

## Capítulo 2 Producción de hidrógeno por activación mecánica de la aleación intermetálica $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

### Chapter 2 Hydrogen production by mechanical activation of the intermetallic alloy $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

VAZQUEZ-ESCUADERO, Agustín, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal\*, FLORES-CHAN, José Enrique y FIGUEROA-RAMIREZ, Sandra Jazmín

*Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Av. Central S/N, C.P. 24115, Ciudad del carmen, Campeche, Mexico.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Agustín, Vázquez-Escudero* / **ORC ID:** 0000-0003-1839-2025, **CVU CONACYT ID:** 1017701

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORC ID:** 0000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *José Enrique, Flores-Chan* / **ORC ID:** 0000-0003-4714-686X, **CVU CONACYT ID:** 175430

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-1368-1741, **CVU CONACYT ID:** 164797

**DOI:** 10.35429/H.2022.10.10.17

A. Vázquez, C. Patiño, J. Flores y S. Figueroa

\*cpatino@pampano.unacar.mx.

O. Benavides & A. Flores (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks- TII- ©ECORFAN-Mexico, 2022.

## Resumen

Se produjo hidrógeno ( $H_2$ ) a partir de la activación mecánica de la aleación Al-20% peso Fe, es decir, intermetálica  $Al_{13}Fe_4$  sometida en un medio de agua destilada durante 24 horas. Para la activación mecánica fue utilizado un taladro de banco a una velocidad angular de 990 rpm, donde se emplearon brocas de 1/8, 3/8 y 1/2 pulgadas de diámetros. La medición de la producción de  $H_2$  se realizó utilizando un flujómetro de gases con capacidad de 1 a 200 ml/min. El máximo flujo volumétrico de  $H_2$  máximo logrado fue de 5 ml/min 8 horas después de iniciada la exposición al medio acuoso. Las técnicas de caracterización por DRX y microscopia óptica indican la deformación plástica que sufre la microestructura del material expuesto al taladrado del material. Siendo la broca de menor tamaño que promueve la mayor activación del material. Atribuyendo este resultado a la distorsión de la red microestructural, deformación de granos, exposición de una superficie desnuda de la aleación intermetálica que promueve la reacción de fragilización por hidrógeno como sigue  $2Al+3H_2O=Al(OH)_3+3H_2$ , donde el aluminio de la aleación intermetálica reacciona con el oxígeno del agua para producir hidrógeno y el hidróxido de Al.

### Activación mecánica, Intermetálico $Al_{13}Fe_4$ , Taladro, Microscopia óptica, DRX

#### Abstract

Hydrogen ( $H_2$ ) was produced from the mechanical activation of the  $Al_{13}Fe_4$  intermetallic alloy subjected to a medium of distilled water for 24 hours. For mechanical activation, a bench drill was used at an angular speed of 990 rpm, where bits of 1/8, 3/8- and 1/2-inch diameters were used. Measurement of  $H_2$  production was performed using a gas flow meter with a capacity of 1 to 200 ml/min. The maximum volumetric flow of  $H_2$  achieved was 5 ml/min 8 hours after the start of exposure to the aqueous medium. The XRD and optical microscopy characterization techniques indicate the plastic deformation suffered by the microstructure of the material exposed to the drilling of the material. Being the smallest size drill that promotes the greatest activation of the material. Attributing this result to microstructural lattice distortion, grain deformation, exposure of a bare surface of the intermetallic alloy that promotes hydrogen embrittlement reaction as follows  $2Al+3H_2O=Al(OH)_3+3H_2$ , where aluminum of The intermetallic alloy reacts with oxygen in water to produce hydrogen and Al hydroxide.

### Mechanical activation, Intermetallic $Al_{13}Fe_4$ , Drill, Optical microscopy, XRD

#### 1. Introducción

Las aleaciones de Aluminio se usan en múltiples actividades de la vida cotidiana, a nivel industrial y científico-tecnológico. En la actualidad existe gran interés en profundizar el conocimiento en la aplicación de las aleaciones de Al, en la generación de hidrógeno susceptible a ser usado como combustible, su combustión está libre de contaminantes atmosféricos y está disponible en grandes cantidades en el universo y en la tierra. A pesar de que el hidrógeno ( $H_2$ ), es un elemento que no se encuentra de manera libre en cantidades abundantes, existen muchos trabajos de investigación que lo han propuesto como fuente de energía (Crespo, 2022, Parmuzina, 2008, Lluís, 200, Kravchenko, 2005).

Las aleaciones de Al se proponen para fines energéticos debido a su alta eficiencia y rendimiento en la generación de  $H_2$ , con una generación teórica de 1360 ml/g de  $H_2$  a presión atmosférica estándar y la deformación/activación de la microestructura por sistema de hidrolisis genera  $H_2$  en 30 ml/s-g y un volumen total de 1300 ml/g, donde los resultados se atribuyen a la formación de micro celdas galvánicas y la remoción de la película de hidróxido de la superficie por solución alcalina (Ho, 2017, Lluís, 2009), una de las razones del incremento de la investigación de estos materiales prometedores en la generación de hidrógeno es la escasas, altos precios de los combustibles fósiles y el alto impacto que tienen con el medio ambiente, siendo el  $CO_2$ , el principal contaminante de estos combustibles fósiles, por lo tanto, es de mucho interés para la ciencia encontrar fuentes de combustibles alternos y amigables con el medio ambiente. Debido a la gran cantidad de agua en su estado líquido en los océanos, mares, mantos freáticos y ríos que nos rodean, resulta atractivo y viable estudiarla principalmente para descomponer la molécula del agua y utilizar el hidrógeno para producir energía eléctrica, de acuerdo con la ecuación 1.



Donde el aluminio reacciona con el oxígeno del agua para liberar hidrogeno y formar un hidróxido de aluminio. El uso del hidrógeno como combustible energético eficiente ha generado ciertas complicaciones como: métodos eficaces para su producción y seguridad de almacenamiento. Existen muchos métodos de poder generar o separar la molécula de hidrógeno de cualquier fuente fósil o renovable. Hoy en día, aun se produce hidrógeno usando métodos desarrollados desde décadas pasadas, conocidos como métodos convencionales: a partir de biomasa, pirolisis y electrolisis del agua, de la misma manera es posible obtenerlo por el proceso de desulfuración y las reacciones de desplazamiento agua-gas (Efstathio, 2013). Los cuales para poder producirlo o almacenarlo se requieren sistemas sofisticados de alta presión y energía, además, se incrementa la peligrosidad.

Así mismo en el aspecto económico, los costos del uso de esta tecnología son muy elevados. Nuevos métodos que van desde los más sencillos hasta los más complejos; por ejemplo, se han utilizado sustancias alcalinas/ácidos y aluminio, con el propósito de remover la capa de alúmina ( $Al_3O_2$ ) que posee en su superficie de manera natural, y fomentar la reacción del Al para producir  $H_2$ . Recientemente se ha utilizado la molienda mecánica de aleaciones inter metálicas de Al, (Xu, 2019), y aditivos, (Jinrui, 2021), para producir hidrógeno. Siendo esto aún un método poco explorado.

El aluminio y o materia prima se puede obtener de fuentes reciclables como son: envases de bebidas y comida, contenedores, perfiles estructurales etc. Con estos materiales reciclados el gasto de energía de fabricación y al igual que los costos por compra de la materia prima disminuirían considerablemente. Por lo tanto, en esta propuesta se emplea la activación mecánica de una aleación intermetálica de Al con 20% peso de Fe, para promover la producción de hidrógeno sin aditivos, usando como mecanismo activador “un taladro de banco variando la velocidad angular y los tamaños de brocas”.

## 2. Metodología

### 2.1 Preparación de las muestras

A partir de un lingote obtenido por colada convencional de la aleación intermetálica de  $Al_{13}Fe_4$ , fueron obtenidas las probetas seccionadas en piezas pequeñas, las cuales se le aplico un proceso de activación mecánica con un taladro de columna marca Knova. Fue aplicada una fuerza determinada por una balanza de piso, sobre la cual se somete a la muestra a un esfuerzo de acuerdo con la tabla 1, para obtener el material activado en forma de partículas deformadas, donde utilizaron tres brocas de tamaños 1/8, 3/8 y 1/2 pulgadas de diámetro a una velocidad angular constante de 990 rpm. Posteriormente las partículas se pulverizaron obteniéndose una distribución de tamaños homogénea de alrededor 0.5 mm.

**Tabla 1** Esfuerzos inducidos por el taladro sobre la aleación Al-20% peso Fe para producir la viruta activada

Diámetro de la broca		Área	Carga	Fuerza	Esfuerzo
Pulg	m	m <sup>2</sup>	Kg	N	MPa
1/8	0.003	0.00001	10	98.1	12.39
3/8	0.010	0.00007	20	196.2	2.75
1/2	0.013	0.00013	25	245.25	1.94

### 2.2 Medición de la producción de hidrógeno

Para la medición de la producción de hidrógeno, fue utilizado un flujómetro de gases marca Omega con capacidad de 1-200 ml/min. Fueron sometidos los polvos activados (4 g) de la aleación intermetálica en un medio de agua destilada (pH=7, 100 ml) para evaluar la producción de hidrogeno. Los datos del caudal volumétrico fueron almacenados en una computadora por un periodo de 24 h.

### 2.3 Caracterización de los materiales

La materia prima y las muestras fueron caracterizadas por microscopia óptica (MO) y difracción de rayos X. El equipo utilizado para MO fue un microscopio digital de USB 1000 con capacidad de 1000X. Se utilizo un difractómetro APD 2000,  $K\alpha$  Cu, barrido de 15-70 grados, 1 seg. por paso 0.02°.

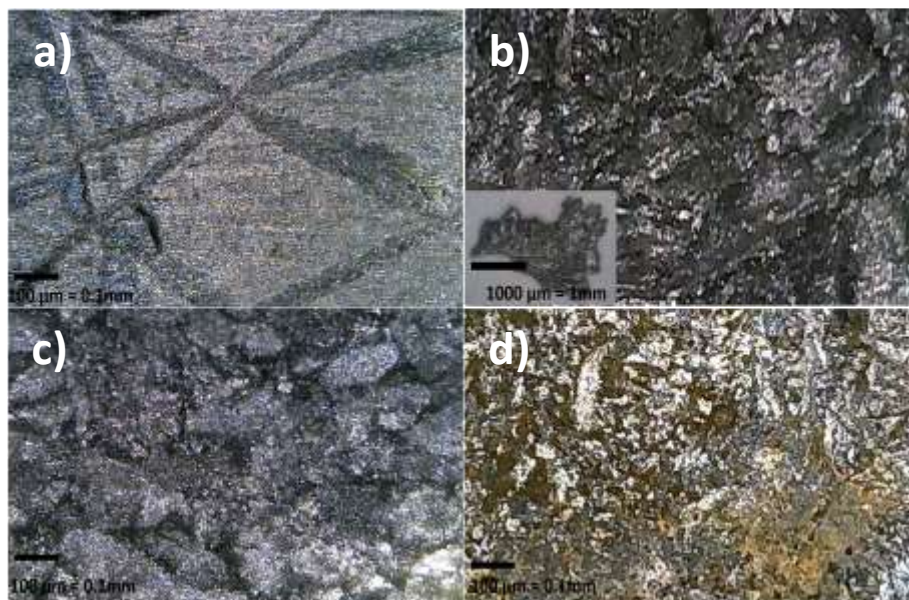
### 3. Resultados

#### 3.1 Microscopia óptica y dureza

En la figura 3.1a se presenta una micrografía de la aleación realizada por colada convencional, donde se puede apreciar la fase conocida como intermetálica  $Al_{13}Fe_4$  tomando una forma típicamente dendrítica de acuerdo con el diagrama Al-Fe. De la muestra activada mecánicamente por la broca de 1/8 de pulgada se muestra en las figuras 3.1b-c, en estas se aprecian los granos distorsionados y fracturados por los esfuerzos de carga axial y torsión del taladro. Se puede notar la reacción de oxidación del aluminio sobre la superficie de la muestra expuesta a producción de hidrógeno mostrada en la figura 3.1d. La tonalidad amarillenta mostrada alrededor de las partículas es típico de la oxidación llevada a cabo durante la producción de hidrogeno.

Es importante notar que los granos con fisuras y deformaciones fueron fracturados durante la reacción de oxidación por lo cual se torna una distribución de tamaños de partículas menores a los granos previos a la oxidación. Es lógico pensar, que este proceso mecánico promovió una fragilización con esfuerzos internos en la microestructura, haciéndola susceptible para la reacción del Al y el oxígeno del agua. De estos resultados, se puede deducir que las variaciones en las condiciones de carga y velocidad angular del taladro, se le atribuye este resultado a la distorsión de la red microestructural, deformación de granos y la exposición de una superficie desnuda de la aleación intermetálica  $Al_{13}Fe_4$ . Así, las muestras activadas mecánicamente que utilizan el taladro de banco favorecen las reacciones de producción de hidrógeno, donde la activación mecánica, es la que aporta la energía de activación, siendo diferente a la activación mecanoquímica del aluminio, donde conduce a su activación para la reacción de agua/aluminio activado, aditivos ácidos/alcalinos (Ilyukhina, 2017)

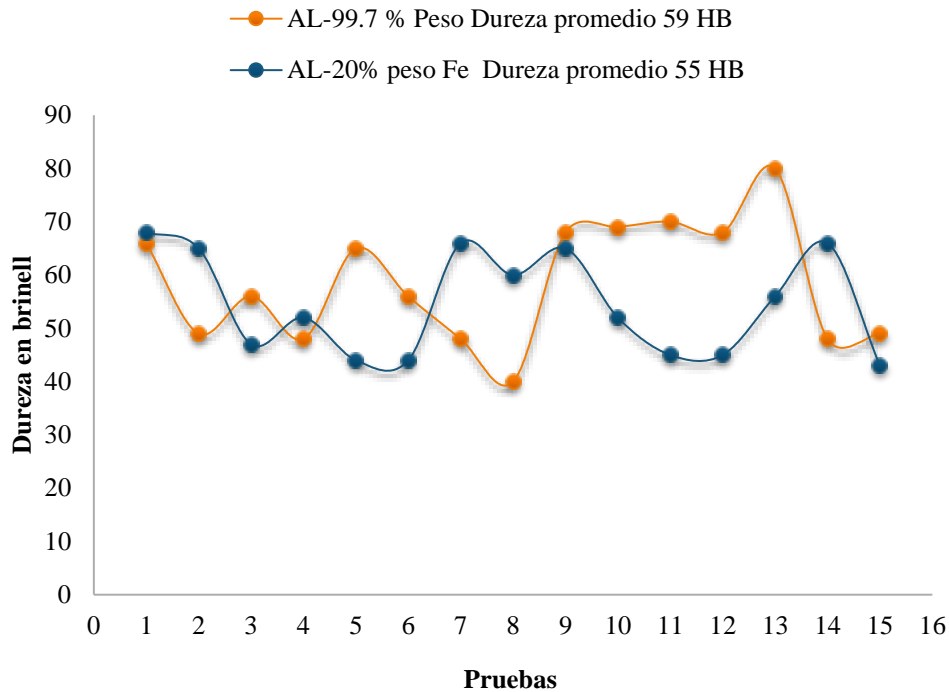
**Figura 3.1** a) Aleación intermetálica  $Al_{13}Fe_4$ , b) partículas de  $Al_{13}Fe_4$  activada mecánicamente, c) Muestras pulverizadas de aleación intermetálica sin exponer a medio acuoso y d) muestra después de ser expuesta a un medio acuoso por 24 horas



*Fuente: Elaboración Propia*

Se conoce que las propiedades mecánicas de fragilización están inversamente asociadas con la dureza del material, por lo tanto, se expone una comparación de dureza HB (Brinell) de la aleación  $Al_{13}Fe_4$  con el aluminio 6063. Este resultado se desprende en la gráfica de dureza de la figura 3.2, en la cual se puede observar el comportamiento en 15 pruebas realizadas en diferentes regiones de ambos lingotes. Se observa que el comportamiento de la dureza Brinell se mantiene en promedio constante para ambas aleaciones, lo que indica que la presencia de la fase intermetálica en la aleación  $Al_{13}Fe_4$  no le provee algún cambio significativo de dureza.

**Figura 3.2** Comportamiento de dureza de Al-99.7% y Al-20% Fe

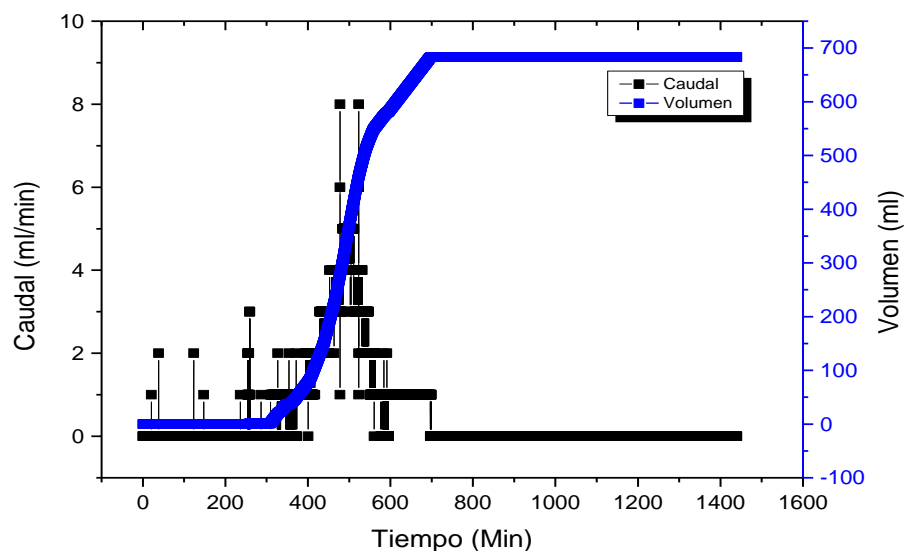


Fuente: Elaboración Propia

### 3.2 Producción de hidrógeno

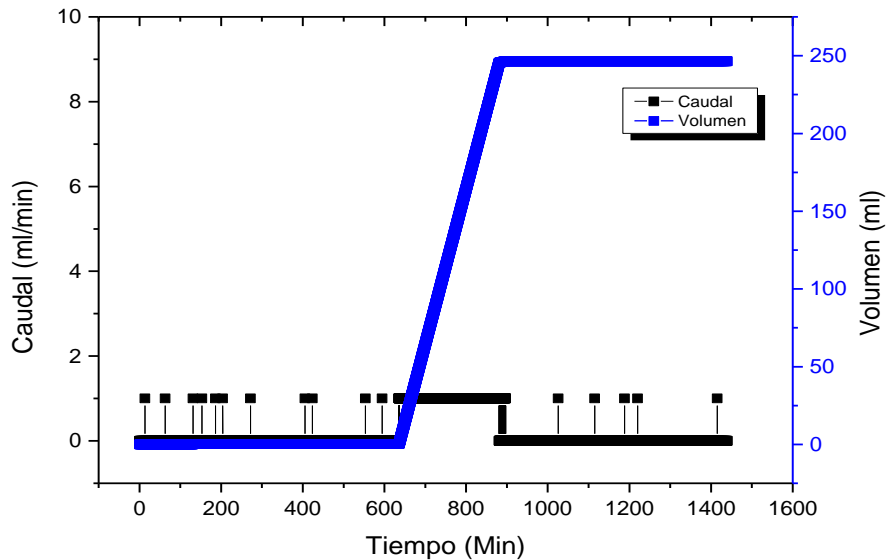
En la Figura 3.3 se muestra la curva de generación de  $H_2$  en la aleación intermetálica  $Al_{13}Fe_4$  y broca de 1/8 a 990 RPM. Se puede observar un comportamiento de flujo volumétrico constante de 1 ml/min inmediatamente después de iniciar la prueba, el flujómetro detecta el  $H_2$ , que inicialmente se muestra en 1 ml/min con variaciones de 3 ml/min y que logra alcanzar un caudal de 8 ml/min al minuto 500, para después descender con un comportamiento tipo gaussiano, se mantiene constante en 0 hasta el minuto 1300. De la misma manera se puede observar el volumen de  $H_2$  acumulado en función del tiempo mostrado en la gráfica color azul (eje vertical derecho), donde se obtiene un volumen de 650 ml aproximadamente durante todo el proceso o tiempo de exposición de la muestra. Esto explica la reacción de la probeta debido a la estructura porosa al entrar en contacto con la solución acuosa donde reacciona por la energía acumulada debido al proceso de mecano-síntesis. Esto indica que los productos de corrosión formados durante el proceso de generación de  $H_2$  se van acumulando sobre la superficie de la probeta, lo que disminuye la reacción del agua destilada y la superficie desnuda de la aleación intermetálica por lo que trae como consecuencia la disminución de la generación de  $H_2$ .

**Figura 3.3** Evolución de flujo volumétrico de hidrogeno con broca 1/8 y volumen total producido con las mismas medidas de broca en 100 ml de agua con pH=7 en un periodo de 24 horas



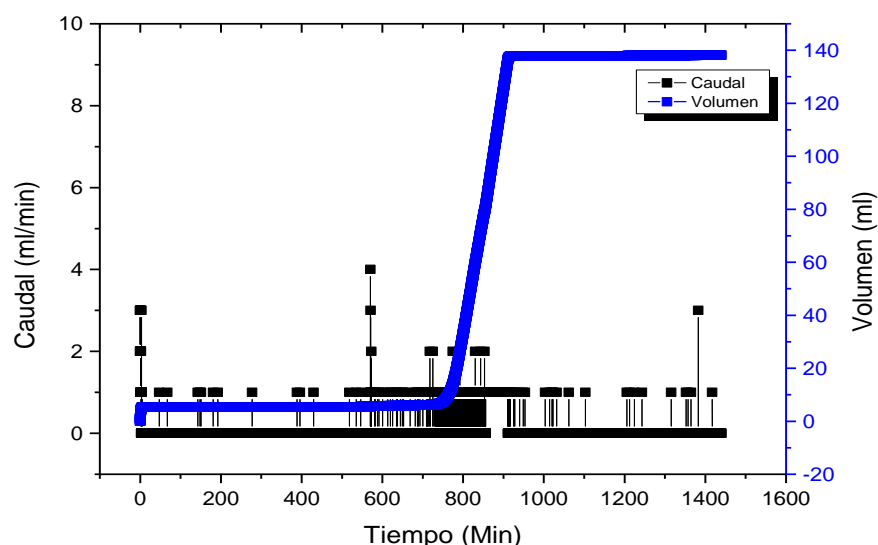
Para la gráfica 3.4 con la broca 3/8 se obtiene un flujo constante de 1 ml/min de H<sub>2</sub> en 24 horas, donde el tiempo de producción constante de H<sub>2</sub> fue entre el minuto 600 y 900. De la misma manera el volumen obtenido fue de 250 ml aproximadamente con la muestra únicamente activada mecánicamente sumergida en agua destilada a pH 7. De acuerdo con la tabla 1, donde el esfuerzo al que fue sometida la probeta para obtener las virutas de la aleación fue de 2.5 Mpa también se observa la relación con la producción de H<sub>2</sub>, que al disminuir el esfuerzo en la probeta también disminuye la energía de activación.

**Figura 3.4** Evolución de flujo volumétrico de hidrogeno con broca 3/8 y volumen total producido con las mismas medidas de broca en 100 ml de agua con pH=7 en un periodo de 24 horas



Para el caso de la muestra analizada con la broca de 1/2 de pulgada de la aleación de Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> se midieron caudales de entre 1 y 4 ml/min aproximadamente en un periodo de 24 horas como se muestra en la gráfica 3.5. En la muestra que se analizó se observa un comportamiento de caudal constante de 1 ml/min, el caudal se observa inmediatamente después de iniciar la prueba minuto 1, cuando el flujómetro comienza a detectar el gas H<sub>2</sub> que inicialmente se muestra en 3 ml/min con algunos picos a 2 y 4 ml/min, pero en su mayoría los caudales observados son de 1 ml/min hasta el que se mantiene constante hasta el minuto 1400 aproximadamente, donde a partir de este tiempo el caudal desciende a 0. Para la gráfica de volumen total con la broca de 1/2 de la muestra analizada con 4 gramos de aleación se obtienen alrededor de 100 ml de hidrogeno en 24 horas, además de acuerdo con la tabla 1, el esfuerzo en la probeta para generar la viruta activada mecánicamente es de 1.94 Mpa, con lo que se corrobora nuevamente que, si el esfuerzo para generar la viruta disminuye, también lo hace la energía de activación en el material.

**Figura 3.5** Evolución de flujo volumétrico de hidrogeno con broca 1/2 y volumen total producido con las mismas medidas de broca en 100 ml de agua con pH=7 en un periodo de 24 horas



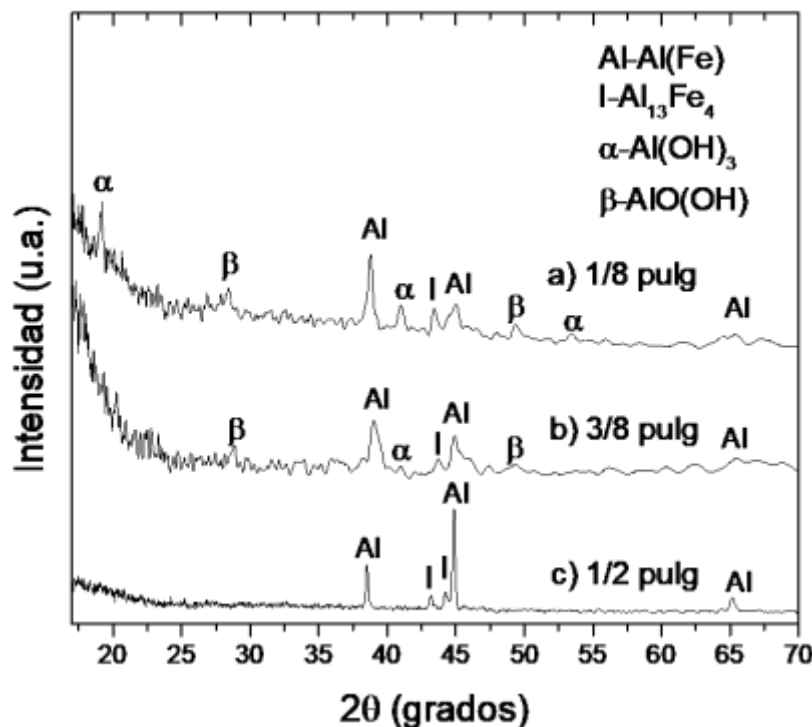
En condiciones normales la superficie del Al puro se forma una capa de óxido nativo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que impide la reacción directa del Al puro con el medio ambiente, disminuyendo las reacciones de corrosión, no obstante, la ausencia de la formación de dicha capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie de la aleación  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  indica que el proceso de mecano-síntesis activa la superficie promoviendo las reacciones electroquímicas en la interfaz metal electrolito.

### 3.3 Caracterización por DRX

Cuando se examinan los residuos de los 4 g de las muestras que fueron expuestas durante 24 horas en un medio acuoso de 100 ml, se puede comprobar la producción de  $\text{H}_2$  mediante la obtención de los subproductos encontrados en los patrones de DRX. Con el patrón se confirma la presencia de cuatro fases: una fase intermetálica I- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , una solución sólida Al- Al(Fe) y dos hidróxidos de aluminio bayerita  $\alpha$ -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y bohemita  $\beta$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ . Para la aleación intermetálica cuya activación se realizó con 3 diferentes diámetros de brocas se pueden ver como el aluminio (Al) disminuye su intensidad conforme se cambia de broca de 1/2, pasa por 3/8, hasta llegar a 1/8, donde claramente se ve su disminución, así mismo, con el intermetálico (I) llega al mismo punto, es decir, se puede ver en ( $\beta$ ) la presencia de bohemita y en ( $\alpha$ ) aparece la bayerita, producto de la liberación de  $\text{H}_2$ .

De aquí se puede corroborar que la ecuación 1 describe la reacción llevada a cabo promovida por la activación mecánica. Así mismo se comprueba la generación de hidrogeno, lo que indica que las partículas de aluminio reaccionaron al contacto con el agua para provocar la liberación de hidrogeno.

**Figura 3.6** Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  expuestas durante 24 horas en medio acuoso



## 4. Conclusiones

Fue llevada a cabo la producción de hidrogeno ( $\text{H}_2$ ) usando una aleación de  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  activada mecánicamente en una solución acuosa de 100 ml a  $\text{pH}=7$  y un taladro de banco que sometieron una probeta a esfuerzos de 1 a 12 Mpa (tabla 1) aproximadamente para obtener la activación. La broca de mejor rendimiento fue la de 1/8 de pulgada. De acuerdo con la tabla 1, los cálculos de esfuerzo aplicado al sistema, se determina que con la broca de 1/8 ofrece un mayor esfuerzo (12.39 Mpa) en la superficie del metal para perforarlo y deformarlo promoviendo así la activación mecánica. El volumen máximo de hidrogeno generado fue de 700 ml (figura 3.3) de acuerdo con la gráfica del volumen acumulado. Con estos resultados, se puede sugerir como un nuevo método de producción de hidrogeno en el área de energías limpias y alternas y que además se concluye que el esfuerzo al que se somete la probeta para generar las virutas activadas este ligado directamente a la producción de  $\text{H}_2$ , encontrando un esfuerzo Optimo de entre 8 y 12 Mpa.

## 5. Agradecimiento

El autor y coautores expresan su agradecimiento al Dr. Mohamed Abatal por las facilidades al acceso del equipo de DRX, al M.C. Iván E. Castro Cisneros por el apoyo en la caracterización de muestras de DRX. Así como también a la Fundación Pablo García por el financiamiento mediante la beca crédito de posgrado [con numero de contrato 89/21] brindado en la presente investigación.

## 6. Referencias

Crespo Álvarez, A. M. (2022). Implementación de sistemas basados en hidrógeno en la industria de la movilidad marítima. Caso de estudio para uno de los remolcadores del Puerto de Valencia. <http://hdl.handle.net/10251/189630>; <https://riunet.upv.es/handle/10251/189630>

Efstathio, C.M.K.a.A.M., Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. Conference Papers in Science, 2013. 2013: p. 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>; <https://downloads.hindawi.com/archive/2013/690627.pdf>

Ho, C.-Y., Hydrolytic reaction of waste aluminum foils for high efficiency of hydrogen generation. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. 42: p. 19622-19628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.104>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319917324187>

Ilyukhina, A. V. Bulychev, B.M. Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum/water reaction. Journal of Alloys and Compounds, 2017. 690: p. 321-329. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.151>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838816325300>

Jinrui Guo, Z.S., Jing Tian, Jinhua Deng, Tao Fu, Yong Liu, Enhanced hydrogen generation from Al-water reaction mediated by metal salts. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. 46: p. 3453-3463. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.220>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319920341021>

Kravchenko, O. V. B. M. Bulychev, K. B. Kalmykov, Activation of aluminum metal and its reaction with water. Journal of Alloys and Compounds 2005. 397: p. 58-62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.065>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838805000265>

Lluís Soler, A.M., Jorge Macanás, María Muñoz, Juan Casado, Hydrogen generation by aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34: p. 8511-8518. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.008>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319909012543>

Lluís Soler, J.M., María Muñoz, Juan Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. Journal of Power Sources, 2007. 169: p. 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.080>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775307002236>

Parmuzina, A. V. O.V.K. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33: p. 3073-3076. [10.1016/j.ijhydene.2008.02.025](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.025); <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319908001407?via%3Dihub>

Xu Guan, Z.Z., Ping Lu, Fengs Wu, Shijie Dong, Effects of preparation method on the hydrolytic hydrogen production performance of Al-rich alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 796: p.210-220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.053>; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838819317177>