el factor determinante para su comportamiento medio ambiental. El hidrógeno liberado a partir de la reacción metal-agua es un tema de interés creciente dado que se visualiza como método de obtención y de almacenamiento de dicho combustible.

Múltiples investigaciones se han llevado a cabo con diversos metales para producir hidrógeno, siendo el Al, Zn y Mg los metales más utilizados para este fin. El aluminio

es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (después del oxígeno y el silicio) razón por la cual se considera al aluminio la opción más viable para obtener el hidrógeno. La activación de estos metales y su eficiencia depende del método utilizado o bien, si se emplea el metal en su forma elemental o agregando aditivos para promover su reacción con el agua.

Con base a estudios previos, el presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la producción de hidrógeno mediante la combinación de los metales Al y Li los cuales serán activados por molienda mecánica a distintos tiempos de molienda y distintas composiciones para posteriormente efectuar la reacción con agua en condiciones ambientales, con la finalidad de establecer el mejor escenario que propicie la generación de este combustible.



# **ANTECEDENTES**

---

# 1. ANTECEDENTES

---

## 1.1. HIDRÓGENO

El término economía del hidrógeno se ha implantado como una opción alterna a la actual basada en combustibles fósiles, donde este gas se visualiza en un posible escenario de transición energética a futuro. El hidrógeno ( $H_2$ ) no es una fuente de energía primaria pero sí un vector energético, transportador de energía hasta los lugares de consumo. Por otra parte, es considerado un combustible “verde” ya que su combustión no genera emisiones contaminantes al ambiente puesto que el único residuo generado por una celda de combustible es agua. Adicionalmente, el  $H_2$  posee la ventaja ambiental de ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables y no renovables [1-3].

Actualmente, el  $H_2$  es generado principalmente por el reformado de productos derivados del petróleo, sin embargo, es el menos idóneo debido a la gran emisión de monóxido y dióxido de carbono ( $CO$  y  $CO_2$ ) que este proceso genera y con el fin de disminuir la dependencia actual de combustibles fósiles se busca aprovechar las energías regenerativas como la energía eólica, geotérmica, hidráulica y biomasa para la obtención del  $H_2$  [4,5].

### 1.1.1. Propiedades físicas y químicas

El  $H_2$  es el más simple y ligero de los elementos de la tabla periódica que no puede descomponerse bajo ninguna reacción química. Su abundancia en el universo es en forma gaseosa, a pesar de ello no es posible encontrarlo de forma libre en la naturaleza. No obstante, puede ser encontrado formando distintos compuestos, el más común en la Tierra es el agua o el metano [6]. En su forma natural, el  $H_2$  es un gas incoloro e inodoro. En la Tabla 1 se resumen las principales propiedades del hidrógeno:

**Tabla 1.** Propiedades del hidrógeno.

Propiedad	Valor	Unidad
Peso molecular	2.0159	g/mol
Presión del punto triple	0.0965	atm
Temperatura del punto triple	-259.3	°C
Punto de ebullición normal (NBP)	-252.8	°C
Presión crítica	12.795	atm
Temperatura crítica	32.796	°C
Densidad de punto crítico	0.0324	g/mL
Densidad del líquido a NBP	0.0708	g/mL
Densidad de vapor a NBP	0.000134	g/mL
Densidad a temperatura y presión normales (NTP)	$8.3746 \times 10^{-5}$	g/mL
Entalpía de fusión	58.23	J/g
Entalpía de vaporización	445.59	J/g
Entalpía de sublimación	507.39	J/g
Calor de combustión (a vapor, 100°C)	119.93	MJ/kg
Calor de combustión (a H <sub>2</sub> O, 0°C)	141.86	MJ/kg
Calor específico del gas (NTP)	14.89	J/g K
Calor específico del líquido (NBP)	9.69	J/g K
Viscosidad del gas (NTP)	$8.75 \times 10^{-5}$	g/cm s
Viscosidad del líquido (NBP)	$1.33 \times 10^{-4}$	g/cm s
Conductividad térmica del gas (NTP)	1.897	mW/cm K
Conductividad térmica del líquido (NBP)	1	mW/cm K
Límite de flamabilidad en aire	4-75	%vol
Límite de detonación en aire	18.3-59	%vol
Composición estequiométrica en aire	29.53	%vol
Temperatura de auto ignición en el aire	584.85	°C
Coefficiente de difusión en aire (NTP)	0.61	cm <sup>2</sup> /s

Este elemento tiene un potencial superior cuando de poder calorífico se trata. Los valores de energía por unidad de masa de combustibles convencionales en comparación con el H<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 2.

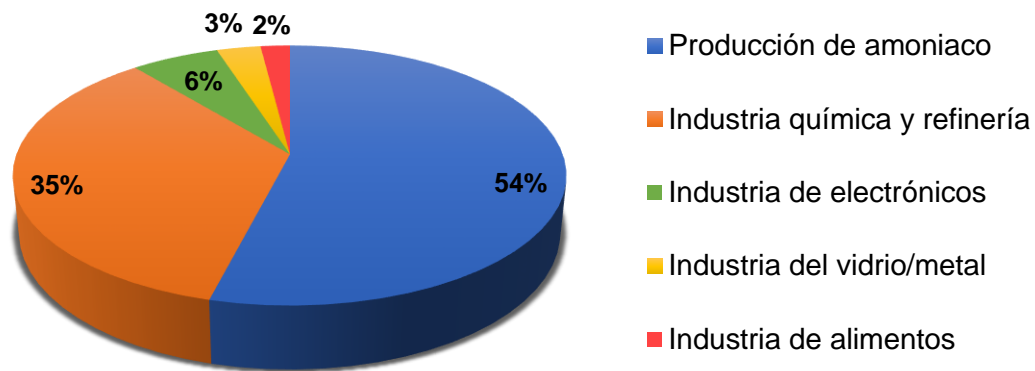
**Tabla 2.** Poder Calorífico de diversos combustibles [7].

Combustible	Poder Calorífico Superior (kJ/g)	Poder Calorífico Inferior (kJ/g)
Hidrógeno	141.9	119.9
Metano	55.5	50
Etano	51.9	47.8
Gasolina	47.5	44.5
Diesel	44.8	42.5
Metanol	20	18.1

### 1.1.2. Aplicaciones

#### 1.1.2.1. Usos convencionales

Hoy en día la demanda mundial de H<sub>2</sub> es de 60 MMt/año [8]. Los porcentajes de consumo por las diferentes industrias se presentan en la Figura 1.



**Figura 1.** Consumidores globales de H<sub>2</sub> por industria [9].

El H<sub>2</sub> es una sustancia básica ampliamente utilizada en la industria, especialmente en la producción y procesamiento de productos químicos (producción de amoníaco y metanol, por ejemplo) y en la industria petroquímica (hidrogenación de hidrocarburos insaturados, hidrosulfuración, etc.). No obstante, existen industrias adicionales y

opciones de uso final donde se puede emplear H<sub>2</sub>, como las industrias de electrónica, metal/vidrio y aeroespacial, producción y procesamiento de alimentos, industria de semiconductores, etc. [6].

Las principales aplicaciones son en la industria de la refinería donde se emplea dentro de una serie de reacciones químicas cuyo objetivo principal es la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en H<sub>2</sub> y disminuyendo su peso molecular. Por otro lado, se emplea en la reacción catalítica entre N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para la obtención de amoníaco [8,10].

En electrónica, el H<sub>2</sub> se utiliza como gas de barrido durante las fases de depósito de silicio o de producción de circuitos impresos. En el ámbito espacial, el H<sub>2</sub> es un carburante ligero y eficaz y la hidrogenación de las grasas es la principal aplicación dentro de la industria de alimentos, adicionando H<sub>2</sub> en compuestos que tienen enlaces múltiples. Así mismo, es habitual añadir diferentes proporciones de H<sub>2</sub> a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales (atomización) y tratamientos en atmósferas especiales (templado, sinterización, fusión, flotación de vidrio, etc.) [10].

#### 1.1.2.2. Celdas de combustible

El H<sub>2</sub> puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados, o bien, a través de celdas de combustible. Las celdas de combustible producen electricidad a través de una reacción electroquímica, que combina O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> y teniendo como subproducto agua. La electricidad generada a partir de esta reacción se puede utilizar posiblemente en opciones de uso final portátiles (fuentes de alimentación en equipos de pequeño tamaño tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y otros aparatos electrónicos) y estacionarios (en sistemas y plantas de producción de energía eléctrica), incluida la industria del transporte [11].

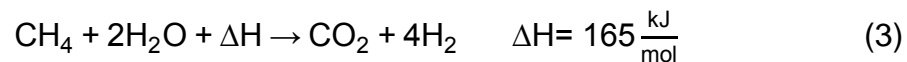
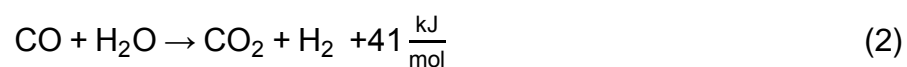
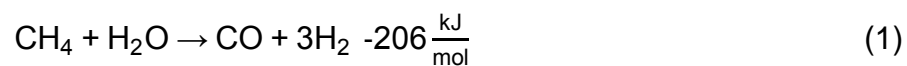
## 1.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

Existe una diversidad de tecnologías hoy en día para obtener H<sub>2</sub>. Las posibles rutas de producción pueden dividirse de acuerdo con las fuentes primarias de energía, o de acuerdo con los procesos de transformación de éstas: procesos térmicos, procesos electrolíticos y procesos bioquímicos, los cuales se describen a continuación [12].

### 1.2.1. Procesos térmicos

#### 1.2.1.1. Reformado de gas natural

Este proceso consiste en someter a la materia prima: metano (CH<sub>4</sub>), gas natural o combinaciones de H<sub>2</sub> con hidrocarburos de cadena larga (propano, butano, pentano, y naftas), y vapor de agua a temperaturas entre 500-900°C y presión superior a 20 bar. Además del H<sub>2</sub>, durante el proceso también se produce CO y CO<sub>2</sub> siendo necesario su captura y secuestro. El proceso convencional implica el uso de reactores empacados con calentamiento externo, en ellos se utilizan catalizadores, siendo el níquel (Ni) el metal más empleado para este fin. Este proceso posee el máximo rendimiento teórico de H<sub>2</sub> [13,14].

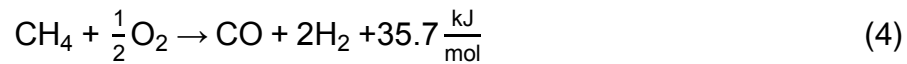


#### 1.2.1.2. Oxidación parcial

Se basa en la combustión incompleta del hidrocarburo con O<sub>2</sub>, el cual se suministra a través de una corriente de O<sub>2</sub> o aire en lugar de vapor de agua. Esta reacción es exotérmica por lo que no requiere fuente de energía externa y posee la ventaja de que puede ser requerido o no un catalizador, sin embargo, la eficiencia del método es

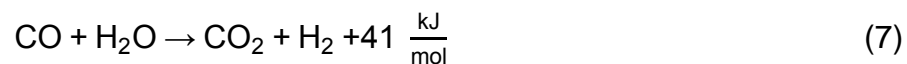
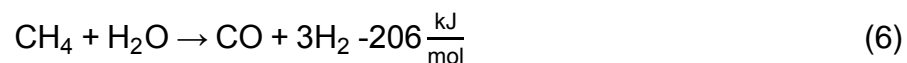
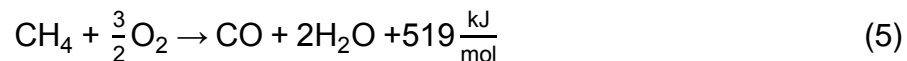


menor en comparación al proceso de reformado con vapor. Los procesos no catalíticos operan a temperaturas de 1200-1500°C y presiones de 25-80 bar, por el contrario, empleando catalizadores las temperaturas alcanzadas son de 800-900°C y presión de 25-35 bar [15,16].



#### 1.2.1.3. Reformado auto térmico

El reformado auto térmico combina la reacción endotérmica del reformado con vapor y la oxidación parcial exotérmica para obtener una reacción casi termodinámicamente neutra. Se inyectan vapor, O<sub>2</sub> o aire en el reformador, lo que provoca que las reacciones de reforma y oxidación se produzcan de manera simultánea. El reformado auto térmico posee un rendimiento más bajo en comparación del reformado con vapor. Las condiciones de operación de este proceso son de 900-1500°C y presión de 1-80 bar [17-19].



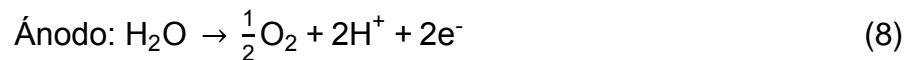
#### 1.2.1.4. Gasificación de la biomasa

La gasificación es un proceso químico que convierte materiales de carbono por ejemplo la biomasa, a partir de su reacción con aire, O<sub>2</sub> y/o vapor a altas temperaturas dentro del rango de 800-1500°C. Genera altos productos gaseosos combinados: H<sub>2</sub>, metano (CH<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) dependiendo de la alimentación de aire u O<sub>2</sub> [20,21].

## 1.2.2. Procesos electrolíticos

### 1.2.2.1. *Electrólisis*

Consiste en la descomposición del agua en las moléculas que la constituyen: H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en medios ácidos o alcalinos a través de una corriente eléctrica suministrada por medio de dos electrodos, el ánodo y el cátodo. La electrólisis en medios alcalinos opera a baja temperatura (60-80°C) empleando un electrodo de Ni. No obstante, el consumo de electricidad es elevado por cada unidad de masa de H<sub>2</sub> producido, por lo que su eficiencia resulta ser baja. Por el contrario, existen membranas de intercambio de protones (PEM) que son más viables ambientalmente, la producción de H<sub>2</sub> a gran escala por este método es visto como un medio de almacenamiento de energía y sus principios operativos son los mismos. Existen además membranas de intercambio iónico (AEM) y celdas de óxidos sólidos (SOC) que operan bajo los mismos principios [22,23].



Reacción general:



### 1.2.2.2. *Fotocatálisis*

Este proceso se caracteriza por un fotocatalizador particulado suspendido en una disolución o puesto en contacto con un sustrato en fase gaseosa y bajo irradiación con energía suficiente para producir foto-excitación. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción. Cuando un fotón (proveniente de la energía solar) golpea el fotocatalizador, se genera un par electrón-agujero y la carga eléctrica obtenida se utiliza para disociar el agua. Los fotocatalizadores más empleados a la fecha son el TiO<sub>2</sub> y algunos óxidos de metales como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además,

el fotocatalizador debe ser estable en soluciones acuosas bajo fotoirradiación. Sin embargo, la disociación del agua usando fotocatalizadores tiene un grave problema ya que el gas obtenido será una mezcla de  $H_2$  y  $O_2$ , requiriendo además mediadores de electrones para generar  $H_2$  por separado del  $O_2$  [24-26].

### 1.2.2.3. Termólisis

El proceso de termólisis se refiere a la disociación directa del agua en un solo paso, separándola en átomos de  $O_2$  e  $H_2$  mediante el suministro de energía térmica. Para alcanzar dicha temperatura de reacción es necesario llevarla a cabo a temperaturas relativamente altas ( $\sim 2227$  °C). La disociación del agua es inclusive muy baja a dichas temperaturas y es de considerarse que las reacciones son reversibles, por tanto, es imprescindible el enfriamiento del gas producto para detener la reacción o lograr la separación del  $H_2$  a alta temperatura en el reactor [27].

### 1.2.3. Procesos bioquímicos

Entre la clasificación de estos procesos se encuentran la fermentación oscura, convirtiendo la biomasa (residuos orgánicos, glucosa, etc.) en  $H_2$ , ácidos orgánicos y  $CO_2$  en condiciones anaeróbicas, oscuras. El  $H_2$  es el sustrato clave en el metabolismo de muchos microorganismos anaeróbicos. Otro método es la bio-fotólisis directa que consiste en la descomposición del agua a partir de cianobacterias o microalgas, en condiciones anaerobias y con energía solar. La biofotólisis indirecta es un proceso de dos etapas, sin embargo, la posibilidad de generar  $H_2$  mediante biofotólisis indirecta está limitada debido a la baja tasa de generación del proceso y al alto costo de fotobiorreactores. La foto-fermentación es un proceso bioquímico el cual consiste en la conversión de microorganismos sensibles a la luz (bacterias fotosintéticas) en  $H_2$  y  $CO_2$ . Una ventaja que presentan los tres métodos es que se llevan a cabo a temperatura y presión ambiente [28,29].

### 1.3. GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE METALES

#### 1.3.1. Reacción Aluminio – Agua

Recientemente la obtención de  $H_2$  a partir de la reacción de hidrólisis del aluminio (Al) se ha vuelto interesante ya que es un método de bajo costo, con alta capacidad de almacenamiento y cuyo sistema de generación resulta sencillo. La morfología del Al es un factor determinante en la eficiencia de la reacción, teniendo una menor tasa de generación de  $H_2$  cuando se emplean hojuelas a diferencia de emplear polvos donde el área superficial es mayor [30]. Para que la reacción de hidrólisis se lleve a cabo de manera eficiente es indispensable eliminar la capa de óxido que se forma en la superficie del Al y realizar la activación del metal a partir de reacciones en soluciones alcalinas, activación por amalgama (Hg o Zn), agregando aditivos (óxidos, materiales a base de carbono, sales inorgánicas solubles en agua o metales como Mg, Zn, Li, etc.) y modificando variables de temperatura, concentración o métodos de obtención en el caso de los aditivos (molienda mecánica, fundición de metales, etc.) [31,32].

Las reacciones de aluminio y agua pueden clasificarse de la siguiente manera dependiendo de las condiciones del medio.

##### *a) Reacción en soluciones alcalinas*

Los iones hidróxido de las soluciones alcalinas son lo suficientemente fuertes para destruir la capa de óxido presente en la superficie del aluminio. La desventaja es que en el caso de NaOH es extremadamente corrosivo [33]. El mecanismo consiste en que los iones hidróxido disuelven la capa de óxido formada en la superficie del aluminio mediante un ataque químico progresivo, dejando que la superficie fresca del aluminio entre en contacto con la solución alcalina produciendo ion aluminato  $Al(OH)_4^-$  e  $H_2$  [34].

##### *b) Reacción en condiciones neutras*

Para incrementar la producción de  $H_2$  resulta necesario la activación del Al o sus aleaciones a partir de distintos métodos por ejemplo corte, perforación o molienda.

Otra manera es la activación vía molienda mecánica de alta energía. Mediante este método es posible evitar la vaporización de metales con bajos puntos de fusión durante el proceso de aleación del Al con dichos metales **[32]**.

*c) Reacción a altas temperaturas*

Este proceso implica utilizar energías elevadas por lo que no es viable si se busca mejorar la eficiencia de la producción de H<sub>2</sub>.

Para que la reacción de hidrólisis se lleve a cabo independientemente de las condiciones de operación es crucial realizar una activación de la superficie del aluminio a fin de mejorar la obtención de H<sub>2</sub>. Para ello, la activación se ha realizado dopando al aluminio con múltiples aditivos los cuales se presentan a continuación.

- Activación por óxidos

La producción de H<sub>2</sub> se hace más notoria a medida que se incrementa la adición de óxidos o hidróxidos de Al, incluso TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO. Dichas mezclas de Al y óxidos suelen ser sintetizados por molienda mecánica **[32,35,36]**.

- Activación por materiales de carbono

La síntesis mediante molienda de alta energía de composites de aluminio y grafito o la activación con SiC son ejemplos de la activación con materiales de carbono, sin embargo, estos métodos reportan rendimientos muy bajos en comparación a otros **[37,38]**.

- Activación con metales

Aditivos como Ga, Bi, Sn, In, Ni, etc., se han empleado para formar aleaciones a base de aluminio y obtener alta reactividad de hidrólisis en agua. Generalmente la fusión y molienda mecánica los métodos más empleados para este propósito **[31]**.

- Activación con otros aditivos

La adición de sales inorgánicas solubles en agua también ha demostrado efectividad al destruir la capa de óxido de la superficie del Al. Por ejemplo, para la obtención de polvos Al-NaCl, a medida que se incrementa la cantidad de sal se disminuye los tamaños de partícula. De esta manera, las partículas de sal se unen a las partículas de aluminio y en cuanto entra en contacto con agua la reacción de hidrólisis se lleva a cabo de manera más sencilla [39].

En la Tabla 3 se resume distintos métodos de activación del aluminio a partir de múltiples metales. A su vez, se enlistan las condiciones de temperatura y del medio de reacción, comparándose de esta manera, la capacidad de producción de H<sub>2</sub> con base al volumen (mL de H<sub>2</sub>) por cada g de material.

**Tabla 3.** Producción de hidrógeno con distintos compuestos.

Metales	Método de Obtención	Temperatura de reacción (°C)	Medio de reacción	Producción de H <sub>2</sub> (mL de H <sub>2</sub> /g)	Ref.
Al-NaCl (98:2)	MM 5 h	70	H <sub>2</sub> O destilada	1641	[34]
Al-TiO <sub>2</sub> (30:70 %vol)	MM 24 h y Calcinación (600°C)	22	H <sub>2</sub> O destilada	115	[35]
Al-NaCl (25:75)	MM 19 h	80	H <sub>2</sub> O destilada	1270	[40]
Al-Ni	MM 5 h	70	Solución alcalina	1350	[41]
Al-Li (80:20)	Fundición 1100°C	700	H <sub>2</sub> O destilada	1164	[42]

**Tabla 3.** Producción de hidrógeno con distintos compuestos (*continuación*).

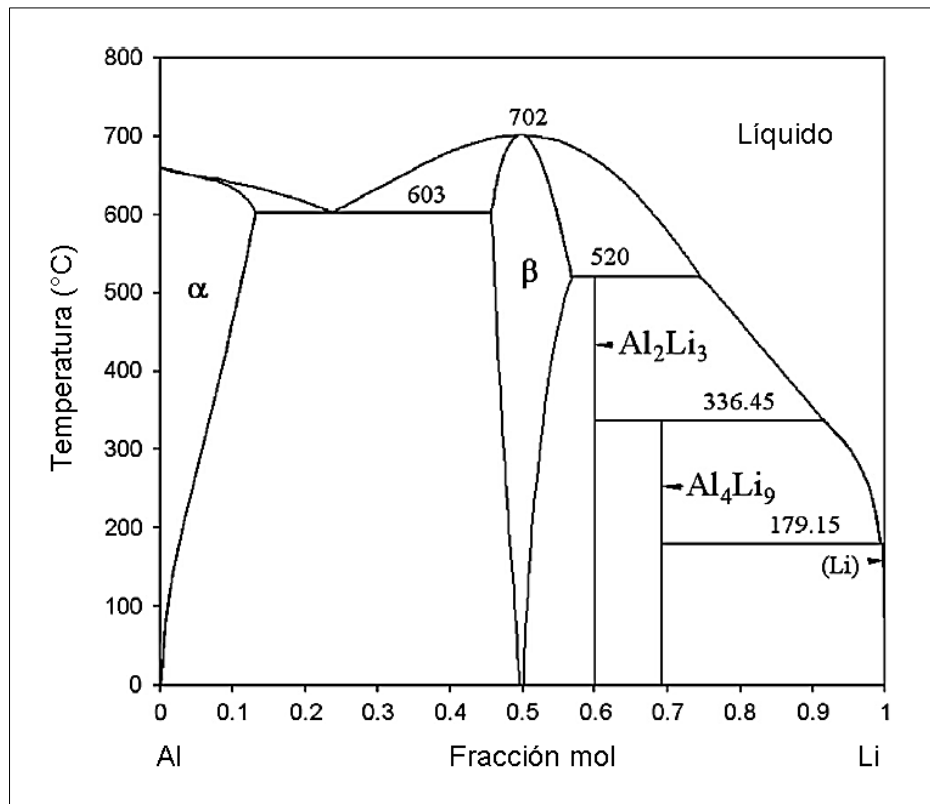
Metales	Método de Obtención	Temperatura de reacción (°C)	Medio de reacción	Producción de H <sub>2</sub> (mL de H <sub>2</sub> /g)	Ref.
Al-Li (80:20)	Fundición 1000°C	700	H <sub>2</sub> O destilada	1039	[43]
Al-Mg (80:20)	Fundición 1000°C	700	H <sub>2</sub> O destilada	709	[43]
Al-Ga Eutéctico (Ga-In-Zn 10%)	MM 10 min	-10	Solución alcalina	1056	[44]
Mg60-Al30 Fe10	MM 4 h	25	Solución alcalina	1013	[45]
Al-Li	MM 15 h	25	H <sub>2</sub> O destilada	1405	[46]
Al-Li3 In4- Zn7	MM 15 h	25	H <sub>2</sub> O destilada	1243	[47]

### 1.3.2. Activación de Al a partir de Li

La activación del aluminio a través de aditivos como los mencionados anteriormente mejora ampliamente las propiedades hidrolíticas del metal, no obstante, en su mayoría los agregados no poseen la capacidad de reaccionar en agua y producir H<sub>2</sub> reduciendo, por tanto, el rendimiento del compuesto. Los metales alcalinos (sodio, Na, litio, Li y potasio, K) tienen cierta capacidad de generar H<sub>2</sub> al entrar en contacto con agua y de estos tres, el Li no reacciona de manera violenta en comparación con el Na, por ejemplo [46].

Mediante molienda mecánica de alta energía es posible obtener compuestos de Al activados a partir del Li. La formación de las fases intermetálicas dependerá

directamente de la cantidad de Li presente en el compuesto sintetizado. La Figura 2 muestra el diagrama de fases para el sistema binario Al – Li en función de la temperatura. Las fases  $\text{Al}_2\text{Li}_3$  o  $\text{Al}_4\text{Li}_9$  con gran cantidad de Li en la mezcla y, por el contrario, con una fracción molar aproximada del 0.5 y temperatura baja se obtiene únicamente la fase  $\text{AlLi}$ .



**Figura 2.** Diagrama de fases para el sistema binario Al-Li [48].

Fan y col. (2011), en su trabajo con polvos de Al-Li, determinaron que las fases  $\text{AlLi}$ ,  $\text{Al}_2\text{Li}_3$  y  $\text{Al}_4\text{Li}_9$  aparecen cuando el porcentaje en peso de Li cambia de 10 a 30 y 40% respectivamente.





### **1.3.3. Métodos de obtención de aleaciones de Al**

Existen distintos métodos de obtención de aleaciones de Al, bien sea por fundición, mezcla de distintos polvos de metales, enfriamiento rápido, molienda o aleado mecánico, sinterización, fusión por arco eléctrico, etc. El presente proyecto se basa en la obtención de aleaciones de Al-Li mediante aleado mecánico, proceso que se describe a continuación.

## **1.4. ALEADO Y MOLIENDA MECÁNICA**

El proceso de aleado mecánico (AM) hace referencia a la molienda de mezclas de polvos (de diferentes metales o aleaciones/compuestos) y la transferencia de material está involucrada en este proceso para obtener una aleación homogénea. Por otro lado, la molienda mecánica (MM) consiste en la molienda de polvos de composición uniformes (a menudo estequiométricos), de metales puros, intermetálicos o polvos pre-aleados, en los que no se requiere la transferencia de material para la homogeneización **[49]**.

De esta manera, la diferencia entre el proceso de aleado y molienda mecánica es el tiempo. Dado que la mayoría de las veces en molienda mecánica los polvos ya están aleados o sólo se requiere inducir mecánicamente una reducción en el tamaño de partícula u otras transformaciones, el tiempo requerido para el procesamiento es corto. En molienda mecánica se requiere la mitad del tiempo requerido para que en aleado mecánico se obtenga el mismo efecto **[49]**.

No obstante, estos procesos fueron desarrollados como un medio para superar los dos inconvenientes en la obtención de aleaciones por la pulvimetalurgia tradicional, conociendo las desventajas del mezclado de polvos y las dificultades de los polvos ultra finos **[50]**.

Mediante la aplicación del AM se evitan algunos problemas de los procesos de manufactura en estado líquido, como la fundición, en la que es muy común que aparezcan defectos como gases atrapados que originan porosidad interna, composición química no uniforme a lo largo y ancho de la pieza y granos del material extremadamente grandes [51].

El AM permite obtener nuevos materiales. Algunas de sus ventajas son:

- Obtención de fases amorfas.
- Extender el rango de solubilidad sólida.
- Formación de fases intermetálicas.
- Composición química homogénea.
- Formación de fases nano estructuradas.

#### **1.4.1. Equipos de molienda mecánica**

La selección del molino es un factor importante en los resultados a obtener y para ello se necesita comprobar su capacidad, coste, tiempo de ciclo al que será sometido, velocidad de operación, tipo de polvo y distribución de tamaño de partícula. También habrá que tener en cuenta la facilidad de éste para controlar el proceso de molienda a través de la temperatura y la contaminación. Hay muchos tipos de molinos los cuales pueden clasificarse en dos grupos: molinos de alta energía o molinos de baja energía [52,53].

Los principales equipos empleados para AM son:

##### **a) Molino vibrador tipo Spex**

En el molino tipo SPEX, los medios de molienda y el polvo se colocan en un vial, que se agita en ciclos 3D complejos a alta frecuencia y con una velocidad de impacto promedio de 4.2 m/s. Aunque la velocidad lineal de los medios de molienda en un molino planetario es mayor que la de un molino SPEX, la frecuencia de los impactos

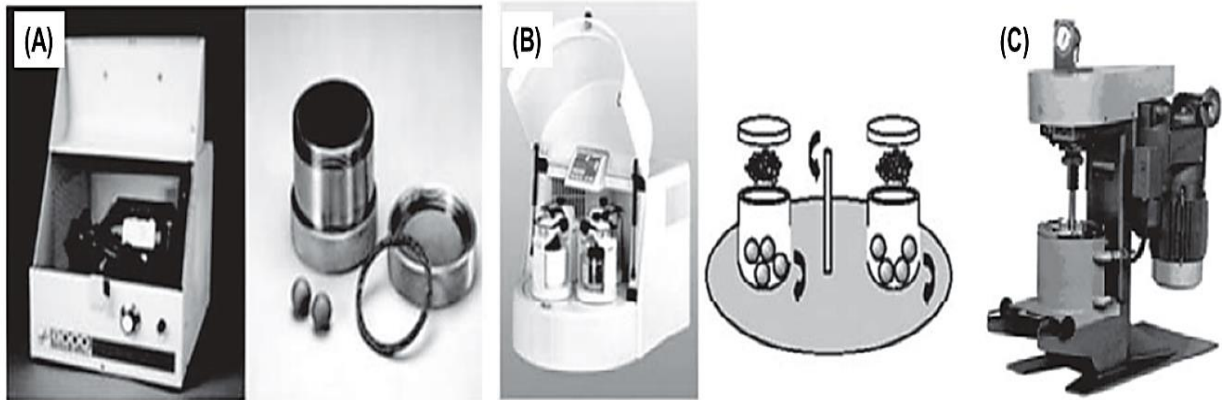
es mucho mayor en el molino SPEX que lo convierte en un molino de mayor energía en comparación con el planetario. Estos molinos muelen cerca de 10 a 20 g en un determinado tiempo, son los más comúnmente utilizados para investigaciones de laboratorio [49,54].

### **b) Molino de bolas planetario**

Este dispositivo debe su nombre al movimiento similar a un planeta de sus viales. A medida que los viales y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en las mismas direcciones opuestas. Esto hace que los medios de molienda corran hacia abajo por la pared interna del vial, causando un efecto de fricción, seguido de que el material se muele y las bolas de molienda se levanten y viajen libremente a través de la cámara interna del vial y colisionen con la pared opuesta: efecto de impacto. Con estos molinos, se pueden moler unos pocos cientos de gramos de polvo a la vez. Se sabe que los molinos planetarios poseen una mayor densidad de energía y proporcionan un mayor impacto mecánico en los materiales en comparación con los otros dispositivos de molienda [49,55].

### **c) Molino atricionador**

Estos molinos de alta velocidad se utilizan para reducir rápidamente el tamaño de las partículas. Se han desarrollado tanto para aplicaciones de molienda húmeda como seca y están disponibles en configuraciones de carga continua y por lotes. La carga del molino es agitada por un eje motorizado con brazos horizontales. El eje gira a una velocidad bastante alta, lo que produce altas velocidades de punta en los extremos de los brazos del agitador. Esto hace que los medios ejerzan fuerzas de cizallamiento e impacto sobre el material. El recipiente se puede calentar o enfriar pasando un líquido a través de la capa de la camisa. En estos equipos es posible moler grandes cantidades de polvo (de aproximadamente 0.5 a 40 kg) a la vez [56].



**Figura 3.** Equipos de molienda mecánica: Molino vibrador tipo SPEX (A), Molino de bolas planetario (B) y Molino atricionador (C).

#### 1.4.2. Materias primas

La evolución del proceso (el predominio de la soldadura o la fractura) y las características finales del polvo dependerán directamente de los materiales iniciales, bien sean compuestos puros, óxidos, intermetálicos, polvos prealeados, etc. Por ello, las mezclas se suelen clasificar según las propiedades dúctiles de los materiales [57].

##### *a) Dúctil – dúctil*

Predomina la soldadura y no la fractura de los materiales. Se forma una estructura laminar en las partículas aglomeradas y las láminas van desapareciendo con el tiempo de molienda, permitiendo obtener un material muy homogéneo. Se produce en el caso de la mezcla de dos materiales metálicos para obtener una aleación o intermetálico.

##### *b) Dúctil – frágil*

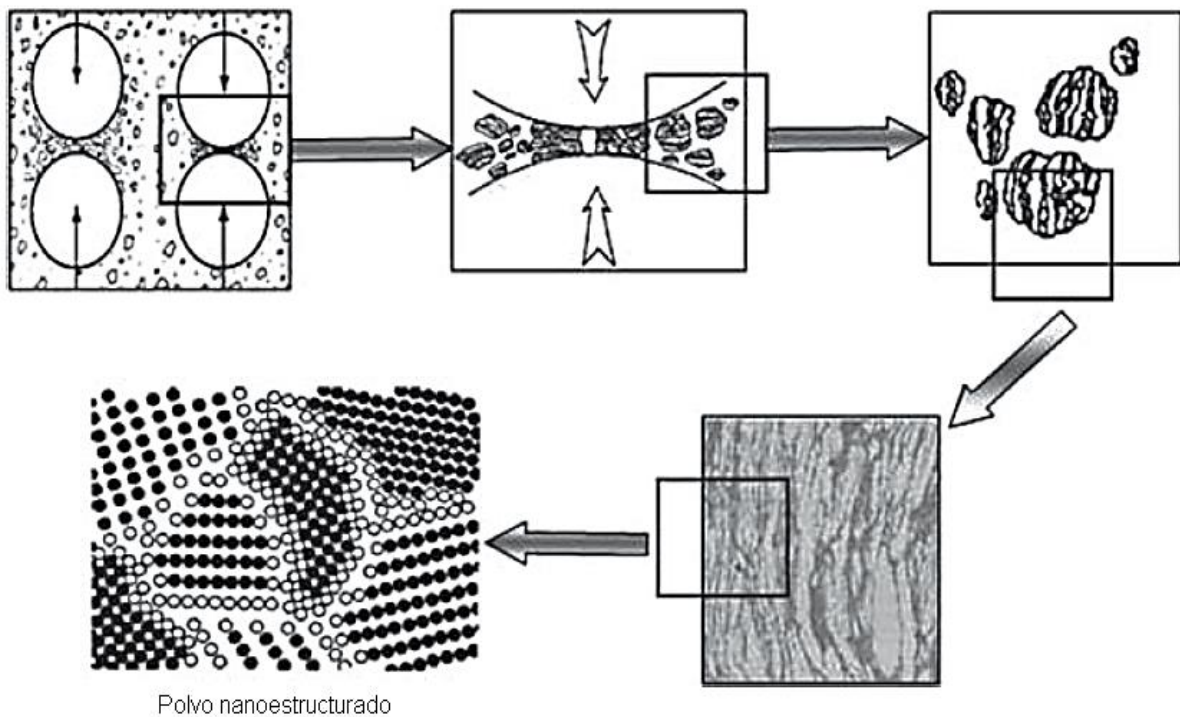
En este caso se produce un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles, según van fracturándose van introduciéndose dentro del material dúctil.

c) *Frágil – frágil*

En esta combinación se produce un claro predominio de la fractura. No obstante, el proceso de aleación da lugar a la formación de capas ultrafinas que pueden inducir a la formación de aleaciones.

### 1.4.3. Descripción del proceso de molienda

El fenómeno principal en AM/MM es la colisión de los medios de molienda con el polvo. Las partículas de polvo quedan atrapadas entre los medios de molienda y se someten a procesos de deformación y/o fractura y debido al impacto continuo de los medios de molienda, la estructura de las partículas se refina constantemente. La naturaleza de estos procesos depende del comportamiento mecánico de los componentes del polvo, sus equilibrios de fase y el estado de tensión durante la molienda [56].



**Figura 4.** Esquema de la colisión medio de molienda-polvo-medio de molienda. [56,58].

#### 1.4.4. Variables de proceso

El proceso de molienda mecánica puede llegar a ser muy complejo ya que existen variables que lo afectan. Estas variables que permiten controlar el proceso no son completamente independientes; así, por ejemplo, el tiempo de molienda óptimo dependerá del tipo de molino, del tamaño de los medios de molienda, de la temperatura de molienda, etc. [59].

Algunos de los parámetros importantes que tienen un efecto en la constitución final del polvo durante el proceso de molienda mecánica son:

*a) Tipo de contenedor*

El tamaño, la forma y el material del contenedor son parámetros que considerar dependiendo de lo que se desee obtener con la molienda mecánica. El material del cual esté hecho el contenedor y los medios de molienda es un factor muy importante ya que debido al impacto de los medios de molienda con las paredes interiores del contenedor puede provocar que parte del material de dichas paredes se desprenda y se incorpore al polvo. Por ello, es deseable que tanto los medios y el contenedor sean del mismo material. Se suelen emplear contenedores y medios de acero inoxidable, acero endurecido, carburo de tungsteno, entre otros [49].

*b) Velocidad de molienda*

Es posible considerar que cuanto mayor sea la velocidad de molienda, la energía de las colisiones también aumentará y a su vez reduciría el tiempo necesario para alcanzar las fases deseadas. Sin embargo, existe una velocidad crítica la cual puede provocar que los medios de molienda queden fijos a las paredes del contenedor debido a la fuerza centrífuga originando un nulo impacto entre estas y las paredes. Por tanto, la velocidad máxima debe encontrarse por debajo de esta velocidad crítica para que los medios de molienda ejerzan el mayor impacto posible al caer desde la máxima altura [52].

*c) Tiempo de molienda*

Como se ha mencionado anteriormente, al incrementar la intensidad de las colisiones y también el tiempo de molienda, la contaminación de los polvos se intensifica e inclusive se forman algunas fases no deseadas. Por esta razón, el tiempo de la molienda es el parámetro más importante. El tiempo es seleccionado para alcanzar un equilibrio entre la fracturación y la soldadura de las partículas [49].

*d) Medios de molienda*

Los medios de molienda poseen un importante efecto durante el proceso de molienda en términos de la energía de colisión y el tamaño del producto final. En general, deben cumplir dos requisitos principales: 1) tener gran área superficial para proporcionar un contacto adecuado con el material que se está moliendo y 2) poseer un valor de densidad tan alta como sea posible para tener suficiente energía requerida para la reducción del tamaño de las partículas de polvo [53].

*e) Relación peso medios de molienda/polvo*

Es la razón ( $R: b/p$ ) entre la cantidad (en masa) de los medios de molienda (balines,  $b$ ) y el polvo ( $p$ ) introducidos en el contenedor. Al aumentar la proporción de los medios de molienda respecto al polvo, se incrementa el número de colisiones por unidad de tiempo, luego el proceso se desarrolla con más energía al mismo tiempo que aumenta localmente la temperatura de molienda provocando una aceleración en el proceso de difusión reduciéndose el tiempo total de molienda. Además, permite controlar el tamaño medio de las partículas de polvo [50].

*f) Llenado del contenedor*

Para lograr un impacto con la suficiente energía de colisión entre los medios de molienda y el material debe existir un espacio libre dentro del contenedor, de lo contrario, si el espacio es reducido, los medios y el material no dispondrán de suficiente espacio para moverse y, por ello, la energía de impacto será muy pequeña, limitando de este modo la efectividad de la molienda. No obstante, si el espacio es demasiado,

la probabilidad de colisión será muy limitada. El nivel de llenado óptimo generalmente se sitúa en torno a los dos tercios del volumen total del contenedor **[60]**.

*g) Atmósfera de molienda*

Para evitar al máximo la contaminación y/u oxidación de los polvos es importante controlar la atmósfera de molienda, para ello el contenedor es evacuado y llenado con un gas inerte, de modo que se disminuya la presencia del oxígeno que se encuentra en el aire atmosférico. El argón de alta pureza es comúnmente el más utilizado para prevenir la contaminación y/u oxidación de los polvos **[49]**.

*h) Agente de control de proceso*

El objetivo de adicionar un agente de control de proceso (ACP) es evitar que los polvos se adhieran a las paredes del contenedor (soldadura en frío) o la aglomeración de estos cuando se trabaja con materiales cuyas partículas son más dúctiles. Los ACP pueden ser tanto sólidos, líquidos o gases, siendo absorbidos por la superficie de las partículas, con lo que se disminuye la tensión superficial y se evita la formación de aglomerados, permitiendo el avance del proceso **[57,61]**.

*i) Temperatura de molienda*

La temperatura global de molienda es otro parámetro importante en la constitución del polvo final. Los procesos de difusión están implicados en la formación de las fases de aleación, independientemente de si la fase del producto final es una solución sólida, intermetálica, nanoestructura o una fase amorfa, se espera que la temperatura a la cual se encuentre el contenedor tenga un efecto significativo en cualquier sistema de aleación **[49]**.

### **1.4.5. Aplicaciones**

Los materiales aleados mecánicamente encuentran aplicaciones en una variedad de industrias. Las aplicaciones incluyen síntesis y procesamiento de materiales avanzados (materiales magnéticos, superconductores, cerámicas funcionales),



intermetálicos, nanocompuestos, catalizadores, materiales de almacenamiento de hidrógeno, calentadores de alimentos, absorbentes de gases. Pero, las principales aplicaciones industriales de materiales aleados mecánicamente han sido en las áreas de procesamiento térmico, procesamiento de vidrio, producción de energía, industria aeroespacial y otras industrias. Estas aplicaciones se basan en el efecto de fortalecimiento de la dispersión de óxido logrado en aleaciones basadas en níquel, hierro o aluminio aleadas mecánicamente [49,51].

#### **1.4.6. Contaminación durante la molienda**

Durante el proceso de aleado mecánico es indispensable tener en cuenta la naturaleza y cantidad de impurezas que contaminan el polvo procesado. La contaminación puede surgir de varias fuentes, incluyendo:

- Impurezas en los polvos iniciales
- Viales y medios de molienda
- Atmósfera de molienda
- Agentes de control añadidos a los polvos

Los tiempos de molienda más largos a menudo resultan en la contaminación del polvo. Alrededor de 1 a 4% de la contaminación por hierro es común en los procedimientos de molienda que utilizan acero como medio de molienda. Frecuentemente los niveles de contaminación son mayores en molinos de bolas de alta energía, como el molino SPEX [62].



## **JUSTIFICACIÓN**

---

## 2. JUSTIFICACIÓN

---

El escenario actual de nuestro entorno donde se presentan problemas de contaminación ambiental y crisis económicas relacionado con los combustibles fósiles sugiere realizar una búsqueda exhaustiva de nuevas fuentes de energía que cubran dos factores principales: que no contaminen al medio ambiente y competitivas económicamente en comparación con los métodos actuales de combustión de hidrocarburos. La producción de  $H_2$ , por tanto, es considerada una de las opciones más viables en la búsqueda de nuevas fuentes energéticas y la vía de obtención dará pauta a su comportamiento ambiental.

El procedimiento de obtener  $H_2$  a partir de metales (aluminio y litio) y su reacción con agua, propone ser un método altamente eficaz en cuanto a volumen del combustible obtenido en función de la cantidad del compuesto Al-Li empleado. El método de molienda mecánica de alta energía nos permite realizar la obtención de grandes cantidades de compuestos intermetálicos en tiempos cortos y aunado a esto, los materiales sintetizados se pueden almacenar bajo atmósfera inerte empleándose en el momento en que se requiera para la obtención del combustible.

Así mismo, la reacción metal-agua resulta ser de naturaleza exotérmica requiriendo un nulo suministro de energía externo durante la producción de  $H_2$ . Por lo cual, la metodología de obtención del combustible presentada se dispone a implantarse como una de las vías más prometedoras para dicho propósito, tomando en cuenta el bajo costo de los materiales y procedimientos empleados y el alto rendimiento que posee la reacción.



## **HIPÓTESIS**

---

## 3.HIPÓTESIS

---

A partir de aleaciones formadas con Al y Li mediante el proceso de aleado mecánico se podrán obtener algunas fases Al-Li para hacerlos reaccionar con agua para la producción de hidrógeno. Estas reacciones dependerán de factores como el tiempo de molienda, tamaño de partícula y de las fases formadas de Al-Li. Debido a que el Li reacciona rápidamente con el agua, se espera que, al mezclarlo con Al, el Li actúe como catalizador haciendo reaccionar al aluminio para obtener un volumen mayor de hidrógeno con las fases formadas de Al-Li.



## **OBJETIVOS**

---

## 4.OBJETIVOS

---

### 4.1. OBJETIVO GENERAL

Producir hidrógeno a condiciones ambientales mediante la reacción directa de agua con la aleación de Al-Li preparado por molienda mecánica.

### 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener las fases de Al-Li vía molienda mecánica programando diferentes tiempos de molienda y a distintas concentraciones de Li.
- Caracterizar los metales, así como los compuestos obtenidos de cada molienda mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Producir hidrógeno mediante reacciones químicas entre ambos compuestos Al-Li con agua en condiciones normales de presión y temperatura.
- Determinar la mínima cantidad de Li requerida para activar el Al y producir el máximo volumen de hidrógeno.
- Identificar el hidrógeno producido mediante cromatografía de gases (CG).
- Caracterizar los subproductos formados por DRX y MEB.



## **MATERIALES Y MÉTODOS**

---



## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

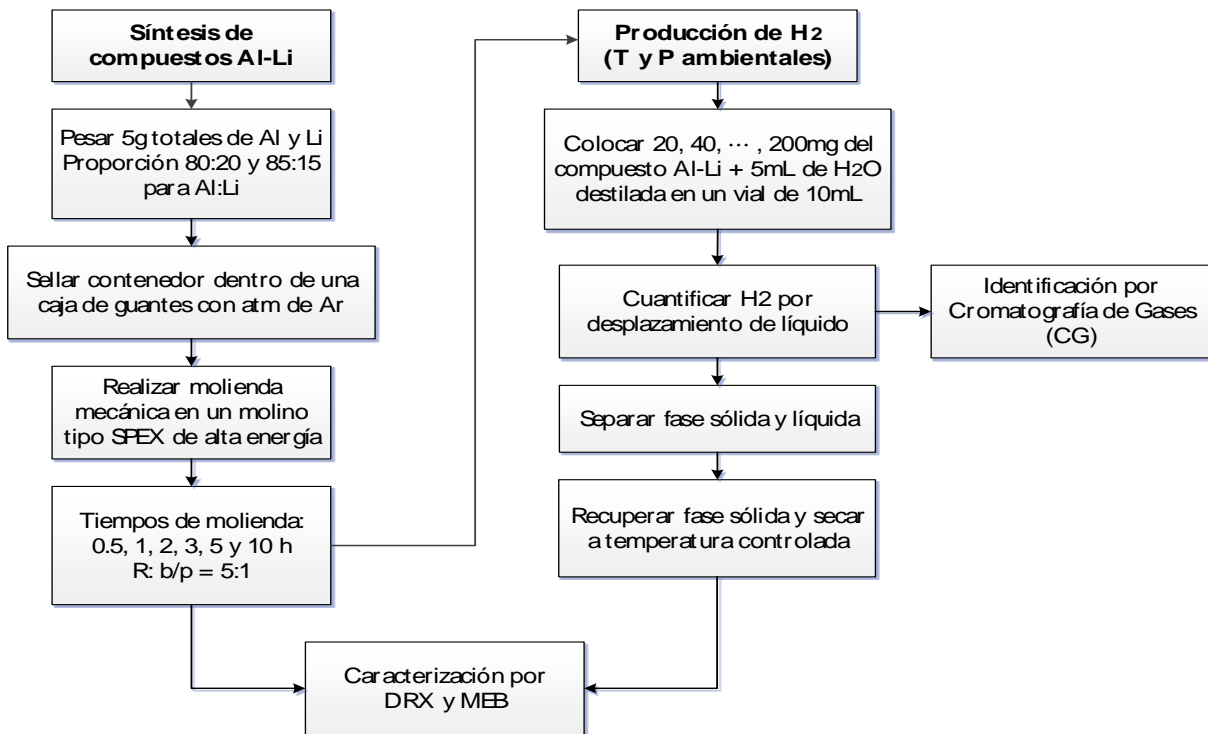
---

### 5.1. MATERIALES

Los materiales utilizados en este trabajo fueron aluminio y litio. El aluminio presenta una forma irregular y granular con tamaño de partícula aproximado de 1mm. Este material de 99.7% de pureza fue adquirido con el proveedor Aldrich Chemistry. Por otro lado, se empleó litio metálico también granular cuyo tamaño de partícula está situado entre 1-6 mm y de acuerdo con el proveedor Alfa Aesar posee una pureza del 99.4%. Los metales se manipularon dentro de una cámara de guantes con Ar de alta pureza para evitar al máximo la interacción con el oxígeno presente en el aire atmosférico.

### 5.2. MÉTODOS

El procedimiento experimental comprende dos etapas: la primera consiste en la obtención de la aleación Al-Li mediante molienda mecánica y la segunda es la producción de H<sub>2</sub> al reaccionar los compuestos de Al-Li con agua tal como se describe en el siguiente diagrama de flujo presentado en la Figura 5.



**Figura 5.** Diagrama de flujo del desarrollo experimental en la obtención de hidrógeno a partir de los compuestos de Al-Li.

### 5.2.1. Caracterización de los materiales

Los metales Al y Li, los compuestos Al-Li y los subproductos de cada reacción fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), las cuales son descritas a continuación.

#### 5.2.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis empleada para determinar la composición química de distintos materiales. El fundamento de la técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio. Como respuesta se obtiene un difractograma, del cual es posible conocer la estructura cristalina y composición del material, e incluso, el cálculo de los tamaños de grano [63].

Para identificar las fases presentes en las muestras obtenidas en cada una de las etapas de la parte experimental se realizó la caracterización por DRX en un difractor Discover D8 acoplado a un tubo de ánodo de cobre de longitud de onda  $K\alpha$  de 1.54060 Å. Los patrones obtenidos se identificaron utilizando las tarjetas Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) y mediante el software DIFRACC EVA. Para cada análisis realizado el ángulo  $2\theta$  programado para estos compuestos fue de 5 a 90°.

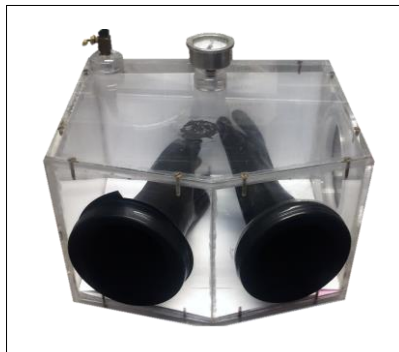
#### 5.2.1.2. *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

El análisis por microscopía se realizó colocando una pequeña cantidad de muestra en una cinta de carbón adherida al porta-muestras y para el análisis morfológico fueron recubiertas con una capa de oro (Au) durante 60 segundos con el fin de aumentar las propiedades conductoras de las muestras y obtener imágenes de alta calidad. El microscopio electrónico de barrido cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra generándose principalmente electrones retrodispersados y electrones secundarios. Para determinar cambios estructurales y morfología de las muestras se utilizó un microscopio JEOL 5900 LV equipado con una sonda EDAX. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan luz. Con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de la morfología, topología, distribución de tamaño de los cristales y composición química de sus constituyentes.

#### 5.2.2. **Obtención del compuesto Al-Li por aleado mecánico.**

Se pesaron las cantidades respectivas de los dos metales para obtener 5g de compuesto con relaciones en peso de 80:20 y 85:15% para Al y Li respectivamente. La relación peso muestra/peso balines fue de 5:1, empleando 3 medios de molienda o balines de 12mm de diámetro. El contenedor y medios de molienda empleados son de

acero inoxidable, tomando de referencia el peso para un posible desgaste durante el proceso y contaminación de los polvos obtenidos. En la Figura 6 se presenta una cámara de guantes construida en el ININ [64], donde se colocaron los metales previamente pesados junto con el contenedor y los medios de molienda. Se realizó vacío dentro de la cámara y después se inyectó gas inerte (Ar de alta pureza) efectuando este procedimiento por triplicado a fin de evitar al máximo la presencia de oxígeno del aire dentro del contenedor y reaccionara con los metales durante el proceso de molienda. Posteriormente, el contenedor se colocó en el sistema de molienda mecánica el cual se presenta en la Figura 7 y se procedió a realizar la molienda a distintos tiempos de forma continua. El equipo operó a su máxima capacidad y para mantener una temperatura constante y uniforme el sistema contiene dos ventiladores los cuales suministran corriente de aire y evitan que la temperatura aumente y favorezca la incrustación de los polvos en las paredes del contenedor.



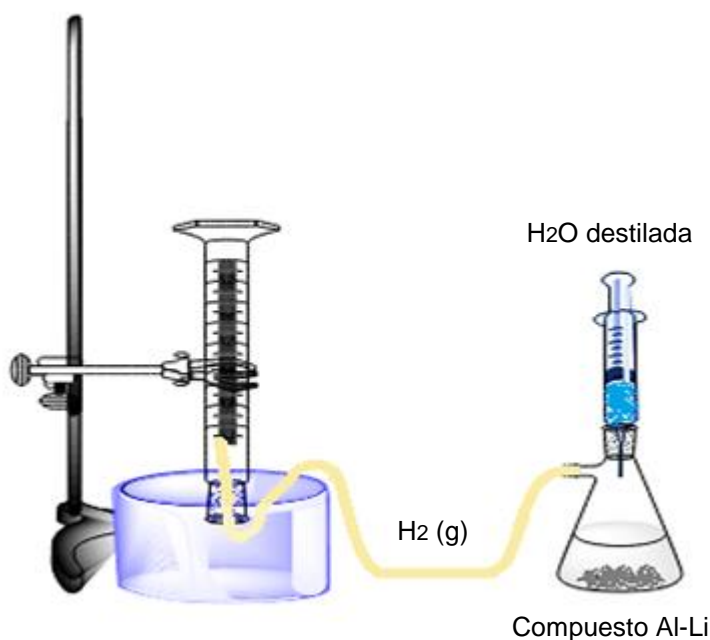
**Figura 6.** Cámara de guantes de acrílico con atmósfera inerte (Ar) utilizada en la preparación de las muestras de Al Li [64].



**Figura 7.** Sistema de molienda mecánica y contenedor, así como los medios de molienda [65].

### 5.2.3. Producción de hidrógeno

Para la generación de hidrógeno, se pesaron cantidades desde 20mg hasta 200mg de los compuestos Al-Li en viales de 10 mL. Los viales se sellaron en forma hermética con un tapón de hule al cual se adaptó una jeringa para adicionar 5mL de agua destilada y con una punta de jeringa acoplada a una manguera de látex conectada a una probeta graduada llena de agua para cuantificar el hidrógeno producido mediante el método por desplazamiento de líquido. El sistema adaptado para la cuantificación de H<sub>2</sub> se presenta en la Figura 8.



**Figura 8.** Sistema utilizado para llevar a cabo la reacción entre la aleación Al-Li y agua en la producción de hidrógeno.

### 5.2.4. Identificación del hidrógeno

Para identificar al hidrógeno producido en la reacción entre el material de Al-Li y el agua, el gas se colectó en un vial de 10mL para su análisis por cromatografía de gases (CG) el cual fue inyectado a la columna mediante una jeringa de 10 mL. Las características del cromatógrafo y columna empleados son: Cromatógrafo de Gases marca Varian 3300, Columna de CG Agilent J&W CP-Wax 58 FFAPCB 25m, 0.15mm

0.25 $\mu$ m y Hayessep 80 100 Mesh. El gas de arrastre empleado en las determinaciones cromatográficas fue Argón (Ar) grado cromatográfico y de ultra alta pureza.

En la Figura 9 se presenta un cromatograma de H<sub>2</sub> de alta pureza utilizado como patrón cuyo tiempo de retención fue de 0.786 min (47.16 segundos), el cual se utilizó como referencia para identificar al hidrógeno producido en las reacciones.

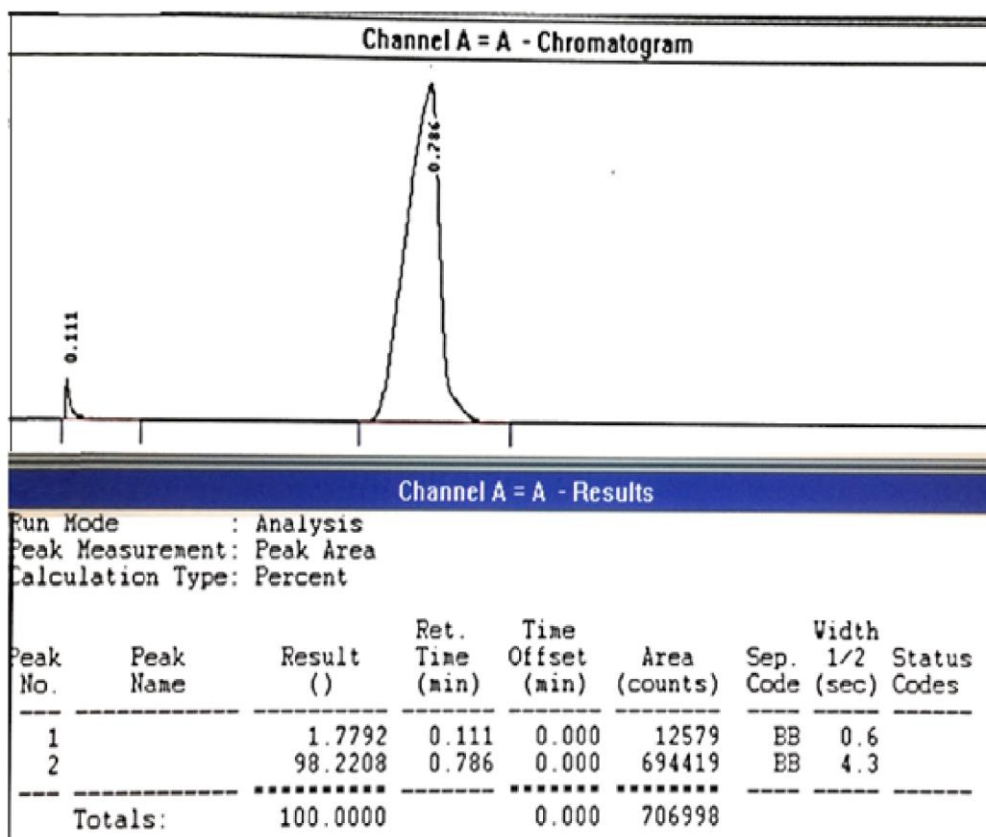


Figura 9. Cromatograma del hidrógeno de alta pureza el cual se utilizó como referencia.

### 5.2.5. Caracterización de los subproductos de reacción

Terminada la reacción entre el compuesto Al-Li y el agua se obtuvo un precipitado color blanco el cual se separó de la fase líquida, posteriormente el sólido se secó en una parrilla a temperatura controlada. El polvo obtenido fue caracterizado e identificado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

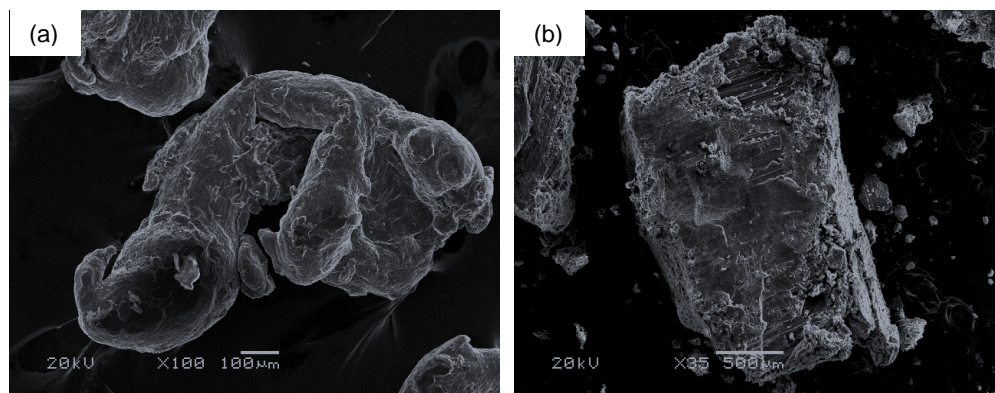
---

## 6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS METALES

#### 6.1.1. MEB

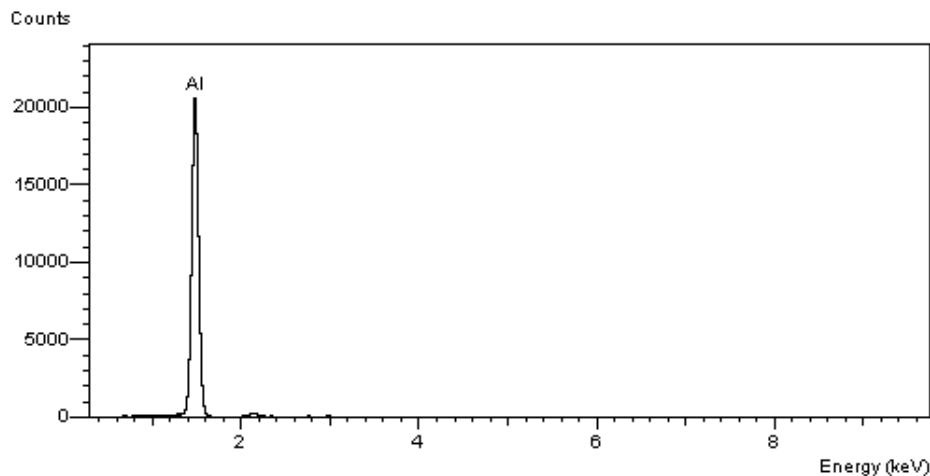
Los resultados que a continuación se presentan fueron obtenidos por microscopía electrónica de barrido. A partir de un análisis por MEB se determinó la morfología de los metales (Aluminio y Litio) antes del proceso de aleado mecánico. La Figura 10(a) da a conocer una micrografía de un gránulo de aluminio el cual presenta una morfología bastante irregular, la imagen fue obtenida a 100 aumentos, de acuerdo con la escala reportada indica que tiene un tamaño de partícula mayor a 1mm. La Figura 10(b) presenta la micrografía de una partícula de litio, se aprecia en la sección transversal una superficie lisa y en algunas secciones se observa la presencia de aglomerados; dicha imagen fue obtenida a 35 aumentos, suficientes para observar una morfología irregular y de acuerdo con la escala su tamaño es de 6mm aproximadamente. Los tamaños de las partículas sobre todo del Al son grandes para que puedan producir hidrógeno al contacto con el agua no así para el Li ya que este reacciona rápidamente con el agua.



**Figura 10.** Micrografías de los materiales antes del proceso de aleado mecánico: Aluminio (a); Litio (b).



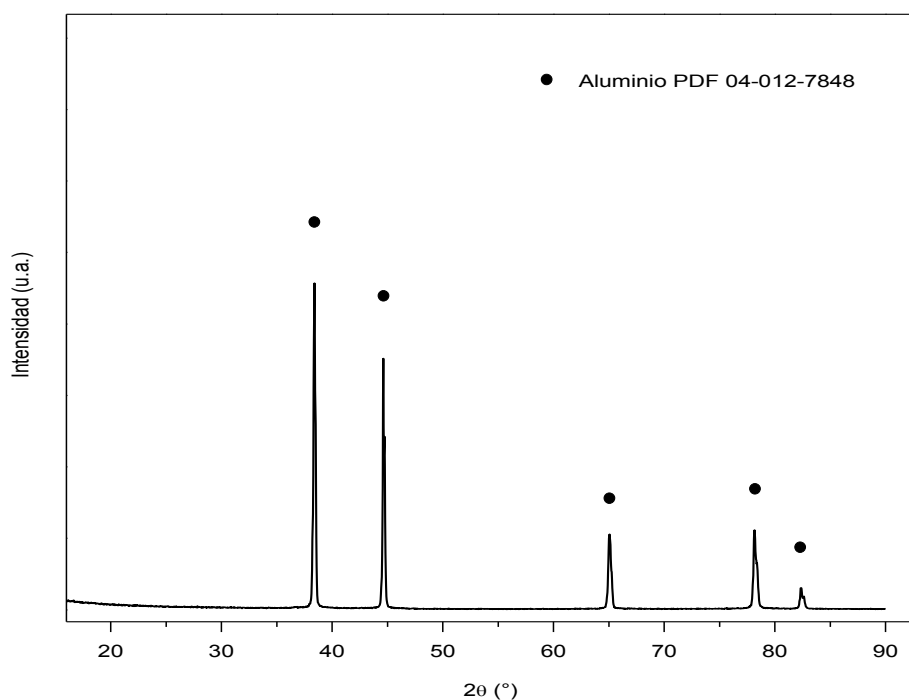
Por otro lado, el análisis elemental solo se realizó al aluminio debido a las propiedades fisicoquímicas que presenta el litio por lo que no es posible cuantificarlo mediante la técnica de MEB. La Figura 11 corresponde al espectro de rayos X del aluminio con energía de 1.5 keV, así mismo se observa un pico pequeño después con valor de 2.15 keV de energía que corresponde al oro con el cual se recubrieron a las partículas de aluminio, el elemento de recubrimiento no se cuantifica por lo tanto el resultado reporto 100% de este metal, indicando que el Al está libre de óxidos en su superficie.



**Figura 11.** Espectro de rayos X del aluminio obtenido mediante la sonda EDAX.

### 6.1.2. DRX

La Figura 12 corresponde al difractograma del aluminio, el cual fue identificado a partir de la tarjeta PDF 04-012-7848. El difractograma presenta 5 reflexiones principales localizadas en los ángulos  $2\theta$  de  $38.473^\circ$ ,  $44.706^\circ$ ,  $65.073^\circ$ ,  $78.200^\circ$  y  $82.405^\circ$ , de esta manera fue posible verificar la ausencia de óxidos de aluminio como se reportó anteriormente por el análisis EDAX. Los picos se observan bien separados unos de otros comprobando que no existe ninguna otra fase junto a este elemento.



**Figura 12.** Diffractograma del aluminio utilizado en la producción de hidrógeno.

Por otro lado, debido a las características fisicoquímicas del litio, no fue posible realizar su análisis mediante esta técnica ni por EDAX.

## 6.2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS Al – Li

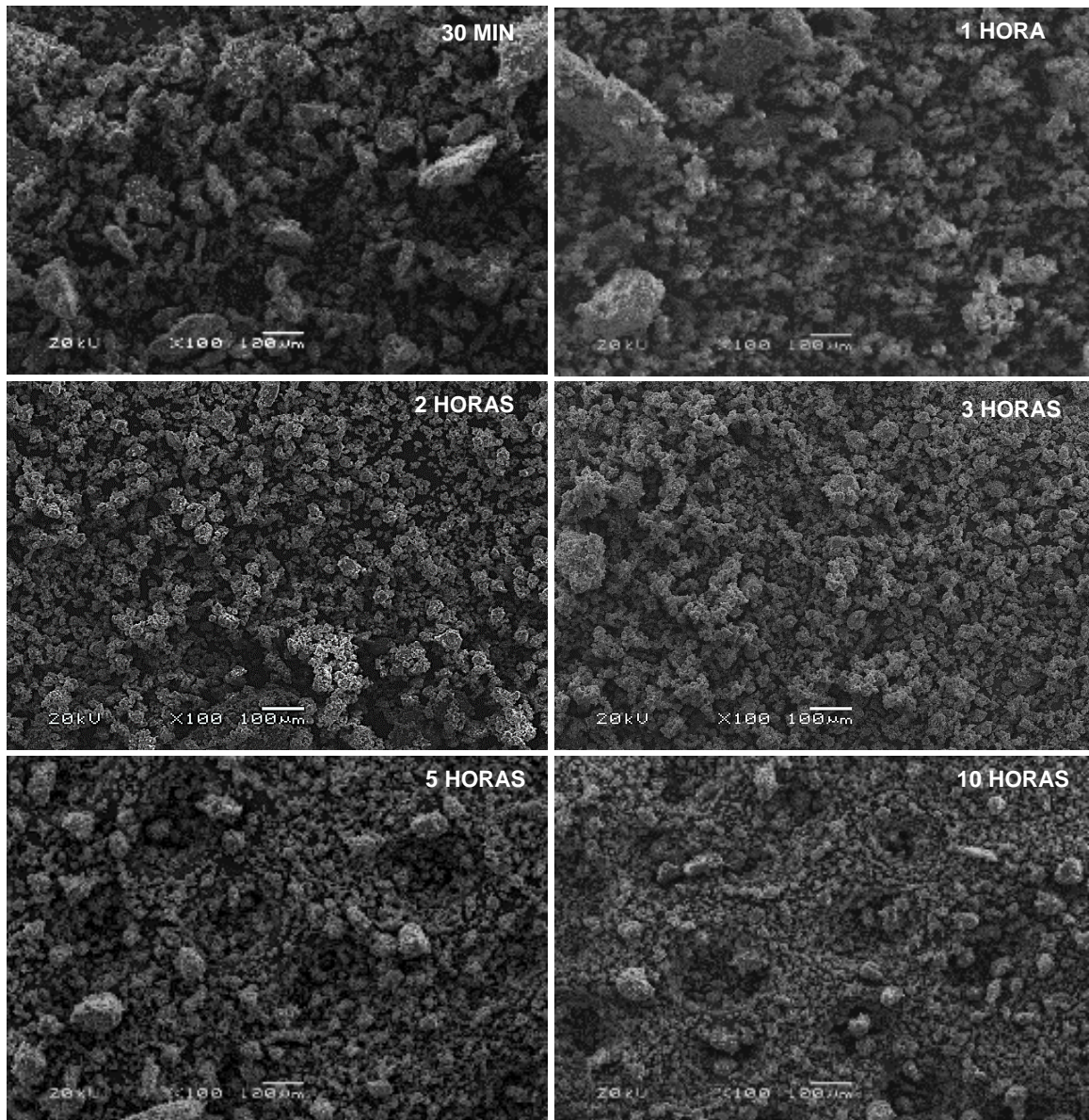
La síntesis de los compuestos Al-Li por aleado mecánico se realizó con base a los parámetros de tiempo de molienda y concentración de Al y Li descritos en la sección 5. Para facilitar la manipulación de las muestras preparadas, en la Tabla 4 se presenta la identificación de los compuestos en función de la cantidad de Li y Al.

**Tabla 4.** Identificación de las muestras tratadas durante la experimentación.

Al (% en peso)	Li	Etiqueta
80	20	Al <sub>80</sub> Li <sub>20</sub>
85	15	Al <sub>85</sub> Li <sub>15</sub>

En la Tabla 4 se indica los porcentajes de los elementos de aluminio y litio utilizados en la preparación de la aleación de estos dos elementos mediante aleado mecánico, en las dos primeras columnas aparecen los valores de 80 y 85% para el aluminio y de 20 y 15% para el litio. En la tercera columna se indica la identificación para cada una de las muestras preparadas.

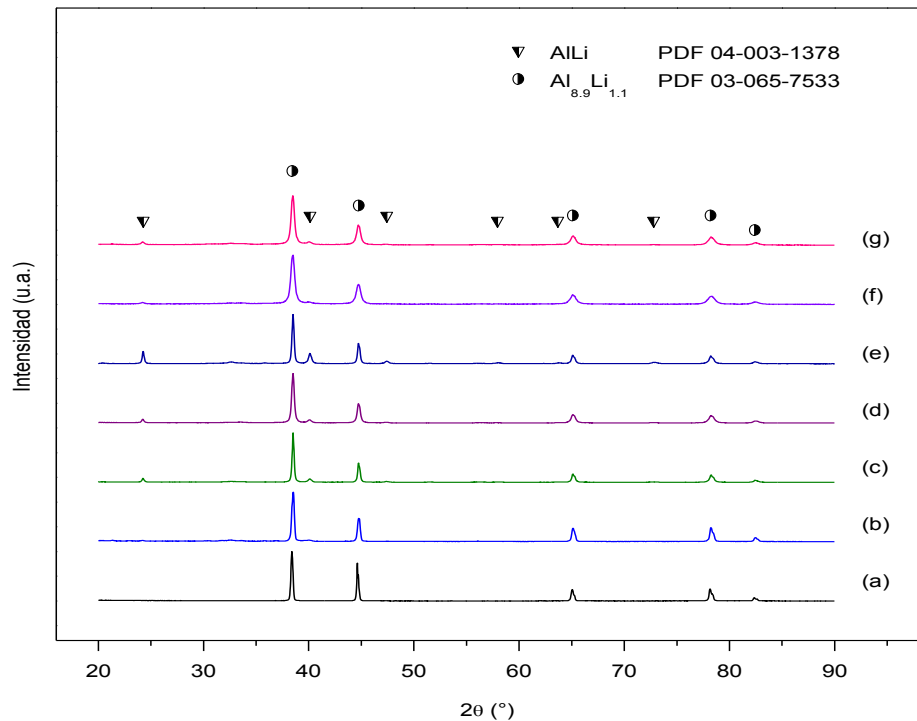
### 6.2.1. Muestra Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub>



**Figura 13.** Micrografías de los compuestos Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub> a distintos tiempos de molienda mecánica.

La Figura 13 representa las micrografías de la muestra  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  a distintos tiempos de molienda mecánica. De acuerdo con la morfología de las partículas se puede apreciar que a partir de 30 min los metales de Al y Li se fusionaron debido a que se observan partículas muy distintas a las originales, aunque aún existen partículas de tamaño regular de los dos elementos (Al y Li) de tal manera que a este tiempo de molienda inicia la formación de la aleación AlLi. Para hacer una comparación con la morfología todas las imágenes fueron tomadas a 100 aumentos y cuya escala reportada es de  $100\mu\text{m}$  a diferencia del tamaño de las partículas originales las cuales eran de varios  $\mu\text{m}$  en promedio. La imagen muestra que el tamaño de partícula se redujo considerablemente tomando en cuenta el tamaño inicial de los metales. A 30 minutos de molienda, se obtuvieron cúmulos de partículas más grandes en comparación con el tiempo de 10 horas. Con el tratamiento de molienda desde 30 min hasta 10 horas se obtienen tamaños de partículas del orden nanométrico a pesar de que en los distintos tiempos de molienda se observan cúmulos de cierto tamaño sin embargo estos cúmulos están formados a su vez con partículas muy pequeñas.

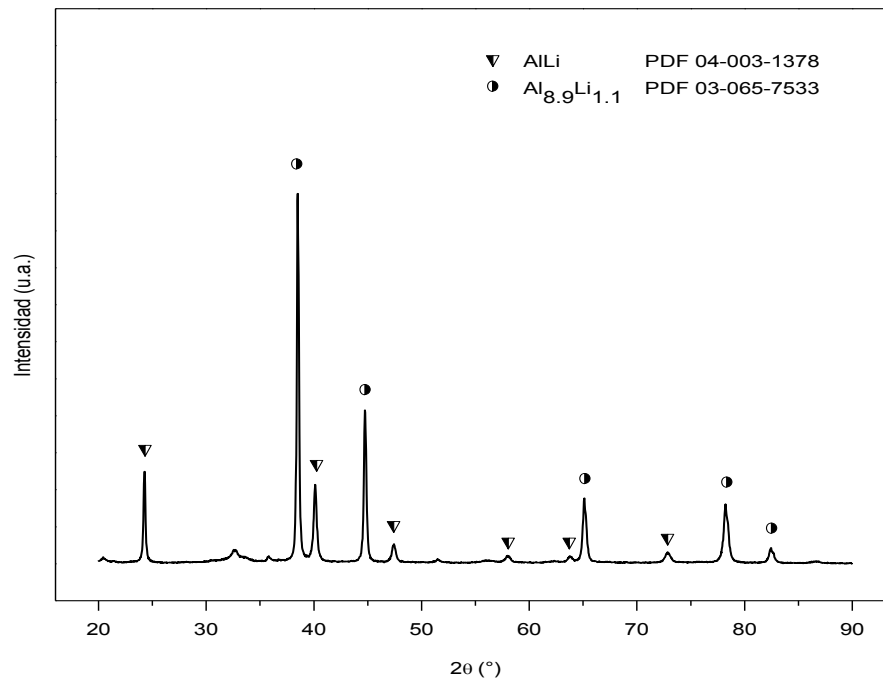
La Figura 14 corresponde a los difractogramas de la muestra  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  en función del tiempo de molienda. El espectro (a) corresponde al Al, el (b) al material  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  con tiempo de molienda de 30 min, el espectro (c) a tiempo de 1 hora, el (d) corresponde a 2 horas, el indicado con (e) se registró con tiempo de molienda de 3 horas, el espectro (f) a 5 horas y finalmente el espectro (g) se obtuvo a 10 horas de molienda. La identificación de las fases se realizó con las tarjetas PDF 04-003-1378 y PDF 03-065-7533 las cuales corresponden a los intermetálicos AlLi y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  respectivamente. Cada uno de los espectros presenta picos bien definidos en donde no existe ninguna intercalación de intensidades por lo que se pudieron identificar perfectamente bien las dos fases en este compuesto.



**Figura 14.** Difractogramas del Aluminio (a) y de las fases AlLi y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  en función del tiempo de molienda: 30 minutos (b); 1 hora (c); 2 horas (d); 3 horas (e); 5 horas (f) y 10 horas (g).

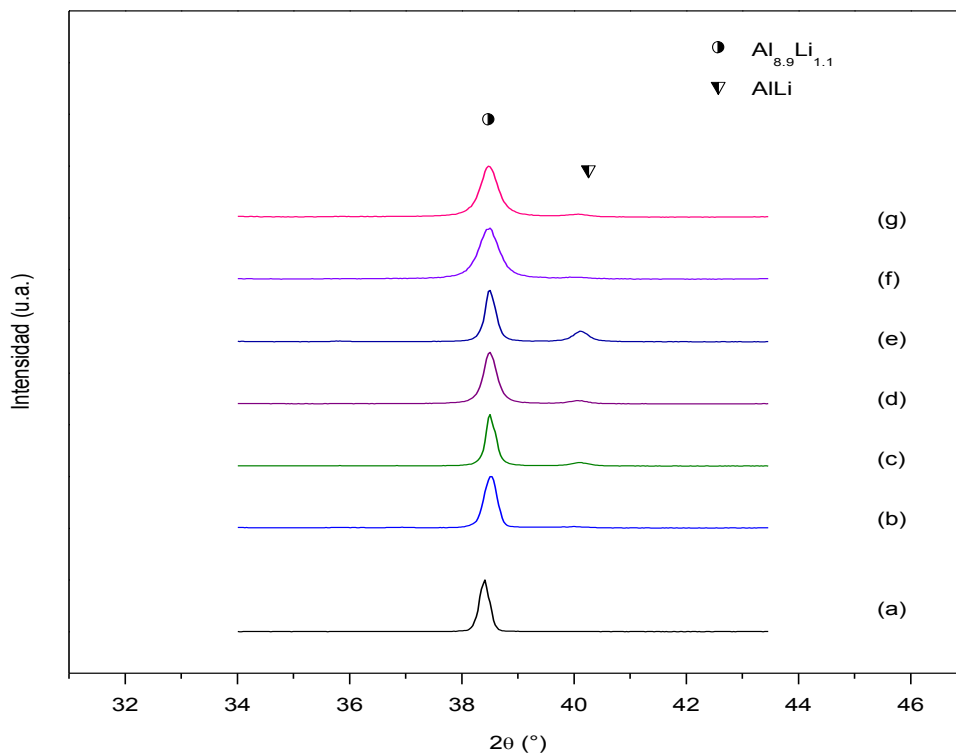
A simple vista todos los espectros son muy parecidos sobre todo con el del aluminio sin embargo existe una diferencia en el valor del ángulo  $2\theta$  en todos los picos de acuerdo con su intensidad lo que comprueba la formación de las fases a tiempos cortos de molienda mecánica. El espectro obtenido a 3 horas de molienda presenta en su totalidad los picos o reflexiones bien definidas de la fase AlLi lo que indica que a este tiempo de molienda se formaron las dos fases en su totalidad sin la presencia de los picos del aluminio ni de litio, es decir, que el tiempo óptimo para la formación de ambas fases fue de 3 horas de molienda. Al aumentar el tiempo de molienda disminuyes el tamaño de partícula, como se aprecia en los espectros obtenidos a partir de 2 horas de molienda, registrando picos más anchos debido a que la cristalinidad tiende a ser amorfa y por lo tanto existe un ensanchamiento de pico a medida que el tiempo de molienda se incrementa siendo los más anchos a 10 horas de molienda sin perder la característica de las fases.

Por otro lado, la formación de las fases de AlLi y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  inicia desde los 30 minutos de molienda tal como se demuestra en el espectro de la Figura 15.



**Figura 15.** Difractograma de la muestra  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  a 3 horas de molienda mecánica.

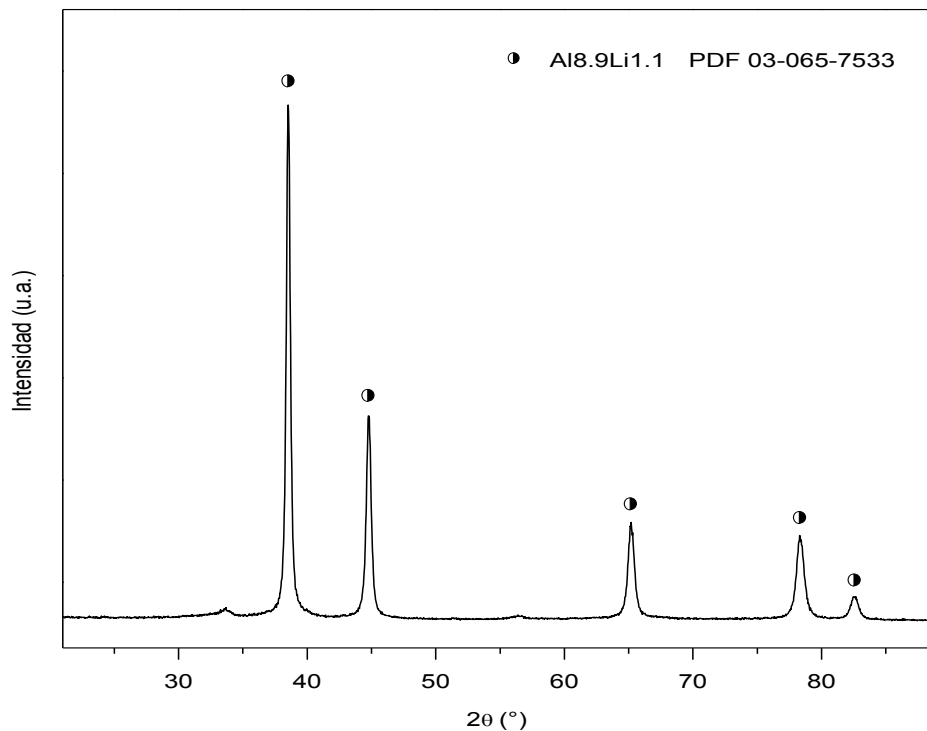
Para conocer si el Al y Li habían formado las fases de AlLi y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  en función del tiempo de molienda se realizó una comparación del pico más intenso del Al y el de la fase  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  en relación con el valor del ángulo  $2\theta$ . En la Figura 16 se presenta una ampliación del pico principal para ambas fases, la ubicación del pico principal para Al se localiza en el ángulo  $2\theta$  a  $38.473^\circ$  y la fase  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  en  $38.506^\circ$ , la diferencia entre estos dos valores da como resultado un desplazamiento de  $0.033^\circ$  lo que indica la formación de la fase  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$ . El desplazamiento de los picos de Al y la fase  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  se mantuvo en todos los tiempos de molienda utilizados tal como se aprecian en los espectros de la Figura 16, corroborando una vez más que al transcurrir el tiempo de molienda se presenta el ensanchamiento de los picos debido a la disminución de tamaño de las partículas. La técnica de aleado mecánico permite obtener aleaciones a tiempos cortos de molienda de manera más sencilla a diferencia de las técnicas convencionales.



**Figura 16.** Ampliación de la reflexión principal del Aluminio (a) y de la muestra Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub> en función del tiempo de molienda: 30 minutos (b), 1 hora (c), 2 horas (d), 3 horas (e), 5 horas (f) y 10 horas (g).

### 6.2.2. Muestra Al<sub>85</sub>Li<sub>15</sub>

La molienda mecánica a 3 horas de los metales en una relación menor de litio (15% en peso) no tiene un cambio significativo en cuanto a morfología, debido a que se observa una morfología homogénea como es el caso de la muestra Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub>. La caracterización de la muestra Al<sub>85</sub>Li<sub>15</sub> mediante difracción de rayos X se muestra en la Figura 17. El difractograma indica claramente la formación de la fase Al<sub>8.9</sub>Li<sub>1.1</sub>, en cuanto a la fase AlLi es apenas visible en los ángulos reportados por la tarjeta presentada con anterioridad. Tal vez la formación de la fase AlLi depende de la concentración de litio en la mezcla con aluminio de tal manera que a mayor cantidad de este elemento en la aleación se forma con mayor facilidad la fase de AlLi como se demostró en el compuesto Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub> donde se obtuvieron ambas fases (AlLi y Al<sub>8.9</sub>Li<sub>1.1</sub>).



**Figura 17.** Diffractograma de la muestra Al<sub>85</sub>Li<sub>15</sub> a 3 horas de molienda mecánica.

### 6.2.3. Reacción de formación de aleaciones

Mediante el diagrama de fases y conociendo el porcentaje presente de Li con respecto al aluminio, es posible saber la fase a formarse durante el proceso de molienda mecánica. El 20% en peso de Li equivale a 0.5 en fracción mol y de acuerdo con el diagrama de fases para el sistema binario Al-Li [49], la fase formada a esta concentración es la  $\beta$ -AlLi. De tal manera que durante la molienda de los metales de Al y Li se lleva a cabo la formación de la fase se acuerdo a la siguiente reacción:



Siendo el Li un material frágil y el Al un metal dúctil, la formación de la fase Al<sub>8.9</sub>Li<sub>1.1</sub> se atribuye a la inserción de las partículas de Li dentro de la matriz del Al, por tanto, sólo se tiene la presencia de una fase intermetálica con el porcentaje empleado del 20% de Li.



## 6.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

### 6.3.1. Reacción de litio y agua

Por sus características fisicoquímicas y al igual que los demás metales alcalinos, el litio es univalente y muy reactivo, aunque menos que el sodio, por lo que no se encuentra libre en la naturaleza. El litio puro es altamente flamable y ligeramente explosivo cuando se expone al aire y especialmente al agua. Sin embargo, en la reacción con el agua realizada en este trabajo se tomaron las precauciones necesarias para evitar una reacción violenta. Primeramente, se llevó a cabo la reacción de hidrólisis entre el litio puro y agua destilada a fin de identificar la producción de  $H_2$  aportado únicamente por este metal. La reacción tuvo una cinética rápida a pesar de que se realizó en condiciones ambientales, es decir, que no requiere de energía adicional para reaccionar con el agua.

En la Tabla 5 se presentan los resultados de la cantidad de hidrogeno producido en función de la masa del litio, se pesaron diferentes cantidades para obtener el promedio del volumen de hidrógeno medido. A partir de estos datos se cuantifico el volumen de hidrógeno por gramo de litio, el volumen obtenido en estas condiciones fue en promedio de 2510mL.

**Tabla 5.** Producción de hidrógeno en función de la cantidad de Li.

Prueba	Litio (g)	Volumen de $H_2$ (mL)
1	0.0458	110
2	0.0503	132
3	0.0523	143
4	0.0545	155
5	0.0999	220
Promedio	0.0606	152

### 6.3.2. Efecto del tiempo de molienda y cantidad de Li

#### a) Muestra $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$

El tiempo de molienda presentado en la sección 6.2., modifica el tamaño de partícula, de tal manera que, a mayor tiempo de molienda menor tamaño de partícula, al tener las partículas más pequeñas, la reacción entre la aleación  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  y el agua se lleva a cabo de manera rápida y en su totalidad, esto quiere decir que el material produce el mayor volumen de hidrógeno. Es de considerarse que la reacción entre el aluminio y agua puede efectuarse siempre y cuando el metal no presente una capa de óxido en su superficie. Por otra parte, se puede llevar a cabo la reacción eliminando esta capa a temperaturas elevadas, lo cual resulta costoso con una velocidad de reacción más lenta. Estudios previos [47] reportan que la concentración de Li mezclado con otro metal como el aluminio genera mayor cantidad  $\text{H}_2$  durante la reacción.

La Tabla 6 muestra el volumen de hidrógeno producido, el tiempo de molienda utilizado en la obtención de las fases  $\text{AlLi}$  y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  y la masa utilizada de estos compuestos. La primera columna indica el tiempo de molienda el cual se consideró desde 30 minutos hasta 10 horas. La segunda columna reporta el peso utilizado del material que reacciona con el agua, la concentración se mantuvo constante la cual fue de 100 mg. Finalmente en la tercera columna se presenta el volumen de hidrógeno medido el cual se expresa en ml. Cabe hacer mención que los valores reportados son el promedio de 10 mediciones para cada tiempo de molienda. Es notable que a tiempos cortos de molienda se obtengan volúmenes aceptables de  $\text{H}_2$ . Un volumen de 170 mL fue el máximo que se logró obtener desde un tiempo de 3 horas, volviéndose constante a tiempos de molienda superiores. Por otro lado, el volumen de 44 mL de  $\text{H}_2$  del compuesto sintetizado a 30 minutos de molienda se atribuye a que el proceso de aleado mecánico no es posible conseguirlo a tiempos cortos de molienda, produciendo únicamente la disminución y fractura de las partículas. Para estimar el volumen de hidrógeno producido por las partículas de aluminio en el compuesto  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$ , se tiene que 501.7 mL de  $\text{H}_2$  producen 200 mg de litio contenidos en un gramo de aleación

$\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$ . Por lo tanto, a partir del volumen total de hidrógeno de 1700 mL y restando el producido por el litio de 502 es igual a 1198 mL de hidrógeno producido por las partículas de Al.

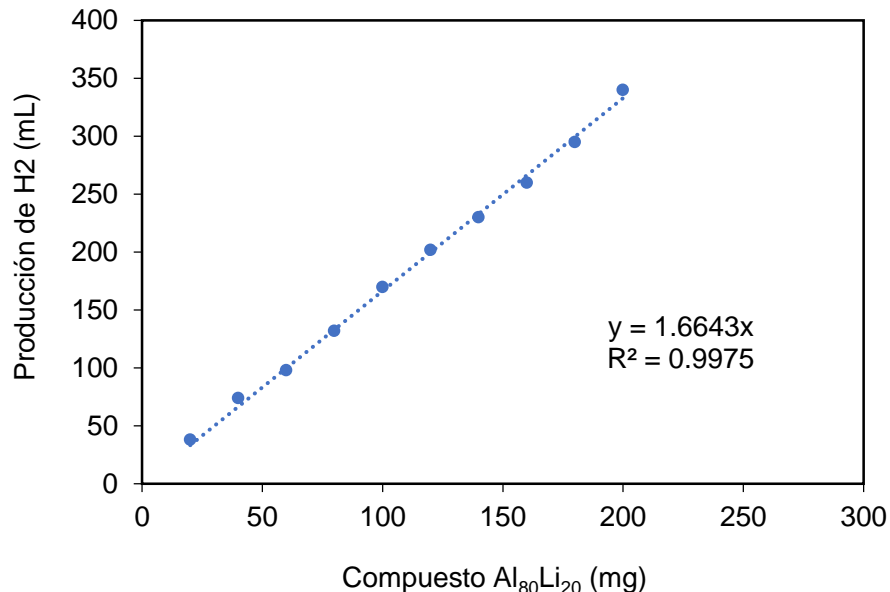
**Tabla 6.** Producción de hidrógeno de la muestra  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Compuesto $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$ (mg)	Volumen de $\text{H}_2$ (mL)
0.5	100	44
1	100	156
2	100	165
3	100	170
5	100	170
10	100	170

Se observa que el volumen de hidrógeno producido es mayor al aumentar el tiempo de molienda esto se debe a que a 30 minutos de molienda las partículas tanto de litio como de aluminio tienen aún un tamaño considerable sobre todo las partículas de Al lo que impide que se lleve a cabo la reacción en su totalidad y después de 3 horas el tamaño de partícula es el óptimo para que la reacción se realice completamente. El volumen de hidrógeno obtenido fue de 170 mL haciendo reaccionar 100 mg del compuesto. A partir de 3 h de molienda el volumen se mantuvo constante, es decir, que, a tiempos de molienda de 5 y 10 horas, el volumen de hidrógeno fue de 170 mL de tal manera que a partir de estos valores solo se consideró el tiempo de molienda de 3 horas.

La Figura 18 representa la curva obtenida al graficar el volumen de hidrógeno en función de la cantidad del compuesto intermetálico ( $\text{AlLi}$  y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$ ) obtenido a 3 horas de molienda. Los intervalos de peso del material fueron cada 20 mg hasta el valor máximo de 200 mg. En la gráfica se observa una tendencia lineal entre los diez valores graficados lo que indica que se puede utilizar cualquier cantidad del material en la producción de hidrógeno. Si esta tendencia se mantiene se esperaría obtener un volumen de hidrógeno de 1700 mL en promedio por gramo de material.

La curva tiene un ajuste lineal, con un coeficiente de correlación del 0.9975. Se considera que esta correlación es aceptable debido a que cada punto registrado se encuentra en el borde de la línea recta.



**Figura 18.** Producción de H<sub>2</sub> en función de la cantidad de muestra Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub>.

Extrapolando los valores obtenidos del compuesto Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub> (AlLi y Al<sub>8.9</sub>Li<sub>1.1</sub>) a la cantidad de un gramo, los valores en volumen de hidrógeno se presentan en la Tabla 7 la cual indica los tiempos de molienda, así como el volumen de hidrógeno generado.

**Tabla 7.** Producción de hidrógeno en función del tiempo de molienda de la muestra Al<sub>80</sub>Li<sub>20</sub>.

Tiempo de molienda (h)	Volumen de H <sub>2</sub> (mL/g)
0.5	440
1	1560
2	1600
3	1700
5	1700
10	1700

El menor volumen de hidrógeno producido se obtuvo a 30 minutos de molienda lo que representa 440 mL por gramo de material y el máximo volumen fue de 1700 mL con 3 horas de molienda, siendo este tiempo el mínimo programado para obtener el máximo volumen de hidrógeno ya que a 5 y 10 horas de molienda se obtuvo el mismo volumen de hidrógeno (170 mL). En estas condiciones experimentales se tiene un ahorro tanto en tiempo como en energía utilizada para alcanzar el máximo rendimiento en la obtención del material y la generación de hidrógeno. El Al reaccionó junto con una cantidad mínima de Li, es decir, el 20% de hidrógeno generado se debe a la reacción de litio y el 80% al aluminio. Uno de los factores que interviene en la reacción con el agua es el tamaño de partícula ya que se debe tener un tamaño mínimo para que el aluminio pueda reaccionar en condiciones ambientales y posiblemente el litio esté actuando como catalizador el cual inicia la reacción y como es una reacción exotérmica ayuda a que el material reaccione completamente. Por lo tanto, el volumen de hidrógeno que produciría un gramo de aluminio es de 1220 mL. Este volumen es muy importante puesto que el aluminio solo no reacciona con el agua y combinando el litio la reacción entre el aluminio y agua se realiza de manera rápida y de esta manera la reacción se aprovecha para obtener más hidrógeno a partir del aluminio.

En la Tabla 8 se presenta el volumen de hidrógeno producido en función del tiempo de reacción, es decir, que en cada intervalo de tiempo se midió el volumen de hidrógeno hasta terminar la reacción, en cada experimento se mantuvo la cantidad constante de material  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  (100 mg). La Tabla se indica en la primera columna los intervalos de tiempo donde se determinó el volumen de hidrógeno correspondiente. En la segunda columna se muestra el volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción, en la tercera columna se indica el promedio del volumen de hidrógeno en cada medición por cada 100 mg de material. En la cuarta columna se presenta el volumen de hidrógeno extrapolado a un gramo de material Al-Li con relación 80:20.

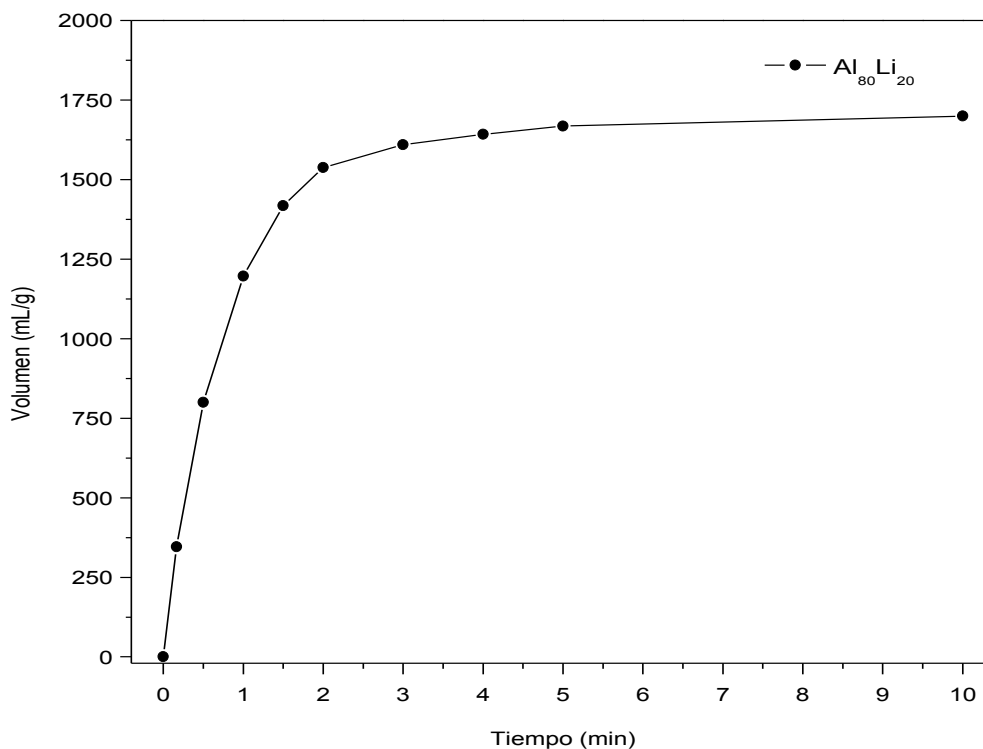
**Tabla 8.** Volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción para el compuesto  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$ .

Tiempo (min)	Promedio	Vol $\text{H}_2$ (mL/g)
0	0	0
0.17	$35 \pm 4.6$	$346 \pm 46$
0.5	$80 \pm 12.8$	$800 \pm 128$
1	$120 \pm 17.1$	$1196 \pm 171$
1.5	$142 \pm 12.3$	$1418 \pm 123$
1.28	$154 \pm 8.9$	$1538 \pm 89$
3	$161 \pm 3.0$	$1610 \pm 30$
4	$164 \pm 1.9$	$1642 \pm 19$
5	$167 \pm 1.6$	$1668 \pm 16$
10	$170 \pm 0$	$1700 \pm 0$

Las reacciones que se llevan a cabo entre estos materiales y el agua son muy vigorosas de tal manera que se debe agregar gota a gota el agua para evitar una reacción violenta y por esta razón la reacción era muy tardada además la reacción es exotérmica y tal vez ese sea el motivo por el cual tarda mucho en reaccionar en su totalidad y el calor generado no se mantiene dentro del sistema por lo que al disminuir la temperatura la reacción resulta muy lenta. En otra serie de experimentos se controló la reacción mediante una esponja de tal manera que como se observa en la primera columna, la reacción termino en solo 10 minutos, esto se debe tal vez a la temperatura generada dentro del sistema de reacción ya que se agregó el agua en su totalidad y la reacción exotérmica mantuvo el calor necesario para que la reacción continuara hasta el final. El volumen total que se alcanza en este tiempo fue de 170 mL el cual es el valor máximo alcanzado con tiempos prolongados de hasta 24 horas. Las dos últimas columnas indican el volumen total de hidrógeno alcanzado con este material de  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  con 100 mg y un gramo respectivamente.

La Figura 19 indica la cinética en la producción de hidrógeno en función del tiempo de reacción. En la gráfica se observa que la meseta se alcanza en 10 minutos. Tal vez lo que ayudo a disminuir el tiempo de reacción fue que la temperatura se mantuvo

constante durante los 10 minutos al controlar la reacción mediante la esponja lo que permitió la adición del agua de manera rápida a diferencia con las otras series de experimentos donde se agregó el agua gota a gota y la temperatura no se mantenía de manera constante lo que retardo la reacción.



**Figura 19.** Curva de reacción entre el compuesto de  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  y agua.

b) Compuesto  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$

Otro porcentaje considerado en este trabajo fue el compuesto  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$ . La cantidad de este porcentaje de los metales fue con la finalidad de conocer hasta qué punto el litio puede activar al aluminio para obtener hidrógeno. La Tabla 9 da a conocer los diferentes parámetros utilizados en la generación de hidrógeno, en la columna uno se muestra los intervalos de tiempo utilizados en la medición de hidrógeno, en la columna dos y tres se indican los volúmenes de hidrógeno por cada 100 mg de material obteniendo un promedio de acuerdo con el número de experimentos realizados y

finalmente en la última columna se indica la extrapolación a un gramo del material respectivamente. Dicho comportamiento se atribuye a la cantidad de Li: cuando la concentración de Li decrece no es posible activar en su totalidad al aluminio, a su vez al incrementar el tiempo de molienda se logra obtener polvos más finos lo cual favorece la oxidación del poco Li presente, disminuyendo la posibilidad de que reaccione con el agua y produzca hidrógeno.

Al realizar las reacciones de manera normal, es decir, solo adicionando el agua, el tiempo utilizado hasta finalizar la reacción fue de 180 minutos. El volumen de hidrógeno obtenido después de este tiempo al utilizar 100mg de la aleación Al-Li fue de 135 mL, extrapolando el valor a un gramo de la aleación, el volumen esperado sería de 1350 mL de hidrógeno. Es lógico suponer que al utilizar menor cantidad de litio también es menor el volumen de hidrógeno producido

**Tabla 9.** Volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción del compuesto  $Al_{85}Li_{15}$  sin el uso de la hidrotalcita.

Tiempo (min)	Promedio (mL)	Vol H <sub>2</sub> (mL/g)	Tiempo (min)	Promedio (mL)	Vol H <sub>2</sub> (mL/g)
0	0	0	5	90±1.7	904±17
0.17	41±2.2	410±22	6	92±1.5	922±15
0.5	58±2.3	578±23	8	95±2.1	946±21
1	71±3.6	710±36	10	98±3.5	978±35
1.5	76±2.7	760±27	15	104±5.1	1040±51
2	81±2.8	806±28	20	109±6.2	1090±62
3	84±3.1	840±31	60	124±2.3	1238±23
4	87±2.6	872±26	180	135±1.8	1348±18

En la Tabla 9 se aprecia que el tiempo total utilizado en la reacción fue de 180 minutos, tiempo suficientemente prolongado para llevar a cabo la generación de hidrógeno en su totalidad. En esta serie de experimentos, el agua se adiciono de manera rápida puesto que la cantidad de litio es 5% menor que el material  $Al_{80}Li_{20}$  y en esta ocasión



la reacción resultó menos violenta que en la serie anterior. El volumen total de hidrógeno obtenido después que la reacción se realizó totalmente fue en promedio de 1350 mL por gramo de material  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$ . Con la finalidad de disminuir el tiempo de reacción se optó por utilizar una hidrotalcita para acelerar la interacción entre las fases de Al-Li y el agua, ya que estos compuestos están reportados para ser utilizados como catalizadores, de tal manera que se usó una hidrotalcita la cual había sido obtenida previamente. La Tabla 10 muestra los resultados en la obtención de hidrógeno con el compuesto  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  al utilizar como catalizador a una hidrotalcita. En la columna uno se indican los intervalos de tiempo utilizados para medir el hidrógeno en las otras columnas se indica el volumen de hidrógeno obtenido en función de estos intervalos de tiempo, así como la extrapolación a un gramo de la aleación  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$ .

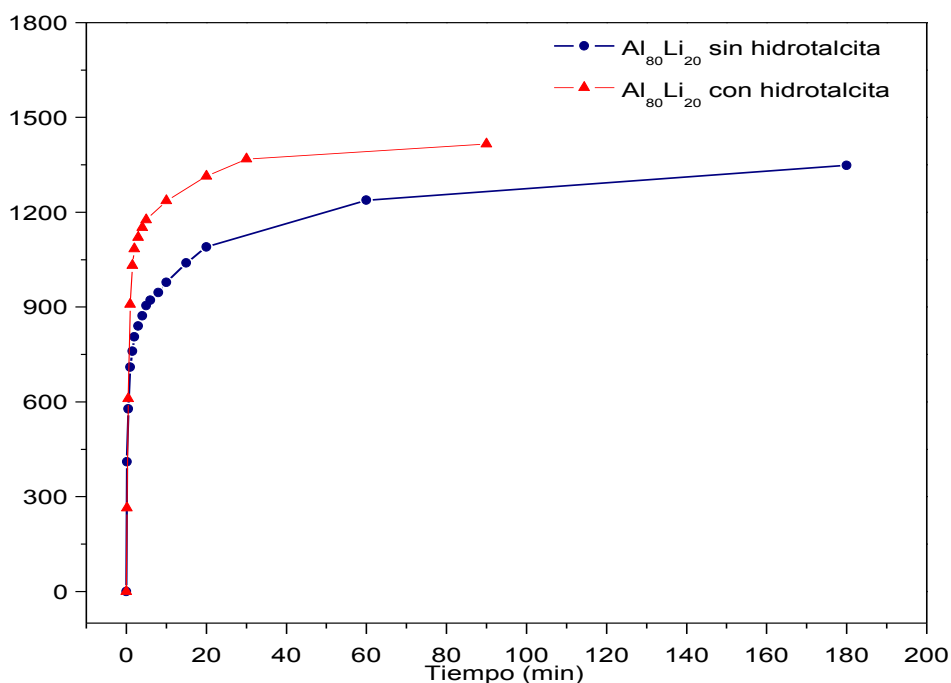
**Tabla 10.** Volumen de hidrógeno en función del tiempo de reacción del compuesto  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  con el uso de 50 mg de hidrotalcita.

Tiempo (min)	Promedio	Vol $\text{H}_2$ (mL/g)
0	0	0
0.17	26±1.5	264±15
0.5	61±4.2	610±42
1	91±6.1	908±61
1.5	103±5.8	1032±58
2	108±5.0	1084±50
3	112±4.1	1120±41
4	115±3.0	1152±30
5	118±2.9	1176±29
10	124±2.3	1236±23
20	131±1.3	1314±13
30	137±1.6	1368±16
90	142±0.9	1416±9

En la primera columna se indica el tiempo utilizado en terminar la reacción y en esta ocasión fue de 90 minutos. Al adicionar la hidrotalcita, efectivamente actuó como

catalizador ya que el tiempo de reacción disminuyó en 50% al que se utilizó en las otras reacciones donde no se adicionó la hidrotalcita. A 100 mg del material  $Al_{85}Li_{15}$  se adicionaron 50 mg de hidrotalcita, cantidad suficiente para acelerar la reacción y disminuir el tiempo de reacción a diferencia del proceso normal para generar hidrógeno.

La Figura 20 se encuentran representadas las cinéticas observadas al obtener el hidrógeno a partir del compuesto  $Al_{85}Li_{15}$  sin y con la adición de la hidrotalcita la cual actuó como catalizador.



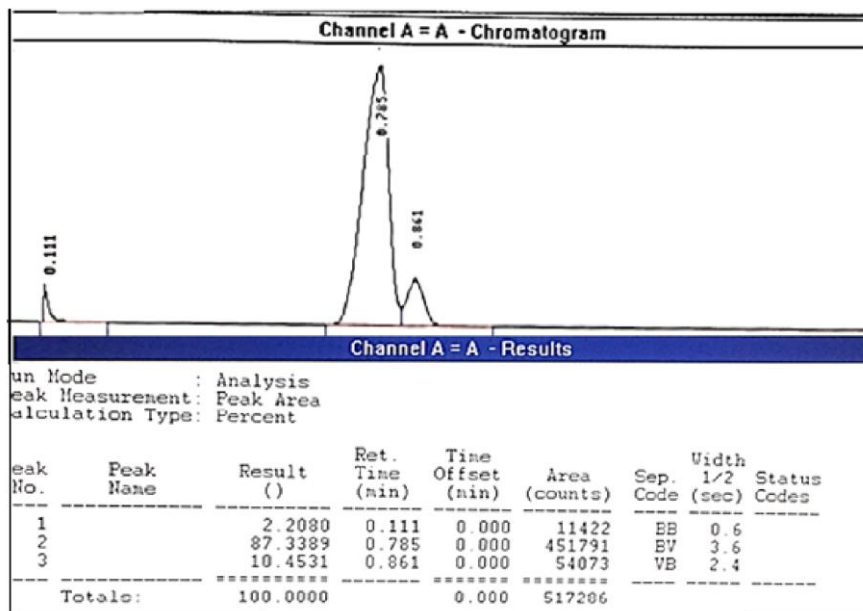
**Figura 20.** Curvas de cinética de reacción del compuesto  $Al_{85}Li_{15}$  con y sin la adición de hidrotalcita.

En las curvas se grafica tiempo de reacción contra volumen de hidrógeno obtenido, los valores graficados para obtener las curvas se extrapolaron a un gramo del material  $Al_{85}Li_{15}$ . La curva azul se obtuvo al reaccionar el material sin la adición de la hidrotalcita, como se observa el tiempo requerido para llevar a cabo la reacción completa fue de 180 minutos y con volumen de hidrógeno de 1348 mL en promedio, la reacción se realizó de manera lenta después de una hora ya que el volumen a este

tiempo era de 1238 mL, es decir, que el volumen de hidrógeno de 100 mL en promedio se generó en dos horas. La curva color rojo se obtuvo al reaccionar el compuesto de  $Al_{85}Li_{15}$  con agua a la cual se adicionaron 50 mg de hidrotalcita. La cinética se llevó a cabo más rápida como se observa en la gráfica. El tiempo utilizado en la reacción de manera total fue de 90 minutos, esto quiere que la hidrotalcita aceleró la reacción en 50% más rápida.

#### 6.4. IDENTIFICACIÓN DEL $H_2$ POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Mediante cromatografía de gases fue posible identificar el gas generado de las reacciones entre el compuesto intermetálico y el agua destilada, tal como se muestra en la Figura 21, la cual presenta un cromatograma con dos señales, una con un tiempo de retención de 0.785 min y otra con menor intensidad a 0.861 min. A partir del cromatograma con la curva patrón (presentada en la sección 5.2.4.) donde el tiempo de retención del  $H_2$  de alta pureza fue de 0.786 min es válido afirmar que el producto de la reacción es  $H_2$ .



**Figura 21.** Cromatograma del gas producido en la reacción entre el compuesto Al-Li y el agua destilada.

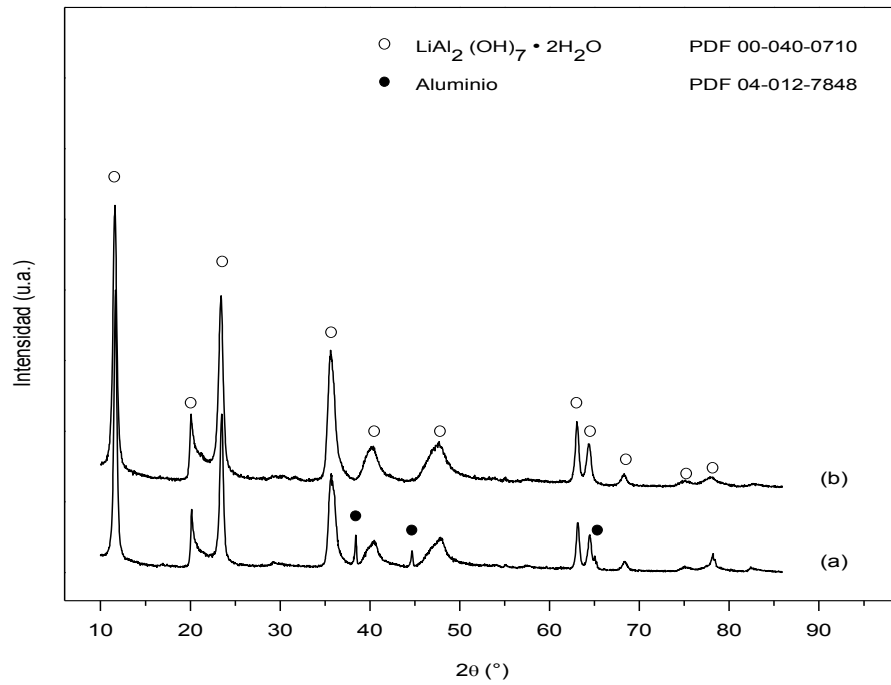
En el espectro se observan dos picos, uno corresponde al hidrógeno y el segundo pertenece al oxígeno. La presencia del oxígeno tal vez se deba a un error de manipulación debido a que al inyectar el gas pudo haber entrado un poco de aire por la jeringa y por ese motivo fue la presencia de oxígeno, ya que de acuerdo con las reacciones químicas que se desarrollan en este proceso no se produce oxígeno junto con el hidrógeno, sino que se genera solo hidrógeno. El tiempo de retención del oxígeno fue de 51.66 s.

## 6.5. CARACTERIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS

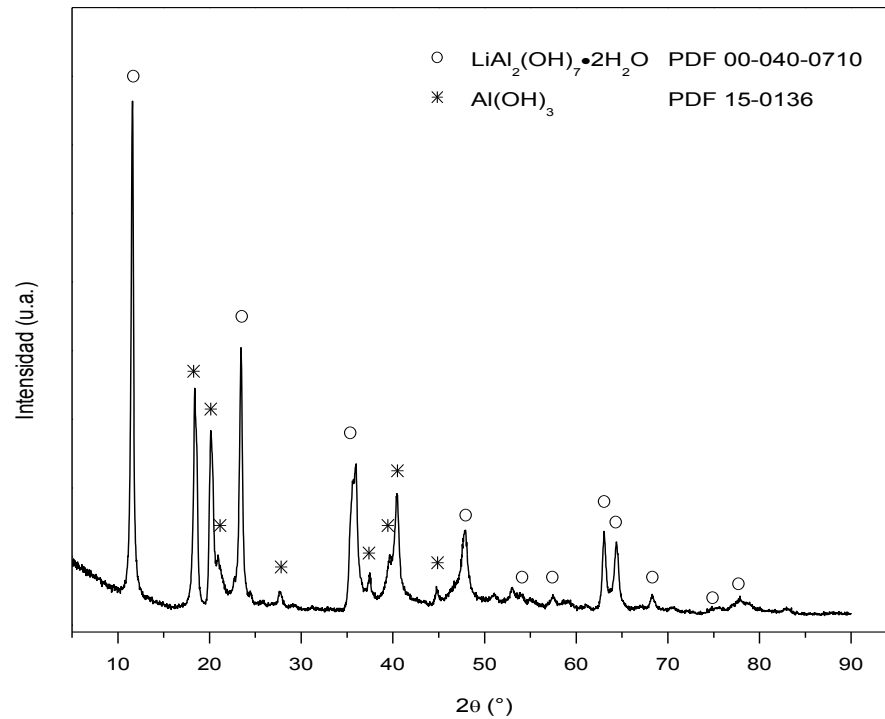
Después de generar el hidrógeno mediante la reacción del intermetálico Al-Li y el agua, se formó un precipitado color blanco el cual se separó y se secó para su posterior identificación. La caracterización de los subproductos se realizó por las técnicas de DRX y MEB.

La Figura 22 presenta los difractogramas obtenidos de las fases del subproducto después de la producción de hidrógeno a partir de las muestras de  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  las cuales se molieron durante 30 minutos y 3 horas. La fase identificada con los dos tiempos de molienda fue el  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y para la muestra molida por 30 minutos aún se identificó la presencia de aluminio. Los compuestos  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y Al se identificaron de acuerdo con las tarjetas PDF 00-040-0710 y PDF 04-012-7848 respectivamente.

Por otro lado, el subproducto obtenido después de la generación de hidrógeno de la reacción entre el compuesto  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  y el agua se representa en la Figura 23 en la cual se muestra el difractograma del subproducto de la reacción con 3 horas de molienda mecánica. Las fases identificadas fueron los hidróxidos  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  así como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (tarjetas PDF 00-040-0710 y PDF 15-0136 respectivamente), siendo el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  un intermediario de reacción, el cual no reacciona por completo debido a la baja concentración de Li presente en la reacción.

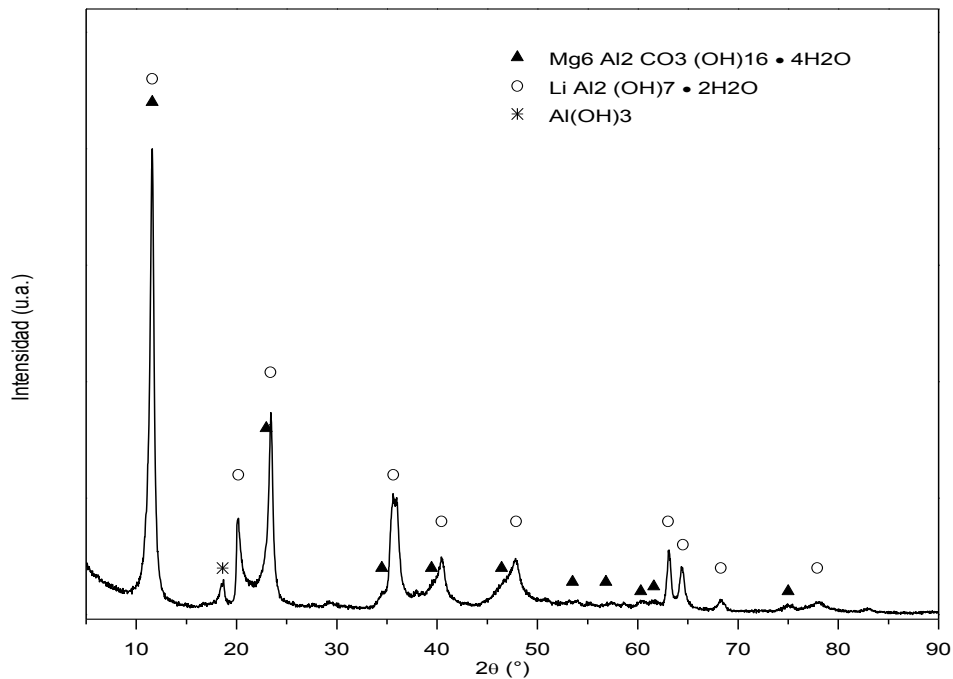


**Figura 22.** Difractogramas de los subproductos de reacción de las muestras  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  con tiempo de molienda de 30 minutos (a) y 3 horas (b).



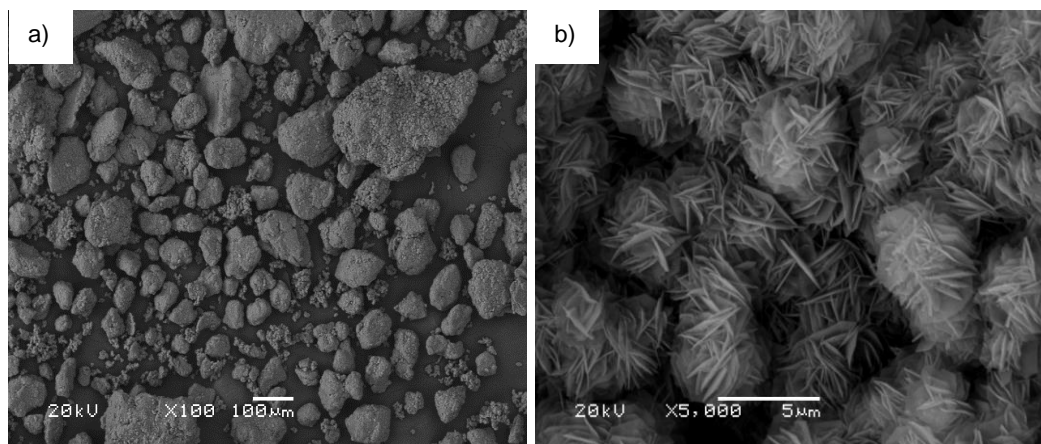
**Figura 23.** Difractograma del subproducto de reacción de la muestra  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  con molienda mecánica de 3 horas.

Por otro lado, la Figura 24 presenta el difractograma obtenido de la reacción de la muestra  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  con la hidrotalcita como catalizador. La formación de las fases corresponde de igual manera al  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  así como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y la fase respectiva de la hidrotalcita:  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 24.** Difractograma del subproducto de reacción de la muestra  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  + catalizador.

La Figura 25 muestra las micrografías de los subproductos de reacción de la muestra  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  – 3 horas. La Figura 25(a) es una micrografía a 100x la cual presenta aglomerados no homogéneos en relación con su tamaño, sin embargo, la Figura 25(b) a 5000x indica que se trata de estructuras esféricas de formación laminar orientadas en todas direcciones. De acuerdo con la caracterización por DRX, se trata de hidróxidos dobles laminares (HDL) los cuales son compuestos formados por láminas que contienen cationes a los cationes metálicos de aluminio y litio donde las superficies quedan cubiertas por grupos hidroxilo.



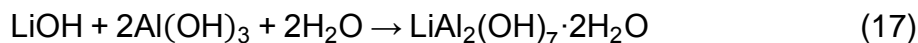
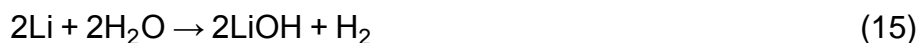
**Figura 25.** Micrografías a 100x (a) y 5000x (b) del subproducto de reacción de la muestra  $Al_{80}Li_{20}$  a 3 horas de molienda.

El compuesto HDL  $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$ , el cual es análogo al mineral tipo hidrotalcita  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ , ha captado en gran medida la atención debido a sus posibles aplicaciones en el campo de los sensores, como antiácido, para la sorción de  $H_2S$ ,  $CO_2$ , etc. También se encuentra un uso como intercambiador de iones, catalizador, retardante de llama, aditivos en lubricantes de vehículos, entre otros. Además, es un precursor para la preparación de  $LiAl_5O_8$  y  $LiAlO_2$ . [66, 67]

Este subproducto puede sintetizarse por conversión de gel a cristalita empleando un método hidrotermal o bien una síntesis fue estudiada por Thiel y colaboradores (1993) reaccionando los compuestos  $LiOH$  y  $Al(OH)_3$  a temperatura ambiente. [66, 68]

## 6.6. DESCRIPCIÓN DE LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

Las reacciones presentadas a continuación tienen lugar cuando el porcentaje de Li es de 20% (muestra  $Al_{80}Li_{20}$ ). Teniendo en cuenta la formación de las fases intermetálicas (ecuación 15), donde el Li por su alta capacidad de reaccionar con el  $H_2O$  interactúa primeramente antes que el Al de acuerdo con el siguiente mecanismo:



El mecanismo de reacción para la muestra del intermetálico Al-Li resulta ser el mismo teniendo en cuenta las fases formadas de Al-Li y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  en cualquier porcentaje de litio y aluminio.

## 6.7. RENDIMIENTO DE REACCIÓN

El rendimiento de la reacción de hidrólisis para la producción de  $\text{H}_2$  se determinó con base a la concentración de cada metal (Al y Li) presente en el compuesto intermetálico. Tomando de partida la capacidad que tiene cada metal por sí solo de reaccionar con agua y producir  $\text{H}_2$  y con las pruebas llevadas a cabo para la reacción de Li con agua, este metal genera 2510 mL de  $\text{H}_2/\text{g}$ . De tal manera que la contribución del aluminio mezclado con el litio produce 1198 mL de hidrógeno. La producción de hidrógeno obtenida para cada porcentaje tanto de litio como de aluminio en los compuestos preparados se presenta en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Producción de  $\text{H}_2$  del aluminio en la mezcla Al-Li como función de la concentración de Li.

Compuesto	Volumen de $\text{H}_2$ (mL/g)	Volumen de $\text{H}_2/\text{Li}$ (mL)	Volumen de $\text{H}_2/\text{Al}$ (mL)
$\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$	1700	502	1198
$\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$	1348	377	972
$\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}/\text{cat}^*$	1416	377	1040

\* catalizador

Como se observa en la Tabla 11, la contribución del aluminio para generar hidrógeno en la mezcla de  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  fue de 70.47% esto quiere decir que en la aleación de Al-Li la reacción de hidrólisis se lleva a cabo primeramente con el litio y en seguida el aluminio



reacciona dentro del sistema establecido, o tal vez ambos metales reacciones simultáneamente de acuerdo con las fases formadas (Al-Li y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  junto con el agua).

Por otro lado, en el compuesto  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$ , el volumen de hidrógeno producido por el aluminio fue de 72.07% cuando la reacción se realizó de manera natural, es decir, al adicionar solo agua. No así cuando se utilizó la hidrotalcita pues la reacción se llevó a cabo en menor tiempo y la contribución del aluminio en la producción de hidrógeno fue de 73.41%. La Tabla 12 muestra la contribución del aluminio en el compuesto  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  en función del tiempo de molienda. Es evidente que la producción de  $\text{H}_2$  para el compuesto  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  aumenta conforme las partículas de los metales resultan más pequeñas y esto se obtiene al aumentar el tiempo de molienda.

**Tabla 12.** Volumen de hidrógeno producido por el aluminio para la muestra  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Volumen de $\text{H}_2$ (mL/g)	Volumen de $\text{H}_2/\text{Li}$ (mL)	Volumen de $\text{H}_2/\text{Al}$ (mL)
0.5	440	130	310
1	1560	461	1099
2	1600	473	1128
3	1700	502	1198
5	1700	502	1198
10	1700	502	1198

Se observa en todos los valores que la contribución del aluminio en la producción de hidrógeno se mantiene constante al aumentar el tiempo de molienda, es decir, que el volumen de hidrógeno correspondiente al aluminio aumenta al transcurrir los diferentes tiempos de molienda hasta reaccionar el compuesto Al-Li completamente a partir de tres horas.



## **CONCLUSIONES**

---

## CONCLUSIONES

---

- La técnica de aleado mecánico resultó efectiva para la combinación de los metales iniciales, así como la disminución del tamaño de partícula. El material obtenido fue de tamaño nanométrico a partir de metales de aluminio y litio cuyos tamaños de partículas eran de 1 mm y de 2 a 6 mm respectivamente.
- Se formaron las fases AlLi y  $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$  mediante aleado mecánico a tiempos de molienda desde 30 minutos hasta 3 h donde se identificaron ambas fases, por tanto, no es indispensable realizar tiempos de molienda prolongados.
- A tres horas de molienda mecánica se obtuvo el mejor rendimiento de hidrógeno para el compuesto  $\text{Al}_{80}\text{Li}_{20}$  siendo de 1700 mL por gramo de material.
- El volumen de hidrógeno obtenido con la aleación  $\text{Al}_{85}\text{Li}_{15}$  fue de 1348 mL por gramo de material. Al utilizar el catalizador con el mismo compuesto el volumen de hidrógeno fue de 1416 mL/g reduciendo el tiempo de reacción en 50%
- No se suministró energía adicional al sistema, las reacciones se realizaron a temperatura ambiente y se logró emplear al Li como promotor para llevar a cabo la reacción de hidrólisis del Al en el sistema.
- El subproducto obtenido fue el hidróxido de litio-aluminio hidratado ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) el cual puede tener aplicaciones futuras.
- En general, resulta ser un método viable y benigno para el medio ambiente en comparación con otros métodos de producción de hidrógeno, donde se emplean metales más costosos y tienen rendimientos más bajos.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Botas, J. A., Calles, J. A., Dufour, J., & San Miguel, G. (2005). La economía del hidrógeno—Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. *Revista de la Asociación Española de Científicos*, 9, 1-12.
- [2] Chávez-Ramírez, A., & Manzano-Peña, J. (2018). “México y su transición a un sistema energético basado en el hidrógeno”. México: Conacyt. Disponible en: <https://centrosconacyt.mx/objeto/hidrogeno/> [Consultado el 20 de abril de 2018]
- [3] Morales-Ramos, A., Pérez-Figueroa, M., Pérez-Gallardo, J., & De León-Almaraz, S. (2017). Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México. *Investigación y Ciencia*, 25 (70), 92-101.
- [4] Aguer-Hortal, M. & Miranda-Barreras, A. (2014). El Hidrogeno: Fundamento de un futuro equilibrado. Díaz de Santos. España.
- [5] Olzog, K. (2017). Transición energética en el cambio climático: Desarrollos y perspectivas para el futuro. TWENTYSIX.
- [6] Acar, C. & Dincer, I. (2018) 1.13 Hydrogen Energy. *Comprehensive Energy Systems*, 1, 568-605.
- [7] Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954-1971.
- [8] Mansilla, C., Bourasseau, C., Cany, C., Guinot, B., Le Duigou, A., & Lucchese, P. (2018). Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives. In *Hydrogen Supply Chains* (pp. 271-292). Academic Press.

- [9] Topler, J. & Lehmann, J. (2016). Hydrogen and fuel cell: Technologies and Market Perspectives. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 173–186.
- [10] San Miguel, G., Dufour, J., Calles, J. A. & Botas, J. A. (2006). La economía del hidrógeno – 2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible. *Revista de la Asociación Española de Científicos*, 10, 21-27.
- [11] Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Li, F., Grünewald, P., McDowall, W., & Ekins, P. (2015). Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5), 2065-2083.
- [12] Da Silva-Veras, T., Mozer, T. S., & da Silva-César, A. (2017). Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2018-2033.
- [13] Holladay J. D., Hu J., King D. L. & Wang Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-60.
- [14] Voitic, G., Pichler, B., Basile, A., Iulianelli, A., Malli, K., Bock, S., & Hacker, V. (2018). Hydrogen Production. In *Fuel Cells and Hydrogen* (pp. 215-241). Elsevier.
- [15] Astobiza-Tamame, A. (2015). Producción de hidrógeno por oxidación parcial de metano sobre espinelas de aluminato de níquel. Trabajo fin de grado. Grado en Ingeniería Química. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco.
- [16] Sharma, S. & Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1151–1158.

- [17] Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611.
- [18] Voldsund, M., Jordal, K. & Anantharaman, R. (2016). Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9), 4969–4992,
- [19] Uchida, H., & Harada, M. R. (2019). Hydrogen Energy Engineering Applications and Products. In *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies* (pp. 201-220). Academic Press.
- [20] Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850-866.
- [21] Parthasarathy, P. & Narayanan, K. S. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield –a review. *Renewable Energy*, 66, 570–579.
- [22] Çelik, D., & Yıldız, M. (2017). Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23395-23401.
- [23] Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 390–394.
- [24] Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094-11111.

- [25] Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85-101.
- [26] Martínez, M. C. N., Montero, P. J. E., Chávez, F. J. Q., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Avances en Química*, 12(2), 45-59.
- [27] Baykara, S. (2004). Experimental solar water thermolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(14), 1459–1469.
- [28] Łukajtis, R., Hołowacz, I., Kucharska, K., Glinka, M., Rybarczyk, P., Przyjazny, A., & Kamiński, M. (2018). Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 665–694.
- [29] Tamagnini, P., Axelsson, R., Lindberg, P., Oxelfelt, F., Wünschiers, R. & Lindblad, P. (2002). Hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(1), 1–20.
- [30] Soler, L., Macanás, J., Muñoz, M. & Casado, J. (2007). Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 169(1), 144-149.
- [31] Huang, X., Gao, T., a, Pan, X., Wei, D., Lv, C., Qin, L. & Huang, Y. (2013). A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 229, 133-140.
- [32] Wang, H. Z., Leung, D. Y. C. & Leung, M. K. H. (2009). A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(4), 845-853.

- [33] Soliman, H. N. (2011). Influence of 8-hydroxyquinoline addition on the corrosion behavior of commercial Al and Al-HO411 alloys in NaOH aqueous media. *Corrosion Science*, 53(9), 2994–3006.
- [34] Irankhah, A., Fattahi, S. M. S. & Salem, M. (2018). Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15739-15748.
- [35] Deng, Z. Y., Tang, Y. B., Zhu, L. Li., Sakka, Y. & Ye, Jinhua. (2010). Effect of different modification agents on hydrogen-generation by the reaction of Al with water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18), 9561-9568.
- [36] Dupiano, P., Stamatis, D., & Dreizin, E. L. (2011). Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4781-4791.
- [37] Chaklader, A.C.D. (2003). U.S. Patent, 6,582,676 B2.
- [38] Czech, E., & Troczynski, T. (2010). Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1029-1037.
- [39] Mahmoodi, K. & Alinejad, B. (2010). Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5227-5232.
- [40] Razavi-Tousi, S. S. & Szpunar, J. A. (2016). Effect of addition of water-soluble salts on the hydrogen generation of aluminum in reaction with hot water. *Journal of Alloys and Compounds*, 679, 364-374.



- [41] Ho, C. Y. & Huang, C. H. (2016). Enhancement of hydrogen generation using waste aluminum cans hydrolysis in low alkaline de-ionized water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 3741-3747.
- [42] Yang, W., Zhang, T., Liu, J., Wang, Z., Zhou, J. & Cen, K. (2015). Experimental researches on hydrogen generation by aluminum with adding lithium at high temperature. *Energy*, 93, 451-457.
- [43] Yang, W., Zhang, T., Zhou, J., Shi, W., Liu, J. & Cen, K. (2015). Experimental study on the effect of low melting point metal additives on hydrogen production in the aluminum-water reaction. *Energy*, 88, 537-543.
- [44] Dudoladov, A. O., Buryakovskaya, O. A., Vlaskin, M. S., Zhuk, A. Z. & Shkolnikov, E.I. (2016). Generation of hydrogen by aluminium oxidation in aqueous solutions at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2230-2237.
- [45] Wang, C., Yang, T., Liu, Y., Ruan, J., Yang, S. & Liu, X. (2014). Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium-aluminum-iron material in aqueous solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 10843-10852.
- [46] Fan, M. Q., Sun, L. X., Xu, F., Mei, D., Chen, D., Chai, W. X., Huang, F. L. & Zhang, Q. M. (2011). Microstructure of Al-Li alloy and its hydrolysis as portable hydrogen source for proton-exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9791-9798.
- [47] Fan, M. Q., Liu, S., Wang, C., Chen, D. & Shu, K. Y. (2012). Hydrolytic hydrogen generation using milled aluminum in water activated by Li, In, and Zn additives. *Fuel Cells*, 12(4), 642-648.

- [48] Gasior, W., Debski, A., Góral, A. & Major, R. (2014). Enthalpy of formation of intermetallic phases from Al–Li system by solution and direct reaction calorimetric method. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 703–708.
- [49] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- [50] Martínez-Morales, C. (2015). Análisis de la evolución microestructural de las aleaciones AlTiNi, AlTiSi y AlTiFe mediante molienda mecánica. Trabajo fin de grado. Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.
- [51] Hernández-Rivera, J. L., Cruz-Rivera, J. J., Hernández, S. E., Garay-Reyes, C. G., Valero-Montalvo, C. S. & Martínez-Sánchez, R. (2013). La tecnología del aleado mecánico y su importancia en la actualidad. *Materiales Avanzados*, 21, 21-29.
- [52] Gómez-Alonso, A. (2016). Amorfización de aleaciones metálicas mediante aleado mecánico. Trabajo fin de grado. Grado en Ingeniería Aeroespacial. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.
- [53] El-Eskandarany, M. S. (2015). *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. Elsevier.
- [54] Murty, B.S. & Ranganathan, S. (1998) Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International Materials Reviews*, 43(3), 101–141.
- [55] Suryanarayana, C. & Froes, H. (1990) Nanocrystalline titanium- magnesium alloys through mechanical alloying. *Journal of Materials Research*, 5(9), 1880–1886.

- [56] Hadeif, F., & Otmani, A. (2015). Mechanical alloying/milling. *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, 263-276.
- [57] Ruiz-Navas, E. M., da Costa, C. E., López, F. V. & Castelló, J. M. T. (2000). Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Revista de metalurgia*, 36(4), 279-286.
- [58] Koch, C. C. & Whittenberger, J. D. (1996). REVIEW. Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, 4, 339-355.
- [59] Botello-Villa, F. (2016). Manufactura y procesamiento de aleaciones nanoestructuradas zinc-níquel por molienda mecánica. Tesis para obtener el título de ingeniero industrial. Universidad Autónoma del Estado de México.
- [60] Lii, L. & Lai, M. O. "Mechanical alloying". Springer Science Business Media. New York. 1998.
- [61] Urban, P. (2012). Estudio de la amorfización y consolidación mediante sinterización por resistencia eléctrica de polvos metálicos. Tesis doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla.
- [62] Hadeif, F., & Otmani, A. (2015). Mechanical alloying/milling. *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, 263-276.
- [63] Aparicio-Ceja, M. E. & Carbajal-Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano*, 3(2), 62-72.
- [64] Iturbe-García, J. L. & López-Muñoz, B. E. (2003). Diseño y construcción de una pequeña caja de guantes para el tratamiento de aleaciones metálicas. Informe Técnico CB-011. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

- [65] Bonifacio-Martínez, J., Iturbe-García, J. L. & Castañeda-Jiménez, G. (2002). Diseño y fabricación de un sistema de aleado mecánico para preparar compuestos intermetálicos, nanocristalinos, amorfos y quasi cristalinos. Informe Técnico CB-022. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- [66] Nayak, M., Kutty, T. R. N., Jayaraman, V., & Periaswamy, G. (1997). Preparation of the layered double hydroxide (LDH)  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , by gel to crystallite conversion and a hydrothermal method, and its conversion to lithium aluminates. *Journal of Materials Chemistry*, 7(10), 2131-2137.
- [67] Yu, T. M., Meira, A. C. R., Kreutz, J. C., Effting, L., Giona, R. M., Gervasoni, R., ... & Bail, A. (2019). Exploring the surface reactivity of the magnetic layered double hydroxide lithium-aluminum: An alternative material for sorption and catalytic purposes. *Applied Surface Science*, 467, 1195-1203.
- [68] Thiel, J. P., Chiang, C. K., & Poeppelmeier, K. R. (1993). Structure of lithium aluminum hydroxide dihydrate ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). *Chemistry of Materials*, 5(3), 297-304.