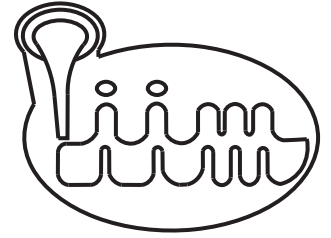




**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**"Evaluación de la Generación de Hidrógeno
en una Celda Empaquetada con el
Intermetálico Al_2Cu "**

TESIS

Que para obtener el título de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

Ares Galileo Hernández Torres.

ASESOR:

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo.

Morelia Michoacán; Agosto de 2011.

Morelia, Mich., 12 de julio 2011.

Dr. Carlos A. León Patiño
Director del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
UMSNH
Presente.

Por medio de la presente me dirijo a Ud. para solicitarle la aprobación del tema de tesis del Candidato M. en C. Ares Galileo Hernández Torres, para obtener el grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, el título sugerido de la tesis es "Evaluación de la Generación de Hidrógeno en una Celda Empaquetada del Intermetálico Al₂Cu", cuya presentación estaría basada en los siguiente:

I Introducción
II Desarrollo experimental
III Presentación y discusión de resultados
IV Conclusiones
Referencias Bibliográficas

Sin más por el momento y esperando una respuesta favorable quedo de Ud.




U.M.S.N.H.
INSTIT. DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

Recibido
12/07/2011
C.A. LEÓN

Atentamente,


Lic. en F.M. Ares Galileo Hernández Torres


Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

Morelia, Mich., 12 de julio 2011.

Dr. Carlos A. León Patiño
Director del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
UMSNH
Presente.

Por medio de la presente me dirijo a Ud. para solicitarle la aprobación de la mesa de jurados para aplicar el exámen recepcional del C. Lic. en F. M. Ares Galileo Hernández Torres, quien aspira a obtener el título de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, de acuerdo al siguiente listado:

Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez
Dr. Ena Athenea Aguilar Reyes
Dr. Juan Zarate Medina
Dr. Rubén Torres Sánchez
Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo
Suplente: Dra. Sandra Leticia Bribiesca Vázquez

Sin más por el momento y esperando una respuesta favorable quedo de Ud.

U. M. S. N. H.



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

Recibido

12/07/2011

C. A. LEÓN

Atentamente,

Lic. en F.M. Ares Galileo Hernández Torres

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

Índice general

1. Introducción.	9
1.1. Objetivo General.	11
1.2. Objetivos Particulares.	11
1.3. Hipótesis.	12
2. Revisión Bibliográfica.	13
2.1. La economía del Hidrógeno.	13
2.2. Generación de hidrógeno <i>in-situ</i> basada en aluminio.	18
2.3. Enfoques de promoción de la reacción.	21
2.3.1. Promotores en forma de hidróxidos:	21
2.3.2. Promotores en forma de óxidos:	21
2.4. Propiedades de la reacción aluminio-agua relativas a las propiedades del sistema abordo.	22
2.4.1. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno:	22
2.4.2. Tasa de liberación de hidrógeno:	23
2.4.3. Regeneración de los productos de la reacción aluminio agua:	24
2.5. Cinética química.	26
2.5.1. Tasa de reacción.	26
2.5.2. Factores que afectan la tasa de reacción.	26
2.5.3. Equilibrio.	29
2.5.4. Energía Libre.	29
2.5.5. Aplicaciones.	30
2.6. Materiales intermetálicos.	30
2.6.1. El sistema Aluminio-Cobre.	31
2.7. Funcionamiento del Anemómetro de Temperatura Constante (CTA).	33
2.8. Instrumentación electrónica.	36

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
2.8.1. Sensores.	36
2.8.2. RTD.	38
2.8.3. Acondicionadores de señal.	40
2.8.4. Digitalización.	40
2.9. Instrumentación virtual.	40
2.9.1. LabVIEW.	41
3. Desarrollo Experimental.	44
3.1. Fabricación del material Intermetálico.	44
3.2. Molienda y clasificación del material.	45
3.3. Celdas generadoras de hidrógeno y sus accesorios.	47
3.4. Instrumentación del sistema de digitalización de datos.	48
3.5. Generación y medición del hidrógeno.	50
3.5.1. Operación del aparato de medición de hidrógeno.	52
3.5.2. Variables a manipular para la generación de hidrógeno.	53
4. Resultados y Discusión.	55
4.1. Fabricación del material intermetálico.	55
4.2. Molienda del material intermetálico.	55
4.3. Generación de hidrógeno en función del tamaño de partícula y concentración de la solución.	57
4.3.1. Polvos GI, GII y GIII, solución 1M.	57
4.3.2. Polvos GI, GII y GIII, solución 2M.	61
4.3.3. Polvos GI, GII y GIII, solución 3M.	65
4.3.4. Polvos GI, GII y GIII, solución 4M.	68
4.4. Características de las curvas de hidrógeno generado.	72
4.5. Dependencia del tamaño de partícula en la tasa de liberación de hidrógeno.	74
4.6. Dependencia de la concentración con la tasa de liberación de hidrógeno.	76
4.7. Total de hidrógeno generado.	77
5. Conclusiones.	80

Índice de figuras

2.1. Cuba electrolítica para llevar a cabo el proceso Hall-Heroult.	25
2.2. Diagrama genérico de un catalizador.	28
2.3. Solubilidad sólida de diversos elementos en aluminio.	32
2.4. Porción del diagrama de fases Al-Cu.	34
2.5. Anemómetro a temperatura constante.	35
2.6. Componentes de un instrumento virtual (VI).	43
3.1. Materiales de partida para fabricar el intermetálico Al_2Cu	45
3.2. Intermetálico Al_2Cu	46
3.3. Celda generadoras.	49
3.4. Aparato de medición de hidrógeno.	51
3.5. Diagrama eléctrico del sistema de digitalización.	52
4.1. Difractograma Al_2Cu	56
4.2. Clasificación de los polvos obtenidos de la molienda.	57
4.3. Datos del grupo de polvos GI @ 1M.	60
4.4. Datos del grupo de polvos GII @ 1M.	60
4.5. Datos del grupo de polvos GIII @ 1M.	61
4.6. Generación de hidrógeno para los polvos GI@ 2M.	63
4.7. Generación de hidrógeno para los polvos GII @ 2M.	63
4.8. Generación de hidrógeno para los GIII @ 2M.	64
4.9. Generación de hidrógeno para los polvos GI @ 3M.	66
4.10. Generación de hidrógeno para los GII @ 3M.	67
4.11. Generación de hidrógeno para los GIII @ 3M.	67
4.12. Generación de hidrógeno para los GI@ 4M.	70
4.13. Generación de hidrógeno para los GII @ 4M.	70
4.14. Generación de hidrógeno para los polvos GIII @ 4M.	71

4.15. Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 1M.	74
4.16. Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 2M.	75
4.17. Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 3M.	75
4.18. Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 4M.	76
4.19. Generación de hidrógeno para los polvos GI, variando la concentración de la solución de 1 a 4M.	77
4.20. Generación de hidrógeno para los polvos GII, variando la concentración de la solución de 1 a 4M.	78
4.21. Generación de hidrógeno para los polvos GIII, variando la concentración de la solución de 1 a 4M.	78
4.22. Totales hidrógeno generado	79

Índice de tablas

2.1. Almacenamiento y distribución de hidrógeno.	16
2.2. Objetivos <i>FreedomCar</i> 2015.	18
2.3. Datos termodinámicos para la reacción aluminio-agua para formar bayerita (ecuación 2.4). [13]	20
2.4. Capacidades de producción de hidrógeno en peso y volumen para diferentes esquemas de promociónn de la reacción.	23
2.5. Fases del sistema Al-Cu.	33
3.1. Pulverizados obtenidos.	47
3.2. Propiedades del acrílico.	48
3.3. Sistema de digitalización de datos.	50
3.4. Especificaciones técnicas del C.I. LM35.	50
3.5. Especificaciones técnicas del flujómetro Aalborg GF1706.	52
3.6. Tabla de experimentos y variables.	54
4.1. Totales de polvos obtenidos para los tres grupos de tamaño de partícula.	56
4.2. mediciones experimentos 1 al 12	72

Resumen.

En la actualidad la humanidad se enfrenta a una crisis energética global, la dependencia con los combustibles fósiles nos ha llevado a problemas de contaminación y el cambio en los procesos climáticos de nuestro planeta. Son entonces necesarias, tecnologías que permitan el aprovechamiento de nuevas fuentes de energía. Una de estas fuentes de energía promisorias está representada por el hidrógeno, ya que, al ser utilizado junto con el aire como combustible en una celda de combustible de hidrógeno, se obtienen como productos electricidad, agua y calor residual. La generalización del uso del hidrógeno como fuente de energía no se ha logrado debido a los problemas en su generación, almacenamiento y distribución. Existen distintos enfoques encaminados a solucionar el problema de la distribución segura y económica del hidrógeno, en este sentido, el proyecto *FreedomCar* del Departamento de Energía de los Estados Unidos, establece cotas en cuanto a la capacidad, eficiencia y costo de los esquemas de almacenamiento. Uno de los enfoques que se ha puesto en boga recientemente, es el de la generación *in situ*, ya que permite generar el hidrógeno directamente donde se va a utilizar. Lo que lo vuelve competitivo con sistemas que requieren la previa generación del hidrógeno y únicamente sirven como medios de almacenamiento (por ejemplo: hidruros metálicos y nanotubos de carbono).

En este trabajo se propone al material intermetálico Al_2Cu como un candidato para la generación *in situ* de hidrógeno. Esto es posible lograrlo gracias a que el Al_2Cu es susceptible a la fragilización ambiental, fenómeno que consiste en la reacción de este aluminuro con el agua, siendo uno de los productos de la reacción hidrógeno. Para esto se fabricó el material por colada, que fue reducido a tamaños de partícula adecuados mediante molienda en un molino de bolas, luego, se clasificaron los polvos en grupos de tamaños de partícula. Y se hicieron reaccionar con una solución acuosa de hidróxido de sodio en una celda fabricada para este fin.

Las mediciones pertinentes al proceso –cantidad de hidrógeno generado y temperatura de la celda generadora– se realizaron mediante la instrumentación de un aparato de medición consistente en: un flujómetro de masa de hidrógeno y termómetros electrónicos. El aparato almacena los datos medidos en una computadora mediante un sistema de digitalización de datos, y permite también, observar en tiempo real la evolución de la cantidad de hidrógeno generado.

Se ensayaron tres distintas distribuciones de tamaños de partículas del intermetálico, y cuatro soluciones acuosas de hidróxido de sodio de (1 a 4M). Los datos obtenidos, permiten determinar la función que cumple cada uno de estos parámetros, así como la temperatura, en la cinética de generación de hidrógeno. El cálculo del total de hidrógeno generado, resulta ser compatible para alimentar una celda de combustible de hidrógeno de 12W de potencia (6.6V @ 1.8A) durante 112 minutos, con una carga completa de la celda generadora.

Capítulo 1

Introducción.

A partir de la Revolución Industrial, las necesidades energéticas globales han ido creciendo constantemente. Uno de los sectores más importantes es el del transporte, que consume prácticamente tanta energía como la requerida por el sector industrial. Los sectores doméstico y comercial, van a también a la par incrementando su demanda de energéticos –de hecho, estos dos últimos consumen, de manera conjunta, más energía que el sector transporte–. Las fuentes de energía globales son, en este orden: petróleo 37 %, carbón 25 %, gas natural 23 %, energía nuclear 6 %, biomasa 4 %, hidráulica 3 %, solar (calor) 0.5 %, eólica 0.3 %, geotérmica 0.2 %, biocombustibles 0.2 % y, fotovoltaica 0.04 %. Estos datos muestran, de manera simultánea, la fuerte dependencia que existe de los llamados combustibles fósiles –petróleo, carbón y gas natural–, y lo poco que se ha avanzado en las que se creían serían “las energías del futuro”, el Sol, la energía geotérmica y los biocombustibles.

El problema del uso de los combustibles fósiles, además de los conocidos efectos ambientales, es que se encuentran en franco agotamiento. Por esto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan aprovechar fuentes de energías que sean: limpias, seguras y abundantes.

Actualmente hay un gran esfuerzo encaminado a la utilización de celdas de combustible (*Fuel Cells*), como una fuente de energía de alta eficiencia y baja contaminación. Existen diferentes tipos de celdas de combustible, todas ellas tienen por objetivo suministrar corriente eléctrica, y varían en el “combustible” que se carga en ellas (metanol, óxidos, álcalis, hidrógeno). Para aplicaciones portátiles –por ejemplo: el sector del transporte–, la celda de combustible de hidrógeno es una de las opciones más prometedoras; una de las celdas de combustible de hidrógeno es la de Membrana Intercambiadora

de Protones (PEMFC); en sí, esta celda de combustible es eficiente –40 a 60 %, y hasta 85 % si se aprovecha el calor residual–, sin embargo, su uso ha sido limitado debido a los problemas asociados al almacenamiento y distribución de su combustible de carga –hidrógeno–, el cual, paradójicamente, es el elemento más abundante del universo.

El problema con el almacenamiento y distribución del hidrógeno es que es altamente flamable y, que para lograr densidades de energía competitivas, comparables por ejemplo con la de la gasolina (47.2MJ/kg), se requiere almacenarlo ya sea a altas presiones, o mediante sistemas criogénicos a muy bajas temperaturas.

Lo anterior quiere decir que, si se logra “domesticar” al hidrógeno, se lograría eliminar virtualmente el problema de los energéticos en una parte del sector del transporte –esto, el uso de hidrógeno, no es posible en la aviación–, además de las aplicaciones en los sectores de la industria, doméstico y de servicios. En este sentido, existen proyectos encaminados a crear nuevas formas de producir y almacenar hidrógeno, por ejemplo, almacenamiento en hidruros, almacenamiento en nanotubos de carbono, generación de hidrógeno mediante electrólisis con energía fotovoltaica, etc. Uno de los temas en boga, es el de la generación *in situ* del hidrógeno, es decir, generar el hidrógeno donde se va a utilizar; existen dispositivos que “generan” hidrógeno mediante electrólisis del agua, para alimentarlo al motor de combustión de un automóvil, aparentemente, lo único que hay que suministrar a este dispositivo es agua, pero, dado que se requiere de corriente eléctrica para hacerlo funcionar, y que esta se alimenta del sistema eléctrico del automóvil, estos dispositivos resultan ser, evidentemente, inútiles –al menos en términos energéticos– ya que intentan contraponerse a la segunda ley de la termodinámica.

Dentro de los *nuevos materiales*, los intermetálicos desde su aparición se postularon como la solución a muchos de los problemas de ingeniería aún no cubiertos por las aleaciones metálicas tradicionales. Esto debido a sus excepcionales propiedades, por ejemplo, elevada resistencia al desgaste a altas temperaturas, entre otras. Sin embargo, algunos de los intermetálicos presentan problemas de estabilidad estructural, en particular los intermetálicos constituidos por aluminio, o aluminuros, adolecen del problema de ser susceptibles a la fragilización ambiental. La fragilización ambiental es el fenómeno por el cual el material reacciona con la humedad del ambiente y sufre un proceso equiparable a la corrosión en el hierro. En el caso de los aluminuros, si se someten a un proceso de fragilización ambiental acelerado –mediante soluciones acuosas alcalinas–, el producto de la reacción será un óxido de

aluminio e hidrógeno.

Dentro de los materiales intermetálicos que contienen aluminio el Al_2Cu es el que lo contiene en mayor cantidad, en este trabajo se propone utilizar este material para someterlo a un proceso de fragilización ambiental acelerada, de manera que el hidrógeno producto de la reacción podría ser utilizado eventualmente en una celda PEMFC. Visto de esta manera, se propone al Al_2Cu como un candidato para la generación *in situ* de hidrógeno. Cabe señalar que, aunque existen trabajos previos en donde se evalúa la generación de hidrógeno a partir de materiales que contienen aluminio –no necesariamente intermetálicos–, ninguno de ellos presta atención a la cinética de la reacción, se limitan solamente a determinar la cantidad de hidrógeno generado en función de la carga de aluminio de entrada. En esta tesis, se determinará tanto la cantidad de hidrógeno generado a partir de la carga de intermetálico, así como el método para la medición que permitirá sentar las bases para determinar la cinética de la reacción.

1.1. Objetivo General.

El objetivo general que se persigue es el de: Evaluar la cantidad de hidrógeno que se genera al reaccionar polvos de Al_2Cu con una solución de NaOH empacados en una celda, al variar la concentración y dosificación de la solución, así como el tipo y densidad de empaquetamiento.

1.2. Objetivos Particulares.

Para llevar a cabo el objetivo general, se requiere lograr los siguientes objetivos particulares:

1. Fabricar el intermetálico Al_2Cu por colada, triturarlo y clasificarlo en varios grupos de acuerdo a la distribución de tamaños de partícula.
2. Fabricar las celdas donde se llevará a cabo la reacción.
3. Instrumentar un aparato de medición que permita medir la cantidad de hidrógeno que se genera bajo diferentes condiciones de carga de la celda generadora.

4. Llevar a cabo la reacción de fragilización del intermetálico en la celda generadora, y medir la cantidad de hidrógeno generado, así como la temperatura del proceso.
5. Analizar los resultados obtenidos para determinar la influencia de los parámetros experimentales en la reacción.
6. Determinar la cantidad de hidrógeno generado para evaluar la factibilidad de su utilización como una fuente de generación *in situ* para alimentar una celda de combustible PEMFC.

1.3. Hipótesis.

La reacción de fragilización del intermetálico Al_2Cu con una solución acuosa de NaOH, puede generar hidrógeno en cantidades suficientes para alimentar una celda de combustible.

Capítulo 2

Revisión Bibliográfica.

2.1. La economía del Hidrógeno.

Durante los dos últimos siglos el abastecimiento de energía a la humanidad se basó únicamente en los combustibles fósiles, el carbón en el siglo XIX, y el crudo de petróleo y gas natural en el siglo XX. Desafortunadamente en el siglo XXI, esto nos ha llevado a enfrentar retos de alcance planetario como el calentamiento global y el cambio climático asociado a él, baja calidad del aire en las zonas urbanas y las zonas periféricas a los complejos industriales, debidos a la creciente liberación de gases contaminantes y del efecto invernadero; además de la reducción y eventual agotamiento de las fuentes de crudo de petróleo, que pudieran alcanzar el llamado pico de *Hubbert* alrededor de los años 2011-2020[1]; esto quiere decir que, a pesar de que se han descubierto nuevos yacimientos, es más costoso extraer el crudo de petróleo si se le compara con el aporte energético y económico que ofrece.

Desde mediados de los 70's el concepto de la *Economía del Hidrógeno* [2, 3] ha ganado popularidad ya que es esencialmente la única alternativa viable para los crecientes problemas mundiales de energía. La economía del Hidrógeno ofrece la solución potencial para satisfacer las necesidades globales de energía a la vez de reducir, y eventualmente eliminar, las emisiones de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, además de lograr la seguridad energética.

En la actualidad el hidrógeno se produce principalmente del reformado de gas natural y otros hidrocarburos, aunque se utilizan también otros métodos como los de oxidación parcial y reformado de plasma. A partir del agua puede

obtenerse por hidrólisis y termólisis. Puede también ser producido indirectamente por el procesamiento térmico de la biomasa o combustibles fósiles, donde el desarrollo de procesos tecnológicos avanzados combinados con la captura de CO_2 , tienen el potencial de producir cantidades ilimitadas de hidrógeno de una manera sostenible. Si el hidrógeno se generase directamente de la luz del sol y agua por los organismos biológicos, o mediante sistemas basados en semiconductores similares a los fotovoltaicos, representaría una fuente de energía muy atractiva ya que sería abundante, limpia, y eficiente. Por ejemplo, la electricidad producida por turbinas de viento, sistemas fotovoltaicos o plantas nucleares, durante periodos de menor consumo –periodo pico–, podría usarse para la electrólisis del agua en hidrógeno, y este último almacenarse para su futura distribución. De esta manera, podría considerarse al hidrógeno como una fuente de energía renovable.

Cuando el hidrógeno se quema, libera energía en forma de calor y tiene como producto el agua:



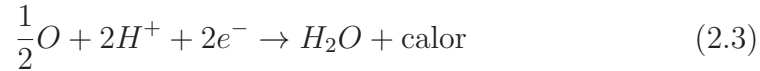
Como la reacción (2.1) no involucra carbono, usar hidrógeno producido por energías renovables o nuclear eliminaría las emisiones del monóxido y dióxido de carbono, reduciendo de esta manera el calentamiento por efecto invernadero. Sin embargo, si se usa aire para la combustión en flama del hidrógeno, se pueden producir pequeñas cantidades de NO_x . En una *celda de combustible de hidrógeno* [4], el hidrógeno se convierte esencialmente de manera directa en agua y energía eléctrica en una reacción similar a la (2.1). Durante su operación, en la celda de combustible el hidrógeno entra por el conducto del ánodo y se difunde a través de una membrana porosa al catalizador (hecho de platino), donde las moléculas de H_2 pierden sus electrones convirtiéndose en iones positivos (protones).



Esta membrana, fabricada de *Nafion* [5], recibe el nombre de PEM –*Proton Exchange Membrane*, o también conocida como *Polymer Electrolyte Membrane*–. Los electrones generados durante la oxidación pasan por un circuito externo al cátodo, creando así una corriente eléctrica.

Del lado del cátodo, entra aire húmedo y se difunde a la capa catalítica. En la superficie del catalizador, los protones de hidrógeno se recombinan con

electrones y moléculas de oxígeno en el aire para formar agua y calor de acuerdo a la reacción global:



Este calor residual da a la celda de combustible *PEM* una temperatura de combustión de 60 - 80°C. En la celda de combustible de hidrógeno se pueden convertir los productos de reacción en energía de movimiento, 2 a 3 veces más eficientemente que en un automóvil convencional de gasolina. Dependiendo de su diseño, una celda de combustible es cerca del 50 - 70 % eficiente al convertir hidrógeno en electricidad. Mientras que un motor de gasolina típico es solamente 15 - 17 % eficiente en su salida al eje motriz [6].

Scott [7], menciona que es inevitable que el hidrógeno se convierta en el combustible del futuro basado en dos razones: agotamiento de recursos y razones climáticas. Al agotarse los recursos, la civilización deberá pasar de los combustibles fósiles a fuentes de energía sustentables. “De manera realista, la única fuente sustentable de energía es fabricar combustibles químicos a partir del hidrógeno. ¿O de qué manera podemos operar un avión con energía solar, eólica o nuclear?” [7].

Existen tres principales obstáculos tecnológicos para la completa implementación de la economía del hidrógeno en las siguientes décadas. El primer obstáculo es el costo de la producción segura y eficiente de gas hidrógeno. En el presente, 48 % del hidrógeno se produce por el reformado de gas de metano, 30 % por el reformado de crudo/nafta, 18 % de la gasificación de carbón, y solo 3 % por la electrólisis del agua [8]. Podemos observar que la mayor parte de la producción de hidrógeno se basa aún en combustibles fósiles, que tienen como subproducto el CO_2 . Sin embargo, los procesos basados en combustibles fósiles son mucho más económicos que la electrólisis del agua. En este sentido, se realizan esfuerzos para disminuir el costo del hidrógeno por electrólisis a 2-3 dólares por kg.

El segundo obstáculo es el desarrollo de mejores celdas de combustible *PEM* (*PEMFC*, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que es la celda primaria más adecuada para los vehículos de transporte. Más importante aún es la investigación enfocada a la extensión de la vida de servicio, al drenado de agua, y a la dinámica y confiabilidad de las celdas de combustible *PEMFC*. El costo presente de energía derivada de una *PEMFC* es de cerca de \$200/kW y debe ser reducido a \$30/kW antes de que la *PEMFC* pueda ser completamente comercializada.

Tabla 2.1: Tecnologías utilizadas para el almacenamiento y/o distribución de hidrógeno.

sistema de almacenamiento	de	capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno [kgH ₂ /m ³]	desventajas
gas hidrógeno a presiones de 80 MPa	de	40	problemas de seguridad debido a las enormes presiones requeridas; costo de la presurización; grandes caídas de presión durante el uso; fragilización por hidrógeno en los tanques de almacenamiento
hidrógeno líquido en tanque criogénico a -252°C		71	pérdidas térmicas grandes (sistema abierto); seguridad; alto costo de la licuefacción
hidruros en estado sólido	en	80-160	ninguna de las de arriba

El tercer obstáculo es el almacenamiento de hidrógeno para abastecimiento de la PEMFC. Existen tres principales tecnologías en competencia para el almacenamiento de hidrógeno: cilindros de gas comprimido, tanques de hidrógeno líquido, e hidruros metálicos [9, 10]. La comparación se muestra en la tabla 2.1. Una de las mayores desventajas del transporte de hidrógeno comprimido para aplicaciones en transporte es la pequeña cantidad de hidrógeno que puede ser almacenado en un volumen razonable (capacidad volumétrica/densidad).

Como puede verse en la tabla 2.1 las tecnologías de gas de hidrógeno comprimido, aún a presiones tan grandes como 80MPa, adolecen de densidades volumétricas bajas que no pasan de 40kgH₂/m³. Sandi [10] indica que aún a presiones de 70-80 MPa, el contenido de energía de hidrógeno comprimido es significativamente menor que para el mismo volumen de gasolina: 4.4 MJ/L @ 70 MPa para hidrógeno, comparado con 31.6 MJ/L para la gasolina. Aunque se considera relativamente simple y barato, la alta presión de 80 MPa

involucrada en los cilindros de gas genera preocupaciones en torno a la seguridad. Existe también, un costo asociado a la compresión del hidrógeno a esta presión. Otra consideración es la gran caída de presión durante el uso. Adicionalmente, ya que la mayoría de los sistemas expuestos al hidrógeno serán metálicos, hay una preocupación por la conocida fragilización por hidrógeno [10].

Por su parte, el tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido ofrece una capacidad por volumen de casi el doble comparada con el hidrógeno presurizado; sin embargo, esto es todavía menos de la mitad de lo requerido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica (*FreedomCAR, DOE goals*). Una desventaja mayor del almacenamiento líquido es el gran costo de licuefacción, que puede incrementar hasta en 50 % el costo del H_2 [6, 9, 10]. Hay también cuestiones asociadas con la seguridad del manejo de líquidos criogénicos y el problema de pérdidas por evaporación.

Los hidruros metálicos/intermetálicos y compuestos complejos se caracterizan por tener las mayores capacidades volumétricas, y no sufren de las dificultades del hidrógeno líquido o comprimido. Debido a las bajas presiones involucradas en las tecnologías de hidruros metálicos y el hecho de que la liberación del hidrógeno se da en un proceso endotérmico, este método se considera el más seguro de todos. De hecho, el hidrógeno liberado de un hidruro metálico es de muy alta pureza y, entonces, puede usarse directamente para alimentar la celda de combustible PEM.

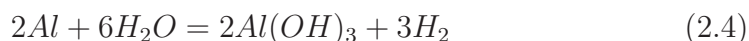
El proyecto *FreedomCar and Vehicle Technologies* (FCTV) es un programa de la oficina nacional de eficiencia energética y energías renovables del departamento de energía, dependiente del Departamento de Energía de los E.U., para el desarrollo de vehículos de transporte y tecnologías energéticamente eficientes y ambientalmente amigables, que permitan a los E.U. a utilizar menos petróleo. Los objetivos a largo plazo son desarrollar tecnologías progresivas que provean libertad de movilidad y seguridad energética. A la vez que se reducen los costos e impactos ambientales. La tabla 2.2 lista los objetivos para el año 2015 [11, 12].

Tabla 2.2: Objetivos del proyecto *FreedomCar* para el año 2015.

Objetivo	año 2015
Energía específica [MJ kg ⁻¹]	10.8
Capacidad volumétrica del sistema [%wt]	9
Capacidad volumétrica del sistema [kgH ₂ m ⁻³]	81
Densidad de energía [MJ L ⁻¹]	9.72
Costo de almacenamiento [\$ por kg H ₂]	67
Costo del sistema [\$ por kg por sistema]	3
Temperatura de operación [°C]	-40/60
Temperatura de entrega min/max [°C]	-40/85
Duración del ciclo de vida [ciclos de absorción/desorción]	1,500
Caudal (acelerador a fondo) [g s ⁻¹]	5
Presión de salida del tanque a la celda de combustible [bar]	2.5
Respuesta transiente [seg.] (10-90 % y 90-0 %)	15
Tasa de recarga de combustible [kgH ₂ min ⁻¹]	2.0

2.2. Generación de hidrógeno *in-situ* basada en aluminio.

Aunque el concepto de utilizar la reacción de aluminio metálico con agua para producir hidrógeno no es nuevo, existen investigaciones que afirman que esta reacción puede ser utilizada para alimentar celdas de combustible de hidrógeno en aplicaciones portátiles como generadores de emergencia o computadoras portátiles, e incluso para vehículos impulsados por celdas de combustible. A temperatura ambiente, la reacción entre el aluminio y agua, que forma hidróxido de aluminio e hidrógeno es la siguiente:

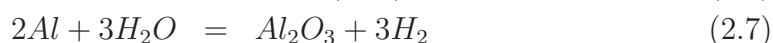
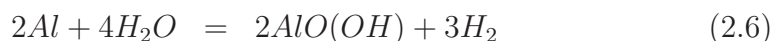
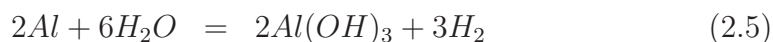


La capacidad gravimétrica se expresa como el porcentaje en peso de hidrógeno que se genera y debe incluir todos los reactivos y/o productos de reacción, para la reacción (2.4) es del 3.7% en peso y la capacidad volumétrica –masa de hidrógeno generado a partir un un volumen unitario– es de 46gH₂/L. Aunque esta reacción es termodinámicamente favorable, no procede debido a la presencia de una capa coherente y adherente de óxido de aluminio que se forma en la superficie de las partículas de aluminio, pasivando la reacción ya que no permite que el agua entre en contacto directo con el

aluminio metálico. La clave para inducir y mantener esta reacción a temperaturas cercanas a la del ambiente es la interrupción y/o remoción continua de esta capa de óxido. Se han investigado distintos métodos para promover la reacción de aluminio con agua; estos incluyen: agregar hidróxidos como el $NaOH$, óxidos promotores como el Al_2O_3 , y promotores salinos como el $NaCl$. Estos promotores actúan interrumpiendo la capa de óxido en la superficie del metal. Adicionalmente, se han ensayado reacciones de aleaciones de aluminio como aluminio-indio, aluminio-galio, entre otras; en este caso, la naturaleza de la aleación previene el desarrollo de una capa coherente de óxido de aluminio adherida al aluminio metálico. Sin embargo, ninguno de estos métodos ha probado tener viabilidad comercial hasta la fecha.

El uso de la reacción aluminio - agua para abastecer de combustible a vehículos impulsados por hidrógeno presenta aún varias dificultades. Primero, los sistemas de almacenamiento utilizando esta metodología no alcanzarán el objetivo de 6% en peso de hidrógeno y $45gH_2/L$. Segundo, a partir de las tasas de reacción de la cinética publicadas para el aluminio, parece difícil alcanzar el flujo mínimo indicado por el DOE para vehículos impulsados por celdas de combustible. Finalmente, el costo de producción de hidrógeno por este medio está determinado por el del aluminio metálico. En noviembre de 2007, el precio del aluminio era de \$2.36/kg. A este precio, el hidrógeno generado por la reacción aluminio-agua costaría aproximadamente \$21/kg H_2 . Aún asumiendo grandes volúmenes de producción, el precio objetivo del DOE para el hidrógeno, que es de \$2-3/kg H_2 , no sería alcanzado. Adicionalmente, el aprovisionamiento requerido para el mercado de vehículos en aplicaciones en masa sería problemático. Si bien los sistemas basados en la reacción aluminio-agua no pueden satisfacer los objetivos para almacenamiento vehicular de hidrógeno a bordo. El uso de aluminio como agente de separación del agua para la generación de hidrógeno puede tener utilidad para aplicaciones no vehiculares.

Las reacciones posibles para el sistema aluminio-agua son:



La primera reacción forma el hidróxido de aluminio llamado bayerita ($Al(OH)_3$) e hidrógeno; la segunda reacción forma el mono- hidróxido de

Tabla 2.3: Datos termodinámicos para la reacción aluminio-agua para formar bayerita (ecuación 2.4). [13]

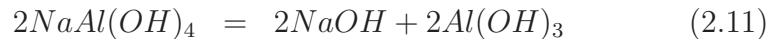
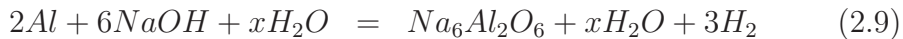
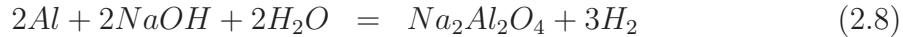
T [°C]	ΔH [kJ/mol H_2]	ΔS [J/K]	ΔG [kJ/mol H_2]
0	-277	26.2	-284
100	-284	3.29	-286
200	-291	-12.1	-285
300	-298	-25.1	-283
400	-306	-38.0	-280
500	-316	-51.8	-276
600	-328	-66.8	-270
700	-350	-90.9	-262
800	-369	-109	-252
900	-391	-128	-240
1000	-417	-149	-232

aluminio, ó bohemita, ($AlO(OH)$) e hidrógeno y, la tercera reacción forma óxido de aluminio, ó alúmina, e hidrógeno. Todas estas reacciones son termodinámicamente favorables desde temperatura ambiente y hasta la temperatura del punto de fusión del aluminio (660°C) y son altamente exotérmicas. Estos productos de reacción difieren en su nivel de hidratación. Sin embargo, las tres producen la misma cantidad de hidrógeno con respecto a la cantidad de aluminio reaccionada, solo difieren en la cantidad de agua que se necesita para llevar a cabo la reacción. Desde temperatura ambiente hasta 280°C , el producto más estable es $Al(OH)_3$, mientras que de 280 - 480°C el compuesto $AlO(OH)$ es más estable. Por arriba de los 480°C , el producto más estable es Al_2O_3 [14]. La termodinámica de la reacción (2.4) mostrada en la tabla 2.3 indica que el aluminio debería reaccionar espontáneamente con el agua. Sin embargo, en la práctica, si se tira un pedazo de aluminio al agua, este no reacciona bajo condiciones de temperatura ambiente, o incluso con agua hirviendo. Esto es porque el aluminio tiene adherida una capa delgada coherente de óxido de aluminio, Al_2O_3 , en su superficie y esta capa de alúmina evita la reacción. Así que la clave para inducir y mantener la reacción con agua a temperatura ambiente es la interrupción y/o remoción continua de la capa de alúmina hidratada.

2.3. Enfoques de promoción de la reacción.

2.3.1. Promotores en forma de hidróxidos:

Existen varias patentes registradas en los E.U. que describen el uso de hidróxidos, principalmente hidróxido de sodio ($NaOH$) para promover las reacciones de aluminio con agua [15, 16, 17, 18, 19]. Hay dos referencias técnicas pertinentes a este respecto. La primera de Belitskus [20], en donde se describen experimentos con varios especímenes de aluminio, incluyendo un bloque cilíndrico, polvos sin compactar y pellet de varias densidades, los que se hicieron reaccionar con soluciones acuosas de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones para producir gas de hidrógeno a temperaturas cercanas a las del ambiente. Se observó la formación de aluminato de sodio, así como la regeneración del hidróxido de sodio por la precipitación de hidróxido de aluminio. Stockburger *et.al.* [21] describen generadores de hidrógeno en los cuales se reaccionó con soluciones acuosas de hidróxido de sodio 5.75M. Los tipos de reacción que pueden ocurrir entre el aluminio, hidróxido de sodio, y agua son los que se muestran enseguida:



Uno de los problemas con el uso de soluciones acuosas de NaOH es la naturaleza corrosiva del líquido, que puede ocasionar corrosión al equipo del sistema generador.

2.3.2. Promotores en forma de óxidos:

Se ha demostrado que las mezclas de aluminio y óxido de aluminio (Al_2O_3) en polvo, son reactivas con agua en el rango de pH de 4 - 9 [22, 23, 24] y a temperaturas de 10 - 90°C. Estas mezclas de polvos pueden ser molidas, mediante molinos de bolas de alta energía, para producir reacciones que generan hidrógeno. De esta manera, se puede generar hidrógeno a temperatura ambiente utilizando esencialmente agua co pH neutro, aunque la tasa de evolución del hidrógeno generado incrementa conforme se incrementa la temperatura.

El óxido de aluminio puede estar en forma de bayerita, bohemita, γ -alúmina, o α -alúmina. Los polvos de α -alúmina se reportan como los que dan la mejor evolución de hidrógeno. Se ha especulado que la molienda de polvos de aluminio y óxido de aluminio ayuda a la interrupción mecánica de la capa coherente de óxido adherida al aluminio, siendo esta la razón en el incremento de la generación de hidrógeno en agua con pH neutro [22, 23, 24]. Sin embargo, investigaciones recientes sugieren que el efecto del óxido de aluminio en la reactividad del aluminio con agua puede ser también de naturaleza mecano-química [25].

2.4. Propiedades de la reacción aluminio-agua relativas a las propiedades del sistema abordo.

2.4.1. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno:

Uno de los parámetros más importantes de los materiales para el almacenamiento a bordo es: la capacidad de hidrógeno disponible en términos de peso y volumen. El DOE propone objetivos que se refieren al sistema e incluyen reactivos, productos, y todo el balance de planta para contenerlos (incluyendo el tanque), aquí se considera la capacidad de los materiales, como consideración inicial para determinar la posibilidad de alcanzar los objetivos. La capacidad gravimétrica se expresa usualmente en porcentaje peso de hidrógeno y debe incluir todos los reactivos y/o productos de reacción. Ya que por debajo de los 280°C la formación de la bayerita es termodinámicamente favorable, consideraremos solamente la reacción mostrada en la siguiente ecuación:



El rendimiento gravimétrico de hidrógeno, basado en aluminio solamente sin incluir el agua, es de 11 % en peso pero no es un factor de relevancia ya que, aún si el agua pudiera proveerse, por ejemplo, del flujo de salida de la celda de combustible –lo cual es poco probable [26]–, los productos de la reacción del hidróxido permanecen a bordo del sistema y deben incluirse en el peso. Así que, la mejor densidad gravimétrica teórica para la reacción de este material es de 3.7 %wt. En cualquier sistema práctico, mucha o toda el agua necesaria necesita ser almacenada a bordo, así como adiciones promotoras

de la reacción ($NaOH$, $NaCl$, Al_2O_3), que agregarán peso y disminuirán la densidad en peso del hidrógeno. Valores estimados para algunos de los esquemas promotores descritos anteriormente se dan en la tabla 2.4. La densidad volumétrica de hidrógeno del material para las reacciones puede ser estimada conociendo la densidad del material y la fracción en peso de hidrógeno. Así, el lado izquierdo de la ecuación 2.12 corresponde a la densidad del material en general, que es de 1.26g/mL y una densidad en peso de 3.7% en peso de hidrógeno. La densidad en volumen de hidrógeno (para los materiales solamente) es entonces de aproximadamente $46\text{gH}_2/\text{L}$. Las capacidades volumétricas para los diferentes esquemas se incluyen también en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Capacidades de producción de hidrógeno en peso y volumen para diferentes esquemas de promoción de la reacción.

Material	Capacidad Gravimétrica [%wt H_2]	Capacidad Volumétrica [g H_2 /L]
Aluminio puro	3.7	46
Promotor Hidróxido	2.5	36
Promotor Oxido	2.5	40.6
Promotor sal NaCl	2.8	39
Aleación Ga 20/Al 80	3.0	37

2.4.2. Tasa de liberación de hidrógeno:

Los datos mostrados para los diferentes esquemas de promoción de la reacción indican que la tasa de reacción de la separación del agua tiene en general una fuerte dependencia de la temperatura. También, como la reacción ocurre en la superficie del metal, la tasa de generación de hidrógeno para un sistema dado está relacionada al área superficial de las partículas de aluminio en contacto con el agua. Las tasas de producción experimental de hidrógeno son usualmente reportadas en términos de la cantidad de material, esto es, $\text{g } H_2/\text{g } Al$ por unidad de tiempo a una temperatura dada, pero los parámetros del material (p.ej., tamaño de partícula o área superficial) no son siempre dados, haciendo la comparación entre los esquemas de promoción poco significativa.

Para operar una celda de combustible vehicular de 80kW se requiere una tasa de entrega de hidrógeno de 1.6g/seg , a una tasa de reacción cinética de

2×10^{-4} g H_2 /seg/g *Al*, se deben reaccionar 8000g de aluminio con la cantidad necesaria de agua para poder alcanzar la tasa de entrega necesaria. Esto muestra claramente que la cinética de la reacción aluminio agua –al menos con las documentadas actualmente por la literatura– sean problemáticas para aplicaciones vehiculares.

2.4.3. Regeneración de los productos de la reacción aluminio agua:

Todos los esquemas de promoción de la reacción resultan en la formación de hidróxido de aluminio y es este material el que debe refinarse nuevamente a aluminio puro. Es necesaria una alta eficiencia para hacer viable este proceso para la generación de hidrógeno. Además, cualquier especie en aleación o material utilizado para promover la reacción (como *NaOH* o *NaCl*) debe ser completamente recuperable (o casi en su totalidad). Una excelente discusión del proceso para la producción primaria de aluminio, así como valores mundiales de los requerimientos de energía para la fundición de aluminio, pueden encontrarse en el sitio web del Instituto Internacional del Aluminio (www.world-aluminium.org). Brevemente, este proceso es como sigue: El refinamiento de aluminio a partir del mineral de bauxita utiliza el proceso químico Bayer [27], que forma un hidrato que es esencialmente el mismo que el producto de reacción generado anteriormente entre el aluminio y el agua. La alúmina se reduce electrolíticamente a aluminio metálico a 900°C utilizando el proceso *Hall-Heroult* [27], produciendo un metal con 99.7% de pureza. La figura 2.1 muestra el esquema de una cuba electrolítica para llevar a cabo este proceso. Un esquema para el ciclo de regeneración para el material consumido en la generación de hidrógeno a bordo sería esencialmente similar. El producto de reacción sería primero calcinado para remover el agua y formar alúmina, Al_2O_3 , Esta sería entonces reducida electrolíticamente a aluminio metálico.

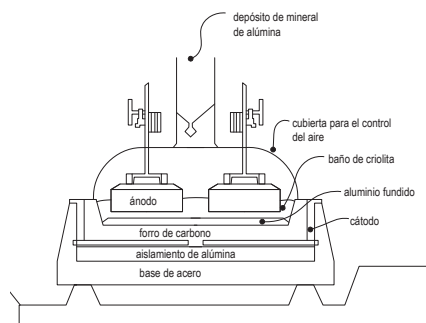


Figura 2.1: Cuba electrlítica para llevar a cabo el proceso Hall-Heroult.

2.5. Cinética química.

La cinética química, también conocida como cinética de la reacción, es el estudio de la tasa de reacción de los procesos químicos. La cinética química incluye investigaciones de cómo las diferentes condiciones experimentales pueden influenciar la velocidad de la reacción química y proveer información acerca de los mecanismos de reacción y los estados de transición, así como la construcción de modelos matemáticos que puedan describir las características de la reacción química. En 1864, *Peter Waage* y *Cato Guldberg* fueron pioneros en el desarrollo de la cinética química al formular la ley de acción de masas [28], que dice que la velocidad de una reacción química es proporcional a la cantidad de las sustancias reaccionando.

2.5.1. Tasa de reacción.

La cinética química se encarga de determinar de manera experimental las tasas de reacción, de las que posteriormente se derivan las leyes y constantes de reacción. Para las reacciones de orden cero, existen leyes de reacción relativamente simples (para los cuales las tasas de reacción son independientes de la concentración), reacciones de primer y segundo orden, y pueden ser deducidas para otros órdenes de reacción [29]. En las reacciones consecutivas, la cinética frecuentemente se determina por el tamaño del escalón de la tasa de reacción. En reacciones de primer orden consecutivas, una aproximación de estado estacionario puede simplificar la ley de reacción. La energía de activación es determinada experimentalmente a través de las ecuaciones de *Arrhenius* y *Eyring*. Los factores que influyen principalmente la tasa de reacción incluyen: el estado físico de los reactantes, la concentración, la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, y si hay o no catalizadores presentes en la reacción.

2.5.2. Factores que afectan la tasa de reacción.

Naturaleza de los reactantes.

Dependiendo de qué sustancias están reaccionando, varía el tiempo de reacción. Las reacciones ácidas, la formación de sales, el intercambio de iones son reacciones rápidas. Cuando se forman enlaces covalentes entre las moléculas o se intercambian moléculas, las reacciones tienden a ser lentas. La naturale-

za y fuerza de los enlaces tiene gran influencia en la tasa de transformación de los reactantes en productos. Las reacciones en las que intervienen menos rearrreglos de enlaces proceden más rápido que en las que intervienen mayores rearrreglos de enlaces.

Estado físico.

El estado de agregación (sólido, líquido o gas) de los reactantes también es un factor importante de la tasa de cambio. Cuando los reactantes están en la misma fase, como en una solución acuosa, el agitación térmica los pone en contacto. Sin embargo, cuando se encuentran en diferentes fases, la reacción se limita a la interface entre los reactantes. La reacción solo puede ocurrir en su área de contacto, en el caso de un líquido y un gas, en la superficie del líquido. El mezclado y agitación vigoroso puede ser necesario para completar la reacción. Esto significa que, entre más finamente dividido se encuentre un reactante sólido o líquido, tendrá mayor área de superficie por unidad de volumen, y tendrá mayor contacto con el otro reactante, y la reacción será más rápida. Reacciones orgánicas en agua son la excepción a la regla, y las reacciones homogéneas son más rápidas que las heterogéneas.

Concentración.

La concentración juega un papel muy importante en las reacciones, de acuerdo a la teoría de las colisiones en las reacciones químicas, debido a que las moléculas deben chocar entre sí para reaccionar. Si consideramos dos reactantes en un contenedor cerrado. Todas las moléculas dentro están colisionando continuamente. Al incrementar la cantidad de uno o más de los reactantes, la frecuencia con que las moléculas chocan entre sí se incrementa, incrementando así, la tasa de reacción.

Temperatura.

La temperatura usualmente tiene un efecto importante en la tasa de reacción química ya que, las moléculas de una temperatura mayor tienen mayor energía térmica. Aunque la frecuencia de colisiones es mayor a temperaturas más altas, esto contribuye solo un poco al incremento de la tasa de reacción. Es mucho más importante el hecho de que la proporción de moléculas reactantes con suficiente energía para reaccionar sea suficientemente mayor

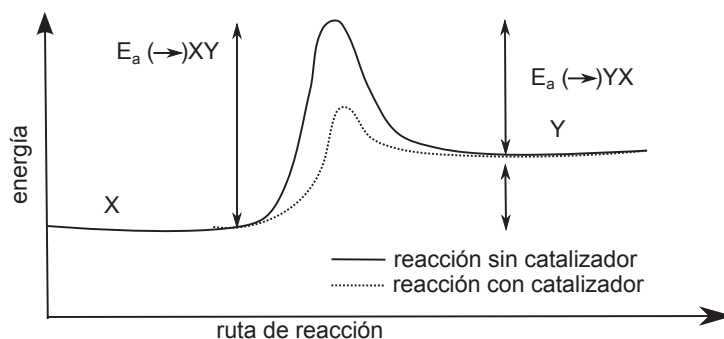


Figura 2.2: Diagrama genérico de energía potencial mostrando el efecto de un catalizador en una reacción endotérmica hipotética. La presencia del catalizador establece una ruta de reacción diferente (línea a trazos) con una energía de activación menor. El resultado final y la termodinámica general son la misma.

(energía mayor de la energía de activación: $E > E_a$). Como se explica en detalle por la distribución de la energía de las moléculas de *Maxwell-Boltzmann* [27]. La cinética de una reacción puede también ser estudiada mediante una aproximación de salto de temperatura. Esto implica un incremento súbito en la temperatura y observar la tasa de relajación de un proceso en equilibrio.

Catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que acelera la tasa de reacción química, pero permanece químicamente inalterada. El catalizador incrementa la tasa de reacción al proveer un mecanismo de reacción diferente que ocurre con una energía de activación menor (ver figura 2.2). En la auto-catálisis uno de los productos de reacción es él mismo un catalizador para la reacción, creando una retroalimentación positiva. Un catalizador no afecta la posición de equilibrio químico, ya que el catalizador acelera la reacción en ambos sentidos.

Agitar o mezclar una solución también acelerará la tasa de reacción química, ya que da a las partículas mayor energía cinética, incrementando el número de colisiones entre reactantes y dando así la posibilidad de colisiones exitosas.

Presión.

El incremento en la presión en una reacción incrementará el número de colisiones entre los reactantes, incrementando la tasa de reacción. Esto es debido a que la actividad del gas es directamente proporcional a la presión parcial del gas. Un efecto similar se da al incrementar la concentración de la solución.

2.5.3. Equilibrio.

Mientras que la cinética química trata acerca de la tasa de reacción química, la termodinámica determina hasta dónde una reacción química puede ocurrir. En una reacción reversible, el equilibrio químico se alcanza cuando la tasa de la reacción en el sentido directo e inverso se igualan y las concentraciones de reactantes y productos no cambian más. Esto se demuestra por ejemplo en el proceso *Haber-Bosch* [30], al combinar nitrógeno e hidrógeno para producir amoníaco. Los relojes de reacción química –como la reacción *Belousov-Zhabotinsky* [31]– demuestran que la concentración de los componentes pueden oscilar por un largo periodo de tiempo antes de alcanzar el equilibrio.

2.5.4. Energía Libre.

En términos generales, el cambio de energía libre (ΔG) de la reacción determina si un cambio químico tendrá lugar, pero es la cinética la que describe que tan rápido ocurrirá el cambio. Una reacción puede ser muy exotérmica y tener un cambio de entropía muy positivo pero en la práctica puede no darse si la reacción es muy lenta. Si un reactante puede dar dos diferentes productos, se formará primero el que es termodinámicamente más estable, excepto en circunstancias especiales –se dice entonces que la reacción está bajo control de la cinética de reacción.

El principio de *Curtin-Hammett* [32] aplica al determinar la razón de productos para dos reactantes reaccionando rápidamente, dando cada uno un diferente producto. Es posible hacer predicciones acerca de las constantes de tasa de reacción para reacciones a partir de las relaciones de la energía libre. El efecto de isótopo cinético es la diferencia en la tasa de reacción química cuando un átomo en uno de los reactantes es reemplazado por uno de sus isótopos. La cinética química da información del tiempo de residencia y el calor transferido en un reactor químico en la ingeniería química y la

distribución molar de masa en la química de polímeros.

2.5.5. Aplicaciones.

Los modelos matemáticos que describen la cinética de reacción de una reacción química proveen a los químicos e ingenieros químicos de herramientas para entender mejor y describir procesos tales como la descomposición de alimentos, crecimiento de microorganismos, descomposición de ozono en la estratósfera, y la compleja química de los sistemas biológicos. Estos modelos pueden usarse también en el diseño o modificación de reactores químicos para optimizar la producción dando, de manera más eficiente productos separados, y eliminar subproductos ambientalmente peligrosos. Cuando se realiza el crack catalítico de hidrocarburos pesados en gasolina y gas ligero, por ejemplo, los modelos de la cinética pueden usarse para encontrar la temperatura y presión a la cual ocurrirá la mayor conversión de hidrocarburos en gasolina.

2.6. Materiales intermetálicos.

El término intermetálico se refiere a todos los aspectos relacionados con los compuestos químicos ordenados entre dos o más metales: “Estos –los intermetálicos– generalmente se forman por metales no similares químicamente y se combinan siguiendo las reglas de valencia química. Como suelen tener fuerte enlace (iónico o covalente), sus propiedades son esencialmente no-metálicas. Por lo general, muestran una deficiente ductilidad y pobre conductividad eléctrica, y pueden tener una estructura cristalina compleja” [34]. De manera común, se refiere a fases en estado sólido que involucran metales. Aún cuando el término compuesto intermetálico, aplicado a fases sólidas, ha estado en uso por muchos años, su introducción fue rechazada, por ejemplo, por Hume-Rothery en 1955 [33]. Muchos compuestos intermetálicos son simplemente llamados “aleaciones”, aunque estrictamente no lo sean. Por ejemplo, aleaciones metálicas complejas son compuestos intermetálicos con grandes celdas unitarias. Schulze en 1967, define los compuestos intermetálicos como: “fases sólidas conteniendo dos o más elementos metálicos, y de manera opcional con uno o más elementos no metálicos, cuya estructura cristalina difiere de la de sus constituyentes” [35]. Bajo esta definición se incluyen los siguientes:

- Compuestos electrónicos (o de Hume-Rothery),

- Fases de Laves, Frank-Kasper y de Nowotny,
- Fases Zintl

En la definición de metal se incluyen los siguientes elementos:

- los llamados “metales pobres”: aluminio, galio, indio, tantalio, estaño y plomo,
- Algunos de los metaloides como: silicio, germanio, arsénico, antimonio y telurio.

Las aleaciones, que son una mezcla homogénea de metales –entendiendo por mezcla al sistema conformado por dos o más sustancias puras pero no combinadas químicamente, es decir, cada componente mantiene su identidad y propiedades químicas–, y los compuestos intersticiales como los carburos y nitruros están excluidas de esta definición [36]. Sin embargo, los compuestos intermetálicos intersticiales se incluyen como aleaciones de compuestos intermetálicos con un metal. Los compuestos intermetálicos son generalmente frágiles y con un alto punto de fusión. A menudo ofrecen una solución de compromiso entre las propiedades de los materiales cerámicos y los metálicos cuando la dureza y/o resistencia a altas temperaturas es suficientemente importante como para sacrificar un poco la tenacidad y la facilidad de procesamiento. Pueden también exhibir propiedades deseables como magnéticas, superconductividad y propiedades químicas, debido a su fuerte orden interno y enlace mixto –metálico y iónico/covalente–, respectivamente.

Los intermetálicos han dado lugar al desarrollo de diversos materiales. Algunos ejemplos incluyen nuevas aleaciones de aceros y los nuevos materiales de almacenamiento de hidrógeno en baterías de níquel metal-hidruro. El Ni_3Al , fase de endurecimiento en las conocidas superaleaciones de base níquel; los diferentes aluminuros de titanio han atraído el interés para aplicaciones de álabes de turbinas, y también se utiliza en cantidades muy pequeñas para el refinamiento de grano de las aleaciones de titanio [37].

2.6.1. El sistema Aluminio-Cobre.

Los elementos que más comunmente se encuentran presentes para incrementar la resistencia en las aleaciones de aluminio comercial –particularmente cuando se combinan con el trabajado en frío o tratamientos térmicos, o

ambos— son el manganeso, silicio, cobre, magnesio y zinc [38]. Todos estos tienen una solubilidad sólida significativa en el aluminio, y en todos los casos, esta solubilidad aumenta con la temperatura (ver figura 2.3). Cuando el contenido de los elementos de aleación excede el límite de la solubilidad sólida, el elemento aleante produce fases secundarias con constituyentes microestructurales que pueden consistir ya sea de la aleación pura o una fase de un compuesto intermetálico.

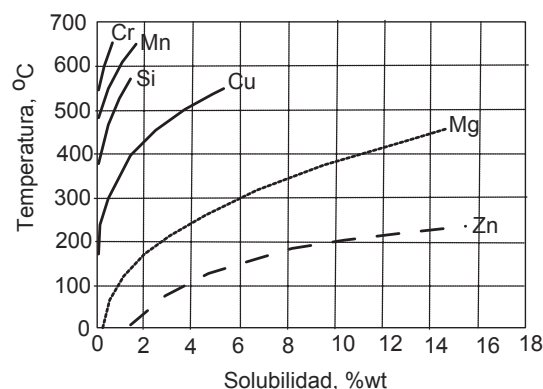


Figura 2.3: Solubilidad sólida del *Mn*, *Si*, *Cu*, *Mg* y *Zn* en aluminio.

La amplia variedad de fases intermetálicas en las aleaciones de aluminio, ocurre debido a que el aluminio es altamente electronegativo y trivalente, por lo cual ha sido sujeta de considerable estudio [39, 40, 41]. Los detalles dependen de las proporciones y cantidades totales de los elementos aleantes presentes y se requiere del diagrama de fases correspondientes para su predicción [38]. En la tabla 2.5 se muestran las fases conocidas para el sistema aluminio-cobre.

Diagrama de fases Al-Cu.

La figura 2.4 muestra el diagrama de fases del sistema aluminio-cobre. En este diagrama podemos ver la fase estable θ , que tiene un rango composicional estrecho que va desde 52.5 ~ 53.7%wt Cu. En esta región de fase se encuentra el material intermetálico Al_2Cu [42], que presenta un estructura de dos celdas cúbicas interpenetradas, correspondiendo al símbolo Pearson $tI12$, grupo espacial $I4/mcm$ [43]. Con una densidad de 4.358g/cm³ [44]

Tabla 2.5: Fases presentes en el diagrama de fases aluminio-cobre.

Fase	Composición [%wt Cu]	Símbolo Pearson	Grupo espacial
(Al)	0 - 5.65	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}$m</i>
θ	52.5 - 53.7	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>
η_1	70.0 - 72.2	<i>oP16</i> <i>oC16</i>	<i>PbanCmmm</i>
η_2	70.0 - 72.1	<i>mC20</i>	<i>C2/m</i>
ζ_1	74.4 - 77.8	<i>hP42</i>	<i>P6/mmm</i>
ζ_2	74.7 - 75.2	1	...
ϵ_1	77.5 - 79.4	2	...
ϵ_2	72.2 - 78.7	<i>hP4</i>	<i>P6$\bar{3}$/mmc</i>
δ	77.4 - 78.3	3	<i>R$\bar{3}$m</i>
γ_0	77.8 - 84	4	...
γ_1	79.7 - 84	<i>cP52</i>	<i>P4$\bar{3}$m</i>
β_0	83.1 - 84.7	4	...
β	85.0 - 91.5	<i>cl2</i>	<i>Im$\bar{3}$m</i>
α_2	88.5 - 89	5	...
(Cu)	90.6 - 100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}$m</i>
fases metaestables			
θ'	...	<i>tP6</i>	...
β' ...	<i>cF16</i>	<i>Fm$\bar{3}$m</i>	
Al_3Cu_2	61 - 70	<i>hP5</i>	<i>P$\bar{3}$ml</i>

2.7. Funcionamiento del Anemómetro de Temperatura Constante (CTA).

La figura 2.5 muestra la primera ley de la termodinámica aplicada a un sensor de flujo de masa. La aplicación de la primera ley a sensores térmicos provee la base para determinar las cantidades deseadas, tales como: velocidad puntual, velocidad de masa puntual, o tasa de flujo total de masa. Aplicada a la figura 2.5, la primera ley establece que la energía dentro del volumen de control es igual a la energía de salida más la energía almacenada. Por practicidad se hace la suposición de operación en estado estacionario (e.d. no hay energía almacenada) y no hay transferencia de calor vía radiación, tenemos:

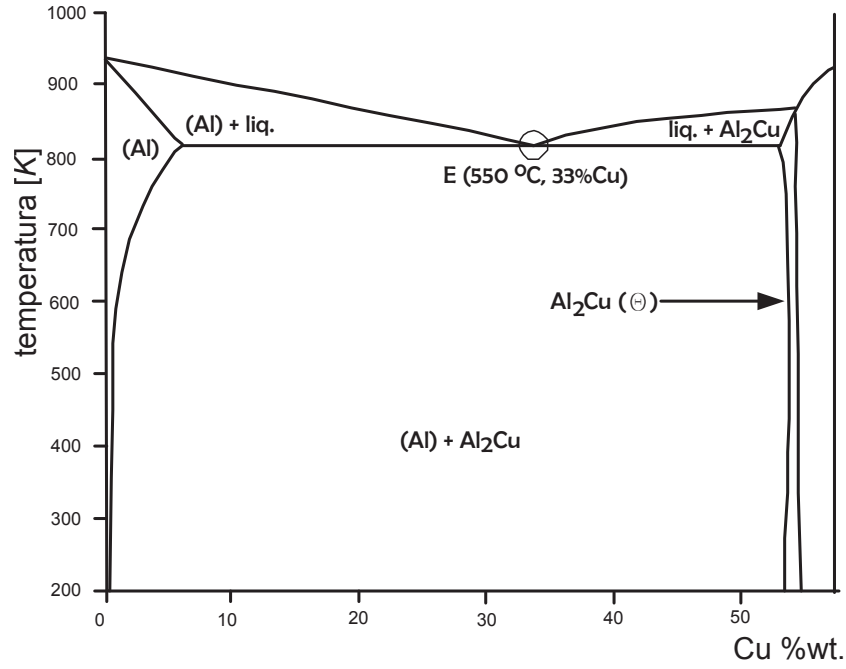


Figura 2.4: Porción del diagrama de equilibrio Al-Cu, donde se muestra la composición correspondiente de la fase $\theta(Al_2Cu)$.

$$w = q_c + q_l \quad (2.13)$$

El calor transferido q_c debido a la convección natural y forzada se expresa normalmente en términos del coeficiente de transferencia de calor, h , como:

$$q_c = hA_v(T_e - T_a) \quad (2.14)$$

Donde $A_v = \pi dL$ es el área de la superficie externa del sensor de flujo de masa. También, la potencia eléctrica, w , se expresa usualmente como:

$$w = \frac{E_v^2}{R_v} \quad (2.15)$$

Donde E_v es el voltaje que pasa por el sensor, y R_v su resistencia eléctrica. Para el sensor que se muestra en la figura 2.5, q_l es el calor conducido del extremo caliente del sensor de longitud L . La mayor parte de este calor se retira por convección por el gas en movimiento, y una pequeña fracción se

conduce a la sonda. En sensores de velocidad bien diseñados, q_l es por mucho entre 10 % y 15 % de w , una fracción que disminuye conforme la velocidad se incrementa.

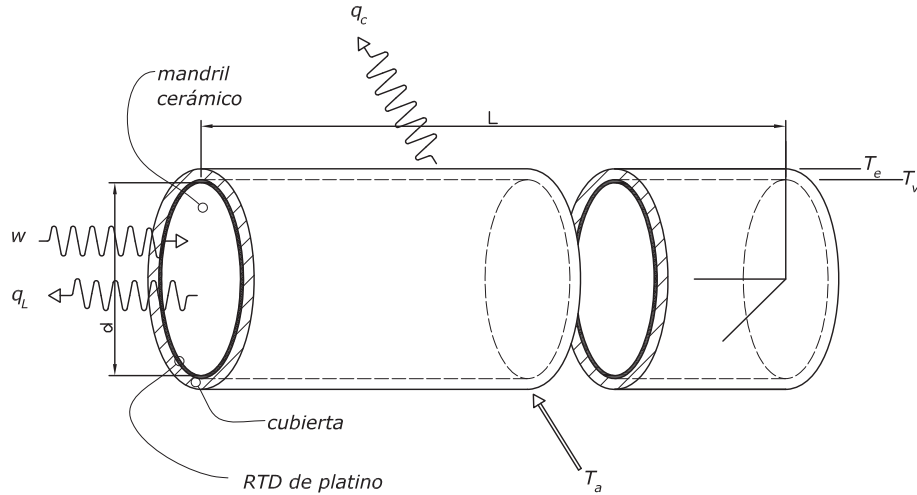


Figura 2.5: Flujo de calor en el anemómetro a temperatura constante.

En la figura 2.5 se muestra un sensor de flujo de masa con una cubierta, o envoltura. En este caso, la temperatura de la superficie, T_e , es un poco menor que la temperatura, T_v , del embobinado de platino o película, ya que existe una caída de temperatura necesaria para que pase el calor, q_e , a través de la envoltura, la capa de cemento y el tubo metálico. Esto se expresa como:

$$T_e = T_v - q_e - R_s \quad (2.16)$$

Donde R_s es la resistividad térmica de la envoltura en unidades de $[K/W]$ (Kelvin por Watt). R_s es una constante para un sensor dado y es la suma de las resistividades térmicas de la capa de cemento y el tubo metálico. Para un sensor de flujo de masa sin cubierta, la temperatura de la superficie, T_e , es idéntica a la temperatura de la película o alambre, T_v , así que R_s se anula en la ecuación 2.16.

En un sensor industrial recubierto bien diseñado, R_s se minimiza y es del orden de $[1K/W]$. Como se deduce de la ecuación 2.16, el efecto de la resistencia de la envoltura se incrementa conforme la velocidad —es decir, q_c — aumenta. El efecto es casi despreciable a velocidades bajas, pero a altas

velocidades es responsable de la caída característica en la curva de potencia contra masa o velocidad de flujo, cuando se calibra con un flujo. La presencia de conducción del extremo del sensor significa que la temperatura del sensor varía con la coordenada axial Y de la figura 2.5; La temperatura, T_v , realmente medida por el sensor es la temperatura promedio sobre la longitud L , o:

$$T_v = \frac{1}{L} \int_0^L T_v(y) dy \quad (2.17)$$

Bruun [45] presenta una solución analítica para $T_v(y)$ para alambres calentados de longitud finita con conducción en un extremo. La temperatura promedio dada por la ecuación 2.17 es la expresión correcta para la temperatura T_v y se define así. De manera similar, T_e es la temperatura promedio de la superficie sobre la longitud L . Para medidores de flujo de masa de temperatura constante, el mandril cerámico tiene una variación de temperatura radial despreciable y tiene entonces una temperatura local $T_v(y)$ y temperatura promedio T_v .

2.8. Instrumentación electrónica.

La instrumentación electrónica es la parte de la electrónica, principalmente analógica, que se encarga del diseño y manejo de los aparatos electrónicos y eléctricos, sobre todo para su uso en mediciones –instrumentos de medición–.

En física, química e ingeniería, un instrumento de medición es un aparato que se usa para comparar magnitudes físicas mediante un proceso de medición. Como unidades de medida se utilizan objetos y sucesos previamente establecidos como estándares o patrones y de la medición resulta un número que es la relación entre el objeto de estudio y la unidad de referencia. Los instrumentos de medición son el medio por el que se hace esta conversión.

Dos características importantes de un instrumento de medida son la precisión y la sensibilidad.

2.8.1. Sensores.

Un sensor es un dispositivo capaz de detectar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, y transformarlas en variables eléctricas [46]. Las variables de instrumentación pueden ser por ejemplo: tempera-

tura, intensidad lumínica, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc. Una magnitud eléctrica puede ser una resistencia eléctrica (como en un RTD), una capacidad eléctrica (como en un sensor de humedad), una tensión eléctrica (como en un termopar), una corriente eléctrica (como en un fototransistor), etc.

El sensor se encuentra siempre en contacto con la variable de instrumentación a medir, con lo que puede decirse también que, es un dispositivo que aprovecha una de sus propiedades con el fin de adaptar la señal que mide para que la pueda interpretar otro dispositivo.

Características de un sensor [46].

Rango de medida: dominio en la magnitud medida en el que puede aplicarse el sensor.

Precisión: es el error de medida máximo esperado.

Offset o desviación de cero: valor de la variable de salida cuando la variable de entrada es nula. Si el rango de medida no llega a valores nulos de la variable de entrada, habitualmente se establece otro punto de referencia para definir el offset.

Linealidad: es la medida de cuánto difiere la salida del sensor, tomando como referencia su comportamiento ideal, sobre el total del rango de operación del sensor. Usualmente se da en términos de un porcentaje de la escala completa.

Sensibilidad de un sensor: relación entre la variación de la magnitud de salida y la variación de la magnitud de entrada.

Resolución: mínima variación de la magnitud de entrada que puede apreciarse a la salida.

Rapidez de respuesta: puede ser un tiempo fijo o depender de cuánto varíe la magnitud a medir. Depende de la capacidad del sistema para seguir las variaciones de la magnitud de entrada.

Derivas: son otras magnitudes, aparte de la medida como magnitud de entrada, que influyen en la variable de salida. Por ejemplo, pueden ser condiciones ambientales, como la humedad, la temperatura u otras como el envejecimiento (oxidación, desgaste, etc.) del sensor.

Repetitividad: error esperado al repetir varias veces la misma medida.

Por lo general, la señal de salida de los sensores no es apta para su lectura directa y a veces tampoco para su procesado, por lo que se usa un circuito de acondicionamiento, como por ejemplo un puente de *Wheatstone*, amplificadores y filtros electrónicos que adaptan la señal a los niveles apropiados para el resto de la circuitería.

2.8.2. RTD.

Los detectores de temperatura resistivos (*RTD*, *Resistance Temperature Detector*) son sensores de temperatura basados en la variación de la resistencia de un conductor con la temperatura [47].

Al calentarse un metal, habrá una mayor agitación térmica, dispersándose más los electrones y reduciéndose su velocidad media, aumentando la resistencia. A mayor temperatura, mayor agitación, y mayor resistencia. Por lo general, la variación es bastante lineal en márgenes amplios de temperatura. La variación de la resistencia puede ser expresada de manera polinómica como sigue a continuación.

$$R = R_0 + (1 + \alpha\Delta T) \quad (2.18)$$

donde:

R_0 es la resistencia a la temperatura de referencia T_0

ΔT es la desviación de temperatura respecto a T_0 ($\Delta T = T - T_0$)

α es el coeficiente de temperatura del conductor especificado a 0°C , interesa que sea de gran valor y constante con la temperatura.

Los materiales empleados para la construcción de sensores RTD suelen ser conductores tales como el cobre, el níquel o el platino. De todos ellos es el platino el que presenta mejores características.

Ventajas de los Sensores RTD.

- Rango de temperaturas bastante amplio.
- Proporciona las mediciones de temperatura con mayor exactitud y repetitividad.
- El valor de resistencia del sensor RTD puede ser ajustado con gran exactitud por el fabricante (*trimming*), de manera que su tolerancia sea mínima. Además, éste será bastante estable con el tiempo – presentando derivas en la medición del orden de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C/año}$ –.
- La relación entre la temperatura y la resistencia es la más lineal.
- Los sensores RTD tienen una sensibilidad mayor que los termopares. La tensión debida a cambios de temperatura puede ser unas diez veces mayor. Y también, a diferencia de los termopares, no son necesarios cables de interconexión especiales ni compensación de la unión de referencia.
- La existencia de curvas de calibración estándar para los distintos tipos de sensores RTD (según el material conductor, R_0 y α), facilita la posibilidad de intercambiar sensores entre distintos fabricantes.

Inconvenientes de los Sensores RTD.

- Dado que el platino y el resto de materiales conductores tienen todos una resistividad muy baja, para conseguir un valor significativo de resistencia será necesario devanar un hilo de conductor bastante largo, por lo que, sumando el elevado coste de por sí de estos materiales, el coste de un sensor RTD será mayor que el de un termopar o un termistor.
- El tamaño y la masa de un sensor RTD será también mayor que el de un termopar o un termistor, limitando además su velocidad de reacción.
- Los sensores RTD se ven afectados por el autocalentamiento.
- Los sensores RTD no son tan durables como los termopares ante vibraciones y golpes.

En definitiva, los sensores RTD son los más apropiados para aplicaciones en las que la exactitud de la medida es crítica mientras que la velocidad y el costo son menos importantes.

2.8.3. Acondicionadores de señal.

Como se mencionó anteriormente la señal de salida de un sensor no suele tener características adecuadas para su procesamiento. Por lo general necesita ser amplificada para adaptar sus niveles a los del resto de la circuitería.

Pero, no sólo hay que adaptar niveles, también puede que la salida del sensor no sea lineal o incluso que ésta dependa de las condiciones de funcionamiento (como la temperatura ambiente o la tensión de alimentación) por lo que hay que linealizar el sensor y compensar sus variaciones [48]. La compensación puede ser *hardware* o *software*, en este último caso ya no es parte del acondicionador.

Otras veces la información de la señal no está en su nivel de tensión pero, puede que esté en su frecuencia, su corriente o en algún otro parámetro, por lo que también se pueden necesitar demoduladores, filtros o convertidores corriente-tensión. Por último, entre el acondicionador y el siguiente paso en el procesado de la señal puede haber una cierta distancia o un alto nivel de ruido, por lo que una señal de tensión no es adecuada al verse muy afectada por estos dos factores. En este caso se debe adecuar la señal para su transporte.

2.8.4. Digitalización.

Para un procesado de la señal eficaz hay que convertir la señal en digital. Esto significa que, en la instrumentación del sistema de medición, se contará con un módulo electrónico cuya labor es convertir la señal de tensión eléctrica –o corriente, o frecuencia– en una serie de valores lógicos-digitales (*byte's*), procesables por los distintos programas computacionales.

2.9. Instrumentación virtual.

Una de las nuevas tendencias en la instrumentación electrónica es la *instrumentación virtual*. La idea es sustituir y ampliar elementos: “hardware”, por otros: “software”, para ello se emplea un procesador –normalmente una computadora personal– que ejecute un programa específico, este programa se comunica con los dispositivos para configurarlos y leer sus mediciones.

Una de las ventajas de la instrumentación virtual es la de ser capaz de automatizar las mediciones, el procesado de la información, visualización y ejecución remota, entre otras.

2.9.1. LabVIEW.

El *Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench* (LabVIEW), es una plataforma y ambiente de desarrollo para el lenguaje de programación visual de National Instruments. El propósito de tal programación es automatizar el uso y procesamiento de equipo de medición en cualquier arreglo de laboratorio [49].

El lenguaje gráfico –llamado *lenguaje G*– fue creado originalmente para sistemas Apple Macintosh en 1986, LabVIEW se usa de manera común para adquisición de datos, control de instrumentos, y automatización industrial en una variedad de plataformas incluyendo Microsoft Windows, varias versiones de UNIX, LINUX, y MAC OS.

Programación en LabVIEW.

Flujo de datos de los programas.

El lenguaje G es un lenguaje de programación de flujo de datos. Su ejecución está determinada por la estructura de un diagrama de pictogramas (nodos), en los cuales el programador conecta distintos nodos de función al dibujar alambres entre ellos. Estos alambres propagan las variables y cualquier nodo puede ejecutarse tan pronto como todos sus datos de entrada estén disponibles. Ya que este caso puede darse simultáneamente para múltiples nodos, G es capaz de ejecutarse en paralelo. El hardware de multi-proceso y multi-hilo es aprovechado de manera automática por el programador de tareas embebido, el cual multiplexa múltiples hilos del sistema operativo sobre los nodos listos a ejecutarse.

Programación gráfica.

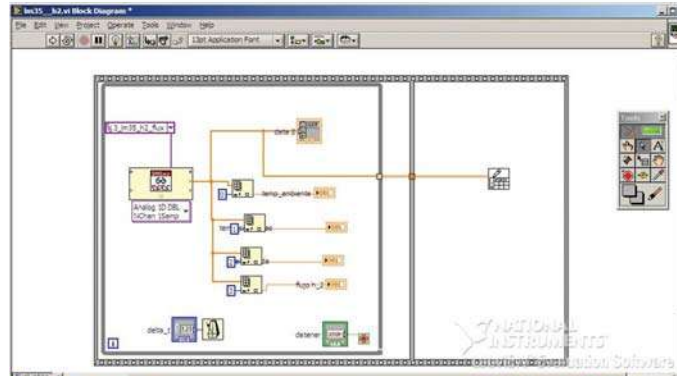
Debido a la naturaleza del lenguaje G los programas no se escriben, sino que se dibujan, facilitando así su comprensión. Al tener ya pre-diseñados una gran cantidad de bloques, se le facilita al usuario la creación del proyecto, con lo cual, en vez de destinar una gran cantidad de tiempo en programar un dispositivo/bloque, se le permite enfocarse más en la interfaz gráfica y la interacción con el usuario final. El enfoque de programación gráfica permite también a los no-programadores construir programas al insertar representaciones virtuales de equipo de laboratorio que les son de uso familiar.

LabVIEW enlaza la creación de la interfase del usuario –llamado panel frontal– con el ciclo de desarrollo. Los programas y subrutinas son llamados instrumentos virtuales (VIs). Cada VI consta de tres componentes [50]: el panel frontal, el diagrama de bloques, y un panel de conectores. Este último es usado para representar el VI en el diagrama de bloques de otros VIs al ser llamado.

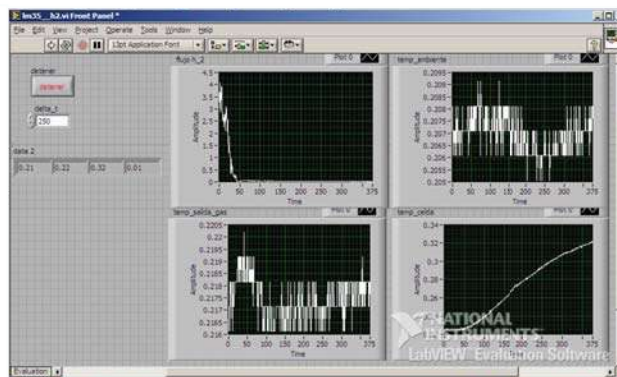
Los controles e indicadores en el panel frontal permiten al operador introducir y extraer datos de un instrumento virtual en funcionamiento. Sin embargo, el panel frontal también puede servir como interfase programática. De esta manera, un instrumento virtual puede ser usado ya sea como un programa, con el panel frontal sirviendo de interfase al usuario o, cuando se deposita como un nodo dentro de un diagrama de bloques, el panel frontal define las entradas y salidas para el nodo dado en el panel de conectores. Esto implica que cada VI puede ser fácilmente probado antes de ser embebido como una subrutina en un programa más grande.

El diagrama de Bloques es el programa propiamente dicho, donde se define su funcionalidad, aquí se colocan íconos que realizan una determinada función y se interconectan con los nodos que representan los controles de entrada/salida. Así entonces, es posible manipular datos de entrada antes de representarlos de manera gráfica o numérica. La caja de herramientas (*toolbox*) de LabVIEW cuenta con una gran cantidad de funciones, pero, además es posible programar herramientas propias mediante otros lenguajes de programación. Es también en el diagrama de bloques donde se definen los ciclos y lazos de ejecución del programa, que pueden incluso ser manipulados por condiciones ajustables en el panel frontal durante la ejecución del instrumento virtual.

La figura 2.6(a) corresponde al diagrama de bloques de un instrumento virtual, y la 2.6(b) es el panel frontal de dicho VI.



(a) Diagrama de bloques.



(b) Panel Frontal.

Figura 2.6: Componentes de un instrumento virtual (VI).

Capítulo 3

Desarrollo Experimental.

Para llevar a cabo la reacción: $2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$. Se utilizó el siguiente esquema de desarrollo experimental:

1. Fabricación del material intermetálico por colada.
2. Molienda y clasificación por tamaño de partícula del material intermetálico.
3. Fabricación de las celdas generadoras de hidrógeno y sus accesorios.
4. Instrumentación del sistema de digitalización de datos.
5. Generación y medición del hidrógeno.
6. Análisis de los datos obtenidos.

Enseguida se muestran a detalle cada una de las partes.

3.1. Fabricación del material Intermetálico.

El material intermetálico seleccionado para este proyecto fue el Al_2Cu , esto debido a dos razones principales: la primera es que, de los intermetálicos que contienen aluminio, p.ej. $AlCuCo$, $AlFe$, $AlNi$, entre otros, el Al_2Cu es el que contiene aluminio en mayor proporción atómica (excepto Al_2Au que no se considera debido a las obvias razones económicas).

Para la colada se pesaron tres lotes de aluminio y cobre; para calcular el peso de cada componente partimos de la fórmula atómica, y con ayuda de

los pesos atómicos, obtenemos la fórmula masa, siendo la proporción de 46 % en peso Aluminio - 54 % en peso Cobre. La presentación del aluminio fue en lingote y la del cobre en plancha, estos se partieron con una sierra de banda a tamaños adecuados para introducirse en el crisol, que fue de carburo de silicio.

La fundición se llevó a cabo en uno de los hornos de inducción del IIM-UMSNH (fig. 3.1(a)). Primeramente se introdujo el crisol con la carga de cobre en la cavidad de *Radio Frecuencia*, este se llevó gradualmente hasta el estado líquido elevando la temperatura, cuando se hubo fundido por completo la carga de cobre, se introdujeron uno a uno los pedazos de aluminio que se fundieron rápidamente y reaccionaron, dando como resultado el Al_2Cu . El material fundido se vació en moldes de sección triangular, hasta su completa solidificación (fig. 3.2(a)). En total se colaron tres lotes, de 1.3, 1.25 y 1.35kg de peso; uno de ellos fue usado para el experimento y se conservaron los otros dos de reserva para usarse en caso de ser necesario.



(a) Horno de inducción y crisol utilizado para la fundición.

Figura 3.1: Materiales de partida para fabricar el intermetálico Al_2Cu .

3.2. Molienda y clasificación del material.

Una vez solidificado el material intermetálico, se seleccionó al azar uno de los lotes de colada, el cual sedesmoldó y trituró parcialmente con un martillo, este material fue sometido a molienda en un molino de bolas. El contenedor del molino está fabricado con tubo de acero A36, en su interior se colocaron los

pedazos triturados del material intermetálico y bolas de acero-cromo-niquel de 5/8" de diámetro, que son los medios de molienda (ver figura 3.2(b)). La molienda se realizó en dos partes, la primera con un peso de 521g y 12 bolas de acero, esta molienda se mantuvo por 9hrs. La segunda parte del lote -715g- se cargó al contenedor con 12 bolas de 5/8" (dia.) y adicionalmente se introdujeron 5 bolas más de 1/2" (dia.) del mismo tipo de acero. Para este caso el tiempo de molienda fue de 15hrs.



(a) Al_2Cu completamente solidificado.



(b) Interior del contenedor del molino de bolas durante la molienda.

Figura 3.2: Intermetálico Al_2Cu .

Los productos de ambas moliendas se clasificaron en tres grupos de acuerdo a la distribución de tamaños de partículas, descartando previamente el material con tamaños mayores a los de malla 20. Luego, colocando las cribas en el equipo de cribado, se separan en tres grupos: GI. -20+100 mallas, GII. -100+325 mallas y, GIII. -325 mallas.

Una vez separados los grupos de pulverizados por tamaños de cada una de las moliendas, se pesaron por separado para conocer la cantidad obtenida por grupo. En este punto, conocido el rendimiento de la molienda, se almacenaron los polvos clasificados únicamente por su grupo de tamaño. En la tabla 3.1 se muestran los totales obtenidos de los tres grupos de tamaños de partícula.

Tabla 3.1: Grupos de pulverizados obtenidos de la clasificación posterior a la molienda.

	GI [-20+100 mallas]	GII [-100+325 mallas]	GIII [-325 mallas]
Cantidad de material	169g	110g	435g

3.3. Celdas generadoras de hidrógeno y sus accesorios.

Para llevar a cabo la reacción de generación de hidrógeno (ecuación 2.4), fue necesario fabricar las celdas con un material que presentara las siguientes propiedades:

- Resistencia a la corrosión. Ya que la solución acuosa contenía hidróxido de sodio en concentraciones de hasta 4M.
- Facilidad de maquinado. Con el fin de prescindir de labores especializadas de corte, maquinado y soldadura.
- Inerte químicamente. Para evitar desviaciones de la reacción propuesta a analizar.

El material elegido fue el acrílico (*Polimetilmetacrilato*, PMMA), debido a que cumple con los requerimientos antes mencionados (ver tabla 3.2). La presentación del material en *stock* fue: tubo de sección circular con diámetro interior de 19mm y espesor de pared de 3mm, barra sólida de 12mm de grosor. Para las tapas de los contenedores se utilizó placa de 19mm de grosor, los tubos de entrada fueron de tubo de 6.3mm de diámetro.

Se fabricaron dos celdas, una de sección circular y otra de sección anular, en donde la relación de área transversal y altura de ambas celdas es constante, es decir, ambas contienen volúmenes iguales (ver figura 3.3). Se fabricó también un dispositivo para dosificar la solución a la celda generadora, que consiste de una jeringa que sirve de depósito graduado y una llave para regular el flujo.

Tabla 3.2: Algunas propiedades físicas y químicas del acrílico.

Propiedad	norma ASTM	valor típico
Gravedad específica	D792	1.19
Punto de ablandamiento Vicat	D 1525	115 °C
Temperatura de servicio máxima recomendada	–	82°C
Absorción de agua (24h @ 22.7°C)	D570	0.2 %
Resistencia química.		
Hidróxido de sodio saturado:	–	satisfactorio a 20°C;
	–	satisfactorio a 60°C
Hidróxido de sodio en solución:	–	5 años a 20°C;
	–	168 días a 60°C
Acetona 100 %	–	se disuelve ¹

3.4. Instrumentación del sistema de digitalización de datos.

El flujómetro de masa de hidrógeno y los termómetros utilizados en el experimento generan, en ambos casos, señales de voltaje que deben ser medidas y almacenadas para su posterior análisis. Para esto, se instrumentó un sistema de digitalización de la señal eléctrica consistente de: una tarjeta de adquisición de datos, interface a los sensores y a la computadora portátil y software de adquisición de datos.

El número de sensores utilizados fue de cuatro: tres mediciones de temperatura y el cuarto para la señal del flujómetro de masa de hidrógeno. De las señales de temperatura la primera correspondía a la temperatura de la pared exterior de la celda generadora, la segunda a la temperatura del gas en la salida del flujómetro y la tercera a la temperatura ambiente. Las señales analizadas fueron las de: temperatura de la celda y lectura del flujómetro. Las temperaturas de salida del gas y ambiente se almacenaron para hacer correcciones a los datos si fuese necesario homogeneizar las condiciones experimentales.

¹esto permite soldar el acrílico

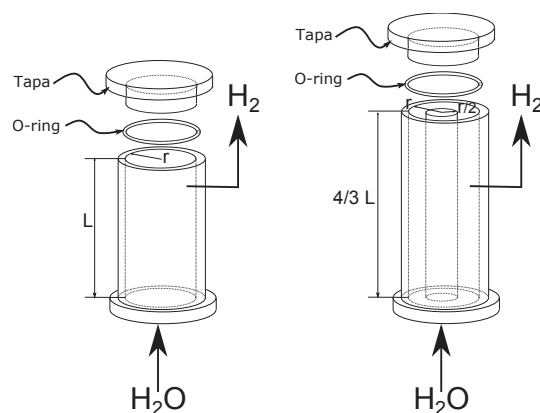


Figura 3.3: Geometría de las celdas donde se llevó a cabo la reacción.

La tarjeta de adquisición de datos utilizada fue fabricada por *National Instruments* –modelo USB6008– y mide señales de voltaje en un rango seleccionado mediante el software de aplicación (ver tabla 3.3); el número de canales utilizados fue de 4 en modo diferencial, es decir, cada canal de señal tiene un voltaje de referencia propio –punto a tierra, o voltaje cero–, de esta manera se evitó parcialmente contaminación por ruido o interferencia electrónica.

Los sensores de temperatura fueron circuitos integrados LM35 de la *National Semiconductors* (ver tabla 3.4) conectados mediante cable plano de tres conductores, codificados de la siguiente manera: cable color verde (+)señal, cable color rojo (+)V alimentación, cable color negro (-) ó punto común de voltaje de alimentación y señal. El voltaje de alimentación de los tres termómetros fue suplido por una batería de 9 volts; el voltaje positivo de la señal medida se conectó directamente al canal correspondiente de la tarjeta.

De acuerdo al instructivo del fabricante para el flujómetro se requiere para su interface: un voltaje de alimentación entre 12 - 15 VDC, y una de las siguientes señales: voltaje o corriente; La alimentación de voltaje fue suministrada por una fuente regulable de laboratorio con rango de 0 a 15 V ajustada a 13 V; se eligió la señal de voltaje, ya que el rango corresponde con una escala de 100 a la señal física y la señal de voltaje es compatible con la tarjeta de adquisición de datos.

Tabla 3.3: Especificaciones técnicas del sistema de digitalización de datos.

Especificación	valor típico
Tarjeta DAQ	USB6008 de <i>National Instruments</i>
Número de canales	4 canales diferenciales, 8 canales a punto común
Resolución	12 bits (modo diferencial)
Velocidad de muestreo	10kS/s
Rango	$\pm 10V$
Interface	USB2.0
Software	LabView 8.5, versión de prueba.
Plataforma	computadora portátil, procesador Intel Atom N650 de doble núcleo, 2Gb RAM, sistema operativo Windows XP sp2.

Tabla 3.4: Especificaciones técnicas del C.I. LM35.

Especificación	valor típico
Rango	-55 a 150°C
Factor de escala	+10.0mV/°C
Precisión	0.5°C a 25°C
Consumo de energía	< 60 μ A a 4 – 30V

3.5. Generación y medición del hidrógeno.

Para generar el hidrógeno a partir de la reacción 2.4, se utilizó el aparato mostrado en la figura 3.4. En este montaje se incluía: un depósito y una llave para dosificar la solución acuosa de entrada (1), celda generadora de hidrógeno (2), trampa de sólidos (3), medidor de hidrógeno (4), termómetros (5,6,7) y, sistema de digitalización de datos (8).

A continuación se detallan cada una de estas partes:

- Depósito y llave para dosificar la solución acuosa(1): el depósito era una jeringa de plástico de 10ml, marca Terumo, conectada mediante un tubo de silicón a una llave de plástico de 1/4 de vuelta. La solución acuosa fue de NaOH, que de acuerdo a la literatura da mejores rendimientos de hidrógeno que con una solución acuosa de KOH [52], para iguales

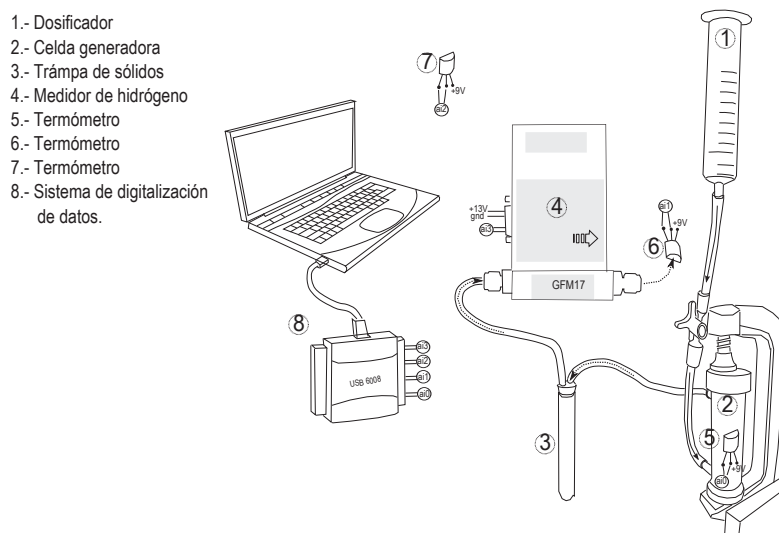


Figura 3.4: Aparato utilizado para generar y medir el hidrógeno.

concentraciones molares.

- Celda generadora de hidrógeno (2): fabricada de acrílico, con los polvos de reacción y en una prensa en *C*, para sellarse con ayuda de un *O-ring* de hule de butadieno; la celda incluía un tubo de entrada en la parte inferior que se conectaba mediante una manguera de silicón a la llave dosificadora, el tubo de salida se encontraba en la parte superior, este tubo se conectaba a la trampa de sólidos con una manguera de silicón.
- Trampa de sólidos (3): tubo de ensaye de vidrio *Pyrex*, de 10cm^3 con un tapón de goma y tubos de entrada y salida. Su objetivo era el de atrapar y contener sólidos que eran arrastrados por el gas generado en la celda.
- Medidor de hidrógeno (4): Flujómetro de masa de hidrógeno, marca Aalborg, modelo GFM1706, que funciona mediante el principio de anemometría térmica. Se encontraba acoplado a la trampa de sólidos mediante una manguera de silicón. La tabla 3.5 muestra las especificaciones técnicas del flujómetro.
- Termómetros (5,6,7): consistentes en el circuito integrado LM35, fabricados por *National Semiconductors*. Uno sensando la temperatura de

la celda (5), otro la temperatura del gas a la salida del flujómetro (6), y otro sensando la temperatura ambiente (7). La tabla 3.4 muestra las especificaciones técnicas de estos dispositivos electrónicos.

- Sistema de digitalización de datos (8): basado en una tarjeta DAQ USB-6008 fabricada por *National Instruments*, de cuatro canales diferenciales, con una resolución de 12 bits cada uno, interface USB a una computadora portatil; programada y controlada mediante *LabView*. La tabla 3.3 muestra las especificaciones técnicas del sistema de digitalización de datos, la figura 3.5 el diagrama de conexiones eléctricas.

Tabla 3.5: Especificaciones técnicas del flujómetro Aalborg GF1706.

Especificación	valor típico
Rango	0 – 500 [sccm]
Precisión	1.5 % escala completa
Velocidad de respuesta	800ms típico
Señal de salida	0 a 5 VDC linealizada

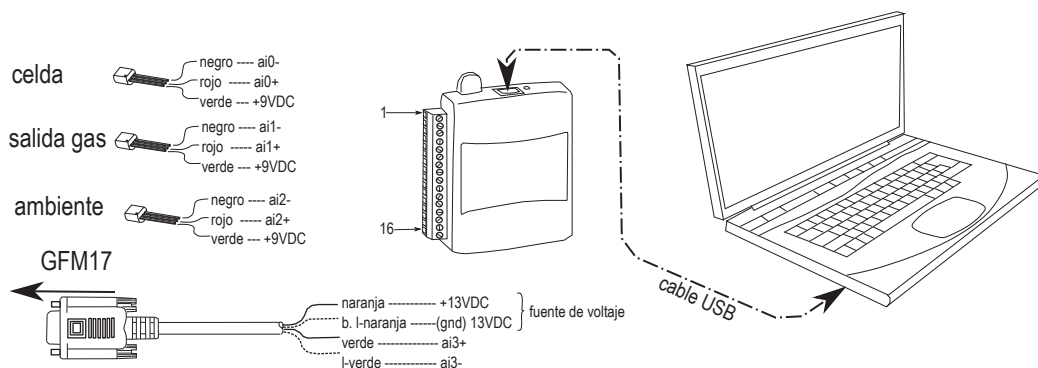


Figura 3.5: Conexiones eléctricas del sistema de digitalización de datos.

3.5.1. Operación del aparato de medición de hidrógeno.

Para la generación y medición del hidrógeno primero se pesó una cantidad de polvos, de uno de los grupos de tamaños –GI, GII, GIII–, que fueron empacados en la celda, ésta se sujetó en la prensa para evitar fugas de gas,

se conectaron las mangueras de entrada de solución acuosa y salida del gas; previamente, el flujómetro de masa de hidrógeno debía de haber completado el proceso de calentamiento y puesta a cero para poder realizar la medición –5 a 15 minutos según el manual de operación del aparato–, con el flujómetro operando correctamente, se comenzó a dosificar la solución acuosa a la celda generadora, de esta manera se inició la generación de hidrógeno al reaccionar los polvos con la solución de NaOH, el registro del censado de gas generado se almacenó en un archivo de datos en la computadora, mediante el sistema de digitalización, para su posterior análisis.

Antes del inicio de los ensayos no se contaba con las condiciones necesarias para concluir las mediciones, por lo que, después de dos ensayos de prueba –0.5g polvos GI, 1M y 0.5g polvos GII, 1M– se propusieron las siguientes dos condiciones para dar por terminadas la digitalización y almacenamiento de datos: Después de que la temperatura alcanza un valor máximo y comienza a descender, se agrega una cantidad de solución igual a la inicial; 1.- Si la liberación de hidrógeno no repunta y, 2.- la temperatura continúa descendiendo, se espera a que la temperatura alcance 5°C por arriba de la temperatura ambiente, para concluir el ensayo. Cuando se cumplen estas dos condiciones de manera simultánea puede decirse que ya no hay material por reaccionar al interior de la celda, o que el restante es muy poco, como para poder censarse por arriba del ruido de fondo propio del flujómetro.

3.5.2. Variables a manipular para la generación de hidrógeno.

Las variables que se consideraron de mayor importancia, de acuerdo a la literatura consultada son: material a reaccionar –tipo de material que contiene aluminio así como su presentación, es decir: polvos, laminillas, etc.–, tipo de solución acuosa y concentración y, en este proyecto, una de las propuestas es que la geometría de la celda generadora tiene influencia en el ritmo de generación de hidrógeno. La literatura indica también que tanto la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, así como la morfología de los polvos tienen gran importancia en la cinética de la generación de hidrógeno [53]. Sin embargo, se optó por dejar libres estas variables ya que si bien influyen en la tasa de la reacción, introducen también complicaciones adicionales al experimento, por ejemplo, contar con un sistema de clasificación de los polvos para garantizar morfologías homogéneas.

Por lo tanto, las variables que se manipularon fueron: Primero, se mantiene constante el tipo de celda, sección circular en este caso, y se varía el tamaño de partícula –grupos GI, GII y GIII– y concentración de la solución acuosa –1M, 2M, 3M y 4M–. En este caso, tenemos tres tamaños de partícula y cuatro concentraciones distintas. El objetivo es determinar para que tamaño de partícula y concentración se obtiene la máxima cantidad de hidrógeno generado.

En la tabla 3.6 se muestran todas las variables experimentales manipuladas durante los experimentos.

Tabla 3.6: Experimentos realizados y variables manipuladas en cada uno de ellos.

experimento	carga	grupo de tamaños de partícula	solución	dosificación	sección de la celda
1	2g	GI	1M NaOH	2ml/s	circular
2	2g	GII	1M NaOH	2ml/s	circular
3	2g	GIII	1M NaOH	2ml/s	circular
4	2g	GI	2M NaOH	2ml/s	circular
5	2g	GII	2M NaOH	2ml/s	circular
6	2g	GIII	2M NaOH	2ml/s	circular
7	2g	GI	3M NaOH	2ml/s	circular
8	2g	GII	3M NaOH	2ml/s	circular
9	2g	GIII	3M NaOH	2ml/s	circular
10	2g	GI	4M NaOH	2ml/s	circular
11	2g	GII	4M NaOH	2ml/s	circular
12	2g	GIII	4M NaOH	2ml/s	circular

Capítulo 4

Resultados y Discusión.

4.1. Fabricación del material intermetálico.

En la fabricación del material intermetálico por colada se obtuvo la fase deseada, lo cual se corroboró mediante el análisis por difracción de rayos X, el difractograma obtenido se muestra en la figura 4.1. Con ayuda de la base de datos del difractómetro se logró indexar esta muestra, siendo Al_2Cu (ficha: 01-089-1981) la única fase presente. En el difractograma se puede observar la manera en que coinciden los picos de difracción característicos de esta fase con el estándar en la base de datos PDF.

Algunas de las propiedades que convierten en un buen candidato para generar hidrógeno a partir polvos de este material son que el Al_2Cu presenta una estructura cristalina tetragonal, con parámetros de red: $a = 6,063\text{Å}$, $c = 4,872\text{Å}$, que es mas inestable estructuralmente comparada con la del aluminio puro, que presenta una estructura FCC . Otras propiedades favorables del Al_2Cu es que su campo de fase es relativamente amplio (fig. 2.4), lo que permite fabricarlo por colada de manera relativamente fácil –comparado por ejemplo con aluminio-niquel–, este intermetálico es también frágil, lo que facilita su pulverización y reducción a tamaños de partícula apropiados.

4.2. Molienda del material intermetálico.

El material introducido al contenedor del molino de bolas pudo reducirse a tamaños de partícula adecuados. Se observó que 9 horas fueron suficientes para obtener las cantidades requeridas de material para realizar el experimento.

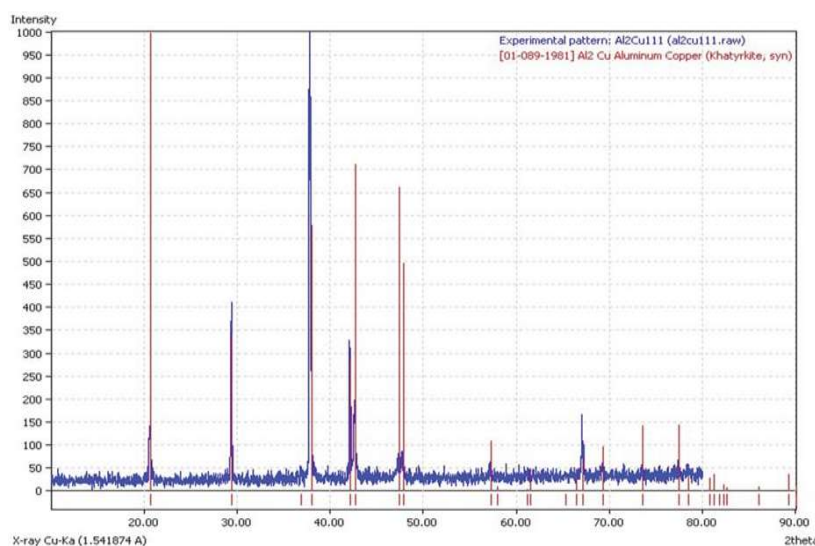


Figura 4.1: Difractograma de la muestra de intermetálico, indexado con la fase Al_2Cu de la base de datos PDF.

En la tabla 4.1 se muestran las distribuciones de material (en gramos) para ambos lotes de molienda –9 y 15 horas respectivamente–.

La gráfica 4.2 muestra los datos de la tabla 4.1, en el eje horizontal se muestra el grupo de tamaños –GI, GII, GIII–, y el eje vertical representa la cantidad en gramos. Las barras de color oscuro representan los pulverizados con 9 horas de molienda y las de color claro son para la molienda de 15 horas. Podemos observar en esta gráfica que, conforme el tiempo de molienda se incrementa, el tamaño promedio de los polvos va disminuyendo. Siendo esto típico en las moliendas realizadas en molinos de bolas [51] para materiales frágiles, y en particular, materiales intermetálicos.

Tabla 4.1: Totales de polvos obtenidos para los tres grupos de tamaño de partícula.

	GI -20+100 mallas	GII -100+325 mallas	GIII -325 mallas
parte a	126g	70g	117g
parte b	43g	40g	318g
Total por grupo	169g	110g	435g

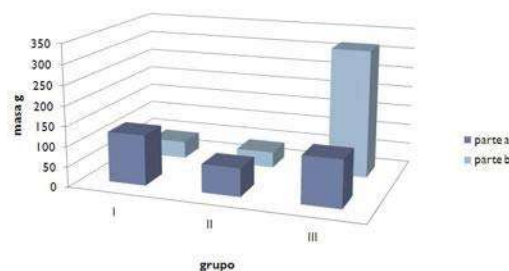


Figura 4.2: Clasificación de los polvos obtenidos de la molienda.

4.3. Generación de hidrógeno en función del tamaño de partícula y concentración de la solución.

A continuación, se muestran los resultados de la medición para la generación de hidrógeno en los tres grupos de tamaño de partícula –GI, GII y GIII–, cargando la celda con 0.5g de polvos de uno de los grupos, y alimentando 2ml de solución de Hidróxido de Sodio en concentraciones 1, 2, 3 y 4M. En todas ellas se grafica la generación instantánea de hidrógeno en las unidades del flujómetro [*centímetros cúbicos estándar por minuto*, sccm], y la temperatura de la celda [°C].

4.3.1. Polvos GI, GII y GIII, solución 1M.

Las figuras 4.3, 4.4, 4.5 muestran las gráficas del tiempo contra el hidrógeno generado y la temperatura de la celda, para los grupos de polvos GI, GII y GIII respectivamente, con la solución 1M.

En estas gráficas se puede observar que conforme se genera hidrógeno la temperatura de la celda aumenta, lo que indica que la reacción es exotérmica –esto ha sido previamente reportado en [52]–; esto también está indicado por

la termodinámica de la reacción, y se ha reportado también en [13].

Para los polvos GI (figura 4.3), la línea azul indica la temperatura de la pared exterior de la celda, y la línea verde la generación de hidrógeno. El pico A, se debe a la introducción de la solución a la celda. La generación de hidrógeno se da a un ritmo bajo, de manera que, la curva de generación se mantiene por debajo de la cota dada por el punto A. La curva de generación muestra dos máximos locales –puntos B y C– con los valores 4.15 y 6.9[sccm] respectivamente. El punto D indica la recarga de solución en la celda para verificar si es posible generar más hidrógeno, el hecho de que la temperatura sigue bajando, así como la generación de hidrógeno, indica que la reacción se ha detenido.

Continuando con la figura 4.3, la temperatura evoluciona desde el valor de la temperatura ambiente, y crece de manera logarítmica, luego se presenta un punto de inflexión, donde el incremento de la temperatura es mas bien de forma exponencial, llegando a su máximo valor en E (31.8°C), y comienza a descender, también, con tendencia exponencial. En F, la medición cae a cero debido a que en este punto se suspende la digitalización y captura de datos.

Para los polvos GII, tenemos el pico de la primera carga de solución (punto A), enseguida, comienza a generarse hidrógeno, nótese como, a diferencia de la gráfica anterior, el pico del primer máximo de generación (punto B) tiene una pendiente pronunciada y crece mucho más allá (57.5[sccm]) de la cota de A. Luego, la generación de hidrógeno comienza a bajar de manera exponencial, pero, comienza a subir de nuevo hasta alcanzar un segundo máximo (punto C, con 26.1[sccm]), que una vez alcanzado, disminuye de manera exponencial. El punto D indica la segunda carga de solución a la celda.

Para la temperatura, la medición crece a partir de la temperatura ambiente, pasa por un punto de inflexión, alcanza su máximo en E ($T=40.2^{\circ}\text{C}$), y F indica el fin de la captura de datos.

Los polvos GIII presentan un comportamiento similar a los GII, para esta solución 1M, se tiene: el pico de la primera carga de solución A, un primer máximo de generación (B) con 509.1[sccm], este pico presenta cierta simetría, luego, la generación de hidrógeno repunta para alcanzar un segundo máximo (C) con 149.1[sccm]. Finalmente, en el lado derecho puede verse el segundo pico de la carga (D) de nueva solución a la celda.

La temperatura igualmente evoluciona desde el valor de temperatura ambiente, pasa un punto de inflexión, y alcanza su máximo en E ($T=49.6^{\circ}\text{C}$), F indica el fin de las mediciones. Aquí, el rango de mediciones se extiende mas

que en la gráfica anterior debido a que como la celda alcanzó una mayor temperatura, toma más tiempo al sistema enfriarse hasta por lo menos, 5°C por arriba de la temperatura ambiente, que es una de las condiciones impuestas para detener la digitalización y captura de datos.

Nótese para esta serie de experimentos, que en el primer caso –GI–, la generación de hidrógeno se da hasta más allá de los 1000 segundos, mientras que para GII y GIII a los 500 segundos se puede considerar que la celda ha dejado de generar hidrógeno.

Hasta este punto se puede deducir que en la medida que el tamaño de partícula disminuye el tiempo que dura la generación de hidrógeno disminuye también, es decir, el material que se carga a la celda se consume en menor tiempo.

La gráfica de generación no es lineal, y se compone de dos máximos abruptos, por lo tanto, la generación de hidrógeno para estas condiciones es súbita, esto es, su comportamiento indica que el material reacciona violentamente con la solución.

La gráfica tiende a comportarse con un pico inicial de generación y posteriormente tiene un repunte. El primer pico se debe a la reacción de fragilización a la temperatura inicial del experimento, sin embargo, como se mencionó anteriormente, la reacción es exotérmica, lo que ayuda a generar un proceso de auto-propagación, esto induce posiblemente a fracturar el material o enriquecer la difusión a través de segundas especies formadas, generando hidrógeno a partir del resto del aluminio disponible para la reacción. Esta segunda etapa de la reacción –que se observa en la gráfica como el segundo máximo de generación–, se comporta de manera similar a la primera, pero con una velocidad inferior dada la difusión de los materiales por segundas fases.

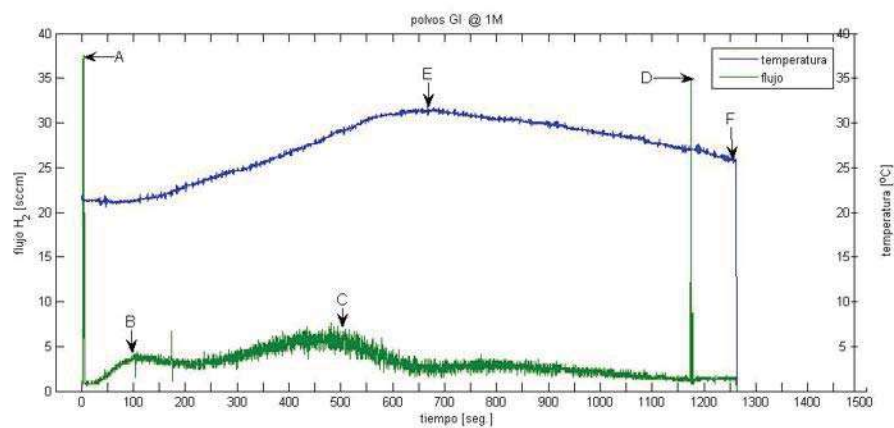


Figura 4.3: Datos del grupo de polvos GI @ 1M.

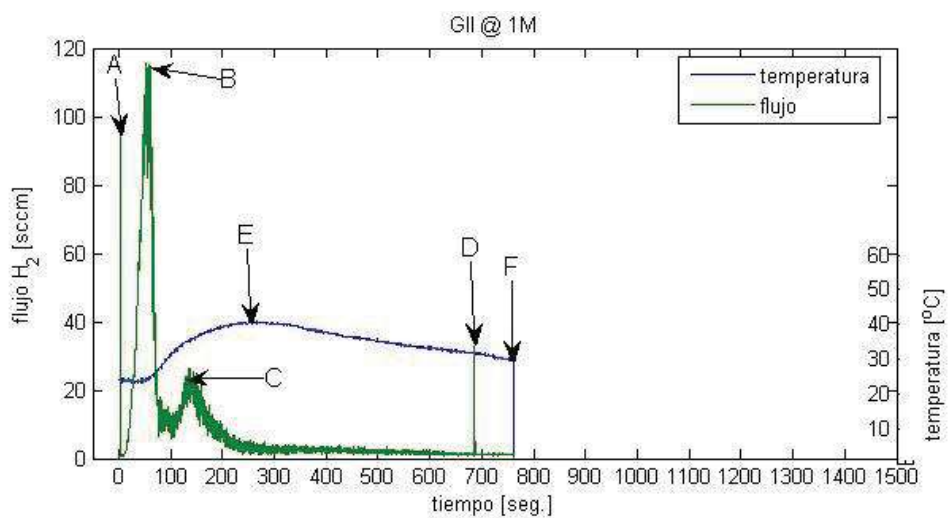


Figura 4.4: Datos del grupo de polvos GII @ 1M.

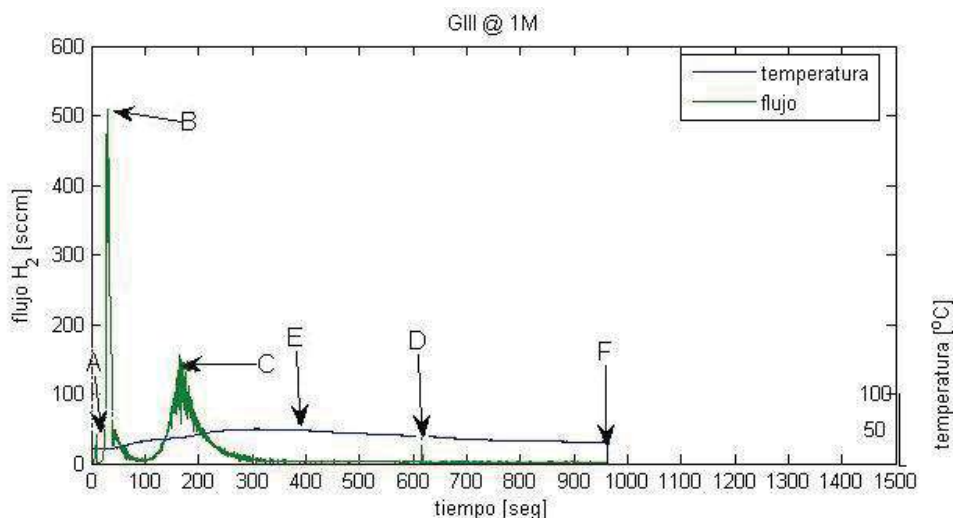


Figura 4.5: Datos del grupo de polvos GIII @ 1M.

4.3.2. Polvos GI, GII y GIII, solución 2M.

Las gráficas 4.6, 4.7 y 4.8 muestran la generación de hidrógeno y temperatura de la celda para los polvos GI, GII y GIII con una solución 2M. Estas gráficas exhiben las mismas características generales que las anteriores, como: picos de carga de la solución acuosa (A y D), así como máximo de temperatura y fin de las mediciones (E y F). Sin embargo, se presentan características propias que, en este caso, se atribuyen a la mayor concentración de NaOH en la solución acuosa.

En el caso de los polvos del grupo GI la generación de hidrógeno continúa dándose de manera lenta, sin embargo, en el presente, la generación instantánea (primer pico) pasa por encima de la cota de A. El primer máximo de generación (B) es poco apreciable (8.2[sccm]), y la curva mas bien se comporta de manera plana a partir de este punto, para comenzar a subir nuevamente de manera logarítmica hasta alcanzar el segundo máximo en C (52.6[sccm]). Esto último debido al aumento de la temperatura de la reacción, lo que ayuda al proceso de generación de hidrógeno. A partir de C, la curva disminuye de manera exponencial, luego viene el pico de la segunda carga (D), hasta que se alcanzan las condiciones impuestas para poder detener la digitalización y captura de datos. La temperatura máxima registrada en el punto (E) es de 42.5°C.

En la gráfica 4.7 –polvos GII– el primer máximo alcanzado no está cla-

ramente definido (B), el valor máximo en esta región es de 324.7 [sccm], el pico (C, 67.4 [sccm]) en conjunto es aproximadamente simétrico, disminuye de manera exponencial, se llega a las condiciones para realizar una nueva carga de solución a la celda (D), y se continúan censando los datos hasta el final de la medición (punto F). Para este caso la temperatura máxima, que es de 46.5°C se alcanza en E.

Para los polvos GIII, después de la primera carga de solución (A), la liberación de hidrógeno genera el primer pico de máximo (B). En conjunto, este pico es agudo y simétrico, pero se observa que en el valor máximo existe una zona plana (con 522.9[sccm]) esto es debido a que se ha alcanzado el rango superior del flujómetro para censar el hidrógeno liberado –a esto se le llama *desbordamiento* en la medición– el desbordamiento se prolonga de $t=14.25$ a $t=17.5$ seg. La producción disminuye momentáneamente, para comenzar a aumentar nuevamente con una pendiente grande, alcanzando el segundo máximo (C con 197.3[sccm]), la curva disminuye de manera exponencial –de manera más rápida que en todos los casos anteriores–, y se observa, casi al final, el pico de la segunda carga de solución a la celda (D).

La temperatura en la gráfica 4.8 evoluciona de la misma manera que en los casos anteriores, sube a partir de la temperatura ambiente, punto de inflexión y, alcanza un máximo (E, $T=46.6^{\circ}\text{C}$). Las mediciones terminan en el punto F.

Hasta este punto se pueden fácilmente deducir tres cosas; primero, se confirma que en la medida que el tamaño de la partícula disminuye, la cantidad de hidrógeno liberada fue, claramente mayor en un orden de 10:1 veces más, para el caso de las muestras de polvos GI.

Segundo, el incremento en la concentración de NaOH en la solución, incrementa la actividad de las especies para la mayor generación de hidrógeno en el sistema.

Tercero, la medición de la temperatura se incrementó ligeramente hasta 46.6°C, siendo de 2 o 3 unidades mayor, a medida que el tamaño de los polvos disminuye.

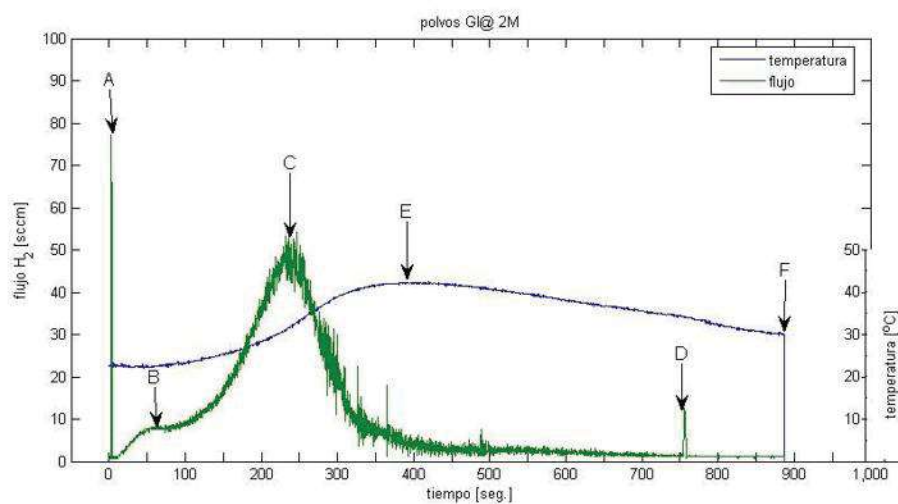


Figura 4.6: Generación de hidrógeno para los polvos GI@ 2M.

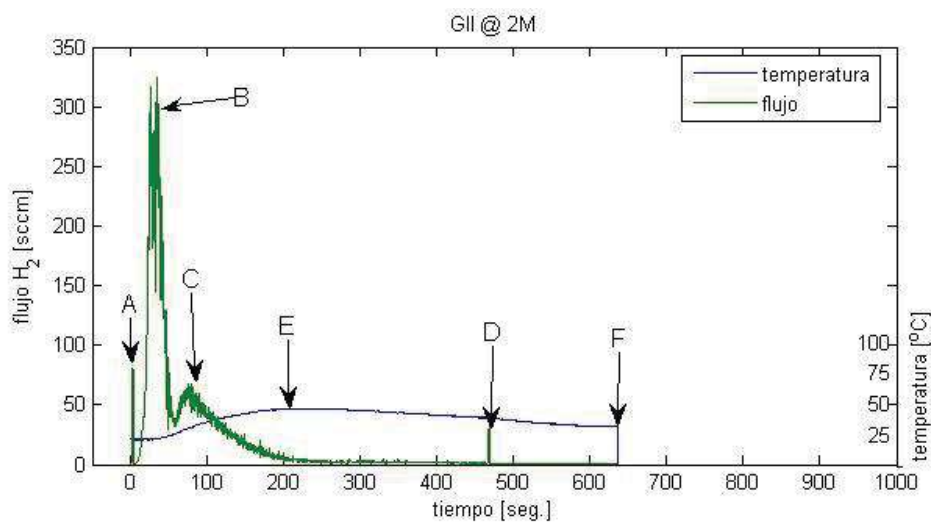


Figura 4.7: Generación de hidrógeno para los polvos GII @ 2M.

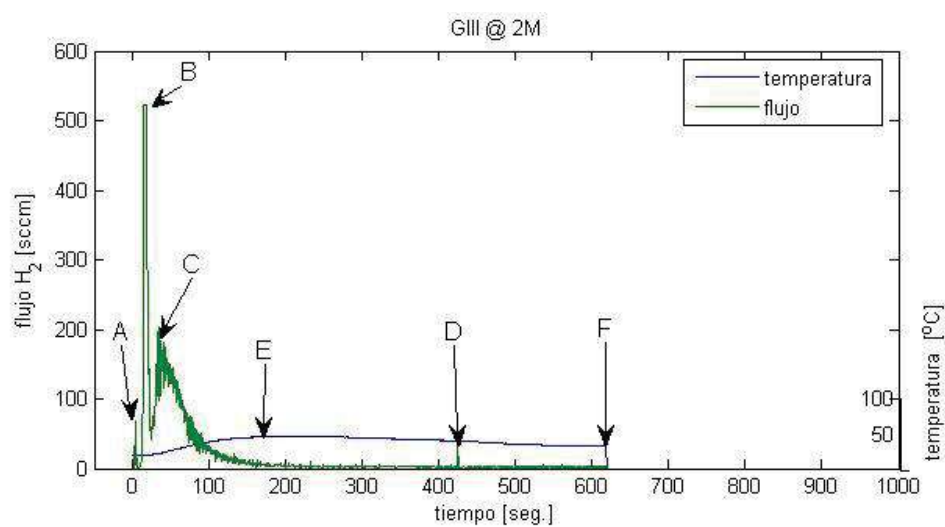


Figura 4.8: Generación de hidrógeno para los GIII @ 2M.

4.3.3. Polvos GI, GII y GIII, solución 3M.

Las gráficas de las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran la generación de hidrógeno y temperatura de la celda para los polvos GI, GII y GIII con una solución 3M.

Este grupo presenta también las características propias de la manipulación experimental como son: dos picos de carga de solución a la celda y, la caída a cero en la temperatura, que indica el fin de registro de mediciones.

Además de lo anterior, para los polvos GI es posible observar que: se genera hidrógeno a un ritmo mucho mayor que con la solución 1 y 2M, alcanzando el valor máximo en B (223.1[sccm]), en este experimento no es posible distinguir un pico de repunte en la liberación de hidrógeno. De esta manera, el pico de hidrógeno liberado se observa bastante simétrico; al lado derecho, se observa el pico (D) de la segunda carga de solución a la celda.

La temperatura, va de la temperatura ambiente, pasa un punto de inflexión, y hasta el valor máximo de 45.5°C en E. El punto F, indica el fin de las mediciones.

En los polvos GII, enseguida del punto (A) de la carga de solución a la celda, la tasa de liberación de hidrógeno sube con rapidez y, alcanza un primer valor máximo (B), que queda fuera del rango de medición del aparato, siendo la lectura máxima de 522.9[sccm] –a este evento se le conoce como *desbordamiento* y se da cuando se llega al límite de la capacidad del flujómetro para censar el hidrógeno generado– este desbordamiento se da del segundo 21.5 al 27. el pico (B) deberá estar, entonces, entre estas mediciones. Debido a este desbordamiento, se generó una cierta cantidad de hidrógeno que queda solo parcialmente registrada en los datos; esto deberá tomarse en cuenta al momento de integrar la curva para encontrar el total de hidrógeno generado. El segundo máximo (C), tiene un valor de 57.7[sccm] y es apenas apreciable en la forma de una zona algo plana en la gráfica. Finalmente, se observa el punto (D) de la segunda carga de solución. La temperatura máxima se da en (E) con 47.1°C. El punto (F) es el fin de las mediciones.

Para los polvos GIII (gráfica 4.11), después de (A), se da igualmente un desbordamiento en la medición de $t=7\text{seg.}$ hasta $t=12\text{seg.}$, y con el valor del rango superior del flujómetro (522.9[sccm]). Así que (B) deberá encontrarse en este intervalo de tiempo. La asimetría del lado derecho inferior de este pico indica que, existe un segundo máximo de generación en esta zona de la curva, pero queda oculto por ser de valor pequeño. (D) es la segunda recarga de solución, previa al final de las mediciones.

El valor máximo de la temperatura (E) es de 38.9°C . El punto (F) es la caída a cero al terminar de censar datos.

El comportamiento de generación sigue siendo similar, solo que la velocidad y cantidad de hidrógeno se incrementa claramente con el incremento en la concentración de la solución, al grado que, como se verá más adelante, para esta concentración, los polvos cargados al a celda se agotan.

Hay que notar que, en esta serie de experimentos la carga de la celda se consume con mayor rapidez, para el caso de los polvos GI, alrededor de 500seg., y para GII y GIII, a los 200seg. se puede considerar que el material de la celda se ha agotado.

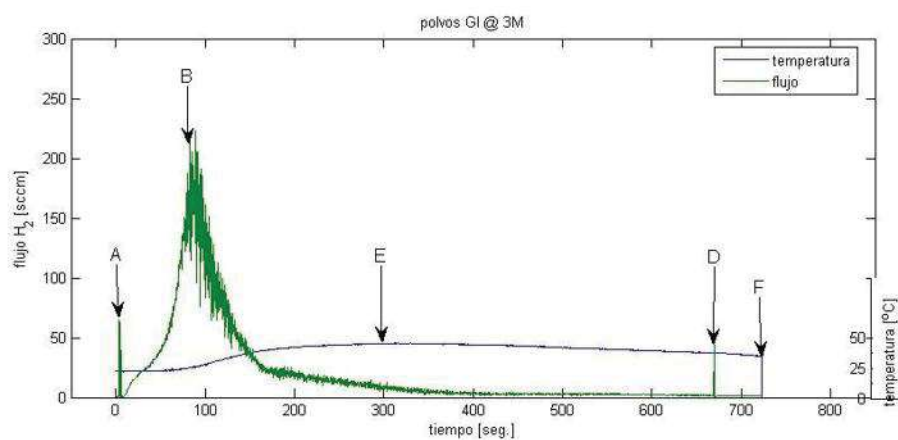


Figura 4.9: Generación de hidrógeno para los polvos GI @ 3M.

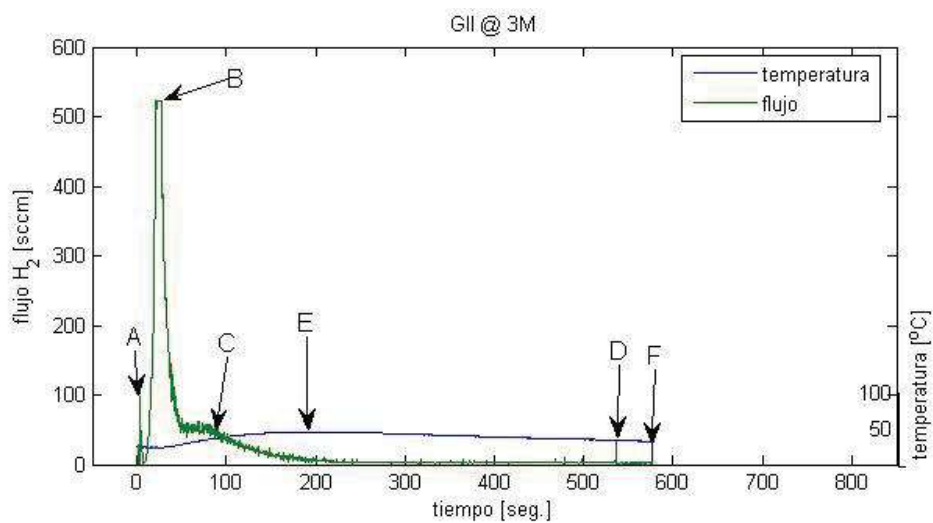


Figura 4.10: Generación de hidrógeno para los GII @ 3M.

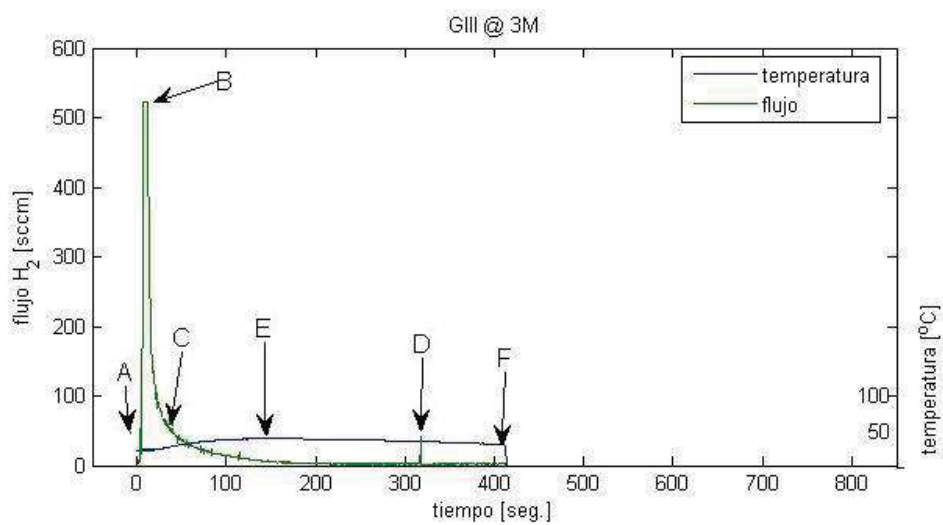


Figura 4.11: Generación de hidrógeno para los GIII @ 3M.

4.3.4. Polvos GI, GII y GIII, solución 4M.

Finalmente, las gráficas 4.12, 4.13 y 4.14 muestran la generación de hidrógeno y temperatura de la celda para los polvos GI, GII y GIII con una solución 4M.

Hasta este momento, la tasa de liberación de hidrógeno exhibe un comportamiento bien definido, al inicio, el hidrógeno comienza a liberarse rápidamente, dando una subida con pendiente pronunciada en la gráfica, llega a un valor máximo (incluso más allá del rango del aparato), y luego se da un repunte en la generación de hidrógeno –aún cuando el segundo máximo no está bien definido, éste se manifiesta con la asimetría de la gráfica– y, finalmente, la producción de gas disminuye paulatinamente hasta agotar el material cargado a la celda. La temperatura, por su parte, sube primero con concavidad negativa, existe un punto de inflexión, y los valores crecen enseguida con concavidad positiva hasta alcanzar un valor máximo; este punto de inflexión es importante ya que el segundo máximo de generación se da siempre en la zona de concavidad positiva antes de alcanzar el valor máximo de temperatura. Todo esto se corrobora en las gráficas siguientes.

En la gráfica de la figura 4.12 para el flujo de hidrógeno, el valor máximo registrado es de 317[sccm] y aparentemente no se observa un segundo máximo pero, la temperatura muestra un punto de inflexión aproximadamente en $t=67\text{seg}$. lo que indica que, más adelante existe un segundo pico con un máximo local, que es el causante de la asimetría de la curva por el lado derecho. En este caso, para el segundo 300, la producción de hidrógeno es casi nula, indicando que el material se ha agotado. La cantidad de hidrógeno generado es la más grande, en este caso de los polvos GI, que para cualquiera de los casos anteriores, lo que sugiere la activación de la reacción con el incremento de la alcalinidad de la solución por el presencia de una mayor cantidad de NaOH. En el pasado ha sido reportada una aleación de aluminio, donde, con el incremento en la alcalinidad de la solución, se incrementa la generación de hidrógeno; esto se debe a que conforme aumenta la alcalinidad, las especies hidróxido de alúmina u óxido de aluminio se favorecen, siendo estos los productos de reacción de la reacción 1.4.

La temperatura alcanza el valor máximo (E) de 44.2°C y las mediciones continúan hasta (F).

Para los polvos GII (gráfica 4.13) el hidrógeno comienza a generarse con gran rapidez –la pendiente de la curva es prácticamente vertical– alcanza un máximo (B) que fue posible de medir 476.4[sccm], luego, comienza a

disminuir, y se da un repunte en la generación al grado que, se da un desbordamiento en la medición $t=23.75$ a $t=28.75$ con $522.9[\text{sccm}]$, quedando el segundo máximo (C), en este intervalo de tiempo. En esta gráfica puede apreciarse con toda claridad como el segundo máximo de liberación de hidrógeno se da siempre después del punto de inflexión en la temperatura, cuyo valor máximo (E) es de 41°C . Las mediciones terminan en (F).

Los polvos GIII (gráfica 4.14) presentan un desbordamiento en la medición de $t=8.5$ a $t=13\text{seg.}$ con un valor de $522.9[\text{sccm}]$, así que en este intervalo debe encontrarse el primer máximo de generación (A). Enseguida, la tasa de liberación disminuye momentáneamente para volver a repuntar en (B), con $290.9[\text{sccm}]$. Aquí nuevamente es posible observar con toda claridad como el segundo máximo de liberación de hidrógeno se da después del punto de inflexión en la curva de temperatura. La temperatura máxima registrada (E), es de 37.2°C . El punto (F) se omite para poder mostrar en detalle la separación de ambos máximos de liberación de hidrógeno.

Con estos resultados se confirma que: a medida que el tamaño de partícula disminuye, la generación espontánea de hidrógeno es mayor, además, la velocidad de generación de hidrógeno se incrementa. La concentración de NaOH favorece la reacción, al grado de agotar la cantidad de aluminio que puede reaccionar del material intermetálico.

La generación súbita de hidrógeno con el aumento de la temperatura puede emplearse con celdas diseñadas con elementos diferenciales para la generación de hidrógeno.

El tamaño de partícula más grande –polvos GI– y mayor concentración de NaOH, pueden utilizarse dado que la cinética es menor, para un mejor control de la reacción.

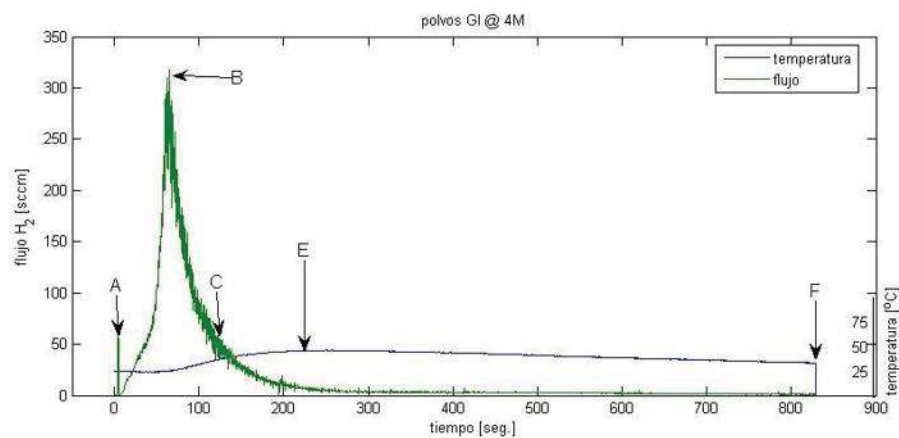


Figura 4.12: Generación de hidrógeno para los GI@ 4M.

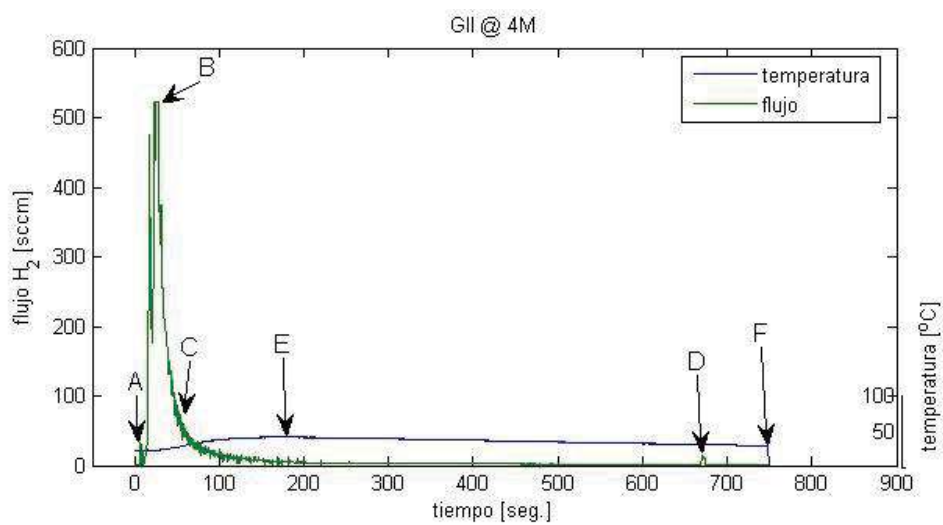


Figura 4.13: Generación de hidrógeno para los GII @ 4M.

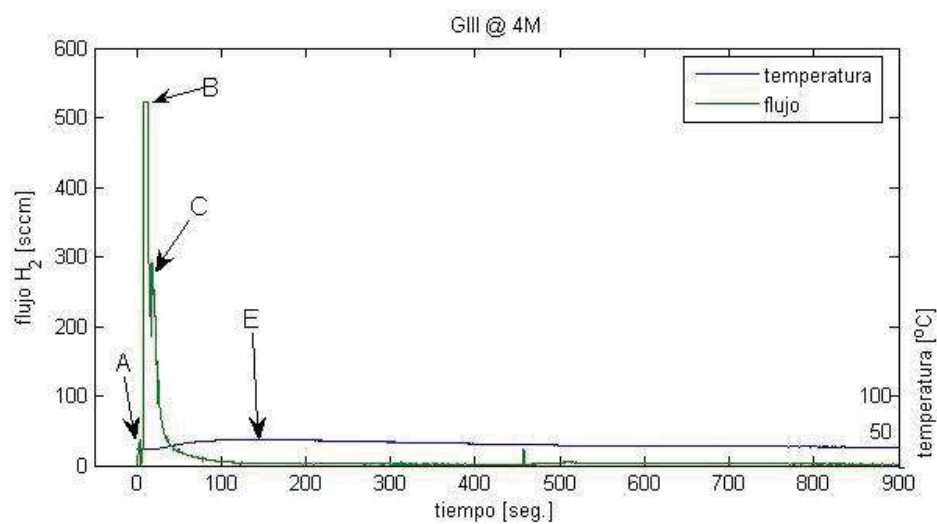


Figura 4.14: Generación de hidrógeno para los polvos GIII @ 4M.

4.4. Características de las curvas de hidrógeno generado.

La tabla 4.2 muestra un resumen de las mediciones de los experimentos realizados, aparecen en orden, la temperatura máxima alcanzada, los máximos instantáneos de la generación de hidrógeno y, las observaciones pertinentes al caso en particular.

Tabla 4.2: Resultados de las mediciones en los experimentos 1 al 12.

Condiciones	Temperatura [°C]	Máximos [sccm]	Observaciones
GI @ 1M	31.8	4.15, 6.9	
GII @ 1M	40.2	57.5, 26.1	
GIII @ 1M	49.6	509.1, 149.1	
GI @ 2M	42.5	8.2, 52.6	
GII @ 2M	46.5	324.7, 67.4	
GIII @ 2M	46.6	522.9, 197.3	desbordamiento
GI @ 3M	45.5	223.1, --	
GII @ 3M	47.1	522.9, 57.7	desbordamiento
GIII @ 3M	38.9	522.9, --	desbordamiento, arrastre
GI @ 4M	44.2	317.0, --	
GII @ 4M	41.1	476.4, 522.9	desbordamiento, arrastre
GIII @ 4M	37.2	522.9, 290.9	desbordamiento, arrastre

Con ayuda de estos datos, y las gráficas anteriores, es posible enunciar las características generales que presentan las curvas de hidrógeno generado:

1. En todos los casos, se inicia con el pico generado por la carga de solución a la celda (A), su anchura está determinada por la rapidez con que se vierte la solución a la celda, pero, en general, este pico debe corresponder al total de volumen cargado (2ml); sucede lo mismo con el segundo pico de carga (D).
2. Una vez que da inicio la reacción, se comienza a liberar hidrógeno; comparando las curvas de hidrógeno generado en las figuras 4.3 a 4.14 se observa que, para una misma concentración de la solución, se genera más hidrógeno inicialmente cuando los polvos son más pequeños –ver

figura 4.15–, esto se debe a que para tamaños reducidos se tiene un total de área superficial de las partículas mayor. Así que, la cinética inicial de liberación depende de la distribución de tamaños de partícula, a menor tamaño, se libera hidrógeno con mayor rapidez.

En cuanto a la concentración de la solución se observó que: conforme aumenta la concentración molar, se libera mayor cantidad de hidrógeno –manteniendo fija la distribución de tamaños de partícula–. Pero, para concentraciones molares altas (3 y 4M), las distribuciones de tamaño aquí ensayadas, no establecen una diferencia en la cantidad total de hidrógeno generado –como se verá al final de este capítulo–, es decir, en cualquier caso se genera aproximadamente la misma cantidad de hidrógeno. Hasta agotar el aluminio que puede reaccionar con la solución.

En todo caso, estudios de generación de hidrógeno como función de la dosificación controlada de reactivo y tamaños de partícula mayores, deberán realizarse para explorar más datos acerca de la cinética de la reacción.

3. La temperatura, en todos los casos, parte de temperatura ambiente, y alcanza un valor máximo (E) toda vez que la curva de generación de hidrógeno ha comenzado a declinar. Evidentemente, la temperatura máxima alcanzada está directamente relacionada con la cantidad total de hidrógeno generado, dado que la reacción es exotérmica; sin embargo, esto no puede observarse en los registros, ya que para algunas de las reacciones, ésta fue tan efervescente que algo del material reaccionando escapó de la celda y quedó contenido en la trampa de sólidos, pero, el hidrógeno liberado sí se logró censar. De cualquier forma la temperatura promedio registrada fue de 46°C. Otra característica importante de la curva de temperatura es que presenta un punto de inflexión, es decir, al principio la curva crece de manera acelerada (forma logarítmica) y, pasado el punto de inflexión, la temperatura aumenta de manera exponencial hasta alcanzar su máximo para luego descender nuevamente.
4. El punto de inflexión en la curva de temperatura permite, aún cuando no es apreciable de manera directa, apreciar donde se da el segundo máximo de liberación de hidrógeno (C). Ya que, en los casos donde si es posible resolver ambos máximos, el segundo máximo siempre se da solo cuando la temperatura ha cruzado el punto de inflexión. La

resolución del segundo máximo se da también al observar que los picos presentan asimetría.

4.5. Dependencia del tamaño de partícula en la tasa de liberación de hidrógeno.

Las gráficas de las figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 muestran los tres grupos de pulverizados para una misma concentración molar. Se observa que conforme los polvos se hacen más finos, la cantidad de hidrógeno liberado aumenta, es decir, el área bajo la curva va, de mayor a menor como GIII, GII y GI, respectivamente. Esto es evidente para las soluciones 1 y 2M, sin embargo, hay que considerar que para los polvos GIII desde la solución 2M se presentó un desbordamiento en la medición –y con esto se ve afectado el valor de la integral–. Por su parte, para las soluciones 3 y 4M, los polvos GIII y GII presentan desbordamiento en la medición; mientras que los polvos GI el pico es ancho y simétrico. Al ser la fragilización un fenómeno de superficie, es evidente que al tener pulverizados más finos, estos tendrán en conjunto mayor área superficial, por lo que es posible liberar más hidrógeno para la misma solución.

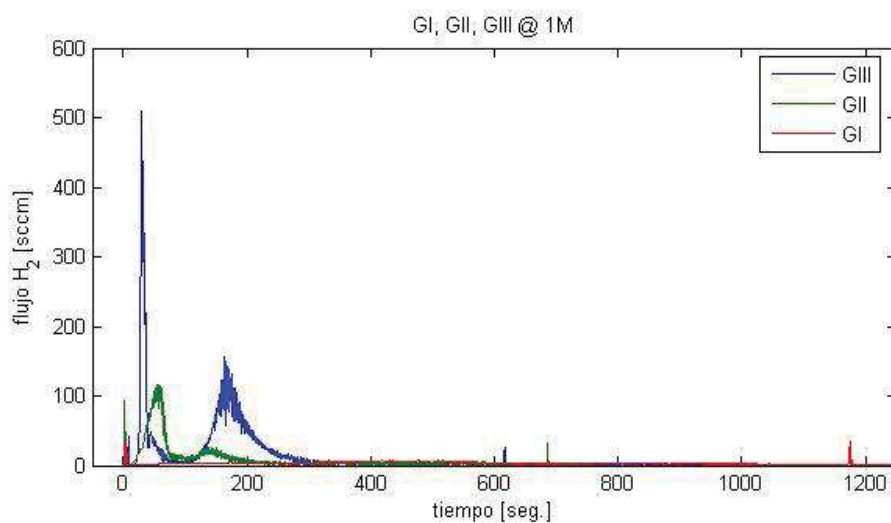


Figura 4.15: Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 1M.

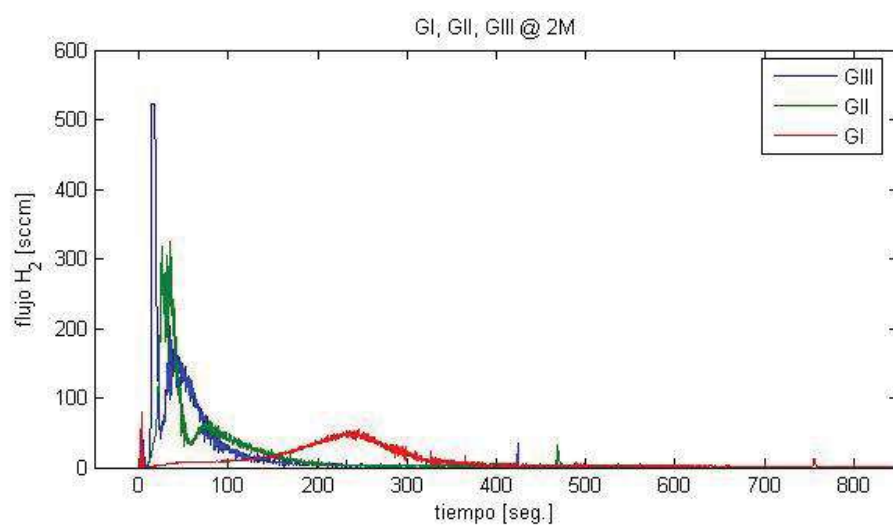


Figura 4.16: Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 2M.

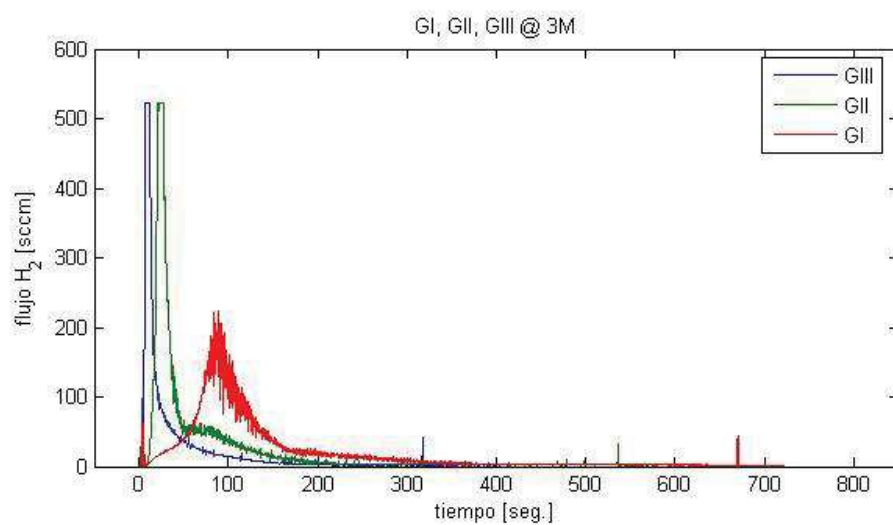


Figura 4.17: Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 3M.

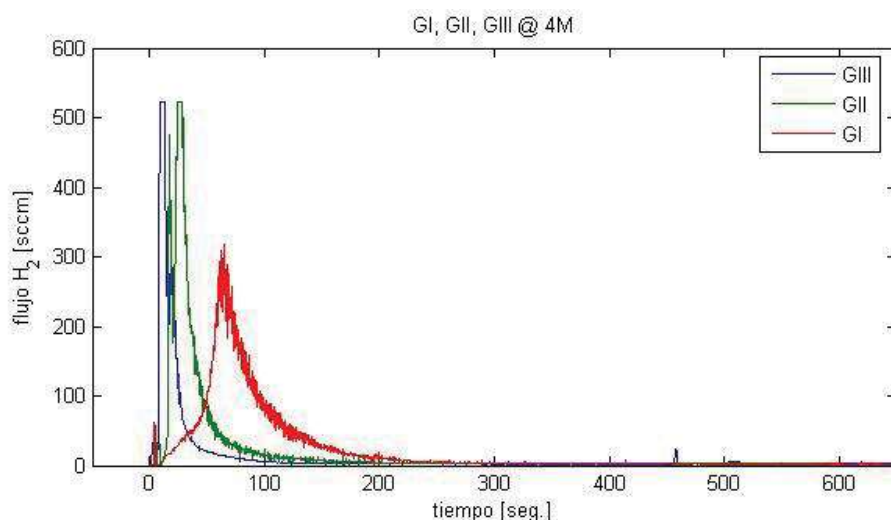


Figura 4.18: Generación de hidrógeno para los grupos de polvos GI, GII y GIII @ 4M.

4.6. Dependencia de la concentración con la tasa de liberación de hidrógeno.

En cuanto al efecto de la concentración de la solución, en las gráficas 4.19, 4.20 y 4.21, muestran, respectivamente, el mismo grupo de pulverizados, pero con las cuatro soluciones. La concentración de la solución afecta de dos maneras la tasa de liberación de hidrógeno: la primera es que la alcalinidad de la solución evita que se forme la capa pasivante que le confiere al aluminio propiedades anticorrosivas, y así, es posible mantener la reacción por más tiempo, y por ende liberar más hidrógeno. En el caso de los polvos GII y GIII se observa con claridad la influencia directa en la cinética de generación de hidrógeno, a mayor concentración, se libera el hidrógeno con mayor rapidez, esto se observa en las gráficas como pendientes más pronunciadas, y curvas más cargadas al lado izquierdo en el eje del tiempo. Para el caso de los polvos GI, en las concentraciones 3 y 4M, la solución es lo bastante corrosiva como para provocar que el material se pulverice aún más. Esto se corrobora con el hecho de que se llega a generar tanto hidrógeno como para los polvos GIII con soluciones 2, 3 y 4M, y los GII con las 3 y 4M.

Una consideración adicional para todos los casos es que, los aluminuros sufren de fragilización por hidrógeno [54], con lo que a la vez que se libera

el hidrógeno, a partir de cierta tasa de liberación, el hidrógeno provoca a su vez la fragilización del material y que se exponga nueva superficie para reaccionar. Formando así una especie de reacción en cadena.

Se ha reportado [52, 53], que en esta reacción, el hidróxido de sodio actúa como catalizador y no se consume; por lo que, en teoría bastaría con agregar agua y polvos a la celda para prolongar la liberación de hidrógeno.

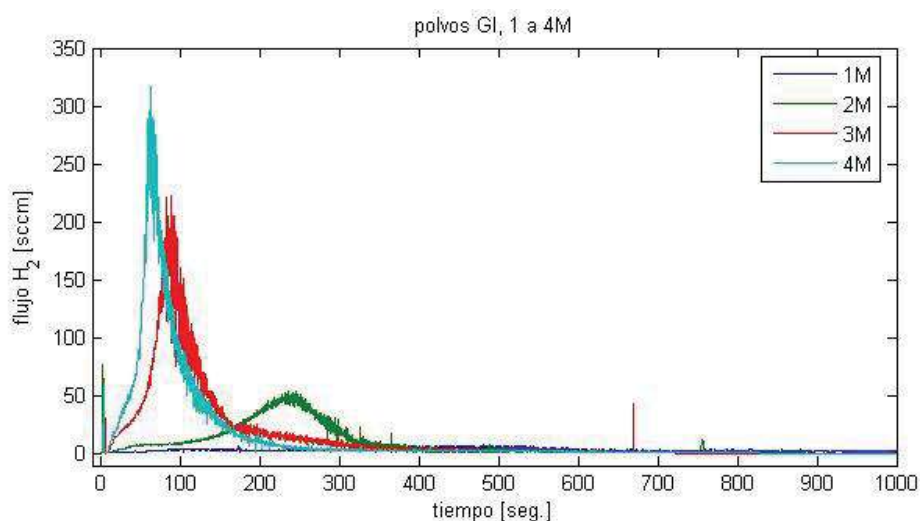


Figura 4.19: Generación de hidrógeno para los polvos GI, variando la concentración de la solución de 1 a 4M.

4.7. Total de hidrógeno generado.

Con los resultados anteriores se ha demostrado como, ambas condiciones – tamaño de partícula y concentración de la solución –, determinan la cantidad de hidrógeno generado. El total de hidrógeno generado se calculó integrando mediante la regla de Simpson el área bajo la curva de los experimentos 1 al 12. En la gráfica 4.22 se muestra la cantidad total de hidrógeno generado en los experimentos 1 al 12.

En esta gráfica puede observarse simultáneamente que tanto el tamaño de partícula y la concentración molar tienen influencia en la generación de hidrógeno. Hay que recordar, sin embargo, que en los experimentos 6, 8, 9, 11 y 12, hubo un desbordamiento en la medición, y existe entonces una cantidad

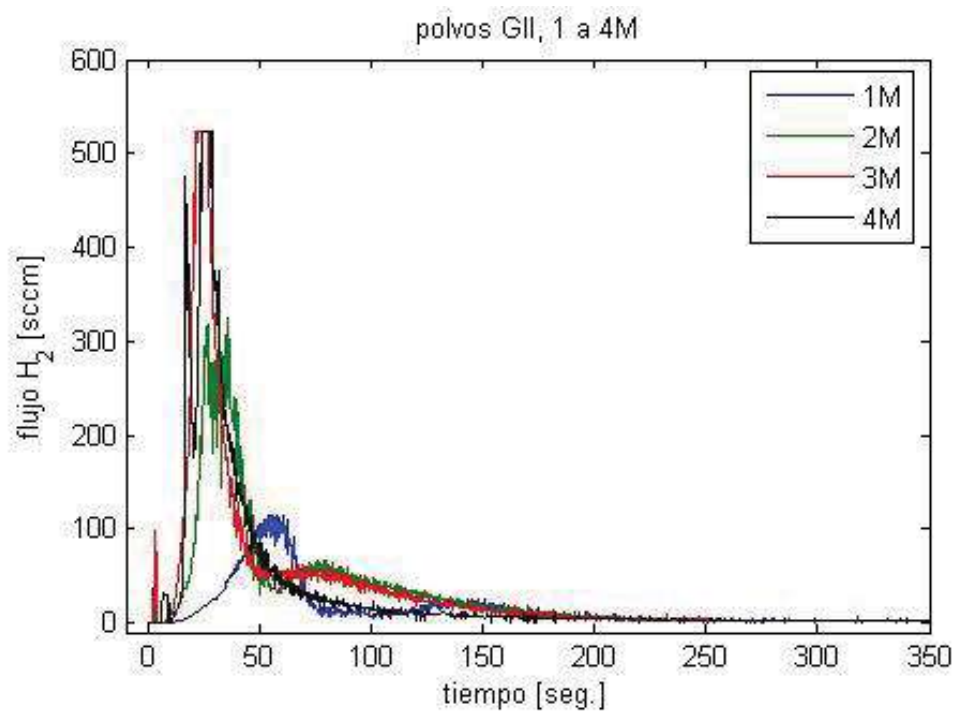


Figura 4.20: Generación de hidrógeno para los polvos GII, variando la concentración de la solución de 1 a 4M.

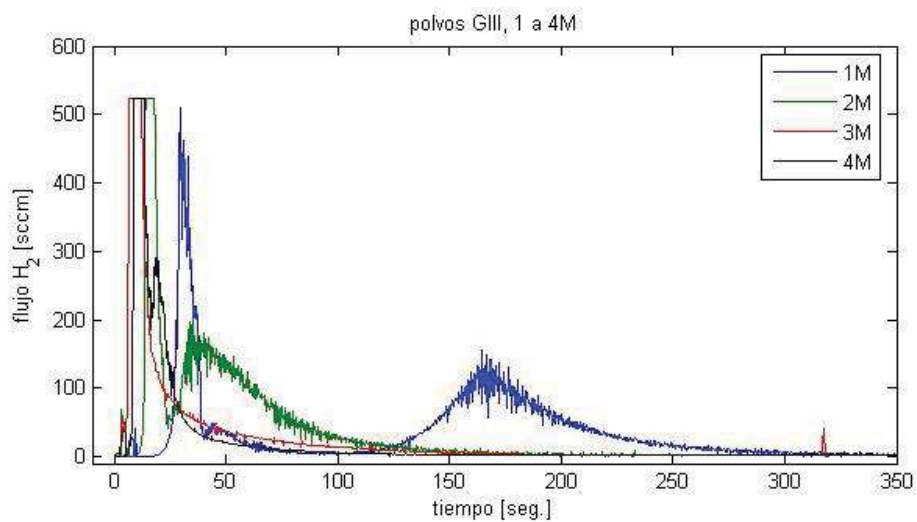


Figura 4.21: Generación de hidrógeno para los polvos GIII, variando la concentración de la solución de 1 a 4M.

de hidrógeno generado que no se contempla al integrar la curva. Empero, la tendencia de la curva indica que el total de hidrógeno generado debe ser, por lo menos, tan grande como lo indica el volumen con la línea a trazos.

La tendencia muestra que, cuanto más pequeño el tamaño promedio de las partículas y mayor la concentración de la solución, se genera más hidrógeno; sin embargo, la curva crece de manera exponencial, lo que indica que esta curva está acotada. Esta cota superior se estima en $506[\text{sccm}]H_2/\text{g}Al_2Cu$ que es el 90 % del posible obtener a proporciones estequiométricas [55].

Para la reacción de fragilización del Al_2Cu , se obtienen cantidades de hidrógeno generado que son mayores a las reportadas por [52] para soluciones con concentraciones iguales, y menores a las reportadas por [56]. Sin embargo, en este último caso, se utilizaron aleaciones de aluminio con galio, indio, estaño y zinc, lo que dificulta la preparación del material de entrada.

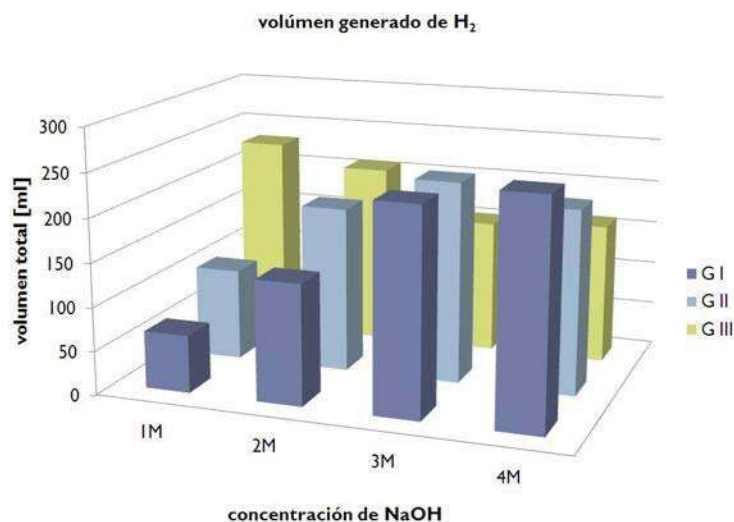


Figura 4.22: Total de hidrógeno generado, experimentos 1 al 12.

Capítulo 5

Conclusiones.

- El material intermetálico Al_2Cu presenta el fenómeno de fragilización al ser expuesto a una solución acuosa de hidróxido de sodio, liberando de esta manera hidrógeno como producto de reacción.
- Conforme se incrementa la molaridad de la solución acuosa, el ritmo de generación de hidrógeno aumenta, para distribuciones de tamaños de polvos iguales.
- Conforme la distribución de tamaños de partícula tiende a tamaños menores, la cantidad total de hidrógeno generado aumenta, si se mantiene constante la concentración de la solución acuosa.
- La densidad gravimétrica calculada para este material es del 2.7%, siendo la generación de $506[\text{sccm}]H_2/gAl_2Cu$
- La cantidad total de hidrógeno que es posible obtener del Al_2Cu , bajo las condiciones aquí estudiadas, representa el 90 % del posible a obtener en condiciones estequiométricas.
- La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es fundamental en la cinética de reacción, por lo que es necesario poder controlarla, para así, poder controlar la reacción.
- A este nivel, el hidrógeno generado en la celda, es capaz de alimentar por 1:30 minutos (112 minutos a carga completa) la celda de combustible de hidrógeno (12w, 6.6V@1.8A) con la que se cuenta en el grupo de trabajo.

Bibliografía

- [1] Cavallo, Alfred J., *Hubberts Petroleum Production Model: An Evaluation and Implications for World Oil Production Forecasts*, Natural Resources Research, Vol. 13, No. 4, December 2004
- [2] National Hydrogen Association; United States Department of Energy. *The History of Hydrogen*, National Hydrogen Association, http://www.hydrogenassociation.org/general/factSheet_history.pdf, Retrieved 17 December 2010.
- [3] Lawrence, W, *Toward a liquid hydrogen fuel economy*, University of Michigan Environmental Action for Survival Teach In. Ann Arbor, Michigan: University of Michigan. <http://hdl.handle.net/2027.42/5800>, Retrieved 17 December 2010.
- [4] Dupuis, Anne-Claire, *Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques*, Progress in Materials Science Volume 56, Issue 3, March 2011, pp. 289-327.
- [5] Church, Steven, *Del. firm installs fuel cell*. The News Journal, January 6, 2006, p. B7.
- [6] Lovins, A.B., *Twenty hydrogen myths*, Rocky Mountain Institute, Snowmass, CO, 2005, www.rmi.org.
- [7] Scott, D.S., *Smelling land - the hydrogen defense against climate catastrophe*, Canadian Hydrogen Association, Westmount, QC, 2007.
- [8] Ewan, B.C.R., Alle, R.W.K., *A figure or merit assessment of the routes to hydrogen*, Int J. Hydrogen Ener. 30 (2007) pp. 809-819.
- [9] Zttel, A., *Hydrogen Storage methods*, Naturwissenschaften 91 (2004) pp. 157-172.

- [10] Sandi, G., *Hydrogen storage and its limitations*, The Electrochem Soc. Interface 13(3) (2004) pp. 40-44.
- [11] Satyapal, S., Petrovic, S., Thomas, G., Read, C., Ordaz, G., *The U.S. national hydrogen storage project*, Proceedings of the 16th World Hydrogen Energy Conference, 13-16 June, Lyon, France, (2006) pp. 1/10-9/10.
- [12] *Basic research needs for the hydrogen economy*, Second Printing, U.S. Department of Energy, Basic Research Challenges for Hydrogen Storage, Washington, DC, 2004, pp. 31-51.
- [13] *Reaction of Aluminium with Water to Produce Hydrogen*, Petrovic, John, Thomas, George, DOE Hydrogen Program. Version 1.0, 2008.
- [14] Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H., Artacho, E., *Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study*, J. Phys. Chem. B, 106, pp. 5155-5162 (2002).
- [15] U.S. Patent 4,308,248; *Material and method to dissociate water*; December 29, 1981; Inventor: Eugene R. Anderson; Assignee: Horizon Manufacturing Corporation.
- [16] U.S. Patent 6,506,360; *Method for producing hydrogen*; January 14, 2003; Inventors: Erling Reidar Andersen, Erling Jim Andersen; Assignee: None listed
- [17] U.S. Patent 6,638,493; *Method for producing hydrogen*; October 28, 2003; Inventors: Erling Reidar Andersen, Erling Jim Andersen; Assignee: None listed
- [18] U.S. Patent 6,800,258; *Apparatus for producing hydrogen*; October 5, 2004; Inventors: Erling Reidar Andersen, Erling Jim Andersen; Assignee: None listed
- [19] U.S. Patent 7,144,567; *Renewable energy carrier system and method*; December 5, 2006; Inventor: Erling Jim Andersen; Assignee: None listed
- [20] Belitskus, D., *Reaction of Aluminum With Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen*, J. Electrochem. Soc., 117, pp. 1097-1099 (1970).

- [21] Stockburger, D., *et.al.*, *On-Line Hydrogen Generation from Aluminum in an Alkaline Solution*, Proc. Symp. Hydrogen Storage, Electrochem. Soc., 43, 1-44 (1992).
- [22] International Patent Application PCT/CA2001/001115; Hydrogen generation from water split reaction; February 21, 2002; Inventors: Asoke Chaklader, Das Chandra; Assignee: The University of British Columbia.
- [23] U.S. Patent 6,440,385; Hydrogen generation from water split reaction; August 27, 2002; Inventor: Asok C.D. Chaklader; Assignee: The University of British Columbia.
- [24] U.S. Patent 6,582,676; Hydrogen generation from water split reaction; June 24, 2003; Inventor: Asoke Chandra Das Chaklader; Assignee: The University of British Columbia.
- [25] Z-Y Deng, J.M.F. Ferreira, Y. Tanaka, and J. Ye, Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of γ -Al₂O₃-Modified Aluminum Powder with Water, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 15211526 (2007).
- [26] Tarek-Abdel Baset, Systems Approach to On-Board Hydrogen Storage Systems, Chrysler Corporation presentation in the Focus Session on High-Density Hydrogen Storage for Automotive Applications: Materials and Methods, Materials Science & Technology 2007 Conference, September 16-20, 2007, Detroit, Michigan.
- [27] McMurry, Fay, *Chemistry*, 4th ed, E.U.: Prentice Hall, April 13, 2003.
- [28] C.M. Guldberg and P. Waage, "Studies Concerning Affinity" *C. M. Forhandler: Videnskabs-Selskabet i Christiana* (1864), 35.
- [29] Connors, Kenneth A., *Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution*, E.U.: VCH Publishers Inc, (1932) reimpression 1990.
- [30] *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production* by Vaclav Smil (2001) ISBN 0-262-19449-X
- [31] B. P. Belousov. [A periodic reaction and its mechanism]. (Compilation of Abstracts on Radiation Medicine), 147:145, 1959.

- [32] Carey, Francis A.; Sundberg, Richard J.; (1984). *Advanced Organic Chemistry Part A Structure and Mechanisms* (2nd ed.). New York N.Y.: Plenum Press. ISBN 0-306-41198-9
- [33] *Electrons, atoms, metals and alloys* W. Hume-Rothery Publisher: The Louis Cassier Co. Ltd 1955
- [34] Avner, H Sydney, *Introducción a la Metalurgia Física* 2da ed., trad. Ham, Estrada, José Luis, McGrawHill, México, 1974.
- [35] G. E. R. Schulze: *Metallphysik*, Akademie-Verlag, Berlin 1967.
- [36] Callister, William D. Jr, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed, E.U.: John Wiley and Sons, Inc, 2001.
- [37] C. Sims, N. Stoloff, W. Hagel, *Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*, 1987, John Wiley & Sons
- [38] Davis, J.R. and Associates, ASM International. Handbook Committee, Davis, Joseph R. editor, *Aluminium and aluminium alloys*, 5th ed, E.U.: ASM International, 1993.
- [39] W.B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol 2, Pergamon Press, 1967.
- [40] L.F. Mondolfo, *Aluminium Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, 19676.
- [41] L.R. Morris et al., *Formability of Aluminium Sheet Alloys*, *Aluminium Transformation technology and Applications*, C.A. Pampillo et al., Ed., American Society for Metals, 1982, p 549-582.
- [42] Hazo, Ludovic, *Dsignation des Matriaoux*, http://lha.lha.pagesperso-orange.fr/Matweb/autres_metaux.html, retrieved 27/marzo/2011.
- [43] *Crystal structures, The Al₂Cu (C16) Structure*, United States Naval Research Laboratory, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/c16.html>, retrieved 27/marzo/2011.
- [44] Havinga, Phillips Research Lab., eindhoven, The Netherlands, Private Communications, (1973).

- [45] Bruun, H.H., Hot Wire Anemometry: Principles and signal Analysis, Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [46] Fraden Jacob, Handbook of Modern Sensors: Physics, designs, and applications, E.U.: Springer, 2010.
- [47] Resistance Temperature Detectors (RTDs), Temperatures.com Inc., <http://www.temperatures.com/rtds.html>, retrieved 28/junio/2011.
- [48] Placko, Dominique, editor, Fundamentals of Instrumentation and Measurement, E.U.: ISTE, 2006.
- [49] Travis, Jeffrey, Kring, Jim, LabVIEW for Everyone: Graphical Programming Made Easy and Fun, 3th ed., E.U.: Prentice Hall, July 27, 2006.
- [50] Bitter, Rick, Mohiuddin, Taqi, Nawrocki, Matt, LabVIEW advanced programming techniques, E.U.: CRC Press, 2006.
- [51] Stanley Lameck, Niyoshaka N., *Effects of Grinding Media Shapes on Ball Mill Performance*, Thesis to obtain the degree of Master of Science in Engineering, submitted to the Faculty of Engineering and The Built Environment, University of the Witwatersrand, Johannesburg. Johannesburg, October 2005
- [52] Soler, Lluís, Macanás, Jorge, *et.al.*, *Aluminium and aluminium alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications*, Journal of Power Sources 169 (2007) pp. 144-149.
- [53] Soler, Lluís, Macanás, Jorge, *et.al.*, *Hydrogen Generation from Aluminium In A Non-Consumable Potassium Hydroxide Solution*, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005.
- [54] Nakamura, Morihiko, Kumagai, Tatsuo, *Environmental Embrittlement Caused by Hydrogen for Intermetallic Compounds: Preliminary Model of Ductility Reduction*, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30, December 1999, pp. 3089 - 3096.
- [55] Kolbenev, I.L., Volynstev, N.F., *et.al.*, Probl. Mashinostr. (Probl. Eng.), Kiev 29 (1988) 96-99.

- [56] Kravchenko, O.V., Semenenko, K.N., *et.al.*, *Activation of aluminium metal and its reaction with water*, Journal of Alloys and Compounds 397 (2005) 58-62.