

**Estudi i desenvolupament de nous
processos de generació d'hidrogen a partir
de l'aigua mitjançant l'oxidació d'alumini en
medi bàsic**

Lluís Soler i Turu

Tesi doctoral

Programa de doctorat en Química

**Directors: Maria Muñoz Tapia,
Juan Casado Giménez**

**Departament de Química
Facultat de Ciències**

Any 2010

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per

Lluís Soler i Turu

Vist i plau, els directors

Dra. Maria Muñoz Tapia

Dr. Juan Casado Giménez

Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), 17 de febrer de 2010

Les investigacions que es recullen en aquesta memòria formen part del projecte d'investigació "*Hydrogen generation from aluminum alloys and aqueous solutions*", finançat per *MATGAS 2000 AIE*.

Vull agrair al *Centre Grup de Tècniques de Separació en Química de la Universitat Autònoma de Barcelona* l'atorgament d'una beca de formació i suport a la recerca (MUÑOZ B/2002).

Vull agrair al *Departament de Química* i a la *Universitat Autònoma de Barcelona* l'atorgament d'una Beca Propia del Departament de Química i, posteriorment, d'una Beca Predoctoral de Personal Investigador en Formació de la Universitat Autònoma de Barcelona (ref. 403-018).

Agraeixo el suport de *Sociedad Española de Carburos Metálicos S.A.* i *Air Products* en el desenvolupament d'aquesta tesi doctoral.

Agraïments

Acabar aquesta tesi no hauria estat possible sense l'ajuda i suport de molta gent. En primer lloc vull agrair als meus directors, la Maria i el Juan, haver-me ofert l'oportunitat de realitzar el doctorat, haver-me guiat durant tots aquests anys de recerca i haver-me format com a investigador. Maria, gràcies per no perdre mai l'optimisme i trobar solucions en els moments més crítics. Juan, gràcies per totes les bones idees que m'has donat sempre que m'han fet falta. Gràcies a tots dos per haver-me fet confiança. Juntament amb els meus directors, hi ha dues persones que també han tingut una contribució essencial en aquesta tesi. Jordy, gràcies pels teus bons consells, idees, referències bibliogràfiques i tantes altres coses amb les quals m'has ajudat sempre. Angélica, gràcies per totes les hores i esforços que has dedicat a aquest projecte, pel teu treball rigorós al laboratori i per estar sempre disposada a donar-me un cop de mà. També he de donar les gràcies a les meves companyes de laboratori (i també de penes i alegries). Patri, gràcies per la teva contribució en els experiments preliminars. Amanda, gràcies per ensenyar-me a preparar mostres i a utilitzar el microscopi electrònic d'escombrat. Berta, gràcies per cuidar-me la taula, hehehe.

Agraeixo als Dr. Ángel Álvarez i Dr. Joan Francesc Piniella del Servei de Difracció de raigs X de la UAB la seva gran competència i el suport tècnic en la identificació de tota mena de mostres sòlides. Vull donar les gràcies al Dr. Josep Maria Paulís i la Dra. Alba Eustaquio del Servei d'Anàlisi Química de la UAB per la seva ajuda i assessorament en l'anàlisi GC-MS de mostres d'hidrogen. També agraeixo a l'equip de MATGAS (Emili, Pau, Joaquim, Lourdes, Jaume, Aurora...) el seu suport al projecte de tesi i, en especial, al Javier i al Tim que sempre hi van creure.

Als membres de GTS també els agraeixo profundament els bons moments i el suport que m'han donat: Montse R. (gràcies per aquelles xerrades, per escoltar-me, per convidar-me a Basilea i per tantes altres coses), Gus (gràcies per tenir el server sempre a punt), Agus (gràcies pels dinars a dos al Sirius i per tantes rialles), Marta (gràcies per seguir la cadena del paper), Bea (gràcies per les partides al Party&Co), Pili (gràcies per ajudar-me amb l'ICP i per convidar-me Basilea), Elena (gràcies per no deixar-nos sols amb les xibeques), Nadia i Rajaa (gràcies a totes dues pels divertits partits de bàsquet), Enrique (gràcies pel menjar i el tequila mexicà), Oriol, Diego, Fran, (gràcies a tots tres pel bon rotllo que hi ha), Maria Dolors (gràcies per la teva simpatia), Montse L., Cristina i Manolo (gràcies pels excel·lents pernils). Gràcies als nous (Julio, Park i els/les

que vinguin). Un agraïment també pels ex-membres de GTS: Campi, Franky, Mupa, Johy, Corinna, Susana A., Anna B., Àngels, Gaona, Tania, José Antonio, Anna T., Eli... i ànims especials a l'Aleix i al Jaime: acabar la tesi és possible! També vull donar les gràcies als veïns i ex-veïns del laboratori: Gallardo, Montse C., Dani, Manu, Albert, Alejandro, Mercè, Elena, Alessandra, Maria José, Aitor, Juan Manuel, Deivy, Xavi... I faig aquest agraïment extensiu a tota la gent amb la que he coincidit aquests anys a la Unitat de Química Analítica i al Departament de Química: Anna G., Mariona, Rosa, Uri, Pedro, Sara, Tamara, Susana L., Anabel, Samu, Zamora, Lisi, Guti, Juanma, Juanmilla, Estruga, Noguera, Eva M., Julen, Èric, Amàlia... Gràcies a tots i totes per les convocatòries dels dijous nit, del divendres tarda i per tots els moments viscuts. Gràcies a les secretàries del Departament (Cecilia, Puri, Àngels, Toñi, Núria, Melina, Mina...) i als que han passat per analítica (Faly, Nacho i Víctor).

Gràcies al Roger, Joan, Pere, Carles, Jordi, Josep, Xavi i Edu, semalers tots. Gràcies al Pep, l'Enric i el Dani. Gràcies a tots els amics i amigues de Viladecavalls, Terrassa i comarca. Gràcies a la gent d'Esquerra-Viladecavalls i, en especial, a la família Pedret-Ullés que m'ha acollit com un membre més de casa seva. Gràcies a tots i totes pels "com va la tesi?" imprescindibles per seguir endavant amb la recerca experimental i l'escriptura de la memòria.

Katia, gràcies per tot, sense tu no ho hauria aconseguit mai. Ets genial. Gràcies pel teu suport incondicional. Gràcies per estar sempre al meu costat. Gràcies, també, per la teva inesgotable paciència, sobretot durant aquests últims mesos d'escriptura. Finalment, ja l'he acabat. T'estimo amor meu, gràcies per tot. Aquesta tesi també és teva, tu també et doctores amb mi. Pilar, Anna, gràcies per preocupar-vos per la meva tesi i per acollir-me a la vostra família com un membre més.

Finalment, vull donar les gràcies al meu pare i a la meva mare. Tot el que sóc, els ho dec a ells. Papa, mama, gràcies pel vostre suport incondicional, la vostra ajuda en tot i la vostra paciència. Gràcies per preocupar-vos de mi cada dia. Mama, gràcies especials per les carmanyoles de dinar durant tots aquests anys. Trini, germaneta, gràcies pel teu recolzament i paciència. Iaia, gràcies per resar per mi i per avisar-me sempre que vaig poc abrigat i que a fora fa molt fred. Família, us estimo.

Com deia aquell, els granets de sorra són petits, però indispensables per fer un desert. Gràcies a tots i totes per haver aportat un granet de sorra en aquesta tesi. I sobretot, moltes gràcies a tu per llegir-la!

- Il faut l'espérer, répondit Gédéon Spilett, car enfin sans charbon, plus de machines, et sans machines, plus de chemins de fer, plus de bateaux à vapeur, plus d'usines, plus rien de ce qu'exige le progrès de la vie moderne!
- Mais que trouvera-t-on? demanda Pencroff. L'imaginez-vous, monsieur Cyrus?
- À peu près, mon ami.
- Et qu'est-ce qu'on brûlera à la place du charbon?
- L'eau, répondit Cyrus Smith.
- L'eau, s'écria Pencroff, l'eau pour chauffer les bateaux à vapeur et les locomotives, l'eau pour chauffer l'eau!
- Oui, mais l'eau décomposée en ses éléments constitutifs, répondit Cyrus Smith, et décomposée, sans doute, par l'électricité, qui sera devenue alors une force puissante et maniable, car toutes les grandes découvertes, par une loi inexplicable, semblent concorder et se compléter au même moment. **Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir.** Un jour, les soutes des steamers et les tenders des locomotives, au lieu de charbon, seront chargés de ces deux gaz comprimés, qui brûleront dans les foyers avec une énorme puissance calorifique. Ainsi donc, rien à craindre. Tant que cette terre sera habitée, elle fournira aux besoins de ses habitants, et ils ne manqueront jamais ni de lumière ni de chaleur, pas plus qu'ils ne manqueront des productions des règnes végétal, minéral ou animal. Je crois donc que lorsque les gisements de houille seront épuisés, on chauffera et on se chauffera avec de l'eau. L'eau est le charbon de l'avenir.
- Je voudrais voir cela, dit le marin.
- Tu t'es levé trop tôt, Pencroff, répondit Nab, qui n'intervint que par ces mots dans la discussion.

Jules Verne. *L'île mystérieuse*, 1874

*Als meus pares
A la Trini
A la Katia*

ÍNDEX

Índex General

Índex de Figures

Índex de Taules

Índex de Reaccions i Equacions

Abreviatures

Índex General

Índex General	I
Índex de Figures	IV
Índex de Taules.....	VIII
Índex de Reaccions i Equacions	X
Abreviatures	XIV
Resum.....	XVII
Summary.....	XVIII
1. Introducció	1
1.1 L'hidrogen, un vector energètic	3
1.2 Ús final de l'hidrogen com a vector energètic	7
1.2.1 Motors de combustió interna d'hidrogen	7
1.2.2 Piles de combustible	9
1.3 Producció d'hidrogen	13
1.4 Distribució i emmagatzematge d'hidrogen	20
1.4.1 Emmagatzematge d'hidrogen en estat gasós.....	23
1.4.2 Emmagatzematge d'hidrogen en estat líquid	23
1.4.3 Emmagatzematge d'hidrogen en materials	24
1.4.3.1 Materials nanoestructurats de carboni.....	25
1.4.3.2 Xarxes Metall-Orgàniques	27
1.4.3.3 Materials líquids portadors d'hidrogen	28
1.4.3.4 Hidrurs.....	29
1.4.3.4.1 Hidrurs metàl·lics	30
1.4.3.4.2 Hidrurs covalents o moleculars	32
1.4.3.4.3 Hidrurs iònics o salins	33
1.4.3.4.4 Hidrurs complexos.....	34
1.4.3.4.4.1 Tetrahidroaluminats, AlH_4^-	35
1.4.3.4.4.2 Amidurs, NH_2^-	36
1.4.3.4.4.3 Borohidrurs, BH_4^-	37

1.5 Oxidació de metalls en solució aquosa.....	39
1.6 L'alumini: material portador d'energia	44
1.6.1 Generació d'hidrogen a partir d'alumini	51
1.6.1.1 Estat actual de la recerca en aquest camp.....	56
1.7 Objectius i contingut del treball	62
1.8 Bibliografia.....	65
2. Resultats i discussió	77
2.1 Experiments preliminars en solucions de KOH i NaOH.....	77
2.2 Modificacions sobre el reactiu sòlid.....	80
2.2.1 Influència de la composició i la morfologia dels aliatges d'alumini	80
2.2.2 Estudi de la combinació de AAA+NaBH ₄	85
2.2.2.1 Efecte sinèrgic de la combinació AAA+NaBH ₄	85
2.2.2.2 Efecte de la concentració d'àlcali	88
2.2.2.3 Efecte de la composició dels AAA	89
2.3 Estudis sobre la solució aquosa de reacció.....	91
2.3.1 Efectes comparats de les solucions aquoses de diverses oxisals de sodi ...	91
2.3.1.1 Aluminat de sodi, NaAlO ₂	94
2.3.1.1.1 Efecte de la concentració de NaAlO ₂	94
2.3.1.1.2 Models cinètics heterogenis	97
2.3.1.1.3 Efecte de la massa d'alumini	100
2.3.1.1.4 Efecte de la temperatura	103
2.3.1.1.5 Mecanisme de la corrosió d'alumini en solucions de NaOH i NaAlO ₂	104
2.3.1.2 Estannat de sodi, Na ₂ SnO ₃	106
2.3.1.2.1 Efecte de la concentració de Na ₂ SnO ₃	106
2.3.1.2.2 Models cinètics heterogenis	108
2.3.1.2.3 Efecte de la massa d'alumini	109
2.3.1.2.4 Efecte de la temperatura	110
2.3.1.2.5 Reaccions secundàries	110
2.3.1.2.6 Mecanisme de la corrosió d'alumini en solucions de Na ₂ SnO ₃	114
2.3.2 Promotors de la corrosió d'alumini: aigua de mar i suspensions d'Al(OH) ₃	117
2.3.2.1 Efecte de l'aigua de mar en solucions de NaAlO ₂	117

2.3.2.2 Simulació de suspensions en aigua de mar usant NaAlO_2 i hidròxids sòlids.....	121
2.3.2.2.1 Efecte de la composició de la suspensió.....	121
2.3.2.3 Optimització de suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en solucions de NaAlO_2	124
2.3.2.3.1 Avaluació de la concentració de NaAlO_2	124
2.3.2.3.1 Avaluació de la quantitat d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió.....	125
2.3.2.4 Experiments consecutius	126
2.4 Comparativa de la generació d'hidrogen en els diferents sistemes desenvolupats	127
2.5 Bibliografia.....	133
3. Conclusions	137
3.1 Experiments preliminars.....	137
3.2 Modificacions sobre el reactiu sòlid.....	137
3.3 Efectes comparats de les solucions aquoses de diverses oxisals de sodi.....	138
3.4 Promotors de la corrosió d'alumini: aigua de mar i suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$	139
3.5 Epíleg.....	141
 Annexos	
Annex A: articles acceptats per presentar la tesi doctoral com a compendi de publicacions.....	143
A.1- <i>Journal of Power Sources</i> 169 (2007) 144-149	143
A.2- <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> 32 (2007) 4702-4710.....	149
A.3- <i>Journal of Power Sources</i> 192 (2009) 21-26	158
A.4- <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> 34 (2009) 8511-8518.....	164
A.5- <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> 35 (2010) 1038-1048.....	172
Annex B: Method for obtainig hydrogen. <i>Patent</i> [US], [EP], 2007.....	183
Annex C: Procedimiento para la obtención de hidrógeno. <i>Patent</i> [ES], 2008	195
Annex D: Muntatge experimental	209
Annex E: Modelització en sistemes sòlid-líquid	211
Annex F: Equacions de suport a l'apartat 2.3.1.1.3.....	217

Índex de Figures

1. Introducció

Figura 1.1. Diagrames de flux de: (a) actual model energètic insostenible basat en combustibles fòssils, (b) un futur model energètic sostenible basat en energies renovables i l'ús d'electricitat i hidrogen com a vectors energètics..... 4

Figura 1.2. Diagrama esquemàtic de l'Economia de l'hidrogen 6

Figura 1.3. Evolució del nombre de publicacions sobre producció d'hidrogen en els darrers 35 anys. Resultats de la cerca bibliogràfica dels termes “hydrogen production”, “hydrogen storage”, “hydrogen fuel cell” amb SciFinder Scholar, limitant el camp publicació a (a) Journal i Review, (b) Patent..... 6

Figura 1.4. Generació d'un parell electró-forat en una partícula d'un semiconductor que rep un fotó de longitud d'ona adequada. BV i BC són, respectivament, els nivells energètics de les Bandes de València i Conducció..... 18

Figura 1.5. Processos utilitzats en la producció mundial d'hidrogen (dades de l'any 2006)..... 19

Figura 1.6. Situació actual dels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen en vehicles, elaborada pel DOE. Les dades etiquetades “cryocompressed”, “700 bar” i “350 bar” es corresponen diferents sistemes amb tancs d'hidrogen comprimit gasós. L'etiqueta “Liquid hydrogen” fa referència a sistemes amb tancs d'hidrogen líquid. “Complex hydride” es correspon a sistemes basats amb hidrurs complexos (ex. NaBH₄) i “chemical hydride” fa referència a sistemes basats amb hidrurs iònics (ex. LiH) 22

Figura 1.7. Organigrama dels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen actuals..... 22

Figura 1.8. Esquema de síntesi d'una MOF: (a) lligands orgànics; (b) unitats secundàries de construcció; (c) MOF; (d) Fragment de l'estructura cúbica cristal·lina d'una MOF sintetitzada per Rossi et al. (MOF-5). A cada cantonada es representa un clúster [OZn₄(CO₂)₆], enllaçats per lligands orgànics (Zn, tetraedres blaus; O, esferes vermelles; C esferes negra). L'esfera groga representa l'esfera més gran que cap en la cavitat. Els àtoms d'hidrogen s'han omès 27

Figura 1.9. Classificació dels hidrurs segons la natura dels enllaços..... 30

Figura 1.10. Classificació dels hidrurs utilitzats com a materials d'emmagatzematge d'hidrogen 30

Figura 1.11. Relació entre la $\Delta H_{desc}^{\circ}/n$ respecte la T_{desc} , per a sis hidrurs binaris. La línia del gràfic representa la regressió parabòlica (equació 1.36). 34

Figura 1.12. Relació entre la ΔH_{desc}° respecte la T_{desc} , per a sis hidrurs d'alumini. La línia del gràfic representa la regressió lineal (equació 1.41)..... 36

Figura 1.13. Esquema d'una cel·la electrolítica per la producció d'alumini a partir del procés Hall-Héroult 45

Figura 1.14. Evolució de la producció mundial d'alumini 45

Figura 1.15. Esquema de la formació d'una capa individual d'òxid d'alumini sobre la superfície d'alumini metàl·lic. Els ions Al^{3+} s'indiquen mitjançant cercles negres.. 48

Figura 1.16. Ubicació dels principals grups d'investigació en aquest camp. Les lletres assignades a cada grup de recerca es troben a la Taula 1.12 58

2. Resultats i discussió

Figura 2.1. Comparació de les velocitats de generació d'hidrogen obtingudes emprant 0,1 g de paper d'alumini en solucions de NaOH (\square) i KOH (\bullet) a diferents concentracions (M) i temperatures (K) 78

Figura 2.2. Difractograma corresponent al sòlid obtingut com a subproducte de la corrosió d'alumini en una solució aquosa de KOH 5 M a 348 K. La identificació dels pics de difracció va confirmar la presència de gibbsita (\blacklozenge) ($Al(OH)_3$) i kalicinita (\circ) $KHCO_3$ 79

Figura 2.3. Corba de generació d'hidrogen obtinguda per 0,07 g Al/Co en KOH 1 M a 298 K. El pendent màxim de la corba es calcula a partir dels quatre primers punts. 81

Figura 2.4. Corbes de generació d'hidrogen obtingudes per 0,210 g d'aliatge Al/Si a 348 K en aigua destil·lada ($-\blacktriangledown-$), en una solució aquosa de $Ca(OH)_2$ $0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($-\circ-$) i en una solució saturada de $Ca(OH)_2$ ($-\bullet-$) 84

Figura 2.5. Corbes de generació d'hidrogen obtingudes en una solució saturada de $Ca(OH)_2$ a 348 K; corba de combinació 0,210 g de Al/Si + 0,109 g de $NaBH_4$ ($-\bullet-$), comparada amb la corba d'addició Al/Si+ $NaBH_4$ ($-\circ-$) resultant de l'addició aritmètica de les dues corbes de generació d'hidrogen corresponents als experiments separats de: Al/Si ($-\blacktriangledown-$) escalat per 0,210 g Al/Si, i experiment $NaBH_4$ ($-\triangle-$) escalat per 0,109 g $NaBH_4$ 86

Figura 2.6. Corbes d'evolució d'hidrogen per a sistemes Al/Co+ $NaBH_4$ en una solució saturada de $Ca(OH)_2$ a 348 K: corba de combinació C1 ($-\bullet-$), corba d'addició A1 ($-\circ-$) 90

Figura 2.7. Els 20 minuts inicials de les corbes d'evolució d'hidrogen a un pH inicial de 12,0 i 348 K, a partir de 0,2 g d'Al en $NaAlO_2$ 0,06 M ($-\circ-$), Na_2SiO_3 0,04 M ($-\blacksquare-$), $NaBO_2$ 2,39 M ($-\triangle-$), Na_2SnO_3 0,25 M ($-\blacktriangledown-$), comparats amb NaOH 0,01 M ($-\bullet-$) 92

Figura 2.8. Efecte de la concentració de $NaAlO_2$ en el rendiment de reacció després d'una hora de reacció. Tots els experiments van ser realitzats a 348 K i afegint 0,2 g d'Al en pols 95

Figura 2.9. Efecte de la concentració de NaAlO₂ en la velocitat màxima de generació d'hidrogen. Tots els experiments van ser realitzats a 348 K i afegint 0,2 g d'Al en pols 95

Figura 2.10. Comparació de les corbes de generació d'hidrogen obtingues a partir de 0,2 g Al en pols en NaAlO₂ 0,31 M (pH inicial = 12,4; pH final = 12,6) (-●-) i NaAlO₂ 0,65 M (pH = 12,7) (-○-) a 348 K 96

Figura 2.11. Difractogrames corresponents als flocs d'alumini amb la superfície passivada (a) i al subproducte sòlid resultant de l'oxidació de la pols d'alumini en solucions aquoses de NaAlO₂ (b). La identificació dels pics de difracció va confirmar la presència de nordstrandita (◆) (Al₂O₃·3H₂O), bayerita (▼) (Al(OH)₃) i gibbsita (■) (Al(OH)₃)..... 97

Figura 2.12. Ajust de les dades experimentals obtingudes a partir de 0,2 g d'Al en NaAlO₂ 0,65 M (pH = 12,7) a 348 K mitjançant els models cinètics heterogenis per a control químic (□) i per a control de transport de matèria a través de la capa de productes de reacció (△)..... 99

Figura 2.13. (a) representació de les velocitats màximes de producció d'hidrogen respecte la massa d'alumini en pols emprada en experiments a 348 K en solucions de NaAlO₂ 0,49 M (pH inicial = 12,7). (b) ajust lineal de les velocitats màximes de producció d'hidrogen respecte la massa d'alumini en pols elevada a 2/3 101

Figura 2.14. Corbes d'evolució d'hidrogen obtingudes amb NaAlO₂ 0,49 M (pH inicial = 12,7) a 348 K per a diferents quantitats d'alumini: (-●-) 0,2 g (pH final = 12,9); (-○-) 0,35 g (pH final = 12,9); (-▼-) 0,5 g (pH final = 12,8); (-△-) 0,7 g (pH final = 12,9); (-■-) 1,0 g (pH final = 12,8) 103

Figura 2.15. Efecte de la concentració de Na₂SnO₃ en el rendiment de generació d'hidrogen. Tots els experiments van ser realitzats a 348 K i afegint 0,2 g d'Al en pols 107

Figura 2.16. Relació entre el rendiment de generació d'hidrogen i log (α), on α és la relació molar Al/Na₂SnO₃, per a experiments realitzats a 348 K i a pH inicial ≥ 11,2 108

Figura 2.17. Imatges de SEM del subproducte porós obtingut a partir de l'oxidació de pols d'alumini en Na₂SnO₃ 0,075 M (pH inicial = 11,6; pH final = 12,3) a 348 K després de 4,5 h, (a) 220x augment, (b) 19000x augment..... 111

Figura 2.18. Difractograma corresponent al subproducte porós. La identificació dels pics de difracció va confirmar la presència d'estany metàl·lic (◆) (Sn) 111

Figura 2.19. Imatges de SEM de les partícules d'alumini tractades amb Na₂SnO₃ 0,075 M a 348 K a diferents temps de reacció, (a) t = 0 s, 220x augment, (b) t = 0 s, 19000x augment, (c) t = 20 s, 220x augment, (d) t = 20 s, 19000x augment 112

Figura 2.20. Esquema del mecanisme de la generació d'hidrogen a partir d'alumini en solucions d'estannat. Els coeficients estequiomètrics s'han eliminat per simplificar-lo 116

Figura 2.21. Efecte de l'aigua de mar en NaAlO_2 0,49 M a 348 K i 1,0 g d'Al emprant: (-●-) aigua de mar (pH = 12,5); (-○-) aigua destil·lada (pH inicial = 12,7, pH final = 12,8). El requadre mostra l'ampliació dels 4 minuts inicials de les reaccions 118

Figura 2.22. Resultats obtinguts de la generació d'hidrogen emprant 1,0 g Al en pols a 348 K i pH inicial = 13,0 en: (-●-) NaAlO_2 2,0 M en aigua destil·lada; (-△-) NaAlO_2 2,5 M en aigua de mar (pH final = 12,9) ; (-○-) NaOH 0,2 M en aigua de mar; (-▼-) NaOH 0,1 M en aigua destil·lada 119

Figura 2.23. Difractograma del sòlid format en la mescla NaAlO_2 + aigua de mar. La identificació dels pics de difracció va revelar la presència de Al(OH)_3 (bayerita, ◆) al sòlid en suspensió 119

Figura 2.24. Efecte del NaCl i de l' Al(OH)_3 en suspensió en la corrosió de 1,0 g d'Al en solucions de NaAlO_2 0,49 M a 348 K en: (-●-) aigua de mar (suspensió sense filtrar, pH = 12,5); (-○-) aigua de mar (suspensió filtrada, pH inicial = 12,2, pH final = 12,5); (-■-) solució de NaCl $35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ en aigua destil·lada (pH inicial = 12,7, pH final = 12,8) 120

Figura 2.25. Efecte de la composició de la suspensió en l'evolució d'hidrogen amb 1,0 g d'Al a 348 K en: (-●-) NaAlO_2 0,1 M + Al(OH)_3 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 12,7; pH final = 12,8); (-○-) NaAlO_2 0,1 M + Ca(OH)_2 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 12,7; pH final = 12,6); (-▼-) Al(OH)_3 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 9,1, pH final = 10,2); (-△-) Ca(OH)_2 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 12,6, pH final = 12,4); (-■-) NaAlO_2 0,1 M (pH inicial = 12,2, pH final = 12,4). Es va fer servir aigua destil·lada a tots els experiments 122

Figura 2.26. Efecte de la concentració de NaAlO_2 sobre l'evolució d'hidrogen a partir de 1,0 g Al en suspensions de Al(OH)_3 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 348 K: (-●-) NaAlO_2 0,49 M (pH = 13,1); (-○-) NaAlO_2 0,1 M (pH inicial = 12,7, pH final = 12,8); (-▼-) NaAlO_2 0,05 M (pH = 12,2); (-△-) NaAlO_2 0,01 M (pH inicial = 12,1, pH final = 10,8); (-■-) sense NaAlO_2 (pH inicial = 9,1, pH final = 10,2). Totes les solucions es van preparar en aigua destil·lada 125

Figura 2.27. Efecte de la variació de la quantitat d' Al(OH)_3 sobre la generació d'hidrogen a partir de 1,0 g Al en NaAlO_2 0,01 M en aigua destil·lada: (-△-) Al(OH)_3 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$; (-▼-) Al(OH)_3 $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$; (-○-) Al(OH)_3 $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$; (-●-) Al(OH)_3 $5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$; (-■-) sense Al(OH)_3 126

3. Conclusions

Figura 3.1. Prototip de demostració a escala pilot del procés AlHidrox 141

Índex de Taules

1. Introducció

Taula 1.1. Principals usos industrials no energètics de l'hidrogen.....	2
Taula 1.2. Propietats de l'hidrogen respecte altres combustibles.....	2
Taula 1.3. Tipus bàsics de piles de combustible.....	11
Taula 1.4. Reaccions implicades en els diferents tipus de piles de combustible.....	12
Taula 1.5. Resum dels principals processos de producció industrial d'hidrogen.....	14
Taula 1.6. Objectius fixats pel DOE pels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen a bord d'aplicacions	21
Taula 1.7. Capacitats gravimètriques d'hidrogen d'alguns materials d'emmagatzematge	43
Taula 1.8. Algunes propietats físiques i químiques de l'alumini respecte altres materials metàl·lics comuns	46
Taula 1.9. Aplicacions principals de l'alumini i els seus aliatges	48
Taula 1.10. Resultats de diversos estudis sobre la producció d'hidrogen a partir d'alumini i solucions alcalines	53
Taula 1.11. Valors de les magnituds termodinàmiques per la reacció (1.58) a diferents temperatures	55
Taula 1.12. Principals grups de recerca en la generació d'hidrogen a partir d'aigua i alumini, que han publicat articles, tesis o patents en els últims deu anys (no s'inclouen comunicacions a congressos). S'ha assignat una lletra diferent a cadascun dels grups de recerca, ordenats en funció del nombre de publicacions	56
Taula 1.13. Resultats de diversos estudis centrats en incrementar la reactivitat de l'alumini en aigua	60

2. Resultats i discussió

Taula 2.1. Influència de les variables experimentals i les seves interaccions sobre el temps de corrosió de 0,1 g de paper d'alumini (calculats amb el programari Umetrics Modde 5.0)	79
Taula 2.2. Composició, morfologia, superfície específica i velocitats màximes de producció d'hidrogen normalitzades per superfície ($v_{\max,S}$) o per massa ($v_{\max,m}$) per tots els AAA estudiats, emprant KOH 1 M a 298 K. Els AAA s'han ordenat per $v_{\max,S}$ decreixent.	82

Taula 2.3. Resultats experimentals obtinguts utilitzant AAA + NaBH ₄ en diferents solucions a 348 K. Els experiments de combinació s'han ordenat per $v_{\text{màx,S}}$ decreixent i s'han acompanyat de les seves corresponents corbes d'addició.....	87
Taula 2.4. Resultats obtinguts a partir de 0,2 g de pols d'alumini emprant solucions aquoses de diferent composició a un pH inicial de 12,0 i a 348 K. Aquests experiments es corresponen a les corbes d'evolució d'hidrogen de la Figura 2.7.....	92
Taula 2.5. Resultats de les anàlisis de Sn mitjançant ICP-AES experiment amb 0,2 g d'Al en 75 ml de Na ₂ SnO ₃ 0,1 M (pH inicial = 11,7; pH final = 12,1) a 348 K, que va generar 140 cm ³ de H ₂	113
Taula 2.6. Recull dels millors resultats obtinguts en els diversos sistemes de generació d'hidrogen mitjançant oxidació d'alumini estudiats. En tots els casos la temperatura és de 348 K. Els experiments s'han ordenat per velocitats màximes de producció d'hidrogen decreixent.....	127
Taula 2.1. Resum dels competidors del procés AlHidrox per a la generació d'hidrogen <i>in situ</i>	131

Índex de Reaccions i Equacions

1. Introducció

(1.1) $\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	12
(1.2) $1/2\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	12
(1.3) $\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	12
(1.4) $1/2\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	12
(1.5) $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	12
(1.6) $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	12
(1.7) $1/2\text{O}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	12
(1.8) $2\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	12
(1.9) $2\text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$	12
(1.10) $1/2\text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	12
(1.11) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	12
(1.12) $2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	12
(1.13) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	12
(1.14) $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	12
(1.15) $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} + 3/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	12
(1.16) $\text{NaBH}_4 + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{NaBO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	12
(1.17) $2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{OH}^-$	12
(1.18) $\text{NaBH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	12
(1.19) $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$	14
(1.20) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	14
(1.21) $2\text{C}_n\text{H}_m + n\text{O}_2 \rightarrow 2n\text{CO} + m\text{H}_2$	15
(1.22) $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_y \rightarrow \text{quitrans} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \dots$	16
(1.23) $\text{quitrans} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CO} + y\text{H}_2$	16
(1.24) $\text{quitrans} + x\text{CO}_2 \rightarrow x\text{CO} + y\text{H}_2$	16
(1.25) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ $E^\circ = 0,0\text{ V}$	16
(1.26) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E^\circ = -1,23\text{ V}$	16
(1.27) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})}$	16
(1.28) $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (procés exotèrmic, 373-393 K)	17
(1.29) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ (procés endotèrmic, 1123-1173 K)	17
(1.30) $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ (procés endotèrmic, 573-723 K)	17

(1.31) $C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$	28
(1.32) $CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$	29
(1.33) $MH_x(\text{fase } \alpha) + \text{calor} \rightleftharpoons M + x/2H_2$	31
(1.34) $MH_y(\text{fase } \beta) + \text{calor} \rightleftharpoons MH_x(\text{fase } \alpha) + (y-x)/2H_2$	31
(1.35) $2MH_n + \text{calor} \rightleftharpoons 2M + nH_2$	33
(1.36) $T_{desc} = -0,0106(\Delta H_{desc} / n)^2 - 6,8129(\Delta H_{desc} / n) + 71,81$	33
(1.37) $MH_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH_2$	34
(1.38) $NaAlH_4 \rightleftharpoons 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2$	35
(1.39) $Na_3AlH_6 \rightleftharpoons 3NaH + Al + 3/2H_2$	35
(1.40) $NaAlH_4 \rightleftharpoons NaH + Al + 3/2H_2$	35
(1.41) $T_{desc} = -0,964\Delta H_{desc}^\circ + 192,63$	35
(1.42) $LiNH_2 + 2LiH \rightleftharpoons Li_2NH + LiH + H_2 \rightleftharpoons Li_3N + 2H_2$	36
(1.43) $Mg(NH_2)_2 + 2LiH \rightleftharpoons Li_2Mg(NH)_2 + 2H_2$	36
(1.44) $2LiBH_4 \rightarrow 2LiH + 2B + 3H_2$	37
(1.45) $M(M'H_4)_n + (2n + x)H_2O \rightarrow M(M'O_2)_n \cdot xH_2O + 4nH_2$	37
(1.46) $M'H_4^- + 4H_2O \rightarrow M'(OH)_4^- + 4H_2$	38
(1.47) $NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2$	38
(1.48) $NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2 \cdot 4H_2O$ (o $NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$)	38
(1.49) $NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2 \cdot 2H_2O$ (o $NaB(OH)_4$)	38
(1.50) $(3-n)M + 2H_2O \rightarrow (3-n)M(OH)_n + H_2$	40
(1.51) $Zn_{(l)} + H_2O_{(g)} \rightarrow ZnO_{(s)} + H_{2(g)}$	41
(1.52) $ZnO + C \rightarrow Zn_{(g)} + CO_{(g)}$	41
(1.53) $ZnO \rightarrow Zn_{(g)} + 0,5O_{2(g)}$	41
(1.54) $3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$	41
(1.55) $Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$	42
(1.56) $Na_2SiO_3 + 3H_2O \rightarrow 2NaOH + Si(OH)_4$	42
(1.57) $Na_2SiO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + SiO_2$	42
(1.58) $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$	42
(1.59) $Al^{3+} (Na_3AlF_6) + 3e^- \rightarrow Al_{(l)}$	44
(1.60) $2O^{2-} (Na_3AlF_6) + C_{(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + 4e^-$	44

(1.61) $O^{2-} (Na_3AlF_6) + C_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} + 2e^-$	44
(1.62) $2Al_{(s)} + 6H^+_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)}$	47
(1.63) $2Al_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow 2Al(OH)_4^-_{(aq)} + 3H_{2(g)}$	47
(1.64) $Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 3OH^-$ $E^\circ = -2,31 V$	47
(1.65) $4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)}$	47
(1.66) Ànode: $(Al + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3e^-) \times 4$ $E^\circ = -2,35 V$	49
(1.67) Càtode: $(O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-) \times 3$ $E^\circ = -0,40 V$	49
(1.68) Global: $4Al + 3O_2 + 4OH^- + 6H_2O \rightarrow 4Al(OH)_4^-$ $E^\circ = -2,75 V$	49
(1.69) $Al(OH)_4^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + OH^-$	49
(1.70) $4Al + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3$	49
(1.71) $2Al + 6H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAl(OH)_4 + 3H_2$	52
(1.72) $NaAl(OH)_4 \rightleftharpoons NaOH + Al(OH)_3$	52
(1.73) $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = 2 \cdot 96485 \cdot 1,23 = 2,37 \cdot 10^5 J \cdot mol^{-1} H_2$	53
(1.74) $\frac{2,37 \cdot 10^5 J}{1 mol H_2} \cdot \frac{1 kWh}{3,6 \cdot 10^6 J} \cdot \frac{3 mol H_2}{2 mol Al} \cdot \frac{1 mol Al}{26,98 g Al} \cdot \frac{1000 g Al}{1 kg Al} = 3,66 kWh \cdot kg^{-1} Al$	54
(1.75) $\frac{1 kg Al}{3,66 kWh} \cdot \frac{100}{70} \cdot \frac{2,0\$}{1 kg Al} = 0,78\$ \cdot kWh^{-1} \cdot \frac{1,0€}{1,46\$} = 0,53 € \cdot kWh^{-1}$	54

2. Resultats i discussió

(2.1) $(P + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT$	81
(2.2) $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$	84
(2.3) $NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2$	85
(2.4) $CoCl_2 + 2NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow 6,25H_2 + 0,5Co_2B + 2NaCl + 1,5HBO_2$	90
(2.5) $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{ex} t$	98
(2.6) $1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3} = k'_{ex} t$	98
(2.7) $\log k_{ex} = \log [(b k_q)/(\rho_{Al} r_0)] + n \cdot \log C$	99
(2.8) $NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4$	100
(2.9) $NaAl(OH)_4 \rightleftharpoons NaOH + Al(OH)_3$	100
(2.10) $S_{Al,t} = \left(\frac{3 \cdot W_{Al,0}}{\rho} \right) \cdot \frac{1}{R_0} \cdot \left(1 - \frac{V_{H_2,t} \cdot M_{Al}}{33600 \cdot W_{Al,0}} \right)^{2/3}$	100
(2.11) $S_{Al,0} = \frac{3 \cdot W_{Al,0}}{\rho \cdot R_0} = k \cdot W_{Al,0}$	102

(2.12) $k=A \exp(-E_a/R \cdot T)$	103
(2.13) $Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$	104
(2.14) $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	104
(2.15) $Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2H_2$	104
(2.16) $nAl(OH)_4^- \rightarrow Al_n(OH)_{3n+1}^- + (n-1)OH^-$	106
(2.17) $Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O \quad E^\circ = -0,93 \text{ V}$	114
(2.18) $HSnO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sn + 3OH^- \quad E^\circ = -0,909 \text{ V}$	114
(2.19) $Sn(OH)_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Sn + 6OH^- \quad E^\circ = -0,92 \text{ V}$	114
(2.20) $Al + 4OH^- \rightleftharpoons 3e^- + Al(OH)_4^- \quad E^\circ = 2,328 \text{ V}$	114
(2.21) $4Al + 3Sn(OH)_6^{2-} \rightarrow 3Sn + 4Al(OH)_4^- + 2OH^- \quad E^\circ = 1,41 \text{ V}$	114
(2.22) $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \quad E^\circ = -0,828 \text{ V}$	115
(2.23) $\frac{1,2 \text{ dm}^3 H_2}{1 \text{ min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{24,44 \text{ dm}^3 H_2} \cdot \frac{2,37 \cdot 10^5 \text{ J}}{1 \text{ mol } H_2} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} \cdot \frac{1000 \text{ Wh}}{1 \text{ kWh}} = 194 \text{ W}$	130

Abreviatures

AAA = alumini i aliatges d'alumini.

AFC = pila de combustible alcalina (*Alkaline Fuel Cell*).

ATR-FTIR = espectroscòpia d'infraroig amb transformada de Fourier i reflectància total atenuada (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy*).

CNF = nanofibres de carboni (*carbon nanofibers*).

CNT = nanotubs de carboni (*carbon nanotubes*).

DBFC = pila de combustible de borohidru de directe (*Direct Borohydride Fuel Cell*).

DI-H₂ICE = motor de combustió interna d'injecció directa d'hidrogen (*Direct Injection Hydrogen Internal Combustion Engine*).

DMFC = pila de combustible de metanol directe (*Direct Methanol Fuel Cell*).

DOE = Departament d'Energia del govern dels Estats Units d'Amèrica (*United States Department of Energy*).

EDS = espectroscòpia de raig X d'energia dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

FC = pila de combustible (*Fuel Cell*).

GC/MS = Cromatografia de gasos-espectrometria de masses (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).

GH₂ = hidrogen comprimit gasós.

GNF = nanofibres de grafit (*graphite nanofibers*).

GTS = Centre Grup de Tècniques de Separació en química.

HEV-H₂ICE = vehicle elèctric híbrid amb un H₂ICE i un motor elèctric (*Hybrid Electric Vehicle - Hydrogen Internal Combustion Engine*).

H₂FC = pila de combustible d'hidrogen (*Hydrogen Fuel Cell*).

H₂ICE = motor de combustió interna d'hidrogen (*Hydrogen Internal Combustion Engine*).

ICE = motor de combustió interna (*Internal Combustion Engine*).

ICP-AES = espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma per acoblament induït (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*).

LH₂ = hidrogen líquid.

L-H₂ICE = motor de combustió interna d'hidrogen líquid (*Liquid Hydrogen Internal Combustion Engine*).

MCFC = pila de combustible de carbonat fos (*Molten Carbonate Fuel Cell*).

MOF = Xarxes Metall-Orgàniques (*Metal-Organic Frameworks*).

MWNT = nanotubs de múltiples parets (*multi walled nanotube*).

NASA = Agència Espacial del govern dels Estats Units d'Amèrica (*National Aeronautics and Space Administration*).

PAFC = pila de combustible d'àcid fosfòric (*Phosphoric Acid Fuel Cell*).

p. eb. = punt d'ebullició.

PEFC = pila de combustible d'electròlit polimèric (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*).

R+D = recerca i desenvolupament.

SEM = microscòpia electrònica d'escombrat (*Scanning Electron Microscope*).

SOFC = pila de combustible d'òxid sòlid (*Solid Oxide Fuel Cell*).

SWNT = nanotubs d'una sola paret (*single walled nanotube*).

WGS = reacció del monòxid de carboni amb aigua (*water-gas shift reaction*).

XRD = difracció de raigs X (*X-ray diffraction*).

RESUM-SUMMARY

Resum

Aquesta tesi tracta de l'estudi i el desenvolupament experimental de nous processos de generació d'hidrogen a partir de l'aigua mitjançant l'oxidació d'alumini. Aquests processos només consumeixen aigua i alumini, que són matèries primeres més assequibles que d'altres compostos emprats per generar hidrogen *in situ* (p.ex., hidrurs), i proporcionen una font d'hidrogen compacta i ambientalment sostenible: no hi ha alliberament de CO₂ i l'hidròxid d'alumini produït pot ser reciclat per recuperar l'alumini o utilitzat en altres aplicacions. En contrast amb treballs anteriors, aquests processos no estan limitats per la passivació de l'alumini i ofereixen un ampli ventall de velocitats de producció d'hidrogen (des de 100 fins a 1700 cm³ H₂·min⁻¹·g⁻¹ Al) en solucions alcalines diluïdes, assolint rendiments del 100% en molts casos. Per tant, aquests processos són més ràpids i segurs que els antecedents, gràcies als nous promotors de la reacció descoberts i a l'optimització de les condicions experimentals.

Els resultats obtinguts demostraren que la passivació de l'alumini es pot prevenir optimitzant diversos paràmetres com ara la composició de la solució, el pH, la temperatura i la morfologia i composició dels aliatges. A la primera part, s'han trobat diversos aliatges d'alumini més reactius que l'alumini pur en solucions aquoses alcalines. La combinació d'Alumini o Aliatges d'Alumini (AAA) amb borohidru de sodi en solucions aquoses alcalines va incrementar la capacitat gravimètrica d'hidrogen del sistema i va mostrar un efecte sinèrgic en les velocitats i rendiments.

La segona part dels estudis s'ha centrat en modificar la solució aquosa. L'ús d'aluminat de sodi va millorar la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen en comparació amb solucions d'hidròxid de sodi al mateix pH. D'altra banda, s'ha trobat una reacció secundària de l'alumini en solucions d'estannat de sodi, que consumeix Al per produir Sn metàl·lic. Aquesta reacció condueix a la formació de microcel·les galvàniques Sn-Al i permet una producció d'hidrogen més ràpida, però el rendiment és sempre inferior al 100% i l'estannat de sodi es consumeix. Es proposa un mecanisme general de generació d'hidrogen tant en solucions d'aluminat, com d'estannat o d'hidròxid de sodi.

Finalment, els resultats experimentals van demostrar que l'ús de suspensions d'hidròxid d'alumini en solucions d'aluminat de sodi prevé la passivació de l'alumini. En aquests sentit, els nostres resultats van mostrar que l'aigua de mar pot ser un medi promotor de la producció d'hidrogen per aquesta via.

Summary

The present thesis deals with the experimental study and development of novel processes for the generation of hydrogen from water mediated by aluminum oxidation. These processes consume only water and aluminum, which are raw materials more affordable than other compounds used for *in situ* hydrogen generation (e.g. hydrides), providing a compact and environmentally friendly source of hydrogen: they do not emit CO₂, and aluminum hydroxide produced can be recycled to recover the aluminum or applied to other uses. In contrast with previous works, these processes are not limited by aluminum passivation and they are able to achieve a wide range of hydrogen production rates (from 100 to 1700 cm³ H₂·min⁻¹·g⁻¹ Al) in diluted alkaline solutions, reaching 100% hydrogen production yields in many cases. So, these innovative processes are faster and safer than prior art, due to reaction promoters and optimal conditions found.

The experimental results demonstrated that aluminum passivation can be prevented optimizing several parameters such as solution composition, pH, temperature and alloy morphology and composition. In the first part of the work, some aluminum alloys have been found to be more reactive than pure aluminum in aqueous alkaline solutions. A further combination of Aluminum or Aluminum Alloys (AAA) with sodium borohydride in aqueous alkaline solutions increased the gravimetric hydrogen capacity of the chemical system and showed a synergistic effect on rates and yields.

The second part of the research has been focused on the modification of the aqueous solution. The use of sodium aluminate improved hydrogen production rates and yields in comparison to sodium hydroxide solutions at the same pH. Besides, a side reaction of aluminum in sodium stannate solutions has been found, which consumes Al to produce metallic Sn. This side reaction leads to the formation of Sn-Al galvanic microcells and allows a faster production of hydrogen, but the yields are always lower than 100% and sodium stannate is consumed. A general mechanism of hydrogen generation either in sodium aluminate, stannate or hydroxide solutions is proposed.

Finally, the obtained results demonstrated that the use of aluminum hydroxide suspensions in sodium aluminate solutions prevented the aluminum passivation. In these sense, our results showed that seawater can be a suitable media to promote hydrogen production by this process.

1. INTRODUCCIÓ

1. Introducció

L'hidrogen és el més simple i el primer dels elements de la taula periòdica, amb un sol protó al nucli i un electró al nivell d'energia 1s en estat fonamental. Al segle XV fou anomenat “aire inflamable” per Paracels, que l'obtingué atacant el ferro amb àcids; fou aïllat i estudiat per Cavendish el 1766, qui demostrà més tard, juntament amb Watt (1781), que la seva combustió produïa aigua. L'any 1783, Lavoisier va repetir l'experiment de Cavendish en condicions més precises, i va denominar aquest element químic amb el nom d'hidrogen (del grec *hydro*, aigua, i *genes*, crear). Tot i que l'hidrogen és l'element més abundant de l'Univers¹, representant el 90% de tota la matèria ordinària [1], aquest és gairebé inexistent al nostre planeta en estat lliure, trobant-lo a l'atmosfera en un 0,01% i ocasionalment en gasos volcànics [2]. En estat combinat, comprèn un 11,2% de la massa de l'aigua i és un element present a la majoria de compostos orgànics [3].

Actualment, la producció mundial d'hidrogen es troba aproximadament entre 40-50 Mt per any [4]. Aquestes grans quantitats d'hidrogen es consumeixen en diversos processos industrials (veure Taula 1.1), entre els quals destaquen la indústria petroquímica, el refinament de gasolines, la hidrogenació de greixos i olis, etc. A més, els requeriments d'hidrogen s'estan incrementant cada cop més a causa de l'augment de les seves aplicacions en les indústries farmacèutica, metal·lúrgica, de semiconductors i aeroespacial entre d'altres. Per bé que l'ús de l'hidrogen com a producte químic industrial es va anar incrementant gradualment d'ençà dels seus primers estudis a finals del segle XVIII, l'aprofitament de les seves propietats energètiques havia estat escàs. No va ser fins a finals del segle XX que l'interès per les aplicacions energètiques de l'hidrogen va augmentar considerablement, en paral·lel a la creixent preocupació a nivell mundial sobre (1) les emissions de CO₂ i d'altres contaminants causants de l'escalfament global i (2) les previstes reduccions en la disponibilitat i reserves de combustibles fòssils [5]. En aquest sentit, es preveu que el creixement del mercat de les piles de combustible (*fuel cells*, FC)², que utilitzen l'hidrogen com a combustible per generar energia elèctrica, en farà augmentar considerablement la demanda.

¹ L'anàlisi de la llum que emeten els estels indica que la majoria d'aquests són constituïts principalment d'hidrogen.

² Les piles de combustible es descriuen en l'apartat 1.2.2 d'aquesta tesi.

Taula 1.1. Principals usos industrials no energètics de l'hidrogen [4].

Indústria	Usos
Petroquímica	- Eliminació de sofre i altres impureses (hidrodesulfurització). - Refinament i conversió d'hidrocarburs llargs cap a hidrocarburs més lleugers (hidrocraqueig).
Química	- Producció d'amoniac, metanol, peròxid d'hidrogen, àcid acètic, alcohols, àcid clorhídric, colorants, etc. - Hidrogenació de greixos i olis per manufacturar sabons.
Alimentària	- Conversió de sucres a polialcohols (edulcorants). - Hidrogenació de greixos i olis comestibles per manufacturar aliments (margarines).
Plàstics	- Producció de poliamides, poliuretans, polièsters, poliolefines. - Reciclatge de plàstics usats: craqueig de plàstics per produir molècules lleugeres que poden ser utilitzades en nous polímers.
Metal·lúrgica	- Atmosfera reductora per la producció de Fe, Mg, Mo, Ni i Wo. - Tractament tèrmic d'aliatges de Fe per millorar-ne algunes propietats. - Eliminació d'oxigen en processos metal·lúrgics. - Combustible en bufadors per a treballs de soldadura.
Electrònica	- Creixement de cristalls de polisilici. - Fabricació de semiconductors.
Vidre	- Combustible en bufadors per a tallar vidre. - Atmosfera reductora en la fabricació d'alguns vidres. - Tractament tèrmic de fibres òptiques.

Taula 1.2. Propietats de l'hidrogen respecte altres combustibles [6,7].

Propietats	Hidrogen	Gasolina	Metà	Metanol
Punt d'ebullició (K)	20,3	350-400	111,7	337
Densitat del líquid ^a (kg·m ⁻³)	70,8	~700	425	797
Densitat del gas ^b (kg·m ⁻³)	0,08	~4,7	0,66	-
Calor de combustió (MJ·kg ⁻¹)	120	44,5	50	20,1
Calor de combustió ^c (MJ·m ⁻³)	8960	31170	21250	16020
Difusió en aire (cm ² ·s ⁻¹)	0,63	0,08	0,20	0,16
Límit inferior d'inflamabilitat en aire (% vol.)	4	1	5	7
Límit superior d'inflamabilitat en aire (% vol.)	75	6	15	36
Temperatura d'ignició en aire (K)	858	495	807	658
Energia d'ignició (mJ)	0,02	0,25	0,30	-

^a Al punt d'ebullició.

^b A condicions estàndard de temperatura i pressió.

^c Referit al combustible en estat líquid.

De fet, les característiques i propietats energètiques de l'hidrogen (Taula 1.2) fan d'aquest element un combustible apropiat per a molts usos energètics, des de la producció de calor en edificis fins a la generació d'energia per al transport, i ofereix clars avantatges com a combustible alternatiu als emprats actualment. L'hidrogen pot ser cremat en substitució de combustibles fòssils convencionals però, en comparació amb aquests, la seva combustió produeix vapor d'aigua i és lliure d'emissions de CO₂. La seva calor de combustió triplica la de la gasolina (120 MJ·kg⁻¹ respecte 44,5 MJ·kg⁻¹ Taula 1.2). A més, a diferència de la majoria dels hidrocarburs, l'hidrogen pot ser fàcilment oxidat electroquímicament. Això ha permès utilitzar-lo en FC de manera eficient, ampliant enormement el seu ventall d'aplicacions energètiques. Pel que fa als riscos que comporta l'ús d'hidrogen com a combustible, aquests són del mateix ordre de magnitud que els d'emprar gasolina o gas natural, si bé l'hidrogen presenta diversos avantatges respecte els hidrocarburs anteriors, com ara la seva alta difusió en aire (Taula 1.2), l'absència d'emissions de CO₂ durant la seva combustió i la no toxicitat de l'hidrogen. En cas que l'hidrogen sigui alliberat accidentalment, la seva extrema lleugeresa i difusió en aire permet que es dissipï ràpidament, dificultant l'acumulació de concentracions inflamables d'hidrogen [1,8].

1.1 L'hidrogen, un vector energètic

Les fonts d'energia són recursos materials i fenòmens naturals utilitzats per extreure energia útil per a les activitats humanes. En canvi, les substàncies o dispositius que emmagatzemen energia, de tal manera que aquesta es pot alliberar posteriorment de forma controlada, es denominen vectors energètics. La diferència principal entre un vector energètic i una font d'energia rau en que un vector energètic s'ha de produir, i la seva producció requereix una despesa energètica superior a l'energia que posteriorment es pot extreure d'aquest vector energètic. Per tant, l'hidrogen no és una font d'energia, sinó que es tracta d'un vector energètic que, a causa del seu alt contingut energètic, compatibilitat ambiental i facilitat d'emmagatzematge, presenta un valuós potencial com a acumulador d'energia per a sistemes basats en energia renovable intermitent com l'energia eòlica i la solar.

Ara bé, l'hidrogen és un combustible lliure de contaminació i un vector energètic net sempre que aquest es produeixi sense implicar emissions de CO₂. Malauradament, en els nostres dies el model energètic mundial es fonamenta bàsicament en l'ús de combustibles fòssils, que no són renovables, i la contaminació emesa pels sistemes que

els empren (CO_2 , CO , SO_x , NO_x , hidrocarburs, metalls pesats, cendres, etc.) és més nociva i més gran que l'emesa per un sistema renovable basat en l'hidrogen [9], tal com s'exemplifica a la Figura 1.1.

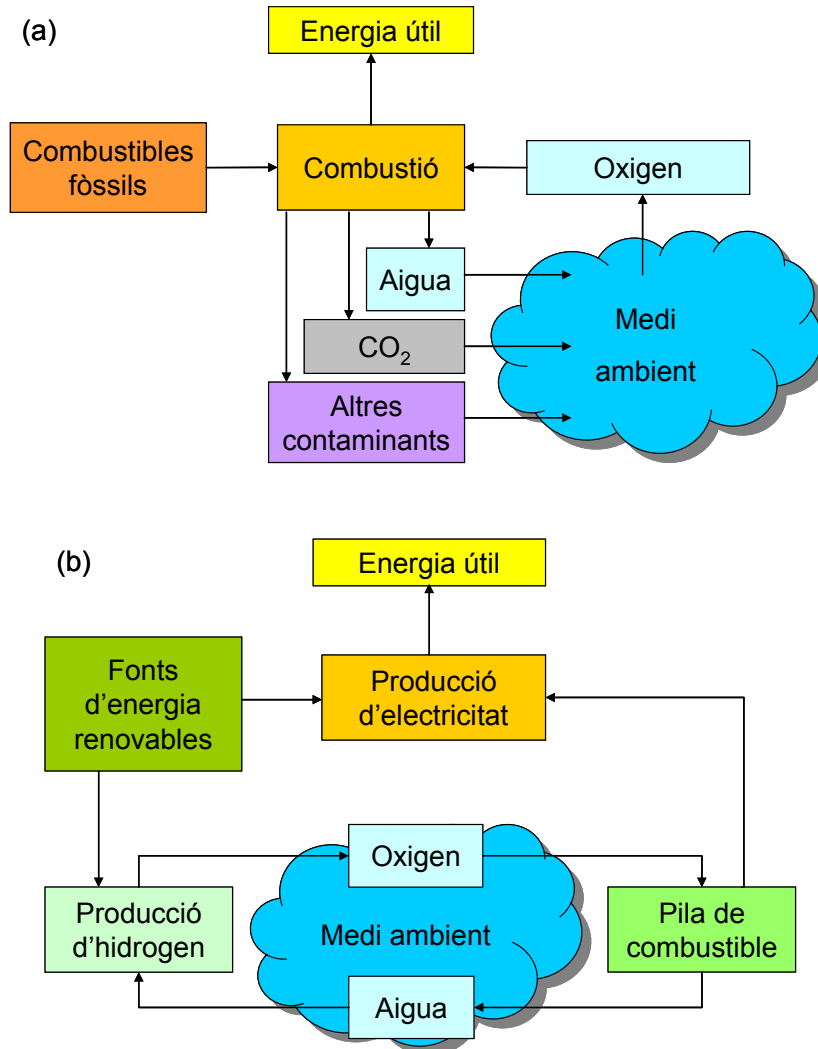


Figura 1.1. Diagrames de flux de: (a) actual model energètic insostenible basat en combustibles fòssils, (b) un futur model energètic sostenible basat en energies renovables i l'ús d'electricitat i hidrogen com a vectors energètics (adaptats de [10]).

La utilització global de combustibles fòssils per a cobrir les necessitats energètiques està donant com a resultat problemes ambientals crítics a tot el planeta. Possiblement el més greu d'aquests problemes és el canvi climàtic global, provocat per l'augment de l'efecte hivernacle. Un dels factors més importants per tal de reduir aquest efecte és la disminució de les emissions de CO_2 a nivell mundial, però per aconseguir-ho es requereix una gran reestructuració de l'actual model energètic. Des de la crisi del petroli de l'any 1973, s'ha fet un progrés considerable en la recerca de fonts d'energia

alternatives però, a dia d'avui, moltes d'aquestes tecnologies encara no són prou madures perquè és manifestin a nivell industrial, i encara és necessària molta més recerca i desenvolupament en aquest camp. L'ús d'hidrogen com a vector energètic generat a partir d'electricitat lliure d'emissions de CO₂ (solar, hidràulica, eòlica, geotèrmica o nuclear) es presenta com una bona opció a llarg termini. Tot i això, en aquests moments, el preu de l'hidrogen no és competitiu amb altres fonts d'energia. Els costos de producció d'hidrogen lliure de CO₂ es troben aproximadament entre 20-30\$·GJ⁻¹, força més elevats que els preus actuals del petroli o del gas natural, d'aproximadament uns 5\$·GJ⁻¹ [11]. Per tant, es fa indispensable la recerca de noves tecnologies d'obtenció d'hidrogen de l'aigua que puguin fer competitiu el preu de l'hidrogen amb els preus dels combustibles fòssils convencionals.

A part de tota la problemàtica mediambiental, l'aparició de crisis energètiques, econòmiques i polítiques, provocades de forma directa o indirecta pel control i l'ús dels combustibles fòssils i les seves reserves, fa que ens trobem amb una necessitat urgent de posar en marxa models energètics alternatius. Particularment, el sector del transport té una extrema dependència dels combustibles derivats del petroli. Una conversió arreu del món cap a l'ús d'hidrogen com a combustible podria eliminar molts d'aquests problemes i les conseqüències que generen. Però, paradoxalment, les vies més usades actualment per produir hidrogen fan servir combustibles fòssils com a matèria primera, amb la conseqüent emissió de CO₂ a l'atmosfera.

En aquest sentit, l'Economia de l'hidrogen [5,12-14] és un model econòmic futurible en el qual l'energia s'emmagatzema com a hidrogen generat a partir de fonts d'energia renovables i/o no renovables lliures d'emissions de CO₂ o a partir de reaccions químiques d'alguns materials amb l'aigua (Figura 1.2). Els objectius i beneficis de l'Economia de l'hidrogen són evidents: més seguretat energètica i més qualitat mediambiental. Els beneficis mediambientals que comportaria la transició cap a l'Economia de l'hidrogen han portat a molts grups de recerca a nivell mundial a treballar intensament en el camp de l'ús de l'hidrogen com a combustible durant les últimes dues dècades, considerant el nombre de publicacions relacionades amb aquest tema (Figura 1.3). El principal obstacle perquè aquesta transició es pugui portar a terme amb garanties d'èxit consisteix, precisament, en desenvolupar nous sistemes de producció d'hidrogen sostenibles, nets, eficients i econòmicament competitius [10]. Per això, la producció d'hidrogen a partir de fonts no contaminants és el camí que ens pot portar cap a l'aplicació de l'Economia de l'hidrogen. Segons els experts en matèria

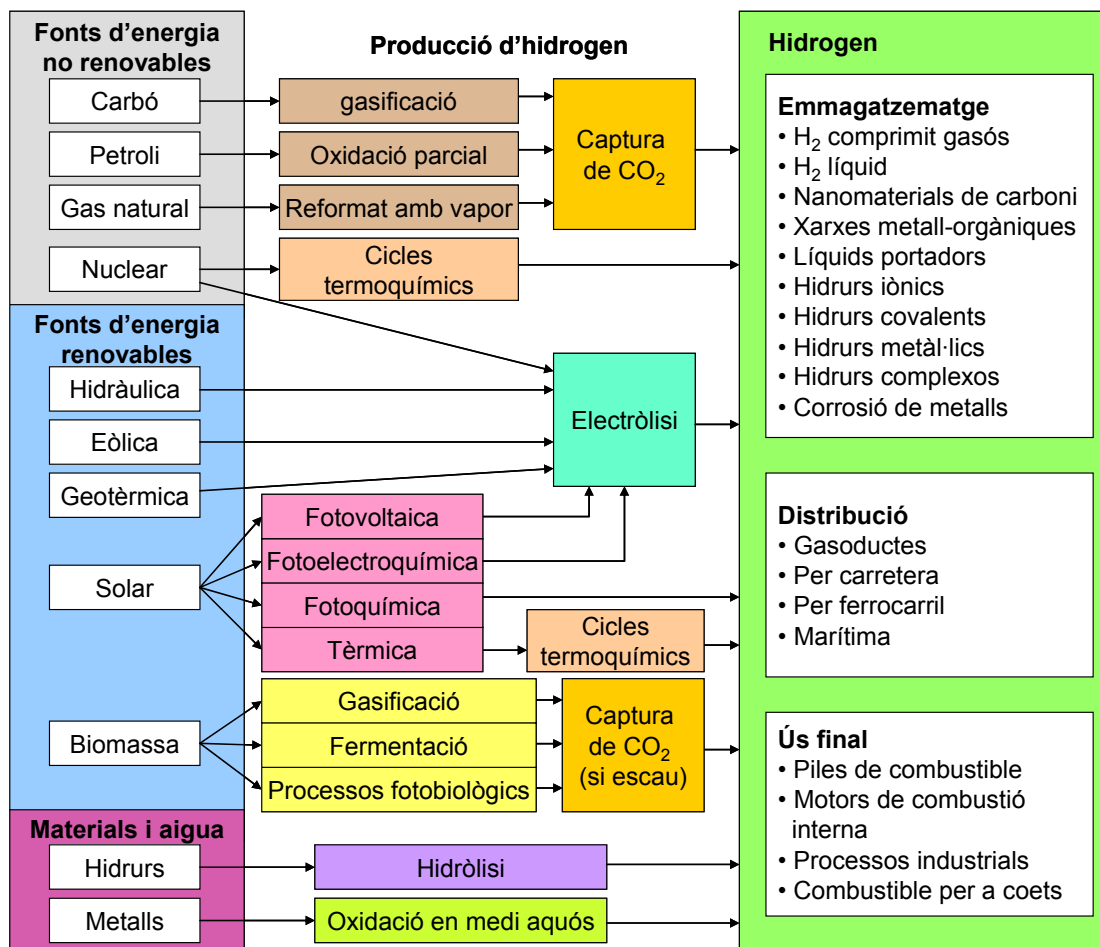


Figura 1.2. Diagrama esquemàtic de l'Economia de l'hidrogen [6,15]

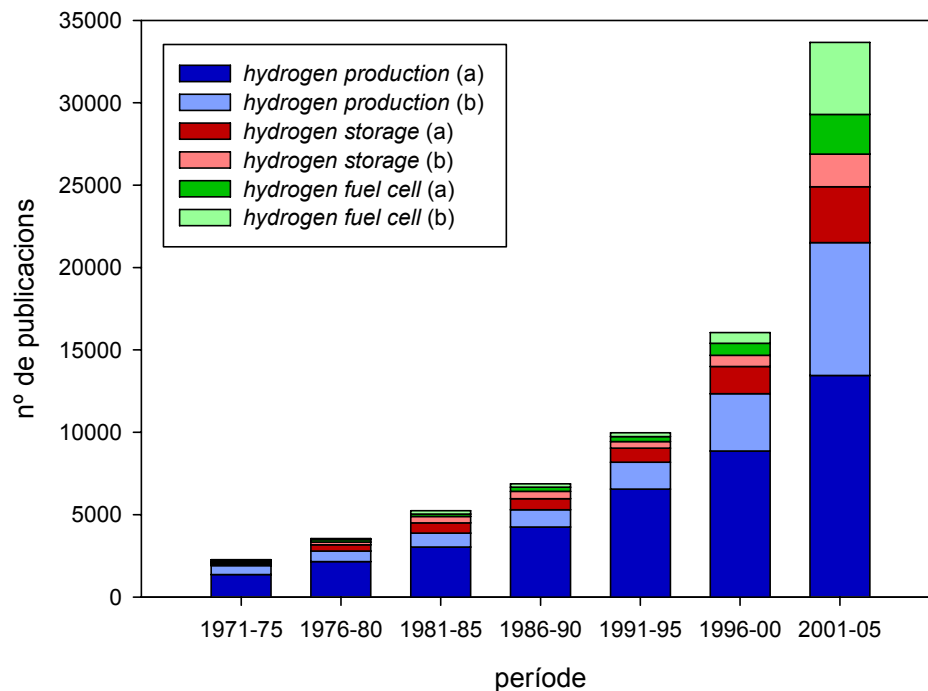


Figura 1.3. Evolució del nombre de publicacions sobre producció d'hidrogen en els darrers 35 anys. Resultats de la cerca bibliogràfica dels termes "hydrogen production", "hydrogen storage", "hydrogen fuel cell" amb SciFinder Scholar, limitant el camp publicació a (a) Journal i Review, (b) Patent.

d'energia de tot el planeta, les FC i les tecnologies energètiques derivades de l'hidrogen tindran un rol important a l'hora de definir l'economia energètica del futur [5,12-14]. En aquest sentit, ja s'han fet realitat alguns projectes molt ambiciosos per accelerar l'aplicació de l'Economia de l'hidrogen, com per exemple la primera autopista d'hidrogen a Califòrnia (*California Hydrogen Highway* [16]), que ha comportat la instal·lació de més de trenta estacions de servei per proveir vehicles d'hidrogen, o la primera planta elèctrica comercial alimentada amb hidrogen (empresa *Enel* [17]), ubicada a prop Venècia, amb una capacitat de generació de 60 milions de kWh anuals, que poden arribar a donar servei a 20.000 habitatges. També cal destacar en aquest sentit el llançament al mercat de diversos models comercials de vehicles d'hidrogen de conegudes marques com Honda, Ford, BMW, Renault o Mercedes entre d'altres [18]. Tanmateix, arribar a fer realitat l'Economia de l'hidrogen dependrà, principalment, de l'èxit en la recerca i el desenvolupament de tots els elements que formen part de la cadena de l'hidrogen: producció, emmagatzematge, distribució, i ús final [19].

1.2 Ús final de l'hidrogen com a vector energètic

En l'actualitat, la indústria del transport i l'automoció es troba en fase de disseny, desenvolupament i proves amb prototips de tota mena de vehicles (cotxes, motocicletes, autobusos, avions, vaixells, submarins...) basats en dos tipus de sistemes que consumeixen hidrogen:

- Motors de combustió interna d'hidrogen (*Hydrogen Internal Combustion Engines, H₂ICE*) [20].
- Motors elèctrics propulsats per piles de combustible d'hidrogen (*Hydrogen Fuel Cells, H₂FC*) [21].

1.2.1 Motors de combustió interna d'hidrogen

Quan la combustió de l'hidrogen es porta a terme mitjançant un motor de combustió interna (*Internal Combustion Engines, ICE*)³ s'emet a l'atmosfera inofensiu vapor d'aigua, tot i que aquest pot trobar-se acompanyat de traces de lubricants del motor oxidades durant el procés, o d'alguns òxids de nitrogen en petites quantitats [21]. En cap cas s'emeten CO, CO₂, hidrocarburs, SO_x, fum, cendres o altres contaminants

³ Un motor de combustió interna és un tipus de màquina que obté energia mecànica directament de l'energia química produïda per un combustible que crema dins d'una cambra de combustió, la part principal d'un motor. Entre les configuracions més comuns es troben els motors de pistó, les turbines de gas o els motors rotatius de Wankel.

comuns procedents de la combustió dels derivats del petroli. La possible emissió d'òxids de nitrogen només ocorre quan l'hidrogen no es recombina amb oxigen pur i s'utilitza aire com a comburent. No obstant, les temperatures de combustió als H₂ICE són suficientment baixes perquè les velocitats de formació de NO_x siguin molt lentes i les emissions d'aquests òxids es trobin en quantitats molt petites [20,21]. De fet, l'energia mínima d'ignició de mescles aire-hidrogen és un ordre de magnitud més petita que les mescles aire-hidrocarburs (Taula 1.2), i el baix límit d'inflamabilitat de l'hidrogen en aire (Taula 1.2) permet una combustió estable en condicions molt diluïdes. Per altra banda, la baixa energia d'ignició pot comportar la preignició de la mescla aire-hidrogen abans d'arribar a la compressió màxima dins el motor, fet que provoca pèrdues d'eficiència. L'eficiència d'un H₂ICE (al voltant del 25%) es troba limitada pel cicle termodinàmic d'Otto⁴ [22,23], sent lleugerament més gran per a les mescles aire-hidrogen que per a les mescles aire-gasolina [24]. Tot això implica que els H₂ICE siguin motors més atractius que els motors convencionals de combustió interna de gasolina o diesel.

En els últims anys, s'han desenvolupat motors avançats H₂ICE amb potències, emissions de NO_x i eficiències tèrmiques millorades, entre els quals destaquen els impulsats per pressió (*pressure-boosted*), d'hidrogen líquid (L-H₂ICE), d'injecció directa (DI-H₂ICE) i alguns prototips de vehicles elèctrics híbrids que combinen un H₂ICE i un motor elèctric (HEV-H₂ICE).

- **H₂ICE impulsats per pressió:** es basen en l'estratègia d'impulsar la introducció d'aire a pressió (uns 2-3 bar) dins el motor per incrementar-ne la potència, assolint potències comparables als ICE basats en gasolina. La ignició es porta a terme a temperatures més altes, fet que comporta un augment de les emissions de NO_x i del fenomen de la preignició. Les marques Ford i BMW han realitzat diverses investigacions en aquest tipus de motors [20].
- **L-H₂ICE:** requereixen que l'hidrogen s'emmagatzemi en forma líquida dins el vehicle, per bé que no és necessari injectar-lo dins el motor en estat líquid. Si bé el principal avantatge d'aquests tipus de sistemes és l'alta densitat d'energia, les baixes

⁴ El cicle d'Otto és un cicle termodinàmic ideal que s'aplica als ICE i consta de quatre processos (compressió adiabàtica, combustió a volum constant que aporta energia, expansió adiabàtica i rebuig a volum constant que cedeix l'energia residual a l'ambient) en el quals el rendiment és màxim pel motor. Malauradament, tots els processos reals tenen pèrdues d'energia (mecànica per fregament, tèrmica...), fet que a la pràctica provoca obtenir sempre rendiments menors respecte el cicle ideal [23].

temperatures de treball també permeten una reducció significativa de les emissions de NO_x i de la preignició de la mescla aire-hidrogen.

- **DI- H_2 ICE:** es basen en injectar l'hidrogen al cilindre del motor després del tancament de la vàlvula d'admissió, disminuint el temps de residència de l'hidrogen dins el motor i, d'aquesta manera, minimitzant la preignició. La calor de combustió de l'hidrogen superior a la de la gasolina (Taula 1.2) fa que la potència d'un DI- H_2 ICE sigui aproximadament un 115% de la potència d'un motor idèntic basat en gasolina.
- **HEV- H_2 ICE:** en aquest cas, l' H_2 ICE s'utilitza per accionar un alternador que genera electricitat. L'electricitat generada s'utilitza tant per carregar les bateries com per fer funcionar el motor elèctric que acciona el propulsor del vehicle. L'any 2003, la marca Ford va desenvolupar un vehicle HEV- H_2 ICE, anomenat "H2RV-Ford", que més tard va evolucionar cap al model "Ford Model U", amb una capacitat d'emmagatzematge de 7 kg d'hidrogen, una potència de 153 CV i una autonomia d'uns 480 km [25].

L'any 2008, la marca BMW va presentar un nou model de vehicle anomenat "BMW Hydrogen 7", que disposa d'un H_2 ICE híbrid que permet el consum d'hidrogen o de gasolina, amb una autonomia de 200 km relativa al consum d'hidrogen i de 500 km més en el mode d'operació en gasolina. Les capacitats d'emmagatzematge del model són d'uns 8 kg d'hidrogen i 74 litres de gasolina [26].

Encara que en els últims anys s'han fet progressos importants en el camp dels H_2 ICE, segueixen existint alguns problemes que requereixen més investigació, com ara la preignició o autoignició de les mescles aire-hidrogen en diversos punts dels H_2 ICE o el desenvolupament d'injectors per a DI- H_2 ICE amb velocitats màximes d'injecció d'hidrogen i durabilitats més altes que els actuals [22].

1.2.2 Piles de combustible

Una pila de combustible (*fuel cell*, FC) és una cel·la electroquímica que pot convertir contínuament i de forma directa l'energia química d'un combustible i un oxidant en energia elèctrica [27]. La transferència d'electrons des de l'espècie reduïda fins a l'oxidada es la que estableix el flux elèctric que genera el corrent. Concretament, les H_2 FC són sistemes basats en la combinació electroquímica d'hidrogen i oxigen en un procés sense combustió que produeix electricitat, calor, i aigua pura. De fet, es tracta

d'un sistema oposat a l'electròlisi, en la qual l'aigua es descompon en hidrogen i oxigen mitjançant l'aplicació de corrent continu. Els principals avantatges de les FC respecte els sistemes convencionals de producció d'energia es poden resumir en els següents [4,21]:

- Poden arribar a ser 2,5 vegades més eficients que els ICE, ja que no es regeixen pel cicle d'Otto.
- Produeixen simultàniament electricitat i calor.
- No tenen parts mòbils, per tant, no requereixen lubricació.
- Són pràcticament silencioses.
- No emeten òxids de nitrogen en cap cas i, en general, el seu impacte ambiental és baix. Es poden fer servir en aplicacions interiors.
- Presenten una bona relació potència/massa.
- Construcció modular i facilitat d'instal·lació.

La primera FC va ser inventada per Grove l'any 1839 [27]. Malgrat els avantatges anteriorment esmentats, les FC no es van generalitzar com a generadors de corrent a causa de problemes aparentment insuperables amb els coneixements de l'època en ciència dels materials i enginyeria. A més, l'ús d'elèctrodes de platí feia que les FC fossin molt cares i poc rendibles per a la majoria d'aplicacions [4]. La principal dificultat per la implementació de les FC rau en el desenvolupament de dispositius d'alta potència energètica a un cost acceptable que funcionin durant llargs períodes sense supervisió. La recerca en aquest tipus de dispositius va rebre un impuls molt important durant la dècada del 1960, quan la NASA va utilitzar per primer cop les FC per subministrar energia a una nau espacial durant les missions del Projecte *Gemini* per l'exploració espacial. Per aquesta aplicació, General Electric va desenvolupar una pila de combustible d'electròlit polimèric (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*, PEFC). Posteriorment, a les missions del Projecte *Apollo* la PEFC va ser substituïda per una pila de combustible alcalina (*Alkaline Fuel Cell*, AFC) desenvolupada per *Pratt & Whitney Aircraft* (ara *United Technologies*).

Actualment existeixen set tipus bàsics de FC (Taula 1.3), que es diferencien segons el combustible, els electròlits emprats i els rangs de temperatura de treball [27]. Les reaccions electroquímiques que es donen en cada tipus de FC, així com els catalitzadors més usats incorporats als elèctrodes, es recullen a la Taula 1.4. Els rangs de temperatura de treball defineixen tres grans grups de FC:

- Baixa temperatura (50-100 °C): AFC, PEFC, DMFC, DBFC.
- Mitja temperatura (al voltant dels 200 °C): PAFC.
- Alta temperatura (600-1000 °C): MCFC, SOFC.

Dos casos a part són la DMFC [21,28] i la DBFC [29] (Taula 1.3) que utilitzen respectivament metanol i borohidruir com a combustibles (enlloc de l'hidrogen) per a produir energia elèctrica. En les DMFC hi ha una emissió exclusiva de CO₂ i H₂O, mentre que en les DBFC es genera BO₂⁻ i H₂O (veure Taula 1.4). Un estudi comparatiu d'aquests dos sistemes [30] senyala que actualment les DBFC són econòmicament menys competitives a causa de l'elevat preu del NaBH₄ que s'utilitza com a combustible.

Taula 1.3. Tipus bàsics de piles de combustible [27,29,31,32]

Tipus de FC	Electròlit	Membrana	Y ^a	T (°C)	Eficiència
Alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i> , AFC)	35-50% KOH	Matriu d'asbest	OH ⁻	60-90	50-70%
D'electròlit polimèric (<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i> , PEFC)	CF(CF ₂) _n OCF ₂ SO ₃ ²⁻	Polímer perfluorosulfonat ^b	H ⁺	50-90	50-60%
D'àcid fosfòric (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> , PAFC)	H ₃ PO ₄	Matriu de SiC	H ⁺	160-220	50-60%
De carbonat fos (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> , MCFC)	Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃	Matriu de LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	620-660	60-65%
D'òxid sòlid (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , SOFC)	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	O ₂	800-1000	55-65%
De metanol directe (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> , DMFC)	CF(CF ₂) _n OCF ₂ SO ₃ ²⁻	Polímer perfluorosulfonat ^b	H ⁺	50-90	50-60%
De borohidruir directe (<i>Direct Borohydride Fuel Cell</i> , DBFC)	10-40% NaOH o KOH	Polímer perfluorosulfonat ^b	Na ⁺ o K ⁺	50-80	50-60%

^a Y = espècie transportada

^b Aquest polímer actua de membrana bescanviadora de cations. El més emprat és el Nafion de la marca Dupont.

Taula 1.4. Reaccions implicades en els diferents tipus de piles de combustible [4,29,32].

FC	Lloc	Reaccions	Catalitzadors
AFC	Ànode	$H_{2(g)} + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ (1.1)	NiO, Ag, Au-Pt
	Càtode	$1/2O_{2(g)} + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (1.2)	Ni, acer o Pt-Pd
PEFC, PAFC	Ànode	$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (1.3)	Pt suportat en C
	Càtode	$1/2O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (1.4)	Pt suportat en C
MCFC	Ànode	$H_{2(g)} + CO_3^{2-} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O + 2e^-$ (1.5)	NiO litiat
		$CO_{(g)} + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2e^-$ (1.6)	
	Càtode	$1/2O_{2(g)} + CO_{2(g)} + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (1.7)	Ni-Cr sinteritzat o aliatges Ni-Al
SOFC	Ànode	$2H_{2(g)} + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ (1.8)	LaMnO ₃ dopat amb Sr
		$2CO_{(g)} + 2O^{2-} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 4e^-$ (1.9)	
		$1/2CH_{4(g)} + 2O^{2-} \rightarrow 1/2CO_{2(g)} + H_2O + 4e^-$ (1.10)	
	Càtode	$O_{2(g)} + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (1.11)	YSZ cermet ^a dopat amb Ni o Co
AFC, PEFC, PAFC, MCFC, SOFC	Reacció global	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O$ (1.12)	-
DMFC	Ànode	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ (1.13)	Pt suportat en C
	Càtode	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ (1.14)	Pt suportat en C, Pt-Ru
	Reacció global	$CH_3OH_{(l)} + 3/2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ (1.15)	-
DBFC	Ànode	$NaBH_4 + 8OH^- \rightarrow NaBO_2 + 6H_2O + 8e^-$ (1.16)	Pt suportat en C, ZrCr _{0,8} Ni _{1,2} , Zr _{0,9} Ti _{0,1} Mn _{0,6} V _{0,2} Co _{0,1} Ni _{1,1}
	Càtode	$2O_2 + 4H_2O + 8e^- \rightarrow 8OH^-$ (1.17)	Pt suportat en C
	Reacció global	$NaBH_4 + 2O_2 \rightarrow NaBO_2 + 2H_2O$ (1.18)	-

^a Un cermet és un material compost format per materials metàl·lics i ceràmics, en aquest cas es tracta d'òxid de zirconi estabilitzat amb òxid d'itri (*Yttria-stabilized zirconia*, YSZ).

Pel que fa a les H₂FC, el nivell admissible de puresa de l'hidrogen utilitzat es torna progressivament menys estricte amb l'augment de la temperatura de treball dels respectius sistemes. Els catalitzadors tant de la PEFC com de l'AFC s'enverinen amb petites quantitats de CO o sofre i requereixen hidrogen d'alta puresa. A més, l'AFC tampoc tolera la presència de CO₂. Altrament, els catalitzadors de la PAFC són sensibles al CO però en poden tolerar petites quantitats. En canvi les FC d'alta temperatura (MCFC i SOFC) no només són compatibles amb el CO, sinó que són capaces d'oxidar-lo a l'ànode juntament amb l'hidrogen gasós. En el cas concret de les

SOFC, l'hidrogen pot anar acompanyat fins i tot d'impureses de metà, les quals també seran oxidades anòdicament [21,27]. Respecte les eficiències en l'obtenció d'energia, aquestes oscil·len entre un 50 i un 70%, per bé que poden augmentar fins a un 85% si s'aprofita la calor cogenerada durant l'oxidació del combustible.

Per assolir una quantitat d'energia requerida per una aplicació concreta, les FC es poden combinar en sèrie, per obtenir voltatges més alts, o en paral·lel, per obtenir corrents superiors. Aquestes configuracions s'anomenen apilaments de piles de combustible (*fuel cell stacks*), i requereixen de diversos components auxiliars per a un funcionament efectiu (ex. bombes, compressors, humidificadors, etc.).

En el cas d'aplicacions estacionàries que utilitzin H₂FC per generar electricitat, la seva competitivitat al mercat energètic dependrà del tipus d'emmagatzematge i/o distribució d'hidrogen disponible, ja que el cost del combustible és el factor que més influeix en el preu final per kWh generat. Així mateix, en el cas d'aplicacions en vehicles basats en hidrogen, malgrat els clars avantatges dels H₂ICE i les H₂FC respecte els sistemes convencionals, l'autonomia i capacitat d'aquests vehicles dependrà del tipus d'emmagatzematge d'hidrogen que s'utilitzi a bord dels mateixos, i la seva implantació dependrà de la creació d'una xarxa de distribució de combustible que en permeti la provisió [33]. A banda d'això, tot i que està ben establert que els H₂ICE presenten eficiències inferiors que les H₂FC, hi ha qui opina [20] que els H₂ICE seran emprats en una etapa de transició durant el desenvolupament inicial de l'Economia de l'hidrogen, i aquesta és potser la raó més important per la qual continua la recerca en aquest tipus de motors. Aquesta opinió es basa en el fet que la implementació d'una producció adequada de PEFC es preveu, com a mínim, a 10 anys vista [34].

1.3 Producció d'hidrogen

Donat que no hi ha reserves naturals d'hidrogen [6], l'hidrogen que es consumeix a escala industrial s'ha de produir. A la Taula 1.5 es recullen els principals processos per a la producció d'hidrogen que es coneixen a dia d'avui, el seu estat de desenvolupament i les fonts d'energia associades o els materials implicats en les reaccions químiques amb l'aigua. Els trets fonamentals de cadascuna d'aquestes tecnologies es descriuen a continuació, excepte la hidròlisi d'hidrurs i l'oxidació de metalls en solució aquosa que es tracten amb detall als apartats 1.4.3.4 i 1.5, respectivament, d'aquesta tesi.

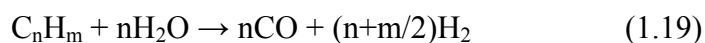
Taula 1.5. Resum dels principals processos de producció industrial d'hidrogen [4,9]

Procés de producció	Estat ^a	Fonts d'energia
Reformat amb vapor	Madur	Gas natural.
Oxidació parcial	Madur	Petroli.
Gasificació	Madur	Carbó. Biomassa.
Electròlisi de l'aigua	Madur	Electricitat procedent de: - Energies renovables (eòlica, solar fotovoltaica, hidràulica, geotèrmica). - Energia nuclear. - Combustibles fòssils (centrals tèrmiques).
Cicles termoquímics	R+D	Energia solar tèrmica o nuclear.
Processos fotoquímics i fotocatalítics	R+D	Energia solar.
Processos fotoelectroquímics	R+D	Energia solar i electricitat procedent d'energies renovables. energia nuclear o combustibles fòssils.
Fermentació	R+D	Biomassa.
Processos fotobiològics	R+D	Energia solar i biomassa (algues, bacteris).
Hidròlisi	R+D	Hidrurs ^b
Oxidació en medi aquós	R+D	Metalls ^b

^a L'abreviatura R+D es correspon a Recerca i Desenvolupament.

^b Materials que reaccionen amb l'aigua per a produir hidrogen.

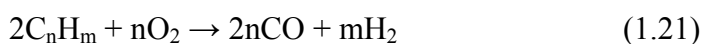
- **Reformat amb vapor** [35,36]: la majoria de l'hidrogen que es produeix al món, i especialment a la indústria petroquímica, s'obté a partir del gas natural, mitjançant el reformat amb vapor (*steam reforming*). Generalment, el procés del reformat amb vapor implica dues reaccions: la descomposició dels hidrocarburs amb vapor d'aigua per produir hidrogen (reacció 1.19) i la posterior reacció del monòxid de carboni amb aigua (*water-gas shift reaction*, WGS) (reacció 1.20)



El gas natural és una matèria primera barata que ha consolidat aquesta tecnologia per a produir hidrogen a gran escala. No obstant, aquest procés presenta alguns desavantatges com les severes condicions de temperatura (700-1250 K) i pressió de treball (~30 bar), les reserves limitades de gas natural o la generació de grans quantitats de CO i CO₂ que contaminen l'atmosfera i dificulten l'obtenció d'hidrogen d'alta puresa en produccions elevades, ja que cal separar-los.

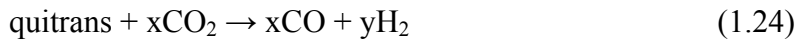
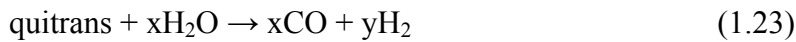
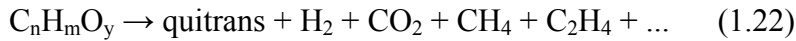
Altrament, en els últims anys ha sorgit un cert interès en el reformat amb vapor d'etanol produït a partir de biomassa, on es produeixen sis molècules d'hidrogen per cada molècula d'etanol [37-39]. Els esforços en aquest camp de recerca es centren en trobar nous catalitzadors, que acostumen a estar basats en cobalt, per poder portar a terme aquest procés a temperatures més baixes que les actuals, evitar la formació de metà durant el procés, i evitar la desactivació dels catalitzadors [39].

- **Oxidació parcial** [4,36]: aquest procés es fonamenta en la utilització d'oxigen per oxidar el carboni dels hidrocarburs cap a monòxid de carboni però sense oxidar-ne l'hidrogen; vet aquí el nom d'oxidació parcial. Aquest procés segueix la reacció general (1.21) i, anàlogament al procés de reformat amb vapor, també acostuma a implicar la reacció WGS (1.20):



L'oxidació parcial és un procés alternatiu al reformat amb vapor. El seu desavantatge principal respecte aquest últim és que per cada molècula de metà només es produeixen dues molècules d'hidrogen (reacció 1.21) enlloc de tres molècules (reacció 1.19), abans de portar-se a terme la reacció WGS (1.20). A més, s'emeten grans quantitats d'òxids de carboni. Tanmateix, l'oxidació parcial no requereix grans quantitats de vapor d'aigua escalfat externament i presenta una gran flexibilitat en les matèries primeres utilitzables. L'oxidació parcial s'acostuma a portar a terme catalíticament a uns 1000-1270 K. Tant les altes temperatures com el sofre i el CO provoquen la desactivació dels catalitzadors metàl·lics.

- **Gasificació** [36,40]: aquest procés consisteix en la reacció d'una font de carboni (que pot incloure hidrogen o no) amb una font d'hidrogen (en general vapor d'aigua) i/o oxigen per a produir un gas que conté H₂, CO, CO₂, CH₄ i N₂ en diferents proporcions. Les proporcions de cada component gasós dependrà de la relació dels reactius utilitzats i de les condicions de reacció, que generalment es porta a terme a altes temperatures (1200-1400 K) i pressions entre 5-10 bar. És un procés molt versàtil que permet utilitzar una ampla gamma de matèries primeres barates basades en el carboni (carbó, residus de petroli, biomassa, etc.). Es tracta d'un procés químic complex que inclou craqueig (reacció 1.22), reformat amb vapor de quitrans (reacció 1.23), reformat amb CO₂ (reacció 1.24), oxidació parcial d'hidrocarburs (reacció 1.21) i WGS (reacció 1.20):



La gasificació és una tecnologia de producció d'hidrogen a petita i mitjana escala. El seu desavantatge principal és l'emissió de compostos contaminants a l'atmosfera que, a més, es pot agreujar amb la utilització de determinades matèries primeres com ara carbons que contenen grans quantitats de sofre. Per altra banda, l'ús de biomassa en aquest procés planteja dubtes sobre la sostenibilitat de cultius energètics [4].

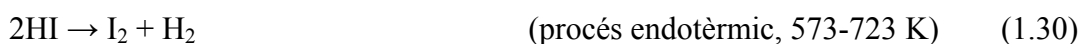
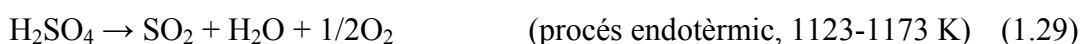
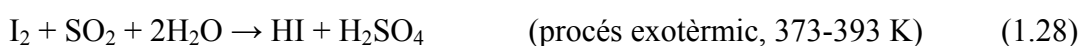
- **Electròlisi de l'aigua** [41,42]: tal com ja s'ha mencionat en l'apartat 1.2.2, l'electròlisi és un sistema invers a les H₂FC, on l'aigua es descompon en hidrogen i oxigen mitjançant l'aplicació de corrent continu, segons les reaccions (1.25)-(1.27), que corresponen a la inversa de les semireaccions (1.3) i (1.4) i de la reacció global (1.12).



Tot i que el potencial termodinàmic estàndard de l'electròlisi de l'aigua té un valor de 1,23 V, els potencials de treball aplicats a la indústria oscil·len al voltant de 2 V, a causa del sobrepotencial necessari per assolir una velocitat de reacció suficient. Actualment, les cel·les d'electròlisi consten bàsicament de dos elèctrodes separats per un diafragma d'asbest o una membrana polimèrica impermeable als gasos. Per a incrementar la conductivitat, l'electròlit conté entre un 20 i 30% de KOH. Els desenvolupaments més recents són l'ús d'elèctrodes porosos, l'electròlisi de vapor a alta temperatura o processos amb electròlits sòlids (òxids ceràmics o polímers) [42]. Els avantatges més destacats de l'electròlisi són la producció d'hidrogen de puresa elevada, l'absència d'emissions contaminants i la varietat d'opcions energètiques per portar-la a terme (hidràulica, eòlica, solar...). Per contra, també presenta alguns desavantatges com ara la dependència del cost de l'hidrogen respecte el preu de l'electricitat disponible, el poc marge per a la producció a gran escala amb energia eòlica i solar fotovoltaica, les dificultats en l'escalat dels electrolitzadors o la

generació de residus i emissions contaminants associats a l'ús d'electricitat procedent de centrals tèrmiques i nuclears.

- **Cicles termoquímics** [42,43]: aquests processos es basen en el trencament de les molècules d'aigua mitjançant l'aplicació directa d'energia tèrmica, obtenint hidrogen i oxigen com a productes de reacció, sense emissions de contaminants. Per fer-ho possible, s'han proposat més de 280 cicles de termocatàlisi heterogènia, basats en un gran nombre de catalitzadors de natura diversa, com per exemple òxids (CoO-Co₃O₄, MnO-Mn₃O₄, NbO₂-Nb₂O₅, etc.) i halurs (FeX₂-Fe₃O₄, on X=F, Cl, Br o I). Un dels cicles més estudiats és el cicle sofre-iode (reaccions (1.28)-(1.30):



Tot i així, la gran majoria d'aquests processos es troben en fase experimental, a causa dels problemes tècnics que queden per resoldre. Per exemple, cal desenvolupar equipament que permeti treballar sense perill a temperatures altes (~1300 K) i, en alguns casos, implementar la separació dels productes de reacció.

- **Processos fotoquímics i fotocatalítics** [42,44]: aquests processos estan fonamentats en el trencament de les molècules d'aigua mitjançant l'ús de llum solar o ultraviolada, obtenint hidrogen i oxigen sense emissió de cap compost contaminant. Per tal d'obtenir la fotoreducció de l'aigua, és necessària la presència d'un catalitzador, que normalment és un semiconductor.

Els semiconductors són compostos que tenen els seus orbitals electrònics disposats en dues bandes ben diferenciades (bandes de valència i conducció) i separades per una zona d'energies no permesa o banda prohibida. L'amplada energètica d'aquesta banda, anomenada energia interbandes⁵, és la que dóna caràcter semiconductor al sòlid. Quan les partícules d'un sòlid semiconductor són irradiades amb llum d'una longitud d'ona adequada, els fotons que incideixen sobre el sòlid poden excitar electrons de la seva banda de valència i fer-los passar a la banda de conducció. D'aquesta manera es provoca l'aparició de parells electró-forat (el forat és la càrrega positiva generada a la banda de valència) els quals, després de migrar cap a la superfície del sòlid, poden donar lloc a reaccions de transferència electrònica que

⁵ La terminologia catalana de l'àmbit de la fotoquímica s'ha extret del *Vocabulari bàsic de fotoquímica*. Coordinador: José Luis Bourdelande. Segona edició, Universitat Autònoma de Barcelona, 2002.

fan descompondre l'aigua en hidrogen i oxigen, tal com podem observar a la Figura 1.4. Teòricament, qualsevol semiconductor amb una energia interbandes superior a 1,23 eV podria causar el trencament d'una molècula d'aigua però, a causa de l'efecte del sobrepotencial, fan falta semiconductors amb una banda prohibida relativament alta per obtenir rendiments acceptables. Un dels semiconductors més emprats per la descomposició de l'aigua és el diòxid de titani (TiO_2) [42,44,45], si bé n'existeixen d'altres com el triòxid de tungstè (WO_3) dopat amb diversos metalls (Fe, Co, Ni, Cu i Zn) o el platí sobre sulfur de cadmi (Pt/CdS) [46,47]. Tanmateix, aquesta tècnica presenta alguns desavantatges com la producció d'hidrogen mesclat amb oxigen, la necessitat d'emprar làmpades UV per tal de poder excitar la major part dels semiconductors útils i l'obtenció de baixos rendiments.

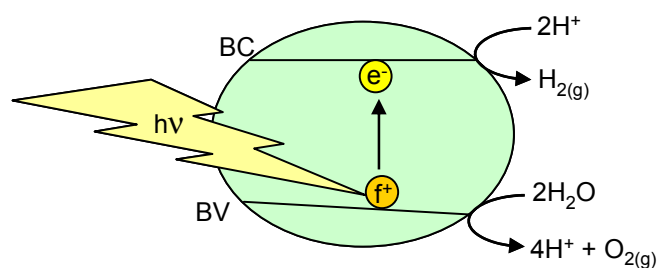


Figura 1.4. Generació d'un parell electró-forat en una partícula d'un semiconductor que rep un fotó de longitud d'ona adequada. BV i BC són, respectivament, els nivells energètics de les Bandes de València i Conducció.

- **Processos fotoelectroquímics** [42,44,48]: Aquest processos es basen tant en l'ús de semiconductors molt diversos utilitzats com a fotoànodes (CdSeTi , TiO_2Ti , CdS , ZnS , etc.), com en la utilització de sistemes redox fotoreversibles en la solució electrolítica, amb la conseqüent disminució del potencial termodinàmic estàndard de producció d'hidrogen. Malauradament, bona part dels fotoànodes presenten problemes de corrosió. Donat que la producció d'oxigen simultània amb l'evolució d'hidrogen no acostuma a ser l'objectiu principal del trencament de molècules d'aigua, s'han cercat alternatives per a la semireacció d'oxidació. En alguns casos s'han fet servir agents sacrificials donadors d'electrons com ara EDTA, alcohols, anilina, àcid oxàlic, etc. [49,50], combinant la producció d'hidrogen a partir de l'aigua amb la degradació de compostos orgànics.
- **Fermentació de biomassa** [40]: aquest procés consisteix en la utilització de microorganismes per produir hidrogen a través la fermentació de biomassa rica en sucres, com ara midó de patata, suc de canya de sucre o xerigot de la llet. Les

condicions de la fermentació (aeròbiques o anaeròbiques) així com els subproductes (CO_2 , alcohols, àcids grassos, etc.) vindran determinats pel tipus de microorganisme emprat. Malgrat que es disposa de recursos abundants de biomassa i que es tracta d'una matèria primera barata, tant els rendiments de producció com la puresa de l'hidrogen obtingut són baixos.

- **Processos fotobiològics** [51,52]: aquests processos es fonamenten en l'ús de bioreactors que contenen microorganismes fotosintètics que desprenen hidrogen com un dels subproductes del seu metabolisme. La recerca en aquest camp està enfocada tant a l'augment dels rendiments metabòlics de producció d'hidrogen, com a la disminució dels altres subproductes generats pel metabolisme bacterià que impurifiquen l'hidrogen obtingut.

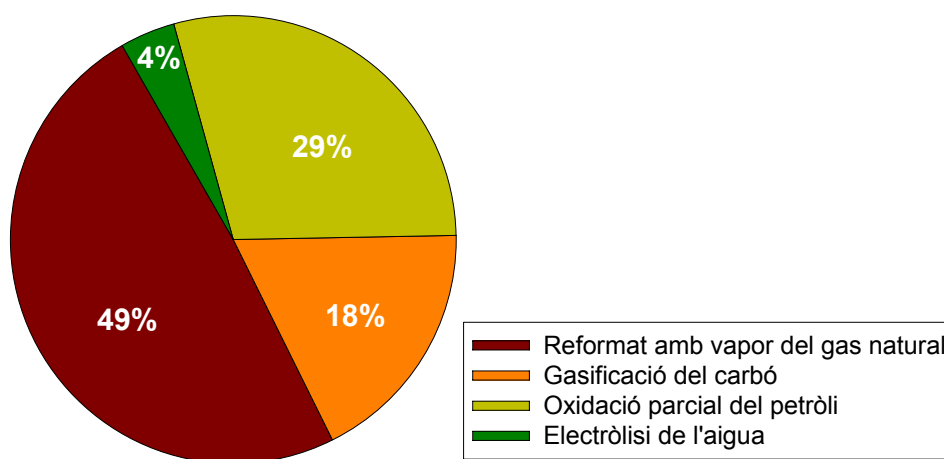


Figura 1.5. Processos utilitzats en la producció mundial d'hidrogen (dades de l'any 2006) [53]

Els processos de producció d'hidrogen que han assolit la maduresa per a la seva explotació comercial són, bàsicament, els basats en combustibles fòssils, que comprenen més d'un 95% de la producció industrial d'hidrogen [41] (Figura 1.5). En canvi, els processos basats en fonts renovables d'energia ni tan sols abasten un 5% del mercat i, exceptuant l'electròlisi de l'aigua que comprèn un 4% de la producció [4], es troben en període de R+D [54].

Pel que fa al punt de vista econòmic, en l'actualitat, el mètode més rentable per produir hidrogen és el reformat amb vapor del gas natural ($1,0\text{\$}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ H}_2$). Contrariament, el preu de la producció d'hidrogen mitjançant l'electròlisi de l'aigua varia molt en funció del cost de l'electricitat disponible.

Finalment, cal remarcar que la demanda d'un procés de producció d'hidrogen competitiu i no basat en combustibles fòssils, d'acord amb l'augment de conscienciació

ambiental i de les regulacions internacionals, ha provocat que la recerca i el desenvolupament de nous mètodes de producció d'hidrogen a partir de l'aigua sigui un dels objectius de la comunitat científica pel segle XXI [42].

1.4 Distribució i emmagatzematge d'hidrogen

Cal tenir en compte que perquè l'hidrogen sigui viable com a combustible del futur, independentment del sistema de producció emprat, ha de poder ser transportat fins al punt d'utilització i també ha de ser possible emmagatzemar-ne l'excedent fins que es requereixi el seu consum. La distribució d'aquest gas pot portar-se a terme de múltiples formes, ja sigui a través de gasoductes, mitjançant el transport de tancs a alta pressió (gas comprimit) o criogènics (hidrogen líquid) o també a partir de la distribució de materials portadors d'hidrogen capaços de generar-lo *in situ*. En conseqüència, la distribució i l'emmagatzematge d'hidrogen es troben estretament vinculats i dependran del tipus de producció (centrals de producció a gran escala o plantes mitjanes/petites d'ubicació estratègica), de la font d'energia utilitzada (fòssil o renovable), del tipus d'aplicació final de l'hidrogen i de les quantitats necessàries per l'ús previst.

En general, l'emmagatzematge d'hidrogen per a aplicacions estacionàries (per exemple, per la calefacció i l'aire condicionat dels edificis, generació elèctrica distribuïda⁶, processos industrials...) és més simple que l'emmagatzematge d'hidrogen per a aplicacions mòbils com ara automòbils propulsats amb hidrogen. En aquest darrer cas hi ha més limitacions en termes de massa i volum acceptables, velocitat dels cicles de càrrega i descàrrega, temperatura i pressió de treball, cinètica ràpida de generació *in situ*, dissipació de calor i subministrament de l'hidrogen al H₂ICE o H₂FC. Trobar una solució tècnica i econòmicament satisfactòria per l'emmagatzematge d'hidrogen a bord d'aplicacions mòbils o en sistemes portàtils és un dels principals reptes per arribar a implantar l'Economia de l'hidrogen. En relació a això, a la Taula 1.6 es mostren els objectius fixats pel Departament d'Energia del govern dels EUA (*United States Department of Energy*, DOE) per als anys 2010 i 2015 [55] per tal d'aconseguir sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen amb rendiments i costos similars als actuals sistemes d'emmagatzematge de gasolina en vehicles lleugers. Aquests objectius s'han

⁶ La generació elèctrica distribuïda consisteix en la disposició de petites centrals de generació elèctrica de mitjana i baixa potència en múltiples punts, situades a prop dels consumidors finals o inclús a les pròpies instal·lacions dels usuaris, des de les quals es pot vehicular l'energia a les xarxes de distribució, fet que permet alleugerir les càrregues i les pèrdues de les línies de transport d'electricitat des de les grans centrals de producció.

quantificat en base a diferents paràmetres. La capacitat gravimètrica d'hidrogen indica el nombre de kg d'hidrogen que es poden obtenir per cada kg d'un sistema d'emmagatzematge i s'expressa en % en massa. Aquest paràmetre s'utilitza habitualment per comparar els diversos sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen, ja que és proporcional a la seva densitat d'energia (energia útil que s'obté de l'hidrogen per unitat de massa del sistema d'emmagatzematge). Anàlogament, la capacitat volumètrica d'hidrogen indica la massa d'hidrogen que pot obtenir per unitat de volum d'un sistema d'emmagatzematge i es proporcional a la densitat d'energia per unitat de volum. El cost econòmic de l'energia emmagatzemada en forma d'hidrogen també és un altre paràmetre important que indica la competitivitat del sistema d'emmagatzematge dins l'actual mercat energètic.

Taula 1.6. Objectius fixats pel DOE pels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen a bord d'aplicacions [55].

Paràmetres	Objectius 2010 ^a	Objectius 2015 ^a
Capacitat gravimètrica d'hidrogen	6 % en massa	9 % en massa
Densitat d'energia (en massa)	2 kWh·kg ⁻¹	3 kWh·kg ⁻¹
Capacitat volumètrica d'hidrogen	45 g H ₂ ·dm ⁻³	81 g H ₂ ·dm ⁻³
Densitat d'energia (en volum)	1,5 kWh·dm ⁻³	2,7 kWh·dm ⁻³
Cost de l'energia emmagatzemada	4\$·kWh ⁻¹	2\$·kWh ⁻¹

^a Els objectius s'han establert considerant la massa i el volum d'un sistema complet, és a dir, incloent-hi dipòsits, vàlvules, canonades, etc.

A la Figura 1.6 es mostra la situació actual dels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen en vehicles lleugers, representant les seves capacitats gravimètriques i volumètriques d'hidrogen. Igual que a la Taula 1.6, en tots els casos s'ha considerat la massa i el volum del sistema d'emmagatzematge complet, incloent-hi tots els components constructius. La Figura 1.6 ha estat elaborada pel DOE a partir de les dades experimentals i estimacions facilitades pels desenvolupadors tecnològics i la comunitat científica, i s'actualitza periòdicament [55]. A partir de les dades representades a la Figura 1.6 es conclou que cap dels actuals sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen en vehicles compleix els objectius fixats pels anys 2010 o 2015.

La Figura 1.7 recull esquemàticament els principals sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen, tant els que actualment es troben en un estat madur com els que es troben en fase de R+D. Cadascun d'aquests sistemes es tracta amb detall als apartats següents.

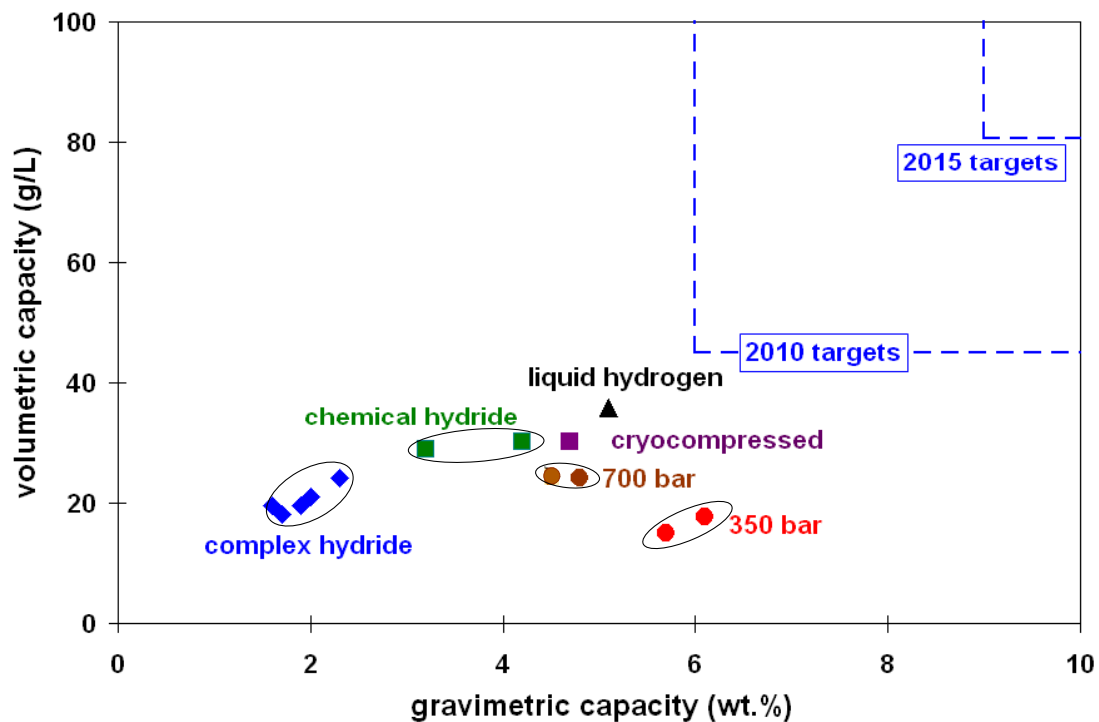


Figura 1.6. Situació actual dels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen en vehicles, elaborada pel DOE [55]. Les dades etiquetades "cryocompressed", "700 bar" i "350 bar" es corresponen diferents sistemes amb tancs d'hidrogen comprimit gasós. L'etiqueta "Liquid hydrogen" fa referència a sistemes amb tancs d'hidrogen líquid. "Complex hydride" es correspon a sistemes basats amb hidrurs complexos (ex. NaBH_4) i "chemical hydride" fa referència a sistemes basats amb hidrurs iònics (ex. LiH).

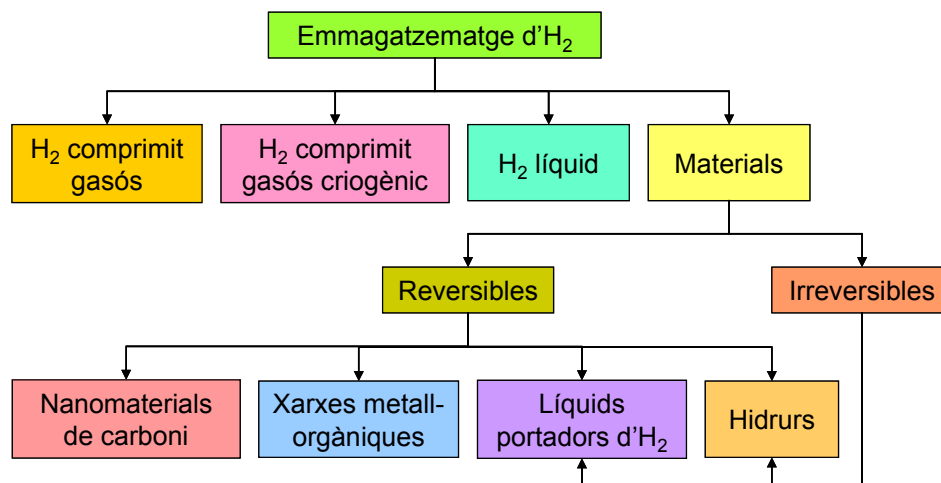


Figura 1.7. Organigramma dels sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen actuals.

1.4.1 Emmagatzematge d'hidrogen en estat gasós

L'emmagatzematge d'hidrogen comprimit gasós (GH_2) en tancs cilíndrics a alta pressió és la forma més habitual que es fa servir actualment a la indústria per emmagatzemar aquest gas. Normalment les pressions poden variar entre 20-70 MPa segons el seu ús final, si bé en alguns casos, com per exemple en plantes de reformat amb vapor del gas natural, són suficients tancs a pressions menys altes (5-7 MPa) que les anteriors [56]. L'hidrogen pot ser comprimit emprant compressors mecànics estàndards de pistó.

Per altra banda, també s'ha desenvolupat la compressió d'hidrogen criogènica a 80 K, que possibilita assolir valors de densitat volumètrica entre 50-60 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a pressions entre 20-40 MPa, de forma que s'augmenta la densitat volumètrica respecte els sistemes GH_2 a temperatura ambient però no es requereix tanta energia com en la líquefacció d'hidrogen [57].

Malgrat els avenços en nous materials, els problemes intrínsecs actuals de l'emmagatzematge de GH_2 són l'elevat cost, la despesa energètica de la compressió a altes pressions (juntament amb el problema connex de refredar el gas comprimit) i qüestions de seguretat com ara la ràpida fuga de l'hidrogen en el cas d'un accident.

1.4.2 Emmagatzematge d'hidrogen en estat líquid

La líquefacció d'hidrogen a gran escala es va desenvolupar als EUA durant la dècada del 1970 per proveir els coets espacials de combustible. Malgrat dècades d'experiència industrial, continua sent un procés complex i d'elevada despesa energètica en comparació a la líquefacció d'altres gasos com el nitrogen, l'oxigen o el gas natural. Per la seva baixa densitat ($70,8 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), l'hidrogen líquid (LH_2) presenta una baixa calor de combustió en volum ($8,9 \text{ MJ}\cdot\text{dm}^{-3}$ al punt d'ebullició, 20 K) que és petita respecte la seva calor de combustió en massa ($120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, Taula 1.2). Actualment, el LH_2 es transporta per carretera en camions proveïts de tancs criogènics amb capacitats que es troben entre els 40000-60000 litres [58].

La líquefacció d'hidrogen és un procés de múltiples passos. L'hidrogen, que ha de tenir una pressió mínima de 2 MPa, en primer lloc és refrigerat a 77 K, temperatura del nitrogen líquid. A aquesta temperatura, la majoria de les impureses es condensen; alternativament, es poden eliminar en un primer tractament d'adsorció per oscil·lació de pressió (*Pressure swing adsorption*). A continuació, l'hidrogen gas es refreda més mitjançant múltiples expansions isentàlpiques a través de vàlvules (refrigeració per

l'efecte Joule-Thomson⁷⁾ fins arribar a 20 K, on es condensa el LH₂ [56]. Un inconvenient addicional són els processos magnetocalòrics⁸⁾ que tenen lloc a aquestes baixes temperatures i que transformen l'ortohidrogen (spins nuclears paral·lels) en parahidrogen (spins nuclears antiparal·lels), que presenta un estat inferior d'energia respecte l'ortohidrogen. Mentre que a 300 K la relació ortohidrogen:parahidrogen és 3:1, a 20 K la fracció de parahidrogen és del 99%. Aquesta conversió espontània a temperatures criogèniques allibera prou energia tèrmica ($\sim 500 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ H}_2$) per evaporar el 10% de LH₂ en 10 hores i el 50% en una setmana. En conseqüència, les plantes de LH₂ acceleren intencionadament aquesta conversió, generant calor addicional que ha de ser eliminada. Tot això fa que a nivell industrial es requereixin entre 10-14 kWh per produir 1 kg de para-LH₂ pur, una despesa energètica equivalent a entre un 33-42% de l'energia emmagatzemada⁹⁾ al LH₂.

La gran quantitat d'energia necessària per la liqüefacció, les pèrdues d'hidrogen causades per l'evaporació i la complexitat de transferir el LH₂ des d'un tanc criogènic fins al punt d'ús final fan que aquest sistema d'emmagatzematge només sigui aplicable quan el cost de l'hidrogen no és un problema i aquest sigui utilitzat durant un temps curt, per exemple en aplicacions aeroespacials [58].

1.4.3 Emmagatzematge d'hidrogen en materials

Encara que utilitzar LH₂, GH₂, o GH₂ criogènic en diverses aplicacions estacionaries, mòbils i portàtils sigui factible, aquest tipus de sistemes d'emmagatzematge presenten costos energètics i econòmics superiors i alhora ocupen un major volum que les formes d'emmagatzematge similars per a d'altres combustibles, com per exemple el gas natural. És per aquest motiu que en les últimes dècades s'han desenvolupant diversos sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen en materials de natura diversa, eludint la necessitat d'altres pressions i/o criogènia.

Els materials d'emmagatzematge d'hidrogen es poden classificar en dos grans grups: reversibles o irreversibles. En un sistema reversible, l'hidrogen es troba absorbit i/o adsorbit al material, ja sigui per quimisorció (formació d'un enllaç químic amb el material absorbent) o fisorció (interacció feble amb l'absorbent), i s'ha de tractar tèrmicament per desorbit-lo. Un cop la desorció s'ha portat a terme, cal absorbir nou

⁷⁾ El refredament d'un gas per expansió sense guany de calor externa.

⁸⁾ Canvis reversibles de temperatura que donen lloc a canvis en la magnetització d'un material ferromagnètic o paramagnètic.

⁹⁾ Prenem com a referència la calor de combustió de l'hidrogen, $120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ H}_2$ (Taula 1.2)

hidrogen al material. És desitjable que aquests materials tinguin una elevada superfície específica, ja que l'hidrogen absorbit depèn d'aquesta propietat. A més, convé que aquests materials presentin una cinètica ràpida d'absorció/desorció i alhora entalpies associades entre 15-25 kJ/mol H₂ que permetin realitzar la desorció a pressió atmosfèrica i sense superar els 100 °C [59].

En canvi, en un sistema irreversible es disposa d'un material ric en hidrogen que es descompon per generar hidrogen, juntament amb la formació d'un subproducte que pot ser rebutjat o recuperat per al seu posterior reciclatge o venda. Idealment, el subproducte no ha de plantejar problemes ambientals i, en cas que sigui necessari reciclar-lo, els costos associats han de ser raonables [58]. En aquest sentit, cal matisar que les reaccions químiques de generació d'hidrogen que impliquen l'oxidació de metalls en solucions aquoses es poden considerar formalment i a efectes comparatius com a sistemes d'emmagatzematge irreversible d'hidrogen quan aquestes reaccions s'acoblen a una aplicació que consumeix hidrogen *in situ*.

Així doncs, donada la necessitat d'un sistema d'emmagatzematge d'hidrogen competitiu i que satisfaci els objectius fixats pel DOE (Taula 1.6), la recerca en aquest camp s'ha convertit en una de les prioritats actuals de la comunitat científicotecnològica. A continuació, es detallen els materials que han despertat més interès en aquest camp, classificats segons la seva composició. Per tal de poder-los comparar quantitativament entre si, les capacitats gravimètriques d'hidrogen que es presenten en els apartats següents tan sols tenen en compte la massa d'hidrogen obtinguda respecte la massa dels reactius implicats en cada sistema, sense incloure la massa d'altres components com ara tubs o reactors, atès que la major part d'aquests sistemes encara es troben en fase R+D i encara no es disposa de dades referents a la seva enginyeria.

1.4.3.1 Materials nanoestructurats de carboni

Els materials nanoestructurats de carboni com les nanofibres de carboni (*carbon nanofibers*, CNF) o les nanofibres de grafit (*graphite nanofibers*, GNF) i els nanotubs de carboni (*carbon nanotubes*, CNT) adsorbeixen l'hidrogen mitjançant processos de fisisorció i han estat objecte de diverses investigacions per a l'emmagatzematge d'hidrogen [31].

Nanofibres de carboni: les CNF o GNF consisteixen en piles de plaquetes de grafit disposades de forma paral·lela, presenten una distància entre capes d'uns 0,3 nm, una longitud que pot variar entre 5 i 100 µm i un diàmetre entre 5 i 200 nm [31]. Les

GNF tenen la capacitat d'adsorbir l'hidrogen gràcies a la seva gran superfície específica (entre $100\text{-}300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [60], i a les forces atractives intermoleculares inherents entre el carboni i l'hidrogen. L'any 1998, Chambers *et al.* [61] van presentar uns excepcionals resultats d'adsorció d'hidrogen en GNF amb valors de capacitat gravimètrica d'hidrogen propers al 60% en massa (equivalent a $20\text{ L H}_2\cdot\text{g}^{-1}$ GNF). No obstant, estudis posteriors amb GNF i CNF no han pogut corroborar aquests resultats [31,57,60], obtenint valors de capacitats gravimètriques d'hidrogen molt inferiors, entre 0,1 i 3,8% en massa, a pressions de treball entre 1 i 12 MPa [31,60].

Nanotubs de carboni: els CNT són tubs de carboni grafitic d'escala molecular. Poden ser d'una sola paret (*single walled nanotube*, SWNT) o de múltiples parets (*multi walled nanotube*, MWNT). Un SWNT és una capa de grafit d'un sol àtom de gruix enrotllada en un cilindre inconsútil. El diàmetre d'un SWNT es troba al voltant de 1 nm [31]. En canvi, els MWNT consten de diverses capes de grafit enrotllades en si mateixes per formar un tub. La distància entre capes als MWNT és d'aproximadament 0,3 nm, presenten un diàmetre interior entre 1,5 i 15 nm i un diàmetre exterior de 2,5 a 30 nm [60]. Les longituds dels SWNT i els MWNT poden variar entre 10 i 100 μm [58].

No existeix un acord complet sobre els llocs d'adsorció de l'hidrogen en els CNT. En teoria, l'hidrogen es pot adsorbir a: l'interior del tub, fora del tub i als llocs intersticials entre els tubs. Els càlculs teòrics indiquen que a temperatura ambient l'adsorció d'hidrogen en un SWNT no pot excedir un 7,7% en massa, considerant els processos de fisorció i quimisorció [31,62]. En aquest sentit, Ströbel *et al.* [60], basant-se en l'extrapolació de les dades disponibles respecte l'adsorció d'hidrogen a la superfície dels CNT, van apuntar que per assolir una capacitat gravimètrica d'hidrogen del 6% en massa per aconseguir els objectius del DOE (Taula 1.6) caldria assolir una superfície específica superior a $4000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ per aquests materials, que actualment no és accessible. De fet, la majoria dels estudis publicats reporten capacitats gravimètriques d'adsorció d'hidrogen entre 0,1 i 4% en massa, malgrat que també s'han descrit resultats amb valors superiors que no han estat corroborats.

Tant les capacitats gravimètriques obtingudes com la falta de mètodes sintètics que permetin sintetitzar aquests materials en quantitats útils, de forma econòmica, purs i de característiques adequades per a l'emmagatzematge d'hidrogen, fan que encara ens trobem molt lluny d'emprar els materials nanoestructurats de carboni per aquesta finalitat.

1.4.3.2 Xarxes Metall-Orgàniques

Les Xarxes Metall-Orgàniques (*Metal-Organic Frameworks*, MOF) són polímers de coordinació cristal·lins que contenen lligands orgànics que actuen de ponts i ions metàl·lics o clústers (unitats secundàries de construcció) que actuen de nodes de la xarxa polimèrica (veure Figura 1.8). El dissolvent o molècules hoste, que ocupen els espais porosos a les MOF, poden ser eliminats per escalfament al buit, generant una estructura porosa estable [63]. En comparació amb els seus homòlegs porosos, com el carbó actiu i les zeolites, les MOF tenen una superfície específica molt més gran (la superfície específica màxima que es coneix per una MOF té un valor de $5900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La combinació de diferents lligands orgànics i unitats secundàries de construcció dóna gairebé infinites variacions geomètriques i químiques per a les MOF. La disponibilitat d'estructures MOF cristal·lins permet l'observació directa i la comparació de mida de porus i de la geometria, un fet gairebé impossible en altres materials porosos.

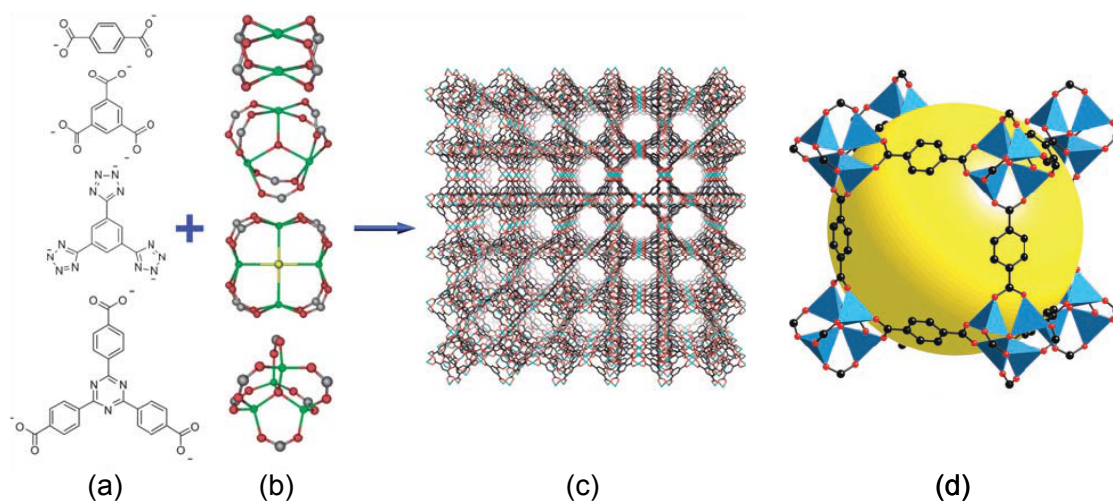


Figura 1.8. Esquema de síntesi d'una MOF: (a) lligands orgànics; (b) unitats secundàries de construcció; (c) MOF (estructures (a), (b) i (c) extretes de [63]); (d) Fragment de l'estructura cúbica cristal·lina d'una MOF sintetitzada per Rossi *et al.* (MOF-5, [64]). A cada cantonada es representa un clúster $[\text{OZn}_4(\text{CO}_2)_6]$, enllaçats per lligands orgànics (Zn, tetraedres blaus; O, esferes vermelles; C esferes negra). L'esfera groga representa l'esfera més gran que cap en la cavitat. Els àtoms d'hidrogen s'han omès [64].

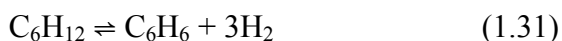
L'any 2003, Rossi *et al.* [64] van publicar els resultats del primer sistema d'emmagatzematge d'hidrogen basat en una MOF. D'aleshores ençà, s'han reportat unes 150 MOF per a l'emmagatzematge d'hidrogen mitjançant processos de fisisorció. Com que la fisisorció comporta una interacció feble entre l'adsorbent i l'adsorbat, les cinètiques de càrrega i descàrrega són relativament ràpides (alguns minuts) però les capacitats gravimètriques d'hidrogen no són superiors a un 2% a temperatura i pressió

ambient. En canvi, treballant a condicions criogèniques (77 K i 1 atm) les capacitats gravimètriques de les MOF oscil·len entre 0,1-4,5%. Per a aquesta classe de materials, el principal repte és trobar les vies mitjançant les quals puguin ser dissenyats per emmagatzemar alts nivells d'hidrogen, de forma reversible, a temperatures properes a l'ambient.

1.4.3.3 Materials líquids portadors d'hidrogen

Des del punt de vista de l'enginyeria, els líquids presenten importants avantatges respecte els sòlids. Els líquids poden ser fàcilment bombejats durant el proveïment, la distribució i l'aplicació final. Això significa que, per exemple, per obtenir hidrogen, en lloc d'escalfar el tanc d'emmagatzematge en el seu conjunt, només caldria bombejar una alíquota de líquid fins a una cambra d'escalfament per deshidrogenar-lo (amb o sense catalitzador) en el moment que aquest es necessiti [65].

Determinats compostos orgànics contenen destacables proporcions atòmiques d'hidrogen que pot ser recuperat i, per tant, es poden considerar com a possibles líquids portadors. Un dels més coneguts és el ciclohexà (amb un contingut d'hidrogen del 7,1% en massa), que es pot deshidrogenar catalíticament per produir benzè i hidrogen, segons la reacció (1.31) [58]:



Prenent el parell ciclohexà-benzè com a model, per tal de desplaçar l'equilibri en el sentit de la deshidrogenació es requereix una temperatura d'uns 600 K perquè el valor de ΔG sigui zero. A aquesta temperatura, l'entalpia desfavorable de la deshidrogenació es compensa amb l'entropia favorable de l'alliberament d'hidrogen. Els productes intermedis de la deshidrogenació (per exemple, el ciclohexè) que no presenten l'aromaticitat del benzè es troben més desafavorits termodinàmicament que aquest últim. També cal tenir en compte que les temperatures excessivament altes (>770 K) poden provocar el trencament del cicle, formant diversos subproductes (metà, età, etè, propà, propè...). Estudis posteriors [65] han establert que emprar heterocicles amb àtoms de nitrogen als anells permet disminuir les temperatures de deshidrogenació. Malgrat tot, aquests líquids portadors d'hidrogen presenten problemes operacionals degut als seus baixos punts d'ebullició, ja que alliberen l'hidrogen a temperatures elevades. A més, en la majoria dels casos, no són fàcils de reconstituir [58].

El metanol és un altre compost orgànic líquid que posseeix un contingut d'hidrogen de 12,5% en massa [57]. El metanol es pot veure pròpiament com un combustible (per un ICE o per una DMFC) o com un líquid portador d'hidrogen. De fet, aquest alcohol pot descompondre catalíticament al voltant de 520 K (reacció 1.32):



Tot i l'elevat contingut d'hidrogen, la descomposició tèrmica del metanol presenta diversos desavantatges: l'energia requerida per deshidrogenar-lo (65 kJ mol^{-1}), la separació dels gasos CO i H₂, la necessitat d'oxidar el CO a CO₂ abans de rebutjar-lo a l'atmosfera (a causa de l'elevada toxicitat del CO), o les emissions de CO₂ són desavantatges que fan que sigui molt més simple utilitzar metanol en un ICE o en una DMFC [58].

A més dels compostos orgànics anteriorment esmentats, també s'han tingut en compte compostos inorgànics amb elevat contingut d'hidrogen com l'amoníac (NH₃) o l'hidrazina hidratada (N₂H₄·H₂O) que presenten, respectivament, capacitats gravimètriques d'hidrogen de 17,6 i 8,0% en massa [58]. Mentre que l'hidrazina pot descompondre explosivament (s'ha emprat com a combustible de coets) i no és fàcil de produir, l'amoníac ha despertat un cert interès com a líquid portador d'hidrogen. La seva descomposició tèrmica és menys endotèrmica respecte d'altres líquids portadors (30 kJ mol^{-1}) i la seva producció industrial és poc costosa; tanmateix, també presenta alguns desavantatges: és tòxic, mostra reactivitat amb alguns metalls (causant l'enverinament dels elèctrodes de les FC), les temperatures necessàries per la descomposició catalítica encara són massa elevades i l'hidrogen produït ha d'ésser refredat a uns 80-100 °C abans d'alimentar una H₂FC de baixa temperatura.

1.4.3.4 Hidrurs

L'hidrogen reacciona amb quasi tots els elements de la taula periòdica, excepte amb els gasos nobles. Els compostos d'hidrogen freqüentment s'anomenen hidrurs, encara que aquest nom descriu literalment aquells compostos que contenen l'anió hidrur, H⁻ [66]. Els hidrurs es poden classificar en quatre tipus, segons la naturalesa dels enllaços i de l'estructura [67] (Figura 1.9): hidrurs metàl·lics, hidrurs covalents o moleculars, hidrurs iònics o salins i hidrurs complexos. També hi ha alguns hidrurs anomenats intermedis que es comporten com els hidrurs iònics i covalents a la vegada.

L'electronegativitat d'un element respecte l'hidrogen ens determinarà el tipus d'hidrur format.

Li	Be											B	C	N	O	F	He
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		

Iònic
 Metàl·lic
 Covalent
 Intermedi
 desconegut

Figura 1.9. Classificació dels hidrurs segons la natura dels enllaços [66,67].

A més, els hidrurs que s'utilitzen com a materials d'emmagatzematge d'hidrogen es poden classificar en hidrurs reversibles o irreversibles (Figura 1.10). Al primer grup, l'hidrogen constituent de l'hidrur es pot absorbir i desorbir i, en canvi, al segon grup l'hidrur es descompon químicament per generar hidrogen, tal com s'ha comentat anteriorment en l'apartat 1.4.3.

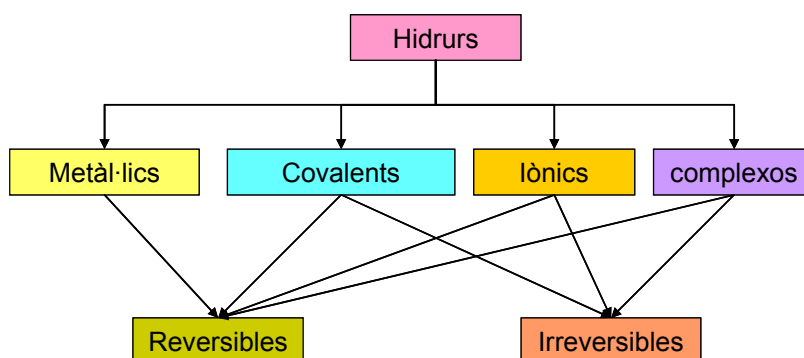


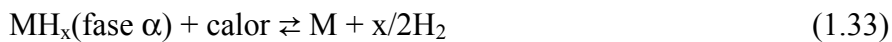
Figura 1.10. Classificació dels hidrurs utilitzats com a materials d'emmagatzematge d'hidrogen.

1.4.3.4.1 Hidrurs metàl·lics

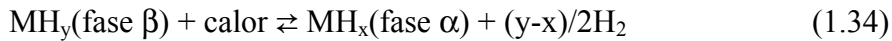
Aquest tipus d'hidrurs reversibles el formen alguns metalls de transició i aliatges metàl·lics. Aquests compostos són sovint no-estequiomètrics i poden considerar-se com a solucions sòlides. Per exemple, la relació més alta hidrogen-titani es troba amb un hidrur de fórmula $TiH_{1,9}$. La natura d'aquests compostos no és simple. En aquest sentit, l'hidrur de titani esmentat anteriorment és creu que consta de $(Ti^{4+})(H^-)_{1,9}(e^-)_{2,1}$ [67].

Quasi tots els hidrurs metàl·lics es poden preparar escalfant el metall amb hidrogen a pressió elevada. A altes temperatures, l'hidrogen s'allibera en forma de gas diatòmic. Molts aliatges poden absorbir i alliberar quantitats copioses d'hidrogen. En molts casos, la seva capacitat volumètrica d'hidrogen excedeix la del LH_2 , propietat que els ha fet molt interessants per la possibilitat d'emprar-los per emmagatzemar hidrogen. Els hidrurs metàl·lics poden presentar dues fases:

- Fase α : la relació entre la quantitat d'hidrogen absorbit i la quantitat de metall (relació H/M) és petita, i l'hidrogen es dissol exotèrmicament en el metall [56]. L'equilibri absorció/desorció segueix la reacció general (1.33), on M és un metall o un aliatge metàl·lic [68]:



- Fase β : l'hidrur es troba totalment format, la xarxa del metall s'expandeix a causa de l'absorció d'hidrogen i la relació H/M és màxima [56]. En aquest cas, l'equilibri absorció/desorció segueix la reacció general (1.34), on M és un metall o un aliatge metàl·lic [68]:



Una de les claus per l'èxit d'aquests materials és trobar un aliatge metàl·lic que absorbeixi i desorbeixi aquest gas a temperatures properes a l'ambient. Aquests aliatges combinen un metall, A, on la formació de l'hidrur és exotèrmica amb un altre metall B, on la formació de l'hidrur és endotèrmica. Els aliatges existeixen en quatre estequiometries possibles: AB (ex. TiFe), AB_2 (ex. ZnMn₂), AB_5 (ex. LaNi₅), i A_2B (ex. Mg₂Ni). Així doncs, es cerquen combinacions on la formació de l'hidrur sigui essencialment neutra energèticament [67,68].

Encara que aquest tipus d'hidrurs posseeixen una bona capacitat volumètrica d'hidrogen (ex. $\sim 130 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ per LaNi₅H_{6.7}), pateixen el desavantatge de tenir una baixa capacitat gravimètrica (1-2% H₂ en massa) degut a l'alta densitat dels metalls implicats, fet que provoca un augment de pes considerable en les aplicacions que requereixen l'emmagatzematge d'hidrogen a bord [68].

1.4.3.4.2 Hidrurs covalents o moleculars

L'hidrogen forma compostos amb els elements dels grups IVA-VIIA mitjançant un enllaç covalent (Figura 1.9). Hi ha tres subcategories d'hidrurs covalents:

- Aquells en els que l'àtom d'hidrogen és quasi neutre.
- Aquells en els que l'àtom d'hidrogen és considerablement positiu.
- Aquells en els que l'àtom d'hidrogen és lleugerament negatiu.

En la majoria dels hidrurs covalents l'àtom d'hidrogen és quasi neutre. A causa de la seva baixa polaritat, aquests hidrurs són gasos amb punts d'ebullició baixos com el selenur d'hidrogen, H_2Se (p. eb. $-60\text{ }^\circ C$) o la fosfina, PH_3 (p. eb. $-90\text{ }^\circ C$). El grup més gran dels hidrurs covalents són els hidrocarburs, alguns dels quals han estat objecte d'estudis com a materials líquids portadors d'hidrogen¹⁰.

Dins el segon subgrup, on l'àtom d'hidrogen presenta una certa densitat de càrrega positiva, trobem compostos com l'amoníac, NH_3 , l'aigua, H_2O o el fluorur d'hidrogen, HF . Aquests hidrurs tenen punts d'ebullició alts, a causa de la formació de ponts d'hidrogen. Tant l'aigua com l'amoníac presenten elevats continguts en hidrogen (11,1% i 17,6% en massa, respectivament). Mentre que l'aigua s'utilitza habitualment com a reactiu per la producció d'hidrogen a través de mètodes no basats en combustibles fòssils ni biomassa, com l'electròlisi¹¹, l'amoníac ha estat objecte d'alguns estudis com a material líquid portador d'hidrogen¹².

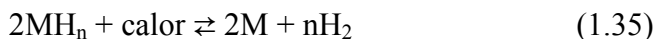
A la tercera subcategoria d'hidrurs, on l'àtom d'hidrogen és lleugerament negatiu, s'inclouen el diborà (B_2H_6), el silà (SiH_4), l'hidrur de germani (IV) (GeH_4), o l'hidrur d'estany (IV) (SnH_4). Aquest tipus d'hidrurs reaccionen violentament amb l'oxigen. Els borans són un cas especial dins aquest grup, ja que aquests compostos poden presentar una naturalesa polimèrica, de fórmula genèrica B_xH_y com per exemple el B_5H_9 o el $B_{10}H_{14}$. L'alumini també pot presentar alguns hidrurs de tipus polimèric Al_nH_{3n} ($n = 3-7$) [69], tot i que la forma monomèrica de l'hidrur d'alumini, AlH_3 , ha estat estudiada en més detall com a emmagatzematge d'hidrogen reversible [70]. La capacitat gravimètrica d'hidrogen del AlH_3 és d'un 10% en massa. Tant la hidrogenació com la deshidrogenació del AlH_3 segueixen la reacció general (1.35), on M és un metall o un aliatge metàl·lic [71]. Tot i que la seva entalpia de deshidrogenació és molt poc

¹⁰ Per a més informació, veure l'apartat 1.4.3.3 d'aquesta tesi.

¹¹ Per a més informació, veure l'apartat 1.3 d'aquesta tesi.

¹² Per a més informació, veure l'apartat 1.4.3.3 d'aquesta tesi.

endotèrmica ($7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [72]), la reacció és cinèticament lenta i calen temperatures entre 375-425 K per portar-la a terme.



1.4.3.4.3 Hidrurs iònics o salins

Els hidrurs iònics es formen únicament amb els metalls més electropositius, que pertanyen al grup dels alcalins (IA) o alcalinoterris (IIA). La seva fórmula química general és MH_n , on n és la valència del metall. L'absorció/desorció reversible d'hidrogen en els hidrurs iònics també segueix la reacció general (1.35). D'acord amb el model d'enllaç iònic, la majoria del hidrurs del grup IIA mostren energies lliures de formació elevades i negatives (hidrurs termodinàmicament molt estables), petites distàncies interatòmiques i intermoleculars, i normalment les densitats del hidrurs són més grans que les dels propis metalls, amb l'excepció de l'hidrur de magnesi [67]. L'enllaç del magnesi amb l'hidrogen no és purament de caràcter iònic i per aquesta raó a vegades es classifica com parcialment covalent. Gràcies a la lleugeresa del magnesi i l'alt contingut en hidrogen dels hidrurs basats en aquest metall (7,7% en massa), s'està portant a terme una recerca considerable per emprar el magnesi i els seus aliatges per emmagatzemar hidrogen de forma reversible [66,73-75]. Els desavantatges principals del MgH_2 com a emmagatzematge reversible d'hidrogen són l'alta temperatura requerida per desorbir l'hidrogen (300-550 K depenent de l'aliatge, a causa de la seva entalpia de formació de $-75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [59]), una cinètica de desorció lenta i una alta reactivitat de l'hidrur amb la humitat i l'oxigen de l'aire.

A la Figura 1.11 podem observar una bona correlació entre la $\Delta H_{desc}^\circ/n$ respecte la T_{desc} per la sèrie d'hidrurs iònics, intermedis i covalents LiH , CaH_2 , NaH , MgH_2 , AlH_3 i B_2H_6 , on ΔH_{desc}° és l'entalpia de descomposició, n és el nombre d'àtoms d'hidrogen a l'hidrur i T_{desc} és la temperatura de descomposició; aquesta relació es pot descriure mitjançant la següent regressió amb un polinomi de segon ordre (equació 1.36), que presenta una bona correlació amb les dades experimentals ($R^2=0,997$) [76]:

$$T_{desc} = -0,0106(\Delta H_{desc}^\circ/n)^2 - 6,8129(\Delta H_{desc}^\circ/n) + 71,81 \quad (1.36)$$

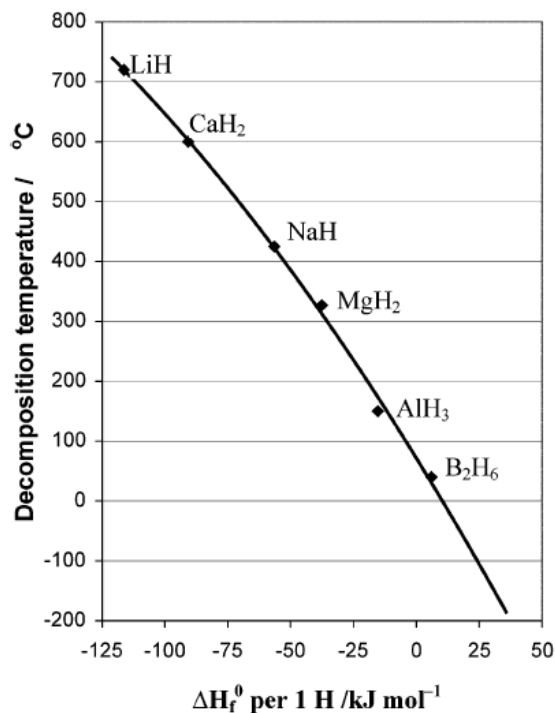
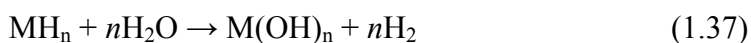


Figura 1.11. Relació entre la $\Delta H_{desc}/n$ respecte la T_{desc} , per a sis hidrurs binaris. La línia del gràfic representa la regressió parabòlica (equació 1.36). Figura extreta de [76]

Per altra banda, tots els hidrurs iònics són molt reactius i produeixen hidrogen en presència d'humitat (reacció 1.37). Aquesta reacció és indesitjable quan aquest tipus d'hidrurs s'utilitzen per a emmagatzemar hidrogen de forma reversible. No obstant, la hidròlisi d'hidrurs iònics mitjançant la reacció (1.37) es pot emprar com un mètode de producció d'hidrogen. Per bé que aquests hidrurs presenten una elevada capacitat gravimètrica d'hidrogen, la seva alta reactivitat és el principal desavantatge per emprar-los com a compostos reactius en sistemes de producció d'hidrogen.



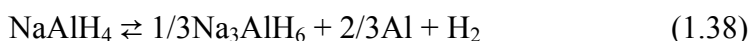
1.4.3.4.4 Hidrurs complexos

Una classe especial d'hidrurs de pes lleuger emprats per l'emmagatzematge d'hidrogen són els anomenats hidrurs complexos, entre els quals destaquen els formats pels anions tetrahidroaluminat (AlH_4^-), amidur (NH_2^-) i borohidru (BH_4^-) amb cations metàl·lics. Si bé els hidrurs complexos d'alumini i els amidurs s'acostumen a utilitzar únicament com a sistemes reversibles d'emmagatzematge d'hidrogen, l'ús de borohidrurs s'ha plantejat com un sistema d'emmagatzematge d'hidrogen tant reversible

com irreversible, ja que la hidròlisi d'aquests compostos permet la producció d'hidrogen *in situ*.

1.4.3.4.4.1 Tetrahidroaluminats, AlH_4^-

Respecte als hidrurs complexos d'alumini, el NaAlH_4 (5,6% H_2 en massa), anomenat indistintament hidrur d'alumini i sodi o tetrahidroaluminat de sodi¹³, és l'únic hidrur complex reversible d'aquest tipus que es coneix actualment [77] (els hidrurs formats amb Li^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} no es poden tornar a hidrogenar [73,78]). Tant la deshidrogenació com la hidrogenació es donen a través de dos passos (reaccions (1.38) i (1.39)) que resulten en la reacció global (1.40):



El NaAlH_4 presenta una entalpia de formació de $-115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [71] i es requereixen temperatures entre 450 i 530 K per a portar a terme les deshidrogenacions [73]. Les limitacions cinètiques i termodinàmiques de la deshidrogenació, així com l'eficiència en la reversibilitat d'aquest procés són factors crítics per a les aplicacions pràctiques d'aquest tipus d'hidrurs complexos.

A diferència de la Figura 1.11, a la Figura 1.12 podem observar una correlació lineal, per sis hidrurs d'alumini diferents, entre la ΔH_{desc}° de les reaccions (1.39) i (1.40) respecte la T_{desc} , on ΔH_{desc}° és l'entalpia de descomposició i T_{desc} és la temperatura de descomposició. L'equació de la regressió lineal (1.41) presenta una correlació de $R^2=0,97$ [76]. Per tant, segons els resultats que es mostren a la Figura 1.12 es conclou que el valor de T_{desc} es pot modificar mitjançant l'elecció de l'element químic que actua de contraió de l'hidrur complex d'alumini.

$$T_{desc} = -0,964\Delta H_{desc}^\circ + 192,63 \quad (1.41)$$

¹³ En l'argot de la física de materials, el NaAlH_4 també es coneix com a alanat de sodi (*sodium alanate*).

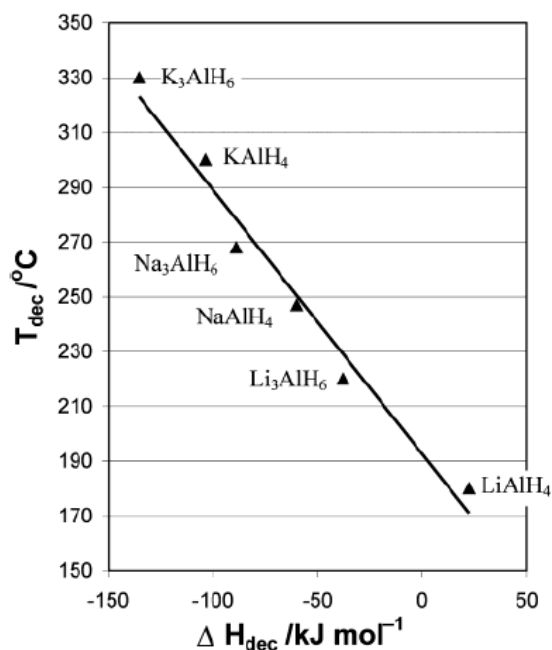
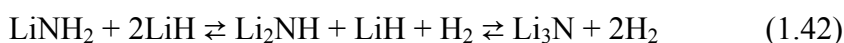


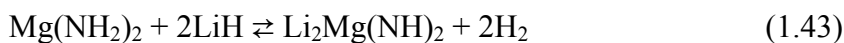
Figura 1.12. Relació entre la ΔH_{desc}° respecte la T_{desc} , per a sis hidrurs d'alumini. La línia del gràfic representa la regressió lineal (equació 1.41). Figura extreta de [76]

1.4.3.4.4.2 Amidurs, NH_2^-

Els amidurs són una altra classe d'aquests materials que han despertat molta atenció en els darrers anys [72,79], gràcies a la reacció reversible de dos passos (1.42) entre l'amidur de liti i l'hidrur de liti, que presenta una capacitat gravimètrica teòrica de 10,3% de H_2 en massa:



Dissortadament, aquesta reacció requereix altes temperatures ($>670 \text{ K}$) per completar la desorció i, per tant, no és pràctica. De forma alternativa, s'ha proposat emprar l'hidrur de liti i l'amidur de magnesi, seguint la reacció (1.43):



A partir de la reacció (1.43) s'assoleix una capacitat gravimètrica teòrica de 5,6% i s'ha demostrat que es pot portar a terme a temperatures més baixes (entre 410 i 550 K) que la reacció (1.42). Tanmateix, la temperatura de descomposició segueix sent massa elevada per emprar-la en H_2FC de baixa temperatura. A més, els amidurs tendeixen a produir amoníac (NH_3) juntament amb l'hidrogen generat durant la descomposició. Aquesta pèrdua de nitrogen degrada el material i provoca una pèrdua de capacitat d'emmagatzematge en cada cicle i, a més, l'amoníac és un potent verí dels

elèctrodes de les H_2FC i ha de ser totalment eliminat. Actualment, la recerca es centra en trobar additius que evitin la formació d'amoníac en la deshidrogenació [72].

1.4.3.4.4.3 Borohidrurs, BH_4^-

En general, els borohidrurs o tetrahidroborats tenen entalpies de descomposició elevades i requereixen altes temperatures per dur a terme la desorció d'hidrogen [72,79]. El compost amb la capacitat gravimètrica d'hidrogen més alta conegut en l'actualitat és el borohidrur de liti, $LiBH_4$ (18% de H_2 en massa). Aquest hidrur es descompon a temperatures superiors a 650 K seguint la reacció (1.44), per la qual es pot assolir una capacitat gravimètrica d'hidrogen teòrica de 13,5% en massa, ja que una part de l'hidrogen queda en forma de LiH :



Com a conseqüència de la seva alta estabilitat termodinàmica, les línies de recerca actuals es centren principalment en la reducció de l'entalpia de descomposició introduint una segona espècie que formi productes de reacció més estables. A més, també s'estan realitzant estudis per millorar la cinètica de reacció mitjançant la creació de nanopartícules i la incorporació d'aquests hidrurs en suports nanoporosos per inhibir l'aglomeració i sinterització durant els cicles d'hidrogenació/deshidrogenació [72].

Recentment també hi ha hagut un interès considerable en els borohidrurs amb metalls alcalinoterris i metalls de transició ($Mg(BH_4)_2$, $Ca(BH_4)_2$, $Zr(BH_4)_4$, $Zn(BH_4)_2$), que són molt menys estables que els borohidrurs amb metalls alcalins. Aquests materials han mostrat prometedores capacitats de descomposició a temperatures raonables, però la seva reversibilitat continua sent un problema sense resoldre [72,79].

Tal com s'ha dit, els hidrurs complexos poden ser utilitzats com a materials reactius per a sistemes irreversibles d'emmagatzematge d'hidrogen o per a la producció d'hidrogen, ja que reaccionen amb l'aigua segons la reacció general (1.45):



on n és la valència d'un metall M , M' és el bor o l'alumini, i x és el nombre d'aigües de cristal·lització de l'oxisal (aluminats o borats) que es forma com a subproducte. En termes d'eficiència d'emmagatzematge d'hidrogen, la x de la reacció (1.45) es pot interpretar com un "factor d'excés d'hidratació" [71], on l'aigua en excés redueix proporcionalment la capacitat gravimètrica d'hidrogen. Si en la reacció (1.45) es

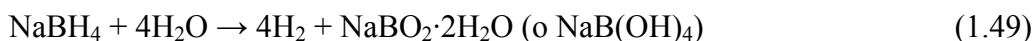
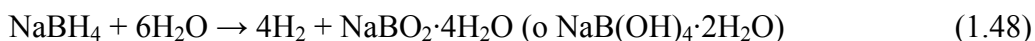
considera $x = 0$, s'assumeix que la hidròlisi s'ha dut a terme en les condicions més eficients, on es produeixen l'oxisal anhidra i el gas sec; en realitat aquesta hipòtesi no és vàlida, ja que s'obté una mescla d'oxisals hidratades. De fet, habitualment la reacció es porta a terme en excés d'aigua, i en aquest cas tan l'anió $M'H_4^-$ com el subproducte de la hidròlisi estan en solució en la forma hidratada (reacció 1.46):



Un dels hidrurs complexos que ha atret més atenció en els últims anys ha estat el borohidru de sodi¹⁴, $NaBH_4$. Aquest hidru ha estat considerat un bon candidat per a emmagatzemar hidrogen per diverses causes: les solucions de $NaBH_4$ no s'inflamen; els productes de reacció no es consideren perillosos pel medi ambient; la velocitat de generació d'hidrogen és controlable i l'hidrogen es pot generar, fins i tot, a temperatura ambient. La meitat de l'hidrogen generat amb $NaBH_4$ prové de l'aigua i la seva capacitat gravimètrica d'hidrogen teòrica és alta, un 10,8% en massa. Aquest valor de capacitat gravimètrica té en compte les masses d'hidru i d'aigua estequiomètricament necessàries per a portar a terme la reacció (1.47) ($\Delta H^\circ = -217 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} NaBH_4$) [80]. Atès que una molècula d'hidrogen en produeix una d'aigua quan s'oxida en una H_2FC , i que aquesta aigua podria ser recuperada per generar més hidrogen, la capacitat gravimètrica d'hidrogen sense comptabilitzar l'aigua implicada en la reacció (1.47) augmentaria fins a un 21,3% de H_2 en massa.



Idealment, només es requereixen dos mols d'aigua per generar quatre mols d'hidrogen però, com s'ha explicat anteriorment, l'excés d'aigua causa que el metaborato de sodi es formi en diversos graus d'hydratació, a través de les reaccions (1.48) ($\Delta H^\circ = -272 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} NaBH_4$) i (1.49) ($\Delta H^\circ = -250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} NaBH_4$):



La majoria dels sistemes que s'han dissenyat fins al moment utilitzen un excés d'aigua per mantenir en dissolució tant l'hidru com el subproducte. Atès que la solubilitat de l'hidru (55 g $NaBH_4$ /100 g H_2O a 25 °C) no és massa alta i que la solubilitat del metaborato (28 g $NaBO_2$ /100 g H_2O a 25 °C) és més baixa, a la pràctica

¹⁴ El $NaBH_4$ també es pot anomenar tetrahidroborato de sodi, o hidru de bor i sodi.

aquests sistemes presenten una capacitat gravimètrica força reduïda [71]. Tenint en compte la reacció general (1.45), es requereix una quantitat d'aigua extra equivalent a $x = 1,81$ per a la completa dissolució del NaBH_4 , i aquest factor ascendeix a $x = 11,04$ per mantenir el NaBO_2 en dissolució, amb la conseqüent disminució de les capacitats gravimètriques d'hidrogen, que es redueixen a 7,5 i 2,9%, respectivament. A més, l'addició de NaOH o altres bases, emprades de forma habitual per estabilitzar les solucions de NaBH_4 , també redueix la capacitat gravimètrica d'hidrogen. En aquest sentit, Shang *et al.* [81] van utilitzar un model termodinàmic per determinar la concentració òptima de NaBH_4 en funció de la concentració de NaOH i la temperatura. Segons els seus estudis, la concentració òptima a 25 °C és de 8,5% en massa de NaBH_4 i 5% en massa de NaOH , obtenint un sistema amb una capacitat gravimètrica de només 1,8% en massa de H_2 ($x = 19,37$).

A principis de 1950, Schlesinger *et al.* [82] van observar que la reacció d'hidròlisi (1.47) procedia a una velocitat molt lenta en absència de catalitzadors, a causa de l'augment del pH provocat per l'acumulació en la solució d'anions metaborats (BO_2^-) de caràcter bàsic. Tanmateix, la reacció (1.47) podia ser accelerada significativament amb l'addició d'àcids o amb algunes sals metàl·liques que la catalitzen. D'aleshores ençà, s'han realitzat força estudis que mostren una ampla diversitat de catalitzadors per generar hidrogen emprant NaBH_4 amb una cinètica ràpida, essent els més investigats els borurs de cobalt, níquel i ruteni [80,83-86].

Malgrat els diversos avantatges anteriorment esmentats, aquest compost presenta alguns desavantatges importants que han provocat que el DOE hagi recomanat no seguir investigant en el NaBH_4 per a l'emmagatzematge d'hidrogen a bord d'automòbils [87,88]. A part de la impossibilitat d'assolir la capacitat gravimètrica d'hidrogen teòrica (com s'ha comentat anteriorment), el reciclatge de NaBO_2 a NaBH_4 és ineficient i costós, el NaBH_4 és inestable en ambients humits, és un compost massa car (55-80\$ kg^{-1} [88,89]) per acomplir els objectius fixats pel DOE a l'any 2010 (Taula 1.6), i també presenta altres desavantatges relacionats amb la desactivació del catalitzador [85].

1.5 Oxidació de metalls en solució aquosa

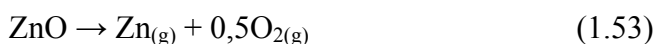
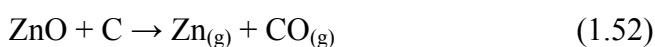
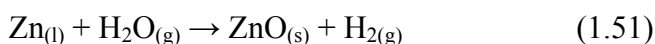
L'hidrogen pot ser generat a partir de la reacció de metalls amb l'aigua. En aquestes reaccions, l'aigua és el compost químic que actua com a magatzem d'hidrogen, amb un contingut del 11,1% en massa. Els metalls alcalins i alcalinoterris reaccionen amb l'aigua seguint la reacció general (1.50):



On M és un metall alcalí o alcalinoterrí i n és la valència d'aquest metall. Els metalls alcalins són més reactius que els alcalinoterris. El liti, en contacte amb l'aigua, bombolleja suaument produint hidròxid de liti i hidrogen. El sodi reacciona patinant per sobre la superfície de l'aigua, i l'hidrogen que es produeix generalment s'inflama [90]. Segons la reacció (1.50), dos àtoms de sodi reaccionen amb dues molècules d'aigua per produir-ne una d'hidrogen. Per tant, si considerem les dues molècules d'aigua, la reacció (1.50) pel sodi presenta una capacitat gravimètrica d'hidrogen de 2,4% en massa, que s'incrementa fins a 4,3% si no comptabilitzem l'aigua requerida, tenint en compte que l'aigua producte de l'oxidació de l'hidrogen en una H_2FC es podria recuperar. El mateix procés dut a terme amb liti porta a una capacitat gravimètrica d'hidrogen del 4% [56], valor que assoleix un 14,3% si no tenim en compte l'aigua. Pels metalls alcalins més pesants, com el rubidi o el cesi, la reacció amb aigua és molt violenta i sovint es produeixen explosions causades per ignició de la mescla de gasos hidrogen-oxigen a la superfície del metall en calent. A causa de la seva alta reactivitat, aquests metalls han d'emmagatzemar-se en banys d'oli i això dificulta que aquestes reaccions arribin a convertir-se en aplicacions pràctiques.

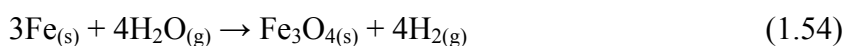
Respecte els metalls alcalinoterris, malgrat ser menys reactius que els alcalins, presenten una major reactivitat que la majoria dels altres metalls. Per exemple, el calci, l'estranci i el bari reaccionen amb aigua freda, essent el bari l'element que reacciona més vigorosament. El magnesi, en canvi, no reacciona amb aigua freda, però sí que ho fa lentament amb aigua calenta, amb una capacitat gravimètrica d'hidrogen de 3,3% en massa (8,2% si no considerem l'aigua). La producció d'hidrogen mitjançant magnesi en aigua ha estat estudiada a través de la combinació de diversos materials (Mg, Ni, MgH_2 , KCl, NaCl, LiCl, MgCl_2) que han estat mòlts en un molí de boles i es fan reaccionar en aigua i en solucions salines [91-93]. Tant la presència d'ions Cl^- al medi com la formació de cel·les microgalvàniques entre el Mg i el Ni n'acceleren la reacció de corrosió, atès que el sobrepotencial de reducció de l'aigua és menor en el Ni respecte el Mg, i la reducció de l'aigua hi té lloc mentre que el magnesi s'oxida. Aquesta reacció també ha estat recentment estudiada emprant solucions de NaCl amb catalitzadors de Pt-Ti [94] o usant aigua de mar i àcid cítric [95] per evitar que el magnesi es recobreixi d'hidròxid durant l'oxidació. No obstant, l'elevat cost del Mg fa difícil que aquest procés arribi a tenir aplicacions pràctiques.

El zinc també ha estat objecte de diversos treballs per a la generació d'hidrogen a partir de l'aigua. S'ha estudiat la cinètica de l'oxidació de zinc líquid amb vapor d'aigua (reacció 1.51) a temperatures al voltant de 700 K [96,97], com a etapa dins un cicle termoquímic on l'òxid de zinc format es redueix a zinc en estat gasós emprant energia solar concentrada. Aquesta reducció és molt endotèrmica i cal treballar a temperatures molt elevades que poden variar segons si el procés es dona en presència de carboni (~1500 K) (reacció 1.52) o es porta a terme la dissociació tèrmica directa (~2300 K) (reacció 1.53):



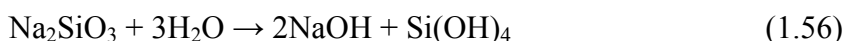
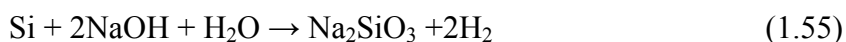
En ambdues reduccions solars és necessària una etapa de condensació del zinc i separació del $\text{CO}_{(g)}$ o del $\text{O}_{2(g)}$, perquè aquest metall pugui ser novament oxidat amb vapor d'aigua, tancant el cicle termoquímic. Altres estudis recents [98-100] es centren en la producció d'hidrogen a través de la hidròlisi d'un aerosol de nanopartícules de zinc amb vapor d'aigua a temperatures entre 650 i 1100 K. La capacitat gravimètrica d'hidrogen de la reacció (1.51) és de 2,4% (amb aigua) o de 3% (sense aigua).

Els cicles termoquímics i la carboreducció també s'han emprat per a produir hidrogen mitjançant ferro metàl·lic [101]. Un treball recent [102] proposa un concentrador d'energia solar per portar a terme la reacció del ferro en aigua a uns 873 K (reacció 1.54) i una posterior reducció de l'òxid de ferro emprant NaBH_4 o hidrazina, que requereix molta menys energia que la carboreducció del ferro. La reacció (1.54) presenta una capacitat gravimètrica d'hidrogen de 3,3% (amb aigua) o de 4,8% (sense aigua). En ambdós casos, la relativa complexitat del processos i les altes temperatures són les principals dificultats perquè esdeveninguin mètodes viables.

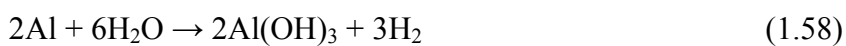


El silici també s'ha contemplat com un possible candidat per generar hidrogen a partir de l'aigua. Auner i Holl [103] proposen diverses rutes fent reaccionar silici amb solucions de NaOH on l'hidròxid actua com a reactiu cíclic (reaccions (1.55)-(1.57)). Si tenim en compte les reaccions (1.55) i (1.56) la capacitat gravimètrica d'hidrogen té un valor de 4% en massa. Per les reaccions (1.55) i (1.57), aquest valor augmenta fins a 6,2%. En ambdós casos la capacitat gravimètrica augmenta fins a 14,3% si no tenim en

compte l'aigua. Tanmateix, aquesta ruta presenta alguns desavantatges com la gran quantitat de base requerida per la reacció (1.55) i que les reaccions (1.56) i (1.57) es donen molt lentament, fent inviable la regeneració de l'àlcali.



L'any 2002, es va publicar una patent [104] que reivindicava un mètode de producció d'hidrogen basat en la reacció de metalls en aigua a un pH entre 4 i 10 emprant catalitzadors de natura diversa (òxids, carboni, carbonats i diversos compostos ceràmics). Alguns dels metalls anteriorment esmentats (magnesi, zinc, silici) juntament amb l'alumini van ser reivindicats com a reductors en aquesta patent. De fet, entre els diversos metalls estudiats fins a l'actualitat, l'alumini i els seus aliatges han estat els materials metàl·lics que han despertat més interès per a generar hidrogen a partir de la seva reacció amb l'aigua (1.58) i existeix una tendència creixent a emprar-los com una font d'energia i d'electrons.



La capacitat gravimètrica d'hidrogen de la reacció (1.58) té un valor de 3,7% quan tenim en compte la quantitat d'alumini i aigua requerida estequiomètricament. Si només es comptabilitza la meitat de l'aigua estequiomètricament necessària, ja que l'altra meitat es pot recuperar després d'oxidar l'hidrogen en una H_2FC , la capacitat gravimètrica augmenta fins a 5,6%, valor molt proper als objectius fixats pel DOE per l'any 2010 (Taula 1.6). Si, a més, es considera que una hipotètica deshidratació de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ cap a Al_2O_3 podria comportar la recuperació de la resta de l'aigua estequiomètricament requerida a la reacció (1.58), la capacitat gravimètrica assoliria un valor de 11,2%.

A la Taula 1.7 trobem comparades les capacitats gravimètriques d'hidrogen d'alguns dels materials d'emmagatzematge reversibles i irreversibles. Tot i que existeixen compostos amb capacitats gravimètriques d'hidrogen superiors a la de l'alumini, com per exemple el NaBH_4 , aquests compostos presenten desavantatges importants (alt cost, condicions d'operació extremes, necessitat d'estabilitzants o catalitzadors, problemes de reciclatge de subproductes, etc.) que han situat l'alumini com un material molt prometedor en el camp dels materials reactius per a sistemes

d'emmagatzematge i producció d'hidrogen [105]. En els propers apartats es tracten amb detall els antecedents i l'estat actual de la recerca en el camp de la producció d'hidrogen a partir de la reacció (1.58) de l'alumini en aigua.

Taula 1.7. Capacitats gravimètriques d'hidrogen d'alguns materials d'emmagatzematge.

Tipus d'emmagatzematge	Material	Procés d'obtenció d'hidrogen	Capacitat gravimètrica d'hidrogen (% en massa)
Nanomaterials	CNF, GNF	Quimisorció/Fisorció	0,1-3,8
	CNT	Quimisorció/Fisorció	0,1-4
	MOF	Fisorció	0,1-4,5
Líquids portadors d'hidrogen	C ₆ H ₁₂	Deshidrogenació tèrmica	7,1
	CH ₃ OH	Deshidrogenació tèrmico-catalítica	12,5
	NH ₃	Deshidrogenació tèrmico-catalítica	17,7
	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	Deshidrogenació tèrmico-catalítica	8,0
	H ₂ O	Electròlisi ^a , cicles termoquímics ^a , processos fotoquímics ^a i fotoelectroquímics ^a	11,1
Hidrurs	MgH ₂	Absorció/desorció	7,7
	AlH ₃	Deshidrogenació tèrmica	10,0
	Hidrurs metàl·lics	Absorció/desorció	1-2
	NaAlH ₄	Deshidrogenació tèrmica	5,6
	LiNH ₂ + 2LiH	Deshidrogenació tèrmica	10,3
	Mg(NH ₂) ₂ + 2LiH	Deshidrogenació tèrmica	5,6
	LiBH ₄	Deshidrogenació tèrmica	13,5
	NaBH ₄ + 2H ₂ O	Hidròlisi	10,8 (21,3) ^b
Oxidació de metalls ^c	2Na + 2H ₂ O	Oxidació en medi aquós	2,4 (4,3) ^b
	2Li + 2H ₂ O	Oxidació en medi aquós	4,0 (14,3) ^b
	Zn + H ₂ O	Oxidació en vapor d'aigua	2,4 (3) ^b
	3Fe + 4H ₂ O	Oxidació en vapor d'aigua	3,3 (4,8) ^b
	Si + 2H ₂ O	Oxidació en medi aquós	6,2 (14,3) ^b
	Al + 3H ₂ O	Oxidació en medi aquós	3,7 (5,6) ^b , (11,2) ^d

^a Els processos de producció d'hidrogen a partir de l'aigua s'han inclòs a efectes comparatius.

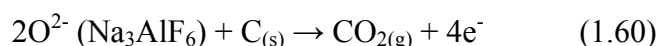
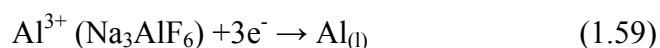
^b Capacitat gravimètrica d'hidrogen calculada considerant l'aigua que es podria recuperar després d'oxidar l'hidrogen en una H₂FC.

^c A efectes comparatius, la generació d'hidrogen mitjançant oxidació de metalls es pot considerar com un sistema d'emmagatzematge irreversible d'hidrogen.

^d Capacitat gravimètrica d'hidrogen calculada sense tenir en compte l'aigua.

1.6 L'alumini: material portador d'energia

L'alumini és el tercer element més abundant a l'escorça terrestre (8,2%), trobant-se principalment en forma d'argiles que contenen el mineral bauxita (òxid d'alumini hidratat impur) [106]. Les sals d'alumini (del llatí *alumen*, substància de gust astringent) van ser utilitzades com a colorants en l'antiga ceràmica i com a astringents en la medicina dels períodes històrics grec i romà, però el descobriment de l'alumini metàl·lic no va tenir lloc fins a principis de segle XIX. L'any 1809, Davy va obtenir per primer cop un aliatge d'alumini amb ferro mitjançant l'electròlisi de sals d'alumini foses amb un càtode de ferro, però no va ser fins uns anys més tard que Oersted, al 1825, i Wöhler, al 1827, van aconseguir produir aquest element aïllat, fent reaccionar clorur d'alumini amb potassi. L'any 1854, Sainte-Claire Deville va millorar el procés de Wöhler, substituint el potassi per sodi (més lleuger i menys costós) [107]. No obstant, l'alumini no va començar a ser produït com un metall industrial fins a l'any 1886, quan els descobriments independents de Hall, als EUA, i Héroult, a França, van conduir a la concepció d'un mètode econòmic per la seva producció electrolítica a partir de l'alúmina: el procés Hall-Héroult [106-108]. En aquest procés l'alúmina (Al_2O_3) es dissol en criolita fosa (Na_3AlF_6) a 977 °C. L'ús de criolita fosa permet que la temperatura de treball del procés Hall-Héroult sigui molt inferior al punt de fusió de l'alúmina (2040 °C). La mescla s'electrolitza en una cel·la electrolítica (Figura 1.13) on la criolita actua d'electròlit. L'alumini fos es forma al càtode (reacció 1.59), mentre que l'ànode de carboni s'oxida a CO i CO_2 (reaccions (1.60) i (1.61)).



Tan sols un any després, al 1887, Bayer va inventar un procés per extreure alúmina de la bauxita, atacant aquest mineral amb una solució d'hidròxid de sodi en calent. Des d'aquell moment, el procés Bayer es va convertir en el principal mètode de refinament de bauxita per produir alúmina [108,109].

En l'espai de temps que ha transcorregut des dels descobriments dels processos de Bayer i Hall-Héroult fins a l'actualitat, la producció d'alumini ha experimentat un creixement accelerat (veure Figura 1.14). Actualment es produeixen més de 38 Mt anuals d'alumini, que ha esdevingut el segon material metàl·lic més àmpliament emprat, superat només per l'acer [110].

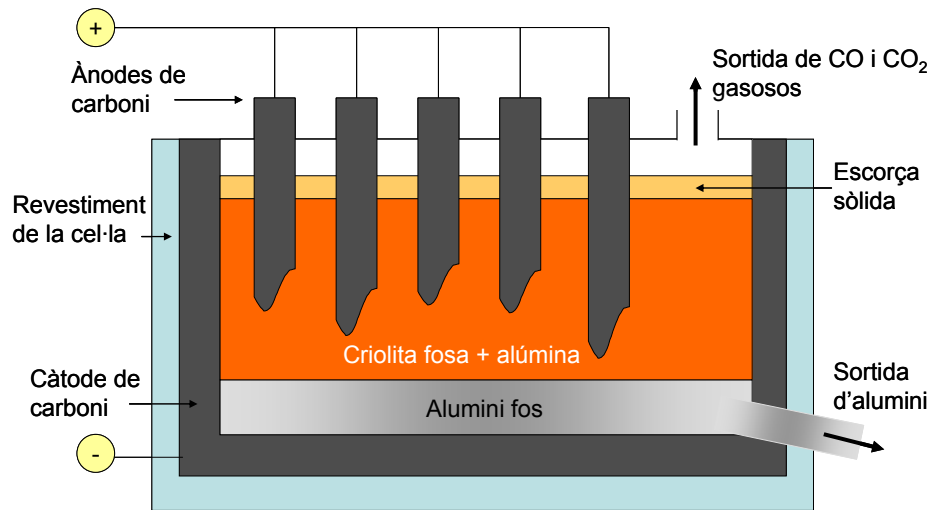


Figura 1.13. Esquema d'una cel·la electrolítica per la producció d'alumini a partir del procés Hall-Héroult. Adaptada de [106]

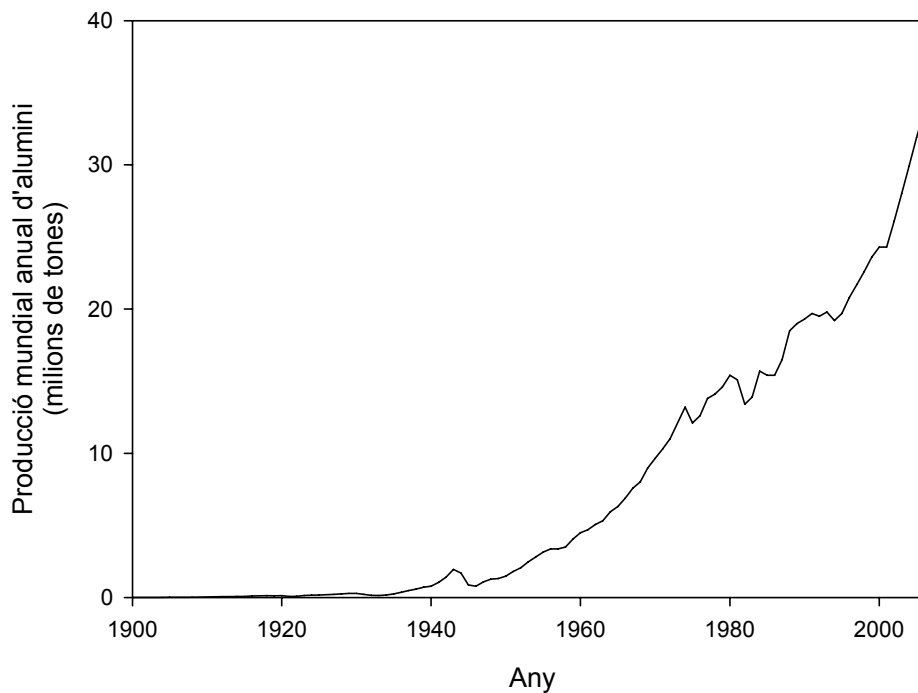


Figura 1.14. Evolució de la producció mundial d'alumini. Dades extretes de [111].

El preu de cost de l'alumini es pot estimar a partir dels costos de l'electricitat, l'alúmina, el material anòdic i la criolita [108] essent el cost de l'energia elèctrica consumida durant l'electròlisi el factor de més influència (75-85%) sobre el preu final de l'alumini [112]. En l'actualitat, el preu de l'alumini industrial es troba al voltant dels $2\$/\text{kg}^{-1}$ [113]. A causa de l'elevat cost energètic de la producció d'alumini a nivell industrial, amb un consum de 15 kWh per cada kg d'alumini produït [108], el reciclatge d'aquest metall s'ha fomentat en les últimes dècades.

L'alumini i els seus aliatges posseeixen propietats intrínseques que fan que aquests materials siguin molt versàtils i s'usin en aplicacions tan diverses com la construcció d'edificis, fabricació de vehicles, manufactura de recipients i envasos, fabricació de paelles i altres estris de cuina, aplicacions aeroespacials o materials en enginyeria elèctrica [106,107,110]. Algunes de les seves propietats físiques i químiques principals (veure Taula 1.8) es comenten a continuació:

Taula 1.8. Algunes propietats físiques i químiques de l'alumini respecte altres materials metàl·lics comuns [107,114]

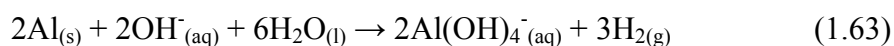
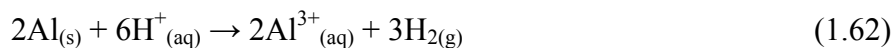
Propietats	Alumini	Coure	Acers inoxidables ^a
Nombre atòmic	13	29	-
Massa atòmica (g·mol ⁻¹)	26,98	63,55	-
Punt de fusió (K)	933,2	1357,8	1644-1727
Densitat ^b (g·cm ⁻³)	2,70	8,94	7,75-8,1
Estats d'oxidació	+3	+1, +2	-
Duresa (escala de Mohs)	2,8	3,0	6,5-7,0
Potencial estàndard (V)	-1,66 (Al ³⁺ /Al)	0,34 (Cu ²⁺ /Cu)	-
Conductivitat tèrmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	237	390	11-37
Conductivitat elèctrica (S·m ⁻¹)	37,8·10 ⁶	59,6·10 ⁶	1,3-1,4·10 ⁶

^a les propietats varien segons la composició de l'aliatge.

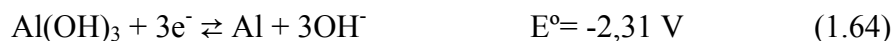
^b a condicions estàndard

- **Lleugeresa:** l'alumini és el metall més lleuger entre els metalls d'ús industrial, amb una densitat de només 2,7 g·cm⁻³, aproximadament un terç de la densitat de l'acer (Taula 1.8). La densitat dels seus diferents aliatges oscil·la entre 2,6-2,8 g·cm⁻³.
- **Conductivitat tèrmica:** l'alumini presenta una elevada conductivitat tèrmica (237 W·m⁻¹·K⁻¹), aproximadament un 60% de la conductivitat tèrmica del coure (Taula 1.8). La conductivitat tèrmica dels aliatges d'alumini depèn de la seva composició.
- **Conductivitat elèctrica:** la conductivitat elèctrica d'aquest metall és notable (37,8·10⁶ S·m⁻¹), aproximadament unes dues terceres parts de la conductivitat elèctrica del coure (Taula 1.8). Això fa que l'alumini sigui un material d'interès per diverses aplicacions electròniques i elèctriques.
- L'alumini és un metall amb un **alt poder de reflexió de radiacions lluminoses i tèrmiques**, útil en algunes aplicacions òptiques.
- Molt **mal·leable**, permet la producció de làmines molt fines i es pot mecanitzar amb facilitat.

- Bastant **dúctil**, permet la fabricació de cables elèctrics. La seva resistència a la tracció es troba entre 150-450 MPa i el seu límit elàstic entre 100-300 MPa.
- **Duresa**: L'alumini és un metall de baixa duresa, amb un valor de 2,8 a l'escala de Mohs (Taula 1.8).
- **Diversitat d'aliatges**: els aliatges d'alumini són molt nombrosos i ofereixen un ampli rang de composicions, propietats i usos. Industrialment es distingeixen tres tipus de components: elements d'aliatge, additius i impureses. Els elements d'aliatge (coure, manganès, magnesi, silici i zinc) es troben en quantitats que oscil·len entre el 1 i el 7% en massa (pels aliatges alumini-silici pot arribar fins al 20% en massa) i determinen les diverses sèries d'aliatges. Els additius s'afegeixen en petites quantitats, normalment en menys d'un 1% en massa. La seva tasca és millorar alguna propietat concreta. Respecte les impureses, el ferro i el silici en són les principals, variant entre pocs ppm i fins a 2000 ppm segons el grau de puresa. Les propietats es poden modular segons la composició dels aliatges i a través de processos d'enduriment.
- L'alumini presenta un **caràcter amfòter**, reaccionant tant amb àcids (reacció 1.62) com amb bases, desprenent hidrogen en medi aquós (reacció 1.63):



- **Resistència a la corrosió**: a causa del seu gran potencial d'oxidació estàndard (veure reacció 1.64), termodinàmicament caldria esperar que l'alumini fos un metall molt reactiu amb una baixa resistència a la corrosió. Malgrat això, l'alumini metàl·lic i la majoria dels seus aliatges presenten una bona resistència a la corrosió que s'explica per la reacció de l'alumini metàl·lic amb l'oxigen gasós per formar òxid d'alumini, Al_2O_3 , tal com es descriu a la reacció (1.65):



Gràcies a la reacció (1.65) es forma una fina capa d'òxid sobre la superfície metàl·lica, que pot variar entre 1 i 100 nm de gruix segons les condicions. Aquesta capa, impermeable i compacta, queda adherida sobre la superfície metàl·lica i protegeix les capes d'àtoms d'alumini subjacents, impedit que la reacció (1.58) es doni a pH neutre. Aquest fenomen succeeix ja que l'anió òxid té un radi iònic (124 pm) similar al radi

metàl·lic de l'àtom d'alumini (143 pm). En conseqüència, l'empaquetament superficial pràcticament no varia, ja que els petits ions d'alumini (68 pm) es col·loquen als espais intersticials a l'estructura de l'òxid superficial (veure Figura 1.15) [106].

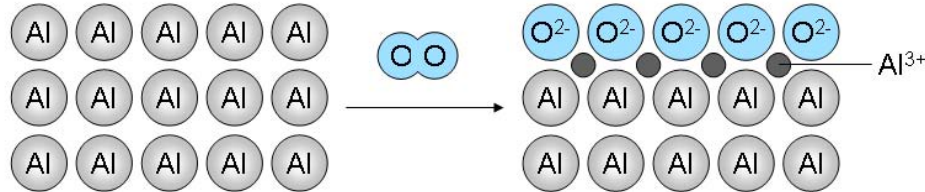


Figura 1.15. Esquema de la formació d'una capa individual d'òxid d'alumini sobre la superfície d'alumini metàl·lic. Els ions Al^{3+} s'indiquen mitjançant cercles negres. Adaptada de [106].

La Taula 1.9 il·lustra els principals camps d'aplicació de l'alumini metàl·lic i els seus aliatges, relacionant-los amb algunes de les seves propietats intrínseques i avantatges en la fabricació d'aquests materials:

Taula 1.9. Aplicacions principals de l'alumini i els seus aliatges [110].

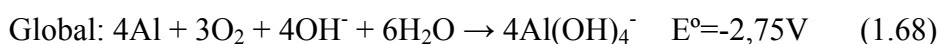
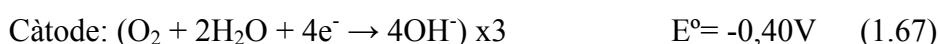
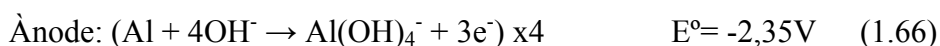
Característiques intrínseques	Avantatges en els processos de fabricació	Camps d'aplicació de l'alumini i els seus aliatges
Lleugeresa.	- Punt de fusió baix.	Recipients, envasos i llaunes per a begudes.
Alta resistència específica ^a i límit elàstic específic ^a .	- Facilitat de fusió i colada. - Existència de tècniques de deformació versàtils.	Materials de construcció. Indústria de transports, automòbils, ferrocarrils.
Alta conductivitat elèctrica i tèrmica.	- Facilitat de mecanització.	Indústria aeroespacial.
Bona resistència a la corrosió.	- Existència de tècniques d'unió i soldatge i versàtils.	Materials elèctrics i components electrònics.
No presenta propietats magnètiques especials. Transparent als neutrons tèrmics ^b .	- Existència de tècniques avançades de processament.	Bescanviadors de calor i altres aplicacions en enginyeria nuclear.

^a Per unitat de massa.

^b Els neutrons tèrmics produïts en diverses reaccions nuclears tenen una energia suficientment petita per estar en equilibri tèrmic amb els àtoms del medi que l'envolta i s'utilitzen en la difracció de neutrons per determinar estructures.

Un exemple típic de l'ús de l'alumini en el camp de l'energia és la seva aplicació com a ànode de sacrifici en bateries per generar energia elèctrica. La relativament baixa massa atòmica de l'alumini juntament amb la seva trivalència (Taula 1.8) resulten en

una alta capacitat específica¹⁵ [115], de 2,98 Ah·g⁻¹ per unitat de massa o de 8,04 Ah·cm⁻³ per unitat de volum. Aquestes propietats, juntament amb el seu potencial estàndard, conductivitat elèctrica i lleugeresa (Taula 1.8), fan que l'alumini sigui un metall molt atractiu com a material anòdic [116]. Entre els diversos tipus de bateries considerades fins a l'actualitat, els sistemes alumini/oxigen han centrat la major part de les investigacions en els últims anys [116]. Amb una densitat teòrica d'energia de 29,3 MJ/kg [108], la bateria alumini/oxigen va ser demostrada per primer cop l'any 1962 per Zaromb *et al.* [117-119], considerant les reaccions (1.66)-(1.68):



El consum progressiu d'ions hidròxid a l'ànode d'alumini causa que la concentració d'aluminat augmenti a l'electròlit. Eventualment, la concentració d'aluminat excedeix el límit de saturació, ocasionant la precipitació hidròxid d'alumini cristal·lí i la regeneració dels ions hidròxid de l'electròlit a través de l'equilibri definit a la reacció (1.69) [116-118]:



A partir de la combinació de les reaccions (1.68) i (1.69) obtenim la reacció global neta de les bateries alumini/oxigen, que es representa a la reacció (1.70) [117]:



A causa del seu caràcter amfòter, l'alumini és termodinàmicament inestable en electròlits alcalins, ja que aquests ataquen la capa d'òxid que protegeix el metall causant que l'alumini reaccioni amb l'aigua per a generar hidrogen, tal com s'ha descrit anteriorment a la reacció (1.63) [117]. Aquest fet provoca que, simultàniament al consum electroquímic de l'ànode, tingui lloc una reacció paràsita de corrosió anòdica que també consumeix alumini, definida per la reacció (1.58) [116], que resulta de la combinació de les reaccions (1.63) i (1.69):

¹⁵ La capacitat específica d'un material es pot calcular a partir de la seva massa equivalent definida com la relació entre la seva massa molecular i el nombre d'electrons implicats en la reacció electroquímica. Per tant, per la reacció simple: $\text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^-$ la massa atòmica del metall M es correspon a la seva massa equivalent. La massa equivalent produeix, durant la reacció, un Faraday d'electricitat, és a dir, 96485 coulombs (Q) o 26,8 ampers-hora (Ah). Els Ah produïts per un gram de material (equivalents electroquímics Ah·g⁻¹) s'obtenen dividint 26,8 entre la seva massa atòmica o molecular equivalent.



La reacció (1.58) és el principal inconvenient de les bateries alumini/oxigen ja que comporta, per una banda, una disminució de la capacitat i de l'eficiència coulombimètrica de la bateria i, per altra banda, la formació d'hidrogen gas complica molt el disseny d'aquests sistemes. En conseqüència, per assolir un rendiment òptim de les bateries alumini/oxigen es fa necessari impedir que aquesta reacció paràsita tingui lloc. La importància de conèixer el mecanisme de la corrosió anòdica de l'alumini, per tal de poder cercar estratègies per minimitzar-la, ha comportat que s'hagin realitzat diverses investigacions [120-126] amb l'objectiu d'estudiar el comportament de la corrosió electroquímica dels ànodes d'alumini en medis alcalins, arribant a les següents conclusions:

1. La superfície de l'ànode d'alumini adquireix una pel·lícula d'òxid anhidre que és porosa en l'estructura. A la part més externa de la capa d'òxid anhidre es troba una capa hidratada, on el grau d'hydratació varia en funció del potencial aplicat i el pH [124]. Alhora, el gruix d'aquesta capa d'òxid també varia en funció del potencial aplicat [122].
2. La corrosió de l'alumini és un procés complex que està mediat per l'existència d'una pel·lícula d'òxid dinàmica, en la qual els enllaços Al-O es trenquen i es formen constantment mitjançant reaccions reversibles d'hidròlisi [125].
3. La corrosió dels elèctrodes d'alumini és causada per la dissolució química de la pel·lícula d'òxid a la interfase òxid/electròlit (reacció (1.69), en sentit invers) que comporta la formació d'una nova pel·lícula d'òxid a la interfase alumini/òxid amb la consegüent oxidació del metall (reacció (1.64), en sentit invers) i la reducció de l'aigua per donar lloc a la corrosió de l'alumini descrita a la reacció (1.58) [121,123].
4. La relació existent entre el pH i el corrent elèctric de corrosió són consistents amb l'existència de la reacció d'equilibri (1.69), ja que augmentant el pH, augmenta la corrosió a causa de la dissolució de la capa d'òxid hidratada. La formació de l'anió $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a la pel·lícula anòdica sobre la superfície de l'elèctrode és el pas lent de la corrosió anòdica de l'alumini [120].

¹⁶ Per tal de facilitar la lectura de la tesi, s'ha reescrit la reacció (1.58) en diverses ocasions.

5. L'evolució d'hidrogen a la interfase entre la capa d'òxid i la superfície metàl·lica origina la formació de petits forats a la capa d'òxid que incrementen la velocitat de la corrosió [126].

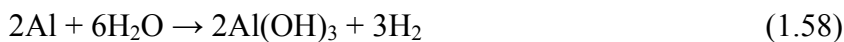
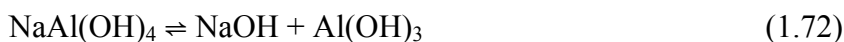
Paral·lelament, s'han portat a terme nombrosos treballs amb l'objectiu d'inhibir la reacció (1.58) i millorar el comportament dels ànodes d'alumini. Bàsicament, s'han seguit dues vies: el dopatge del material anòdic (Mg, Ga, In, Sn, Mn, Tl, Zn, Ca, Pb, Hg...) emprant diversos aliatges d'alumini per minimitzar la seva corrosió en medi bàsic [116,127-133], i l'addició d'agents inhibidors de la corrosió (ZnO , CaO , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^- , Na_2SnO_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , EDTA, KMnO_4 , As_2O_3 , compostos orgànics...) a l'electròlit de la bateria [116,119,134-138]. Tot i que la incorporació de petites concentracions de metalls en aliatges d'alumini ternaris o quaternaris, així com l'ús d'alguns additius com el K_2MnO_4 o el $\text{Na}_2\text{SnO}_3+\text{In}(\text{OH})_3$ s'han demostrat rutes efectives per la inhibició parcial de la corrosió anòdica, no s'ha trobat cap sistema que permeti la inhibició completa de la reacció (1.58).

Des d'una òptica diferent, l'any 2006 Zhuk *et al.* [112,139] van proposar la cogeneració d'energia elèctrica i d'hidrogen emprant una bateria d'alumini/oxigen, enlloc d'inhibir la corrosió anòdica (reacció 1.58). L'hidrogen generat per la corrosió anòdica alimentaria una H_2FC o podria ser cremat per generar calor. De fet, en paral·lel a tota la recerca realitzada per intentar evitar la corrosió de l'alumini, en els últims anys ha sorgit una tendència creixent que ha consolidat un enfocament totalment oposat a aquest, basat precisament en utilitzar alumini i solucions alcalines per a la generació d'hidrogen *in situ* per consumir-lo en H_2FC [140]. Els antecedents i l'estat actual de la recerca en aquest camp concret es detallen en l'apartat següent.

1.6.1 Generació d'hidrogen a partir d'alumini

L'oxidació de l'alumini en solucions aquoses alcalines proporciona una font estable i compacta d'hidrogen, gràcies a la capacitat dels ions hidròxid per a dissoldre la capa d'òxid superficial que protegeix la superfície de l'alumini metàl·lic (reacció 1.63). L'any 1970, Belitskus va publicar un estudi de la reacció de l'alumini amb solucions aquoses d'hidròxid de sodi emprada com a font d'hidrogen [141]. Dos anys més tard, Smith va descriure un mètode de generació d'hidrogen fent reaccionar aigua i alumini amb la superfície amalgamada (amb mercuri), que prèviament havia estat tractada amb una solució d'hidròxid de potassi diluïda per eliminar-ne la capa d'òxid superficial

[142]. Aquests estudis, juntament amb treballs posteriors [143-149], han corroborat les reaccions implicades que es descriuen a continuació:



Inicialment, la reacció de generació d'hidrogen (1.71) consumeix hidròxid de sodi, però quan la concentració d'aluminat de sodi sobrepassa el llindar de saturació, l'aluminat es descomposa (reacció 1.72) produint un precipitat cristal·lí d'hidròxid d'alumini amb la regeneració de l'àlcali [141]. Precisament, la reacció (1.72) és el cas particular per a hidròxid de sodi de la reacció general (1.69) que, tal com ja s'ha comentat, ha estat profundament estudiada en treballs relacionats amb les bateries alumini/oxigen [116]. Combinant les reaccions (1.71) i (1.72) obtenim la reacció (1.58) que, si bé s'ha considerat el principal inconvenient de les bateries alumini/oxigen [116], representa també la reacció global de generació d'hidrogen a partir d'alumini en solucions aquoses [143,146,148,149].

Tant els estudis de la corrosió de l'alumini en bateries d'alumini/oxigen [116-118,120,123,124] com els treballs de generació d'hidrogen a partir d'alumini i solucions alcalines [141,143,146,149] han evidenciat que aquest procés no consumeix l'àlcali i és capaç de produir hidrogen gas a partir d'alumini i aigua, amb la regeneració dels ions hidròxid. Els resultats d'alguns d'aquests treballs sobre la producció d'hidrogen via oxidació d'alumini en solucions aquoses alcalines es recullen a la Taula 1.10.

La utilització d'alumini per a la generació d'hidrogen en solucions aquoses ha despertat un gran interès a causa dels diversos avantatges que presenta:

1. **Alta capacitat gravimètrica d'hidrogen:** tal com s'ha comentat en l'apartat 1.5, la capacitat gravimètrica d'hidrogen de la reacció (1.58) és de 3,7% tenint en compte les quantitats d'alumini i aigua requerides estequiòmicament, i ascendeix a 5,6% si només es comptabilitza la meitat de l'aigua, valor molt proper als objectius fixats pel DOE per l'any 2010 (Taula 1.6). Si no es considera l'aigua, la capacitat gravimètrica d'hidrogen té un valor de 11,2%.

Taula 1.10. Resultats de diversos estudis sobre la producció d'hidrogen a partir d'alumini i solucions alcalines.

Tipus d'Al	Superfície específica (cm ² ·g ⁻¹ Al)	Medi	T (K)	V _{max} (cm ³ H ₂ ·min ⁻¹ ·g ⁻¹ Al) ^a	R (%) ^b	Ref.
Al en pols	8530	NaOH 10 M	298	>2500	100	[141]
		NaOH 1 M	298	650	100	[141]
Al làmina	136	NaOH 5,75 M	343-363	4080	100	[144]
Al làmina	-	NaOH 4,5 M	294	>260	100	[146]
		NaOH 19 M	277-438	-	100	[146]
Al en pols	7000	NaOH 0,1 M	293	255	93	[147]
		NaOH 0,067 M	293	216	47	[147]
Llaunes d'Al	-	NaOH 1,11 M	296 ± 3	18	100	[148]
		NaOH 0,46 M	296 ± 3	7	69	[148]
Al en pols	52-123	NaOH 0,5 M	291	14	44	[149]
		NaOH 0,5 M	333	370	100	[149]

^a Les velocitats màximes de producció d'hidrogen s'han normalitzat per la massa de l'alumini emprat en cada experiment.

^b El rendiment es defineix com el volum d'hidrogen produït respecte el volum d'hidrogen que teòricament s'hauria d'obtenir si es consumeix tot l'alumini (1g d'alumini pot produir fins a 1358 cm³ d'hidrogen a 298 K i 1 atm).

2. **Hidrogen d'alta puresa:** l'hidrogen generat per aquesta via és pur, i en cap cas es troba mesclat amb compostos (òxids de carboni, sofre, hidrocarburs...) que puguin enverinar els catalitzadors de les H₂FC. A més, l'hidrogen generat per aquesta via és calent i humit, condicions que el fan idoni per alimentar H₂FC de baixa temperatura.
3. **Alta densitat d'energia:** en teoria, 1 kg d'alumini pot produir fins a 3,66 kWh d'energia en forma d'hidrogen, gràcies a la baixa massa atòmica de l'alumini. La densitat d'energia d'aquest sistema es pot determinar a partir dels següents càlculs [84]:

- a. Considerant la semireacció anòdica (1.3) que es porta a terme, per exemple, en una PEFC (veure Taula 1.4), l'energia per mol d'hidrogen obtinguda en una H₂FC es pot calcular a partir de l'equació (1.73), on n són el número de mols d'electrons implicats en la semireacció (1.3), F és la constant de Faraday (96485 C·mol⁻¹) i E és el potencial estàndard de la reacció global (1.12):

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = 2 \cdot 96485 \cdot 1,23 = 2,37 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2 \quad (1.73)$$

- b. Tenint en compte l'estequiometria de la reacció (1.58) es pot determinar la densitat d'energia respecte la massa d'alumini consumida a partir dels factors de conversió expressats a (1.74):

$$\frac{2,37 \cdot 10^5 J}{1 mol H_2} \cdot \frac{1 kWh}{3,6 \cdot 10^6 J} \cdot \frac{3 mol H_2}{2 mol Al} \cdot \frac{1 mol Al}{26,98 g Al} \cdot \frac{1000 g Al}{1 kg Al} = 3,66 kWh \cdot kg^{-1} Al \quad (1.74)$$

Cal senyalar aquest valor de densitat d'energia assumeix com a vàlida la hipòtesi que l'eficiència de l'H₂FC és del 100%. A la pràctica, les H₂FC no assoleixen el 100% d'eficiència (Taula 1.3) i caldrà corregir aquest valor tenint en compte l'eficiència real de la FC utilitzada.

4. **Disponibilitat i baix cost:** tal com s'ha comentat anteriorment, l'alumini és el metall més abundant a l'escorça terrestre. A més, aquest procés no requereix necessàriament emprar alumini pur. El preu de l'alumini a nivell industrial és aproximadament de 2\$ kg⁻¹ [113], és a dir, unes 30 o 40 vegades més barat que els preus actuals del NaBH₄ (55-80\$·kg⁻¹ [88,89]). Per tant, l'oxidació d'alumini és una opció per generar hidrogen molt més econòmica que la hidròlisi d'hidrurs.

Tanmateix, cal dir que l'ús d'alumini com a sistema irreversible d'emmagatzematge d'hidrogen en vehicles ha estat recentment descartat pel DOE (no aconsegueix els objectius de capacitat gravimètrica) [150]. De fet, l'ús hipotètic d'alumini per obtenir energia per a un vehicle seria aproximadament entre 3 i 6 vegades més car que l'ús de gasolina, comparant-los en una mateixa base energètica¹⁷. No obstant, el cost es podria veure reduït considerablement si s'utilitzés ferralla d'alumini, amb un preu aproximat de 0,1\$ kg⁻¹ [151,152]. A banda d'això, prenent com a hipòtesis que l'alumini és l'únic factor determinant del cost final de l'energia i que s'utilitza una H₂FC amb una eficiència del 70%, és pot determinar el cost per kWh amb aquest sistema mitjançant els factors de conversió expressats a (1.75), obtenint un cost d'uns 0,8\$·kWh⁻¹ (o 0,5€·kWh⁻¹), valor molt inferior als objectius fixats pel DOE pels anys 2010 i 2015 (veure Taula 1.6):

$$\frac{1 kg Al}{3,66 kWh} \cdot \frac{100}{70} \cdot \frac{2,0\$}{1 kg Al} = 0,78\$ \cdot kWh^{-1} \cdot \frac{1,0€}{1,46\$} = 0,53 € \cdot kWh^{-1} \quad (1.75)$$

¹⁷ Un vehicle consumeix 24 kg de gasolina per recórrer 400 km, o bé 8 kg d'hidrogen amb un H₂ICE, o bé 4 kg d'hidrogen amb una H₂FC [24]. Per tant, suposant que la reacció (1.58) es dona amb una eficiència del 100%, serien necessaris 72 kg o 36 kg d'alumini per generar 8 kg o 4 kg d'hidrogen, respectivament. A partir del preu actual de l'alumini industrial (2\$ kg⁻¹), s'estima que el cost de 72 kg Al seria d'uns 144\$ i el de 36 kg Al d'uns 72\$.

5. **Facilitat d'emmagatzematge i transport:** a diferència dels hidrurs, l'alumini pot ser emmagatzemat en condicions ambientals normals sense perdre la seva capacitat gravimètrica d'hidrogen, ja que la fina capa d'òxid que recobreix la seva superfície el protegeix de la reacció amb la humitat. A més, l'alumini es pot transportar d'una manera molt més segura, senzilla i barata que el GH_2 o el LH_2 .
6. **Termodinàmica favorable:** la reacció (1.58) es troba termodinàmicament afavorida en un ampli rang de temperatures (Taula 1.11) [150]. La corrosió d'alumini és exotèrmica, per tant els sistemes de generació d'hidrogen basats en aquesta reacció no requereixen ser escalfats de forma externa.

Taula 1.11. Valors de les magnituds termodinàmiques per la reacció (1.58) a diferents temperatures [150].

T (K)	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$)	ΔS ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$)
273	-277	26,2	-284
373	-284	3,29	-286
473	-291	-12,1	-285
573	-298	-25,1	-283

7. **Facilitat d'operació:** la corrosió d'alumini es pot portar a terme en condicions suaus de temperatura i pressió, evitant les altes temperatures i pressions requerides en els cicles d'hidrogenació/deshidrogenació dels hidrurs. La temperatura òptima, definida com aquella temperatura a la qual es pot obtenir una cinètica ràpida de la reacció (1.58) i alhora que aquesta reacció segueixi sent controlable experimentalment, s'ha determinat entre 70-90 °C [143].
8. **Subproducte innoce i reciclable:** l'hidròxid d'alumini que s'obté a la reacció (1.58) no és tòxic i es pot manipular amb seguretat [153]. A més, es pot reciclar per tornar a produir més alumini metàl·lic a través del procés Hall-Heroult (veure apartat 1.6), però també es pot vendre per a altres usos, com per exemple la producció d'alúmina, el tractament d'aigües, o com un retardant de flama [154].

Per contra, el principal desavantatge que presenta aquest mètode de generació d'hidrogen és que la superfície de l'alumini es passiva amb facilitat, atès que l'hidròxid d'alumini format com a subproducte es diposita sobre l'alumini metàl·lic, que acaba quedant recobert per una pel·lícula d'hidròxid que impedeix el progrés de la reacció (1.58), provocant l'obtenció de baixes velocitats i rendiments de producció d'hidrogen.

Aquesta passivació pot ésser minimitzada optimitzant diversos paràmetres experimentals com ara la temperatura, concentració d'àlcali i el tipus d'alumini emprat [143]. Generalment, l'ús de solucions de NaOH concentrades ha estat l'estratègia més utilitzada per evitar la passivació de l'alumini i assolir una alta eficiència en la producció d'hidrogen (Taula 1.10), tot i que l'ús de solucions càustiques concentrades comporta problemes de seguretat i sostenibilitat de cara a futures aplicacions d'aquest procés. Justament, evitar la passivació superficial de l'alumini és el principal repte que està centrant la major part dels esforços en la recerca que es porta a terme actualment en aquest camp i també ha estat el principal objectiu d'aquesta tesi doctoral.

1.6.1.1 Estat actual de la recerca en aquest camp

En els últims anys, la idea de produir hidrogen a través de la reacció (1.58) entre l'alumini i l'aigua ha atret a diversos grups de recerca arreu del món. Els resultats de la investigació que es presenta en aquesta tesi s'han obtingut en paral·lel o amb anterioritat als estudis efectuats pels altres grups de recerca que treballen en aquest camp. A la Taula 1.12 es recullen les institucions i entitats que acullen els principals grups d'investigació en aquest camp i a la Figura 1.16 s'indica la ubicació de cadascun d'ells.

Taula 1.12. Principals grups de recerca en la generació d'hidrogen a partir d'aigua i alumini, que han publicat articles, tesis o patents en els últims deu anys (no s'inclouen comunicacions a congressos). S'ha assignat una lletra diferent a cadascun dels grups de recerca, ordenats en funció del nombre de publicacions.

Autors	Institucions i entitats	Ref.
a M.Q. Fan <i>et al.</i>	- <i>Department of Material Science and Engineering, China JiLiang University, Hangzhou, Xina.</i> - <i>Materials and Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Xina.</i>	[155-161]
b T. Troczynski <i>et al.</i>	- <i>Department of Materials Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canadà.</i>	[104,153, 162-166]
c L. Soler <i>et al.</i>	- <i>Centre Grup de Tècniques de Separació en química (GTS), Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Barcelona, Catalunya.</i>	[167-173] (*)
d E. Shkolnikov <i>et al.</i>	- <i>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscou, Rússia.</i> - <i>Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Science, Moscou, Rússia.</i>	[112,139, 174-176]

Autors	Institucions i entitats	Ref.
e A.N. Streletskii et al.	- <i>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscou, Rússia.</i> - <i>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscou, Rússia.</i> - <i>Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscou, Rússia.</i> - <i>Physicotechnical Institute, Ural Division, Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Rússia.</i> - <i>Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscou, Rússia.</i>	[177-181]
f Z.Y. Deng et al.	- <i>Energy Materials & Physics Group, Department of Physics, Shanghai University, Xangai, Xina.</i> - <i>Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal.</i> - <i>Nano Ceramics Center and World Premier International Research Center Initiative for Materials Nanoarchitronics, National Institute for Materials Science, Ibaraki, Japó.</i>	[182-185]
g T. Hiraki et al.	<i>Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Sapporo, Japó.</i>	[149,151,186]
h J.M. Woodall et al.	- <i>Electrical and Computer Engineering School, Purdue University, West Lafayette, Indiana, EUA</i>	[187,188]
i C.R. Jung et al.	- <i>Micro-Fuel Cell Team, Electro Material and Device (eMD) Center, Corporate R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics, Suwon, Corea del Sud.</i>	[140,189]
j S. Silva et al.	- <i>Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Cuernavaca, Mèxic.</i> - <i>Centro de Investigación en Energía-UNAM, Morelos, Mèxic.</i> - <i>Cuerpo Academico de Energía y Sustentabilidad, UPCH, Chiapas, Mèxic.</i>	[148,190]
k J.M. Olivares et al.	- <i>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Querétaro, Querétaro, Mèxic.</i> - <i>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, Querétaro, Mèxic.</i>	[191,192]
l B. Alinejad et al.	- <i>Thermoelectric Lab, Department of Semiconductors, Material & Energy Research Center (MERC), Teheran, Iran.</i>	[193]
m Y.A. Aleksandrov et al.	- <i>Research Institute of Chemistry, Lobachevsky Nizhni Novgorod State University, Nizhni Novgorod, Rússia.</i>	[147]
n H. Hu et al.	- <i>Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Xangai, Xina.</i> - <i>Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Xangai, Xina.</i> - <i>Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, Xina.</i>	[194]
o K. Uehara et al.	- <i>Department of Mechanical Engineering, Toyo University, Saitama, Japó.</i> - <i>Kiri Machine Mfg. Co. Ltd., Gunma, Japó.</i>	[195]

(*) Els cinc articles i les dues patents publicades corresponents al nostre grup de recerca s'inclouen als annexos A, B i C d'aquesta tesi.

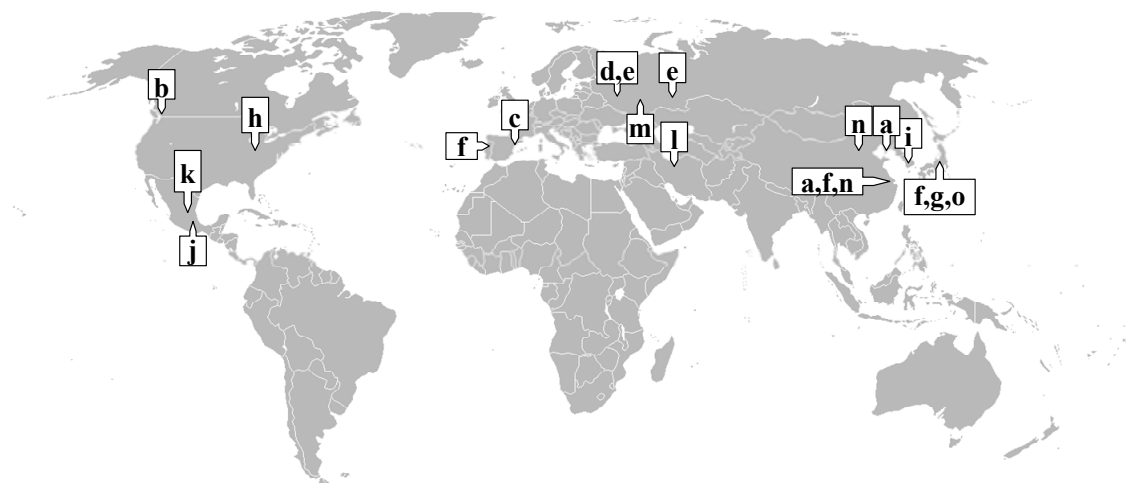


Figura 1.16. Ubicació dels principals grups d'investigació en aquest camp. Les lletres assignades a cada grup de recerca es troben a la Taula 1.12.

La majoria d'aquests grups estan duent a terme investigacions centrades en incrementar la reactivitat de l'alumini en aigua per aconseguir, per un cantó, evitar-ne la passivació i, per l'altre, poder dur a terme la reacció (1.58) en absència de compostos alcalins i, d'aquesta manera, augmentar la seguretat i sostenibilitat del procés. Per tal d'aconseguir la reacció directa de l'alumini amb l'aigua i reduir o evitar la seva passivació, aquests grups han seguit, bàsicament, dues estratègies. Per una banda, s'han investigat diversos mètodes d'activació mecànica de l'alumini, aprofitant la baixa duresa i facilitat de mecanització d'aquest metall, amb l'objectiu de trencar la capa d'òxid i exposar la seva superfície directament a l'aigua. Per altra banda, atès que l'alumini permet obtenir una àmplia gamma d'aliatges, s'ha investigat la reactivitat en aigua de diversos aliatges d'alumini, obtinguts mitjançant diferents mètodes de síntesi. En alguns estudis s'ha optat per combinar les dues estratègies, sintetitzant aliatges d'alumini activats mecànicament. En canvi, cal remarcar que el comportament d'altres compostos alcalins diferents del NaOH ha estat una estratègia molt poc estudiada per aquests grups d'investigació.

Pel que fa a l'activació mecànica de l'alumini, aquesta s'ha investigat a través de dos mètodes. Per una banda, realitzant talls, perforacions i mòlta de l'alumini en aigua [195]. Amb aquest mètode s'observa l'evolució d'hidrogen durant els processos mecànics d'activació de l'alumini, ja que es trenca la capa d'òxid i la superfície metàl·lica queda directament exposada a l'aigua. Tot i això, la reacció s'atura immediatament després de concloure el procés d'activació metàl·lica de l'alumini [195]. L'altre mètode per activar mecànicament l'alumini ha estat la utilització de molins de

boles sota atmosfera d'argó. En general, un molí de boles està format per un tambor, sovint troncocònic, amb una càrrega de boles, que, en girar el tambor, puguen per la paret interior i cauen en cascada sobre el material i, d'aquesta manera, la mòlta dels materials es produeix per col·lisió i per fregament. Per activar l'alumini en molins de boles s'han emprat materials tan diversos com per exemple sals [153,162,193], òxids [104,153,163, 164,182-184], hidrurs [155,157], carboni [104,177-181] o bé diferents metalls per a sintetitzar aliatges d'alumini [155-161]. Si bé en la majoria dels casos es cerca tant la fractura de la capa d'òxid passivant com un augment de la superfície específica de l'alumini per tal d'incrementar-ne la reactivitat en aigua, en alguns casos concrets també s'obtenen avantatges addicionals. Per exemple, la mòlta d'hidrurs conjuntament amb alumini permet augmentar la capacitat gravimètrica d'hidrogen del material reactiu [155,157], i la mòlta d'alumini conjuntament amb altres metalls, com ara Bi o Sn, permet sintetitzar aliatges que formen cel·les microgalvàniques que potencien la producció d'hidrogen [155].

Apart de la mòlta d'alumini amb diversos metalls en molins de boles, la síntesi d'aliatges d'alumini també es pot portar a terme a través de la fusió dels components en forns a altes temperatures (500-1600 K, segons l'aliatge) [174,175,187,188,194]. En la majoria dels casos, aquests aliatges es basen en l'ús de gal·li i alumini en diferents proporcions, on el gal·li envolta la superfície de l'alumini, evitant la formació de la capa d'òxid i potenciant la reacció (1.58) [174,175,187,188,196]. Els estudis esmentats també suggereixen aliatges Al/Ga que contenen diferents quantitats de In, Sn i Zn per tal d'incrementar encara més la reactivitat de l'alumini.

A la Taula 1.13 es recullen diversos resultats obtinguts en aquests estudis centrats en incrementar la reactivitat de l'alumini, tant a través de la seva activació mecànica, com a través de l'ús d'aliatges reactius d'alumini. Encara que la majoria d'aquests materials presenten l'avantatge de poder dur a terme la reacció (1.58) directament en aigua, el seu principal desavantatge és que, a causa de la seva inestabilitat, tots aquests materials han de ser emmagatzemats a baixes temperatures i en una atmosfera inert, generalment d'argó, ja que reaccionen fàcilment amb la humitat i amb l'oxigen de l'aire, formant novament la capa d'òxid superficial sobre l'alumini (reacció 1.65). En conseqüència, disminueix tant la seva reactivitat com la seva capacitat gravimètrica d'hidrogen. A més, en alguns casos, l'ús d'aliatges d'alumini amb metalls cars com el gal·li o l'indi provoca un augment significatiu del cost del sistema. Altrament, tot i que la majoria d'aliatges d'alumini comercials són estables i

Taula 1.13. Resultats de diversos estudis centrats en incrementar la reactivitat de l'alumini en aigua.

Tractament	Composició	Medi	T (K)	V_{\max} ($\text{cm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Aliatge Al) ^a	R (%) ^b	Ref.
Molí de boles		H ₂ O	298	46	82,4 ^c	[156]
	Al/Bi (84:16)	NaCl 1M	298	92	84,5 ^c	[156]
	Al/Bi/Ga/Zn (80:5:10:5)	H ₂ O	298	265	86,5 ^c	[155]
	Al/Bi/Ga/Zn/CaH ₂ (80:8:2:8:2)	H ₂ O	298	470	94,6 ^c	[155]
	Al/Bi/MgH ₂ (80:10:10)	H ₂ O	298	200	82,5 ^c	[157]
	Al/Bi/MgCl ₂ (80:10:10)	H ₂ O	298	800	96,6 ^c	[157]
	Al/C (80:20)	H ₂ O	353	200	73,6	[179]
	Al/Al ₂ O ₃ (25:75)	H ₂ O	343	18	55,0	[153]
	Al/KCl (50:50) ^d	H ₂ O	343	105 ^e	59,0	[153]
	Al/ α -Al ₂ O ₃ (10:90)	H ₂ O	323	48	81,0	[164]
	Al/NaCl (23,5:76,5)	H ₂ O	343	75 ^e	100	[193]
Molí de boles + sinterització a 600°C	Al/ γ -Al ₂ O ₃ (63:37)	H ₂ O	323	4,7	67,6	[183]
Tall, perforació, mòlta humida	Al, Al/SiC (block)	H ₂ O	298; 358	-	-	[195]
Fusió de components	Al/Ga+(In/Sn) ^f (80-20:20-80)	H ₂ O	-	-	-	[187, 188]
	Al/Ni (80:20)	NaOH 0,46 M	333	410	100	[194]
	Al/Ga/In/Sn/Zn (80:5,3:2,0:5,4:7,3)	H ₂ O	298	60	92,0 ^c	[174]
	Al/Ga/In (90:7:3)	H ₂ O	298	14	91,1 ^c	[175]
	Al/Ga/In/Sn/Zn (90:6:2,5:1:0,5)	H ₂ O	298	44	91,2 ^c	[175]

^a Les velocitats màximes de producció d'hidrogen s'han normalitzat per la massa de l'aliatge o material basat en alumini emprat en cada experiment.

^b El rendiment es defineix com el volum d'hidrogen produït respecte el volum d'hidrogen que teòricament s'hauria d'obtenir si es consumeixen tots els compostos que poden generar hidrogen.

^c Rendiments recalculats tenint en compte que 1 g Al pot produir fins a 1358 cm³ H₂ a 298 K i 1 atm, atès que els autors van mesurar el H₂ generat a 298 K i 1 atm però van calcular els rendiments assumint que 1g Al pot produir fins a 1358 cm³ H₂, fet que només es compleix a 273 K i 1 atm.

^d El KCl es renta de forma prèvia mitjançant múltiples rentats en aigua freda.

^e La normalització de la velocitat només considera la massa d'alumini i no té en compte la sal.

^f Les proporcions Ga/In publicades són (80:20). A més pot incloure Sn.

menys costosos de sintetitzar que els anteriors, i que hipotèticament també podrien reduir la passivació de l'alumini en aquest procés de generació d'hidrogen, el seu ús ha estat una estratègia molt poc estudiada. Així mateix, malgrat que alguns estudis [197,198] han descrit sistemes de generació d'hidrogen a través de processos de combustió emprant mescles d'Al/NaBH₄/H₂O a 3000 K, la hidròlisi d'aquestes mescles no s'ha estudiat a temperatures més baixes.

A banda d'això, el desenvolupament de futures aplicacions d'aquest sistema també ha estat objecte de diversos treballs. Per bé que els primers prototips es van descriure en alguns treballs anteriors d'aquesta tecnologia [144-146], recentment s'han desenvolupat nous prototips de fonts d'alimentació elèctrica basats en reactors acoblats a H₂FC, que generen hidrogen a partir de llaunes d'alumini en NaOH 2 M [190], grànuls de Al:CaO (CaO entre 0 i 50% en massa) en solucions de NaOH entre 1,25 i 5 M [189], i aliatges Al/Bi/MgH₂ en aigua [159]. El grup de Shkolnikov *et al.* que, com ja s'ha comentat anteriorment, ha estudiat la cogeneració d'energia elèctrica i hidrogen emprant una bateria d'alumini/oxigen [112,139], també ha desenvolupat recentment un prototip d'una font d'alimentació de 2 W acoblant una H₂FC amb un cartutx generador d'hidrogen que conté alumini activat¹⁸ i aigua [176] i que, segons els autors, podria servir per a recarregar telèfons mòbils. A banda de les aplicacions per generar energia elèctrica, l'hidrogen provinent d'aquest sistema també es pot emprar per generar energia tèrmica. En aquest sentit, el grup d'Olivares *et al.* ha desenvolupat un sistema de refrigeració basat en el cicle amoníac-aigua¹⁹ on la font tèrmica per escalfar la caldera prové de la combustió d'hidrogen generat en un reactor on es mescla alumini i NaOH sòlids amb aigua [191,192].

El grup d'Hiraki *et al.* ha realitzat estudis d'avaluació del cicle de vida (*life cycle assesment*, LCA) sobre aquesta tecnologia [149,151,186]. Un LCA consisteix en l'avaluació, mitjançant un conjunt sistemàtic de procediments, de les entrades i sortides de matèria i energia així com de l'impacte ambiental atribuïble directament a un procés al llarg del seu cicle de vida. Els autors comparen aquest sistema amb un procés de producció d'hidrogen via reformat amb vapor, i conclouen que un procés de generació

¹⁸ La referència [176] no dóna cap detall sobre l'activació de l'alumini que utilitzen en aquesta aplicació.

¹⁹ En aquest cicle de refrigeració amoníac-aigua, inicialment s'envia una solució d'amoníac-aigua a una caldera, escalfada per la combustió d'hidrogen, on l'amoníac s'evapora. L'amoníac gasós entra en un condensador i passa a estat líquid, procés on es desprèn calor. L'amoníac líquid resultant s'envia a una cambra en presència d'hidrogen, que fa disminuir la pressió parcial de l'amoníac, aconseguint l'evaporació de l'amoníac en un procés que absorbeix calor, i que és la base d'aquest cicle (l'amoníac actua de refrigerant). La mescla d'amoníac i hidrogen gas es posa en contacte amb l'aigua, reenviant l'hidrogen a la cambra d'evaporació i la solució aigua-amoníac a la caldera, completant el cicle [191].

d'hidrogen a partir de ferralla d'alumini consumeix el 2% de l'energia i presenta un 4% de les emissions de CO₂ en comparació al procés de reformat amb vapor convencional. Els autors, però, no tenen en compte el CO₂ emès i l'energia consumida durant la producció de l'alumini que al final del seu us acabarà com a ferralla.

La recent publicació d'un article de revisió [105] sobre la generació d'hidrogen a partir d'alumini, que recull bona part dels estudis anteriorment mencionats, demostra la importància creixent d'aquest camp de recerca. Tant és així, que fins i tot el DOE va encarregar l'elaboració d'un informe amb l'objectiu d'avaluar el potencial d'aquesta tecnologia. En l'esmentat informe, publicat l'any 2008 [150], s'apunten alguns dels progressos més rellevants d'aquest procés i es conclou que, si bé aquest tipus de sistemes no poden assolir els objectius fixats des del propi DOE per l'emmagatzematge d'hidrogen a bord d'automòbils (Taula 1.6), la utilització d'alumini per generar hidrogen a partir de l'aigua podria tenir utilitat en altres aplicacions, com ara generadors elèctrics en ubicacions fixes. En aquest cas, segons el citat informe, els aspectes crítics serien el cost de produir hidrogen a partir d'alumini i aigua i, en conseqüència, el cost de l'energia que poden subministrar aquests sistemes, en comparació amb el cost d'altres sistemes basats en combustibles convencionals. En aquest sentit, Wang *et al.* esmenten en el seu article de revisió [105] que el consum de ferralla d'alumini podria abaratir el cost de producció d'hidrogen a través d'aquest procés.

1.7 Objectius i contingut del treball

Considerant el que s'ha exposat fins ara, l'objectiu principal de les investigacions que es presenten en aquesta memòria és l'estudi i el desenvolupament de nous processos de generació d'hidrogen a partir de l'aigua mitjançant l'oxidació d'alumini en medi bàsic, que millorin els processos coneguts en els antecedents.

Per tal d'assolir aquest objectiu s'han portat a terme els següents estudis concrets:

- a. *Utilització d'Alumini o Aliatges d'Alumini (a partir d'ara AAA) i solucions aquoses de composició diversa per a generar hidrogen.*

En aquest sentit, al capítol de Resultats i discussió s'estudia la viabilitat de l'ús d'aliatges d'alumini comercials i assequibles, que són estables a l'aire en condicions normals de temperatura i pressió, combinats amb bases diferents de l'hidròxid de sodi (per exemple KOH, Ca(OH)₂) per tal de promoure la generació d'hidrogen i prevenir la passivació de la superfície de l'alumini,

proporcionant una font estable i barata d'hidrogen que pugui ser consumit en H₂FC.

- b. *Combinació d'AAA amb borohidrur de sodi i solucions aquoses a temperatures suaus per generar hidrogen.*

La idea bàsica que es planteja és aprofitar les propietats alcalines de la hidròlisi del borohidrur de sodi per augmentar el pH de la solució i iniciar l'oxidació de l'alumini. L'alumini actuaria com el reactiu principal en la generació d'hidrogen, mitjançant un procés que redueix els costos globals de producció d'hidrogen i permet augmentar la capacitat gravimètrica del sistema.

- c. *Estudi del comportament de diferents oxisals en solució aquosa com a inductores de l'oxidació de l'alumini.*

Al capítol de Resultats i discussió s'estudien els efectes de les modificacions de la composició de la solució aquosa en la disminució de la passivació de l'alumini durant el procés de generació d'hidrogen. A més, es proposa un mecanisme de la corrosió de l'alumini en els diversos medis de reacció estudiats.

- d. *Estudi de la viabilitat d'emprar aigua de mar com a medi de reacció.*

L'ús d'aigua de mar permetria reduir els costos de producció d'hidrogen i aplicar aquest procés en entorns marins (costes, illes, vaixells, submarins...), A més, s'ha portat a terme la demostració de la viabilitat d'emprar suspensions d'hidròxids per reduir la passivació de l'alumini.

El capítol de resultats i discussió d'aquesta tesi es presenta per compendi de cinc articles publicats, que es recullen a l'annex A i s'enumeren a continuació:

A.1- L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 169 (2007) 144-149.

A.2- L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Synergistic Hydrogen Generation from Aluminum, Aluminum Alloys and sodium borohydride in Aqueous Solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4702-4710.

A.3- L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. *In situ* generation of hydrogen from water by aluminium corrosion in solutions of sodium aluminate. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 21-26.

A.4- L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Hydrogen generation from aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8511-8518.

A.5- L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1038-1048.

Cal esmentar que el procés de generació d'hidrogen descrit a l'article A.2 de l'annex A va ser patentat per l'empresa "Sociedad Española de Carburos Metálicos", la qual va finançar dos anys d'aquest projecte de recerca a través del contracte "Hydrogen generation from aluminum alloys and aqueous solutions". La família de patents d'aquest procés s'inclou a l'annex B d'aquesta tesi. Per altra banda, a l'annex C es recullen els resultats que actualment resten pendents de publicació en forma d'article, però que han estat recentment patentats per la UAB.

1.7 Bibliografia

- [1] G.D. Berry. Hydrogen production. En C.J. Cleveland (Editor). *Encyclopedia of Energy*. Elsevier. EUA, **2004**. Vol. 3, pàg. 253-265.
- [2] J. Costa Roca, J.M. Salla i Tarragó. Hidrogen. En J. Carreras i Martí (Director). *Gran Enciclopèdia Catalana*, 2ona edició, 5ena reimpressió. Enciclopèdia Catalana S.A. Barcelona, **1975**. Vol. 12 pàg. 404-405.
- [3] M. Kakiuchi. Hydrogen: Inorganic Chemistry. En R.B. King (Editor). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 1era edició. Wiley. Anglaterra, **1994**, Vol. 3, pàg. 1444-1471.
- [4] D.A.J. Rand, R.M. Dell. Hydrogen from Fossil Fuels and Biomass. En D.A.J. Rand, R.M. Dell (Autors). *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. RSC Publishing, Cambridge (Regne Unit), **2008**, pàg. 34-66.
- [5] S. Dunn. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (**2002**) 235-264.
- [6] D.A.J. Rand, R.M. Dell. Why Hydrogen Energy?. En D.A.J. Rand, R.M. Dell (Autors). *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. RSC Publishing, Cambridge (Regne Unit), **2008**, pàg. 1-33.
- [7] A.W.C. Van den Berg, C. Otero Areán. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chemical Communications* 6 (**2008**) 668-681.
- [8] C.A. Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan. *Light, Water, Hydrogen. The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. Springer, New York, USA, **2008**, pàg. 29.
- [9] M. Momirlan, T.N. Veziroglu. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (**2002**) 141-179.
- [10] F. Barbir. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy* 34 (**2009**) 308-312.
- [11] K.S. Jeong, B.S. Oh. Fuel economy and life-cycle cost analysis of a fuel cell hybrid vehicle. *Journal of Power Sources*. 105 (**2002**) 58-65.
- [12] C.J. Winter. Into the hydrogen energy economy-milestones. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (**2005**) 681-685.
- [13] W.W. Clark II, J. Rifkin. A green hydrogen economy. *Energy Policy* 34 (**2006**) 2630-2639.
- [14] S.S. Penner. Steps toward the hydrogen economy. *Energy* 31 (**2006**) 33-43.
- [15] R.M. Dell, D.A.J. Rand. Hydrogen Energy. En D.A.J. Rand, R.M. Dell (Autors). *Clean Energy*. RSC Publishing, Cambridge (Regne Unit), **2004**, pàg. 198-241.
- [16] <http://www.hydrogenhighway.ca.gov/> (data de consulta 06/10/2009).
- [17] http://www.enel.it/azienda_en/sala_stampa/comunicati/ss_comunicatiarticolo.asp?IdDoc=1619847 (data de consulta 06/10/2009).
- [18] <http://www.hydrogencarsnow.com/> (data de consulta 06/10/2009).
- [19] D. Hart. Hydrogen, End Uses and Economics, *Encyclopedia of Energy*, Volume 3. **2004** Elsevier, pàg. 231-239.
- [20] C.M. White, R.R. Steeper, A.E. Lutz. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (**2006**) 1292-1305.

- [21] P. Hoffmann. Fuel Cells: Mr. Grove's Lovely Technology. En P. Hoffmann (Autor). *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. The Massachusetts Institute of Technology Press. EUA, **2002**. Pàg. 141-160.
- [22] S. Verhelst, T. Wallner. Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (**2009**) 490-527.
- [23] N. Petchers. *Combined heating, cooling, and power handbook*. The Fairmont Press, Inc., USA **2003**. pàg. 139-141.
- [24] L. Schlapbach, A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414 (**2001**) 353-358.
- [25] <http://www.new-cars.com/concept/2003/ford-u-concept.html> (data de consulta 07/10/2009).
- [26] <http://www.bmwgroup.com/cleanenergy/> (data de consulta 07/10/2009).
- [27] B.C.H. Steele, A. Heinzel. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414 (**2001**) 345-352.
- [28] S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, S.L. Ho, U.A. Hasran. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC). *Journal of Power Sources* 163 (**2007**) 743-754.
- [29] C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, D. Pletcher, D.J. Browning, J.B. Lakeman. Direct borohydride fuel cells. *Journal of Power Sources* 155 (**2006**) 172-181.
- [30] J.-H. Wee. Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? *Journal of Power Sources* 161 (**2006**) 1-10.
- [31] U. Sahaym, M. Grant Norton. Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'. *Journal of Materials Science* 43 (**2008**) 5395-5429.
- [32] J. Macanás. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas. *Tesi doctoral*, Facultat de Ciències UAB, **2006**.
- [33] D.A.J. Rand, R.M. Dell. Hydrogen-fuelled Transportation. En D.A.J. Rand, R.M. Dell (Autors). *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. RSC Publishing, Cambridge (Regne Unit), **2008**, pàg. 230-274.
- [34] U.S. Department of Energy. *Hydrogen posture plan: an integrated research, development and demonstration plan*. **2004**. Disponible a http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/posture_plan04.html
- [35] R.E. Stoll, F. Von Linde. Hydrogen-what are the costs? *Hydrocarbon processing*, 79 (**2000**) 42-46.
- [36] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* 107 (**2007**) 3952-3991.
- [37] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis* 209 (**2002**) 306-317.
- [38] A. Casanovas, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca. Catalytic monoliths for ethanol steam reforming. *Catalysis Today* 138 (**2008**) 187-192.
- [39] V.M. García, E. López, M. Serra, Jordi Llorca. Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application. *Journal of Power Sources* 192 (**2009**) 208-215.
- [40] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (**2009**) 8799-8817.

- [41] K.H. Büchel, H.H. Moretto, P. Woditsch. *Industrial Inorganic Chemistry*. Wiley-VCH. Alemanya, **2000**. Pàg. 16-17
- [42] D.A.J. Rand, R.M. Dell. Hydrogen from water. En D.A.J. Rand, R.M. Dell (Autors). *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. RSC Publishing, Cambridge (Regne Unit), **2008**, pàg. 106-145.
- [43] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, P. Neveu. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy* 31 (**2006**) 2805-2822.
- [44] N. Getoff. Photoelectrochemical and photocatalytic methods of hydrogen production: a short review. *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (**1990**) 407-417.
- [45] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 283 (**1972**) 37-38.
- [46] A. Kudo. Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (**2007**) 2673-2678.
- [47] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (**2007**) 401-425.
- [48] Z. Takehara, M. Nogami, Y. Shimizu. New electrolytic process in hybrid sulfur cycle for hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 14 (**1989**) 233-239.
- [49] C. Königstein, R. Bauer. Light-induced hydrogen production using waste compounds as sacrificial electron donors. *Journal of Chemical Sciences*. 105 (**1993**) 353-358.
- [50] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Electrochemical production of hydrogen boosted by organic pollutants and visible light. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (**2006**) 129-139.
- [51] A. Melis. Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (**2002**) 1217-1228.
- [52] F.A. Lopes Pinto, O. Troshina, P. Lindblad. A brief look at three decades of research on cyanobacterial hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (**2002**) 1209-1215.
- [53] B. Suresh, M. Yoneyama, S. Schlag. Hydrogen. En *Chemical Industries Newsletter*, SRI Consulting. Octubre **2007**, pàg. 7. Disponible a <http://www.sriconsulting.com/nl/Public/2007Oct.pdf>
- [54] J. Turner, G. Sverdrup, M.K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R.J. Evans, D. Blake. Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research* 32 (**2008**) 379-407.
- [55] U.S. Department of Energy. *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Planned program activities for 2005-2015*. Actualització d'abril **2009**. Disponible a <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>
- [56] A. Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials Today* 6:9 (**2003**) 24-33.
- [57] G.D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, S.M. Aceves. Hydrogen Storage and Transportation. En C.J. Cleveland (Editor). *Encyclopedia of Energy*. Elsevier. EUA, **2004**. Vol. 3, pàg. 267-281.
- [58] D.A.J. Rand, R.M. Dell. Hydrogen Distribution and Storage. En D.A.J. Rand, R.M. Dell (Autors). *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. RSC Publishing, Cambridge (Regne Unit), **2008**, pàg. 146-178.

- [59] Z.X. Guo, C. Shang, K.F. Aguey-Zinsou. Materials challenges for hydrogen storage. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1467-1473.
- [60] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf. Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 781-801.
- [61] A. Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker, N.M. Rodriguez. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4253-4256.
- [62] J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, S. Yip. Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures. *Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 2376-2385.
- [63] D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou. The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Energy & Environmental Science* 1 (2008) 222-235.
- [64] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* 300 (2003) 1127-1129.
- [65] R.H. Crabtree. Hydrogen storage in liquid organic heterocycles. *Energy & Environmental Science* 1 (2008) 134-138.
- [66] P. Solsona. Aliatges de magnesi-níquel per a l'emmagatzematge d'hidrogen en estat sòlid. Síntesi i caracterització. *Tesi doctoral*, Facultat de Ciències UAB, 2005.
- [67] G. Rayner-Canham, T. Overton. Hydrogen. En G. Rayner-Canham, T. Overton (Autors). *Descriptive Inorganic Chemistry*, 4arta edició. W.H. Freeman and company, New York, 2006. Pàg. 221-239.
- [68] D. Chandra, J.J. Reilly, R. Chellappa. Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 58 (2006) 26-32.
- [69] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, Y. Kawazoe. Cyclic and linear polymeric structures of Al_nH_{3n} (3-7) molecules. *Physical Review A*, 67 (2003) 063205-1-8.
- [70] L. Senadheera, E.M. Carl, T.M. Ivancic, M.S. Conradi, R.C. Bowman Jr., S.-J. Hwang, T.J. Udovic. Molecular H_2 trapped in AlH_3 solid. *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008) 1-5.
- [71] E.Y. Marrero-Alfonso, A.M. Beaird, T.A. Davis, M.A. Matthews. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 3703-3712.
- [72] J. Graetz. New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 73-82.
- [73] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1121-1140.
- [74] S. Doppiu, P. Solsona, T. Spassov, G. Barkhordarian, M. Dornheim, T. Klassen, S. Suriñach, M.D. Baró. Thermodynamic properties and absorption-desorption kinetics of $Mg_{87}Ni_{10}Al_3$ alloy synthesised by reactive ball milling under H_2 atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds* 404-406 (2005) 27-30.
- [75] R. Domènech-Ferrer, M. Gurusamy Sridharan, G. Garcia, F. Pi, J. Rodríguez-Viejo. Hydrogenation properties of pure magnesium and magnesium-aluminium thin films. *Journal of Power Sources* 169 (2007) 117-122.
- [76] W. Grochala, P.P. Edwards. Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. *Chemical Reviews* 104 (2004) 1283-1315.

- [77] B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth, N. Spielkamp, A. Stark. Cycling properties of Sc- and Ce-doped NaAlH₄ hydrogen storage materials prepared by the one-step direct synthesis method. *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 383-386.
- [78] M. Sterlin Leo Hudson, D. Pukazhselvan, G. Irene Sheeja, O.N. Srivastava. Studies on synthesis and dehydrogenation behavior of magnesium alanate and magnesium-sodium alanate mixture. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4933-4938.
- [79] S.-I. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews* 107 (2007) 4111-4132.
- [80] B.H. Liu, Z.P. Li. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources* 187 (2009) 527-534.
- [81] Y. Shang, R. Chen. Hydrogen Storage via the Hydrolysis of NaBH₄ Basic Solution: Optimization of NaBH₄ Concentration. *Energy & Fuels* 20 (2006) 2142-2148.
- [82] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hoekstra, E.K. Hyde. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953) 215-219.
- [83] A. Levy, J.B. Brown, C.J. Lyons. Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 52 (1960) 211-214.
- [84] S.C. Amendola, M. Binder, M.T. Kelly, P.J. Petillo, S.L. Sharp-Goldman. A Novel Catalytic Process for Generating Hydrogen Gas from Aqueous Borohydride Solutions. En E. Catherine, G. Padró, G. Lau (Editors.). *Advances in Hydrogen Energy*. Kluwer Academic. New York, 2002. Pàg. 69-86.
- [85] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S.H. Kim. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 811-819
- [86] B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda. Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds* 415 (2006) 288-293.
- [87] National Renewable Energy Laboratory. *Go/no-go recommendation for sodium borohydride for on-board vehicular hydrogen storage. Independent review*. U.S. Department of Energy Hydrogen Program. Colorado (EUA), 2007. Disponible a <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/42220.pdf>
- [88] U.B. Demirci, O. Akdim, P. Miele. Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2638-2645.
- [89] Z.P. Li, B.H. Liu, J.K. Zhu, N. Morigasaki, S. Suda. NaBH₄ formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H₂. *Journal of Alloys and Compounds* 437 (2007) 311-316.
- [90] G. Rayner-Canham, T. Overton. Periodic Trends. En G. Rayner-Canham, T. Overton (Autors). *Descriptive Inorganic Chemistry*, 4arta edició. W.H. Freeman and company, New York, 2006. Pàg. 184-220.
- [91] M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.-Y. Huot. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 109-119.
- [92] M.-H. Grosjean, L. Roué. Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds* 416 (2006) 296-302.

- [93] M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué. Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* 404-406 (2005) 712-715.
- [94] J.-Y. Uan, M.-C. Lin, C.-Y. Cho, K.-T Liu, H.-I. Lin. Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1677-1687.
- [95] J.-Y. Uan, S.-H. Yu, M.-C. Lin, L.-F. Chen, H.-I. Lin. Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6137-6142.
- [96] A. Berman, M. Epstein. The kinetics of hydrogen production in the oxidation of liquid zinc with water vapor. *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 957-967.
- [97] A. Steinfeld. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 611-619.
- [98] H.H. Funke, H. Diaz, X. Liang, C.S. Carney, A.W. Weimer, P. Li. Hydrogen generation by hydrolysis of zinc powder aerosol. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1127-1134.
- [99] R.J. Weiss, H.C. Ly, K. Wegner, S.E. Pratsinis, A. Steinfeld. H₂ Production by Zn Hydrolysis in a Hot-Wall Aerosol Reactor. *AIChE Journal* 51 (2005) 1966-1970.
- [100] K. Wegner, H.C. Ly, R.J. Weiss, S.E. Pratsinis, A. Steinfeld. In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H₂ production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 55-61.
- [101] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 224-229.
- [102] A.-M. Azad, S. Kesavan, S. Al-Batty. A closed-loop proposal for hydrogen generation using steel waste and a prototype solar concentrator. *International Journal of Energy Research* 33 (2009) 481-498.
- [103] N. Auner, S. Holl. Silicon as energy carrier-Facts and perspectives. *Energy* 31 (2006) 1395-1402
- [104] A.C.D. Chaklader. Hydrogen generation from water split reaction. *Patent* [US2002/0048548A1], **2002**.
- [105] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M.Ni, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and sustainable Energy reviews* 13 (2009) 845-853.
- [106] G. Rayner-Canham, T. Overton. The Group 13 Elements. En G. Rayner-Canham, T. Overton (Autors). *Descriptive Inorganic Chemistry*, 4arta edició. W.H. Freeman and company, New York, **2006**. Pàg. 282-304.
- [107] C. Vargel. *Corrosion of aluminum*. Elsevier. Oxford, **2004**.
- [108] S. Yang, H. Knickle. Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles. *Journal of Power Sources* 112 (2002) 162-173.
- [109] F. Habashi. Bayer's process for alumina production: A historical perspective. *Bulletin for the History of Chemistry* 17/18 (1995) 15-19.
- [110] Y. Murakami. Aluminum-Based alloys. En K.H. Matucha, R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Editors). *Materials Science and Technology, a comprehensive treatment*. VCH publishers. New York (EUA), **1996**. Vol. 8. pàg. 215-274.

- [111] D.A. Buckingham, P.A. Plunkert, E.L. Bray. Aluminum statistics, U.S. Geological Survey. En T.D. Kelly, G.R. Matos, D.A. Buckingham, C.A. DiFrancesco, K.E. Porter, C. Berry, M. Crane, T. Goonan, J. Sznoppek (Autors).. *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States*. U.S. Geological Survey, Data Series 140. Versió 3.0, **2008**. disponible a <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/aluminum.pdf>
- [112] A.E. Sheindlin, A.Z. Zhuk. Concept of Aluminum Hydrogen Energy Industry. *Russian Journal of General Chemistry* 77 (**2007**) 778-782.
- [113] *London Metal exchange. The world centre for non-ferrous metals trading*. <http://www.lme.co.uk/aluminium.asp> (Data de consulta (28/10/2009))
- [114] D.R. Lide (Editor). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82ena Edició. CRC Press, EUA, **2001**.
- [115] G. Pistoia. Bàsic Battery concepts. En G. Pistoia. *Batteries for portable devices*, 1era edició. Elsevier. Amsterdam, **2005**. pàg. 1-15.
- [116] Q. Li, N.J. Bjerrum. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *Journal of Power Sources* 110 (**2002**) 1-10.
- [117] S. Zaromb. The use and behavior of aluminum anodes in alkaline primary batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 109 (**1962**) 1125-1130.
- [118] S. Zaromb, R.A. Foust Jr. Feasibility of electrolyte regeneration in Al batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 109 (**1962**) 1191-1192.
- [119] L. Bockstie, D. Trevethan, S. Zaromb. Control of Al corrosion in caustic solutions. *Journal of the Electrochemical Society* 110 (**1963**) 267-271
- [120] R.D. Armstrong, V.J. Braham. The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions. *Corrosion Science* 38 (**1996**) 1463-1471.
- [121] S.-M. Moon, S.-I. Pyun. The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions. *Corrosion Science* 39 (**1997**) 399-408.
- [122] S.-M. Moon, S.-I. Pyun. Growth mechanism of anodic oxide films on pure aluminium in aqueous acidic and alkaline solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2 (**1998**) 156-161.
- [123] S.-I. Pyun, S.-M. Moon. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry* 4 (**2000**) 267-272.
- [124] K.C. Emregül, A. Abbas Aksüt. The behavior of aluminum in alkaline media. *Corrosion Science* 42 (**2000**) 2051-2067.
- [125] B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R. Zavadil, J.C. Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, C.F. Windisch Jr., M.H. Engelhardt, D.R. Baer. Hydration of Passive Oxide Films on Aluminum. *Journal of Physical Chemistry B* 106 (**2002**) 4705-4713.
- [126] K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko, H. Fukushima, M. Masuda. Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water. *Corrosion Science* 49 (**2007**) 2581-2601.
- [127] M.L. Doche, F. Novel-Cattin, R. Durand, J.J. Rameau. Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/ air batteries. *Journal of Power Sources* 65 (**1997**) 197-205.
- [128] D.O. Flamini, S.B. Saidman, J.B. Bessone. Aluminium activation produced by gallium. *Corrosion Science* 48 (**2006**) 1413-1425.

- [129] M. Nestoridi, D. Pletcher, R.J.K. Wood, S. Wang, R.L. Jones, K.R. Stokes, I. Wilcock. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes. *Journal of Power Sources* 178 (2008) 445-455.
- [130] M. Paramasivam, S. Venkatakrishna Iyer. Influence of alloying additives on corrosion and hydrogen permeation through commercial aluminium in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 115-119.
- [131] S. Gudić, J. Radošević, D. Krpan-Lisica, M. Kliškić. Anodic film growth on aluminium and Al-Sn alloys in borate buffer solutions. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2515-2526.
- [132] K.-K. Lee, K.-B. Kim. Electrochemical impedance characteristics of pure Al and Al-Sn alloys in NaOH solution. *Corrosion Science* 43 (2001) 561-575.
- [133] H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin. Electrochemical behaviour of Al, Al-Sn, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solutions containing stannous ions. *Corrosion Science* 43 (2001) 655-669.
- [134] J.-D. Kim, S.-I. Pyun, Effects of electrolyte composition and applied potential on the repassivation kinetics of pure aluminium. *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1863-1869.
- [135] E.K. Oshe, L.S. Saakiyan, A.P. Efremov. Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in the Presence of Hydrogen Sulfide. *Protection of Metals* 37 (2001) 572-574.
- [136] E. Lunarska, O. Chernyayeva. Effect of corrosion inhibitors on hydrogen uptake by Al from NaOH solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 285-293.
- [137] D.M. Dražić, J. Popić. Hydrogen evolution on aluminium in chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 357 (1993) 105-116.
- [138] D.D. Macdonald, C. English. Development of anodes for aluminium/air batteries – solution phase inhibition of corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 405-417.
- [139] A.Z. Zhuk, A.E. Sheindlin, B.V. Kleymenov, E.I. Shkolnikov, M.Y. Lopatin. Use of low-cost aluminum in electric energy production. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 921-926.
- [140] A. Kundu, J.H. Jang, J.H. Gil, C.R. Jung, H.R. Lee, S.-H. Kim, B. Ku, Y.S. Oh. Micro-fuel cells- Current development and applications. *Journal of Power Sources* 170 (2007) 67-78.
- [141] D. Belitskus. Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen. *Journal of the Electrochemical Society* 117 (1970) 1097-1099.
- [142] I.E. Smith, Hydrogen generation by means of the aluminum/water reaction; *Journal of Hydronautics* 6 (1972) 106-109.
- [143] A.I. Onuchukwu, A.A.I. Adamu. The kinetics and mechanism of hydrogen evolution on corroding aluminum in alkaline media. *Materials chemistry and physics* 25 (1990) 227-235.
- [144] D. Stockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz and C.D. Tuck. On-Line hydrogen generation from aluminum in an alkaline solution. En A. Corrigan, S. Srinivasan (Editors). *Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry*. Electrochemical Society, EUA, 1991. Pàg. 431-444.
- [145] G. Antonini, S. Mourey, C. Feldman, M.H. Chandellier, C. Bourgeois. Generation d'hydrogene par utilisation de suspensions concentrees aluminium/eau. Application a la production de chaleur en continu par combustion catalytique. *Recents Progres en Genie des Procedes* 5:16 (1991) 81-86.

- [146] E.R. Andersen, E.J. Andersen. Method for producing hydrogen. *Patent* [US2003/0143155 A1], **2003**.
- [147] Y.A. Aleksandrov, E.I. Tsyganova, A.L. Pisarev. Reaction of Aluminum with Dilute Aqueous NaOH Solutions. *Russian Journal of General Chemistry* 73 (**2003**) 689-694.
- [148] S. Silva Martinez, W. López Benites, A.A. Álvarez Gallegos, P.J. Sebastian. Recycling of aluminum to produce green energy. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (**2005**) 237-243.
- [149] T. Hiraki, M. Takeuchi, M. Hisa, T. Akiyama, Hydrogen Production from Waste Aluminum at Different Temperatures with LCA. *Materials Transactions* 46:5 (**2005**) 1052-1057.
- [150] J. Petrovic, G. Thomas. *Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen. A Study of Issues Related to the Use of Aluminum for On-Board Vehicular Hydrogen Storage*. U.S. Department of Energy, versió 1.0, **2008**. Disponible a http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/aluminium_water_hydrogen.pdf
- [151] T. Hiraki, S. Yamauchi, M. Iida, H. Uesugi, T. Akiyama. Process for Recycling Waste Aluminum with Generation of High-Pressure Hydrogen. *Environmental Science & Technology* 41 (**2007**) 4454-7.
- [152] RecycleInMe, metal scrap traders. <http://www.recycleinme.com/scrapresources/PriceHome.aspx> (data de consulta 28/10/2009)
- [153] J. Skrovan, A. Alfantazi, T. Troczynski. Enhancing aluminum corrosion in water. *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (**2009**) 1695-1702.
- [154] C. Misra. Aluminum Oxide (Alumina), Hydrated. En J.I. Kroschwitz, A. Seidel, R.E. Kirk, D.F. Othmer (Editors). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience. Hoboken (EUA), **2004**. Vol. 2, pàg. 421-433.
- [155] M.-Q. Fan, F. Xu, L.-X. Sun. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (**2007**) 2809-2815.
- [156] M.-Q. Fan, F. Xu, L.-X. Sun. Hydrogen Generation by Hydrolysis Reaction of Ball-Milled Al-Bi Alloys. *Energy & Fuels* 21 (**2007**) 2294-2298.
- [157] M.-Q. Fan, F. Xu, L.-X. Sun, J.-N. Zhao, T. Jiang, W.-X. Li. Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds* 460 (**2008**) 125-129.
- [158] F. Xu, M.-Q. Fan, L.-X. Sun, J. Zhang, J. Zeng, Y. Qi, Y. Zhang. Aluminum alloy for preparing hydrogen by hydrolytic decomposition and preparation thereof. *Patent* [CN101289163 (A)], **2008**.
- [159] M.-Q. Fan, L.-X. Sun, F. Xu, Feasibility Study of Hydrogen Generation from the Milled Al-Based Materials for Micro Fuel Cell Applications. *Energy & Fuels* 23 (**2009**) 4562-4566.
- [160] M.-Q. Fan, L.-X. Sun, F. Xu, Feasibility study of hydrogen production for micro fuel cell from activated Al-In mixture in water. *Energy* (**2009**), doi:10.1016/j.energy.2009.11.016
- [161] M.-Q. Fan, L.-X. Sun, F. Xu, Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation. *Energy Conversion and Management* 51 (**2010**) 594-599.
- [162] T. Troczynski, E. Czech. Compositions and methods for generating hydrogen from water. *Patent* [US 2005232837 A1], **2005**.

- [163] J. Skrovan. Enhancing Aluminum Corrosion for Hydrogen Generation. *Tesi doctoral*, University of British Columbia, Vancouver (Canada), **2009**.
- [164] A.C.D. Chaklader. Hydrogen generation from water split reaction. *Patent* [US 6582676 B2], **2003**.
- [165] T. Troczynski. Power systems utilizing hydrolytically generated hydrogen. *Patent* [WO 2005/097491 A1], **2005**.
- [166] E. Czech, T. Troczynski. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1029-1037.
- [167] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 169 (2007) 144-149.
- [168] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Synergistic Hydrogen Generation from Aluminum, Aluminum Alloys and sodium borohydride in Aqueous Solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4702-4710.
- [169] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. *In situ* generation of hydrogen from water by aluminium corrosion in solutions of sodium aluminate. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 21-26.
- [170] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Hydrogen generation from aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8511-8518.
- [171] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1038-1048.
- [172] T.C. Golden, L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Method for obtaining hydrogen. *Patent* [US2007/0202037], **2007**.
- [173] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Procedimiento para la obtención de hidrógeno. *Patent* [ES 2321793], **2008**.
- [174] O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 58-62.
- [175] A.V. Parmuzina, O.V. Kravchenko. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3073-3076.
- [176] E. Shkolnikov, M. Vlaskin, A. Iljukhin, A. Zhuk, A. Sheindlin. 2W power source based on air-hydrogen polymer electrolyte membrane fuel cells and water-aluminum hydrogen micro-generator. *Journal of Power Sources* 185 (2008) 967-972.
- [177] A.N. Streletskii, I.V. Kolbanev, A.B. Borunova, A.V. Leonov, P.Y. Butyagin. Mechanochemical Activation of Aluminum: 1. Joint Grinding of Aluminum and Graphite. *Colloid Journal* 66 (2004) 729-735.
- [178] A.N. Streletskii, A.N. Pivkina, I.V. Kolbanev, A.B. Borunova, I.O. Leipunskii, P.A. Pshechenkov, S.F. Lomaeva, I.A. Polunina, Y.V. Frolov, P.Y. Butyagin. Mechanical Activation of Aluminum: 2. Size, Shape, and Structure of Particles. *Colloid Journal* 66 (2004) 736-744.
- [179] A.N. Streletskii, I.V. Kolbanev, A.B. Borunova, P.Y. Butyagin. Mechanochemical Activation of Aluminum: 3. Kinetics of Interaction between Aluminum and Water. *Colloid Journal* 67 (2005) 631-637.

- [180] A.N. Streletskii, I.V. Povstugar, A.B. Borunova, S.F. Lomaeva, P.Y. Butyagin. Mechanochemical Activation of Aluminum. 4. Kinetics of Mechanochemical Synthesis of Aluminum Carbide. *Colloid Journal* 68 (2006) 470-480.
- [181] A.N. Streletskii, S.N. Mudretsova, I.V. Povstugar, P.Y. Butyagin. Mechanochemical Activation of Aluminum: 5. Formation of Aluminum Carbide upon Heating of Activated Mixtures. *Colloid Journal* 68 (2006) 623-631.
- [182] Z.-Y. Deng, Y.-F. Liu, Y. Tanaka, J. Ye, Y. Sakka. Modification of Al Particle Surfaces by γ - Al_2O_3 and Its Effect on the Corrosion Behavior of Al. *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 977-979.
- [183] Z.-Y. Deng, Y.-F. Liu, Y. Tanaka, H.-W. Zhang, J. Ye, Y. Kagawa. Temperature Effect on Hydrogen Generation by the Reaction of γ - Al_2O_3 -Modified Al Powder with Distilled Water. *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2975-2977.
- [184] Z.-Y. Deng, J.M.F. Ferreira, Y. Tanaka, J.H. Ye. Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of γ - Al_2O_3 Modified Al Powder with Water. *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 1521-1526.
- [185] Z.-Y. Deng, J.M.F. Ferreira, Y. Sakka. Hydrogen-Generation Materials for Portable Applications, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3825-3834.
- [186] T. Hiraki, T. Akiyama. Exergetic life cycle assessment of new waste aluminium treatment system with co-production of pressurized hydrogen and aluminium hydroxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 153-161.
- [187] J.M. Woodall, E.S. Harmon, K.C. Koehler, J.T. Ziebarth, C.R. Allen, Y. Zheng, J.H. Jeon, G.H. Goble, D.B. Salzman, Power Generation From Solid Aluminum. *Patent* [US 2008056986 A1], 2008.
- [188] J.M. Woodall, C.R. Allen, J.T. Ziebarth. Power generation from solid aluminum. *Patent* [US 2008/0063597 A1], 2008.
- [189] C.R. Jung, A. Kundu, B. Ku, J.H. Gil, H.R. Lee, J.H. Jang. Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 175 (2008) 490-494.
- [190] S. Silva Martínez, L. Albañil Sánchez, A.A. Álvarez Gallegos, P.J. Sebastian. Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3159-3162.
- [191] J.M. Olivares. Evaluación del hidrógeno obtenido mediante hidrólisis de aluminio de desecho, como fuente alternativa de energía. *Tesi doctoral*. Instituto Politécnico Nacional. Querétaro (Mèxic), 2008.
- [192] J.M. Olivares-Ramírez, R.H. Castellanos, A. Marroquín de Jesús, E. Borja-Arco, R.C. Pless. Design and development of a refrigeration system energized with hydrogen produced from scrap aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2620-2626.
- [193] B. Alinejad, K. Mahmoodi. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7934-7938.
- [194] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang. Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy. *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 173-183.

- [195] K. Uehara, H. Takeshita, H. Kotaka. Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys. *Journal of Materials Processing Technology* 127 (2002) 174-177.
- [196] J.M. Woodall. *Making of Hydrogen from Aluminum*. Disponible a <http://hydrogen.ecn.purdue.edu/> (Data de consulta 06/11/2009)
- [197] E. Shafirovich, V. Diakov, A. Varma. Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation. *Combustion and Flame* 144 (2006) 415-418.
- [198] E. Shafirovich, V. Diakov, A. Varma. Combustion-assisted hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 207-211.

2. RESULTATS I DISCUSSIÓ

2. Resultats i discussió

En aquest capítol es descriuen, primerament, els resultats obtinguts en experiments preliminars emprant solucions de KOH i NaOH (apartat 2.1). En segon lloc, es presenten els resultats corresponents a les modificacions sobre el reactiu sòlid (apartat 2.2), els quals es divideixen en un estudi de la influència de la composició i morfologia dels AAA (apartat 2.2.1) i en un estudi de la combinació d'AAA i borohidruir de sodi (apartat 2.2.2). A continuació, es descriuen els resultats obtinguts en els estudis sobre la solució aquosa de reacció (apartat 2.3), emprant diverses oxisals de sodi enlloc d'utilitzar hidròxid de sodi en el medi de reacció (apartat 2.3.1) i emprant promotors de l'oxidació de l'alumini com l'aigua de mar i les suspensions d'hidròxid d'alumini (apartat 2.3.2). Finalment, es presenta una comparació dels millors resultats obtinguts en els diferents estudis (apartat 2.4).

2.1 Experiments preliminars en solucions de KOH i NaOH

Per tal d'estudiar i comparar el comportament de la generació d'hidrogen en solucions de NaOH i KOH, en primer lloc es van realitzar diversos experiments preliminars a diferents concentracions i temperatures¹. Per dur a terme aquesta comparació, es van mesurar els temps necessaris per a l'oxidació completa de 0,1 g de paper d'alumini en cadascuna de les solucions aquoses. Cada experiment es va realitzar en un vas de precipitats que contenia 75 ml de solució, realitzant dues sèries d'experiments anàlogues però variant la base. Els resultats de tots ells es representen a la Figura 2.1. Tal com s'esperava, un augment de la concentració de base provoca un augment de la velocitat de corrosió de l'alumini i, en conseqüència, produeix un augment de la velocitat de producció d'hidrogen. Aquesta velocitat també es veu incrementada quan s'augmenta la temperatura de la solució. Cal constatar que l'oxidació de l'alumini va ser més ràpida emprant solucions aquoses de NaOH en tots els casos avaluats. La velocitat més alta entre els experiments realitzats va ser de $3,23 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, que es va assolir utilitzant NaOH 5 M a 348 K.

El conjunt de dades experimentals va ser analitzat utilitzant un programari d'anàlisi multivariable de dades i d'eines de modelat (Umetrics Modde 5.0) per tal d'establir un model per l'oxidació de l'alumini i quantificar la influència de cada factor

¹ El conjunt de resultats dels experiments en solucions de KOH i NaOH s'inclouen a l'article A.1 de l'annex A d'aquesta tesi.

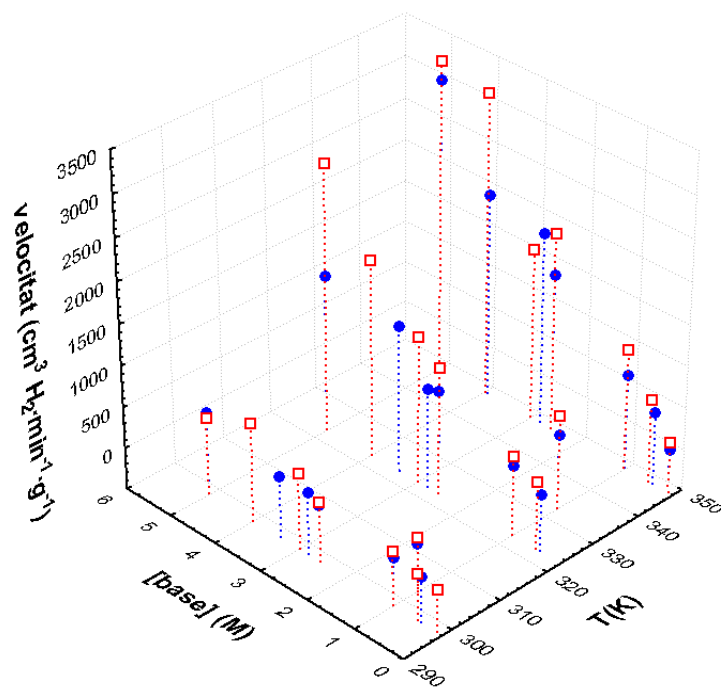


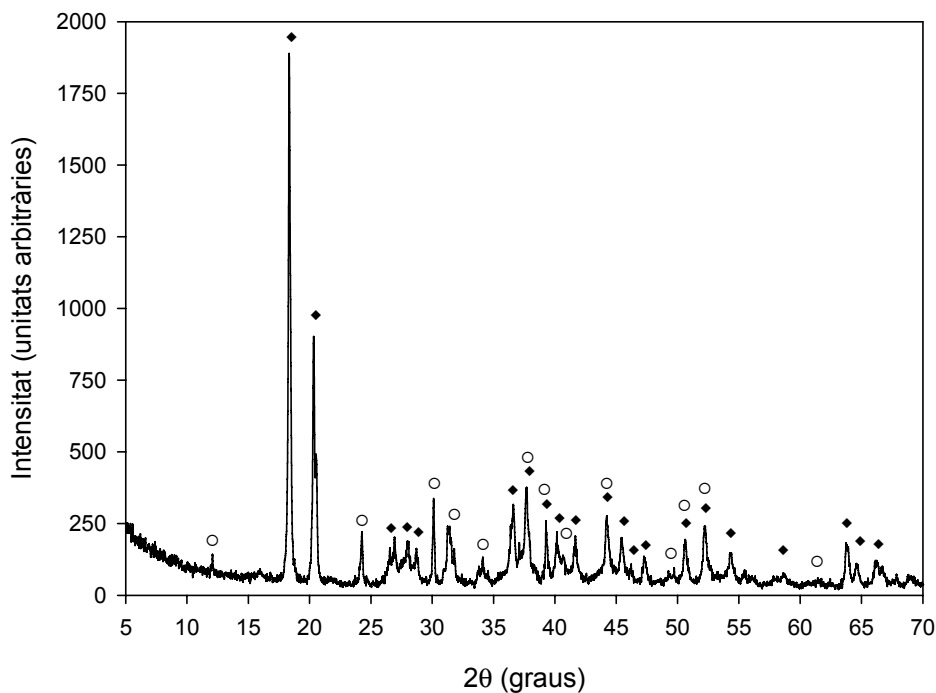
Figura 2.1. Comparació de les velocitats de generació d'hidrogen obtingudes emprant 0,1 g de paper d'alumini en solucions de NaOH (□) i KOH (●) a diferents concentracions (M) i temperatures (K).

en la reducció del temps de corrosió. Tal com s'observa a la Taula 2.1, tant la temperatura com la concentració de base i, en conseqüència, el pH són factors d'important influència sobre la velocitat de generació d'hidrogen. No obstant, ni la temperatura ni la concentració al quadrat mostren una influència significativa en la funció que correlaciona aquests factors amb el temps de reacció. A més, es detecta un efecte significatiu quan s'incrementa simultàniament la temperatura i la concentració de base. En aquest sentit, tant l'anàlisi de la influència dels factors experimentals (Taula 2.1) com la superfície de resposta obtinguda amb els experiments amb NaOH (Figura 2.1) confirmen els resultats publicats als antecedents [1-5], on augments de la concentració de base i de la temperatura milloren l'eficiència de la generació d'hidrogen.

Per altra banda, el sòlid blanc subproducte de la generació d'hidrogen en solucions de KOH es va analitzar per difracció de raigs X (XRD) confirmant la formació d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, amb estructura cristal·lina de gibbsita, i detectant també la presència de KHCO_3 , estructura kalicinita (veure Figura 2.2). Aquest sòlid també es va analitzar emprant espectroscòpia d'infraroig amb transformada de Fourier i reflectància total atenuada (ATR-FTIR), confirmant la presència de bandes de vibració d'estirament O-H a $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ característiques de la gibbsita, i observant també la presència de bandes entre $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ atribuïdes a la vibració d'estirament C-O a la molècula de

Taula 2.1. Influència de les variables experimentals i les seves interaccions sobre el temps de corrosió de 0,1 g de paper d'alumini (calculats amb el programari Umetrics Modde 5.0)

Factor	Coefficient NaOH	Coefficient KOH
Concentració	959±99	800±83
Temperatura	789±80	664±70
Concentració*Temperatura	673±109	614±99
Temperatura*Temperatura	18±142	101±119
Concentració*Concentració	151±185	2±138
R ² ajustat	0,980	0,977

**Figura 2.2.** Diffractograma corresponent al sòlid obtingut com a subproducte de la corrosió d'alumini en una solució aquosa de KOH 5 M a 348 K. La identificació dels pics de difracció va confirmar la presència de gibbsita (◆) (Al(OH)_3) i kalicinita (○) KHCO_3 .

KHCO_3 . La formació d'hidrogencarbonat de potassi és causada per la reacció del CO_2 atmosfèric amb les solucions alcalines en contacte amb l'aire, fet que comporta una disminució de la concentració d'ions hidròxid lliures [6]. Tot i que la corrosió d'alumini no consumeix l'àlcali, aquesta observació és una prova que la concentració d'ions hidròxid es veu reduïda si la solució aquosa es troba a l'aire lliure. Per aquesta raó, en aplicacions practiques cal evitar el contacte entre la solució aquosa i l'aire durant períodes de temps excessivament llargs².

² La constant de velocitat de la reacció entre CO_2 i OH^- en solucions de KOH té un valor de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6].

2.2 Modificacions sobre el reactiu sòlid

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts a partir de les modificacions sobre el sòlid emprat per reaccionar amb l'aigua. En primer lloc, es comenten els resultats obtinguts utilitzant diversos AAA de diferent composició i morfologia com a reactiu sòlid en solucions aquoses per a generar hidrogen³. En segon lloc, el reactiu sòlid serà una mescla d'AAA+NaBH₄ en pols per tal d'augmentar la densitat d'energia final del sistema⁴. En tots els casos, els AAA comercials que s'han estudiats són estables en aire sota condicions estàndard de temperatura i pressió.

El muntatge i el procediment experimental per a portar a terme la reacció de generació d'hidrogen i seguir-ne l'evolució es descriuen detalladament a l'annex D d'aquesta tesi. Aquest muntatge s'ha fet servir sistemàticament en els experiments de generació d'hidrogen que es descriuen en tots els apartats següents.

2.2.1 Influència de la composició i la morfologia dels aliatges d'alumini

Per tal de determinar l'efecte de la composició i la morfologia dels AAA en la velocitat de producció d'hidrogen, es va dur a terme un estudi sistemàtic realitzant tots els experiments sota les mateixes condicions (KOH 1 M a 298 K), donat que l'oxidació d'alumini en NaOH ja havia estat estudiada anteriorment [1-5]. Una corba de generació d'hidrogen típica (H₂ generat respecte temps) es mostra a la Figura 2.3 per un aliatge d'Al/Co (#1). Com es pot observar, la velocitat de producció d'hidrogen és més alta a l'inici de l'experiment i disminueix a mesura que l'alumini es va consumint. La velocitat màxima de cada experiment es va determinar calculant el pendent màxim de la corba de generació d'hidrogen. De manera paral·lela, el rendiment de cada experiment es va determinar calculant el volum teòric d'hidrogen gas que es podia produir segons la quantitat d'AAA afegit dins el reactor. En condicions estàndard (298 K i 1 atm), el gas hidrogen es pot descriure a través l'equació d'estat de van der Waals (equació 2.1), on:

- P és la pressió (Pa).
- V el volum (m³).
- T la temperatura (K).
- n els mols de gas.
- R la constant dels gasos.

³ El conjunt de resultats dels experiments emprant diversos AAA s'inclouen a l'article A.1 de l'annex A d'aquesta tesi.

⁴ El conjunt de resultats dels experiments emprant mescles d'AAA+NaBH₄ s'inclouen a l'article A.2 de l'annex A d'aquesta tesi.

- Les constants de van der Waals a i b són característiques de cada substància, essent per l'hidrogen $a = 2,452 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ i $b = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}$.

$$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT \quad (2.1)$$

Aquesta equació permet calcular que 1,0 g d'alumini pot produir 1360 cm³ d'hidrogen, en condicions estàndard, suposant una eficiència del 100%.

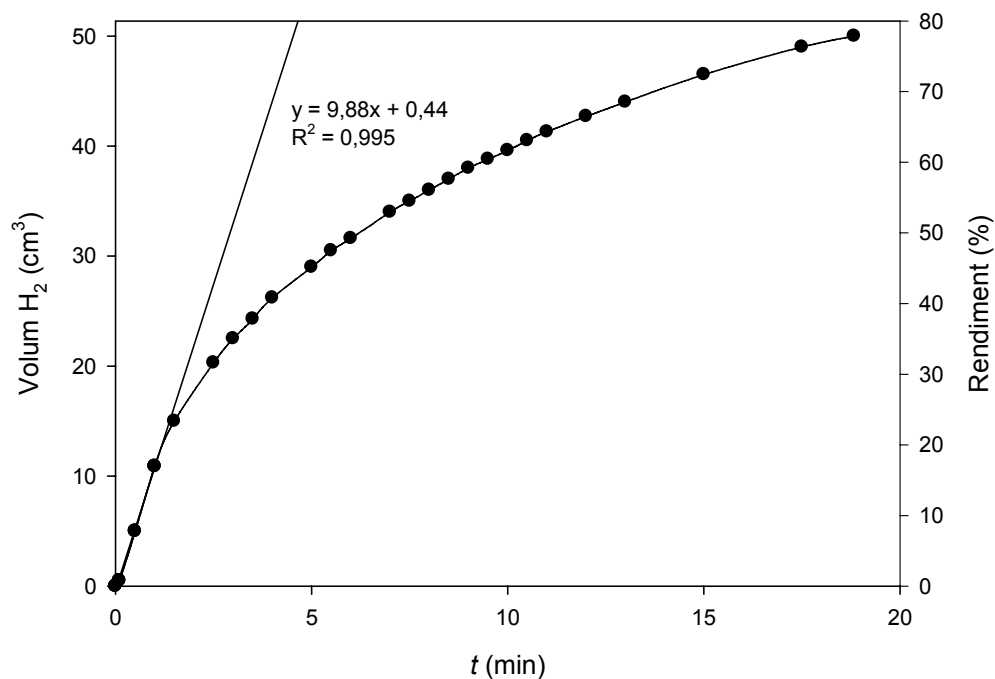


Figura 2.3. Corba de generació d'hidrogen obtinguda per 0,07 g Al/Co en KOH 1 M a 298 K. El pendent màxim de la corba es calcula a partir dels quatre primers punts.

Els resultats obtinguts pels diversos AAA estudiats es recullen a la Taula 2.2. Les velocitats màximes van ser normalitzades per massa o per superfície de l'AAA estudiat, dividint el pendent màxim de cada corba de generació d'hidrogen per la massa d'AAA afegida al reactor o per l'àrea superficial total de cada AAA (calculada a partir de la massa afegida i la superfície específica de cada AAA). És important assenyalar que la morfologia de l'AAA és un paràmetre clau que té un efecte destacat sobre la velocitat de corrosió de l'alumini. Així doncs, per poder detectar i comparar les variacions de la velocitat causades per les diverses composicions dels AAA independentment de la seva morfologia, és necessari normalitzar totes les velocitats de producció d'hidrogen per la seva superfície.

Taula 2.2. Composició, morfologia, superfície específica, velocitats màximes de producció d'hidrogen normalitzades per superfície ($v_{\max,S}$) o per massa ($v_{\max,m}$) i rendiments (R(%)) per tots els AAA estudiats, emprant KOH 1 M a 298 K. Els AAA s'han ordenat per $v_{\max,S}$ decreixent.

AAA	Composició (% en massa)	Morfo- logia	Superfície específica ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ AAA)	$v_{\max,S}$ ($\text{cm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ $\cdot \text{cm}^{-2}$ AAA)	$v_{\max,m}$ ($\text{cm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ $\cdot \text{g}^{-1}$ AAA)	R (%)
#1	Al 69/ Co 31	pols	149	0,97	144	*
#2	Al 95,6/ Li 1,9/ Cu 1,5 Mg 1	vareta	9,0	0,48	4,3	*
#3	Al 88/ Si 12	pols	505	0,43	216	*
#4	Al 92,1/ Mg 7,9	pols	353	0,33	117	*
#5	Al 94,3/Si 0,190/Fe 0,190/Cu 0,068/Mn 0,484/Mg 4,530/Zn 0,020/ Ti 0,021/Cr 0,235	barra	3,5	0,30	1,0	*
#6	Al 100	làmina	494	0,28	139	100
#7	Al 100	pols	505	0,27	138	100
#8	Al 96,45/Mg 2,6/Mn 0,8/Cr 0,15	tub	31,2	0,26	8,2	66
#9	Al 97,93/Mg 1,0/Si 0,6/Cu 0,27/Cr 0,2	placa	3,0	0,24	0,7	*
#10	Al 100	flocs	112	0,23	26	97
#11	Al 98,6/Mn 1,2/Cu 0,12	tub	23,2	0,23	5,3	*
#12	Al 88,94/Si 0,110/Fe 0,240 /Cu 1,770/Mn 0,246/Mg 2,490/Zn 5,960/Ti 0,021/Pb 0,027 /Cr 0,191	barra	2,8	0,21	0,6	*
#13	Al 97,5/Si 1,0/ Mg 0,8/Mn 0,7	vareta	8,6	0,19	1,6	9
#14	Al 98/Mg 1/Si 1	tub	13,9	0,18	2,5	26
#15	Al 50/Ni 50	pols	148	0,09	14	39
#16	Mg 96/Al 3/Zn 1	làmina	**	0,00	0,0	0

* Rendiments no determinats (reacció incompleta al final del experiment).

** No es va determinar.

A partir dels resultats de la Taula 2.2, es pot concloure que la composició dels cinc primers aliatges de la taula presenten velocitats inicials de producció d'hidrogen (normalitzades per superfície) més altes que l'alumini pur (#6, #7 i #10). Respecte les velocitats inicials normalitzades per massa, l'aliatge d'Al/Si (#3) mostra el valor més elevat entre els diferents materials estudiats. Per tant, a més de l'alumini pur, la composició dels cinc primers aliatges és adequada per a la producció d'hidrogen amb elevada velocitat.

Un exemple concret de l'efecte de la morfologia sobre la producció d'hidrogen es pot observar comparant les velocitats obtingudes en la corrosió d'una làmina⁵ d'alumini (#6), alumini en pols (#7) o flocs⁶ d'aquest metall (#10) (veure Taula 2.2), ja que en els tres casos la composició és la mateixa però difereixen en la seva morfologia. La diferència observada entre la velocitat de producció d'hidrogen normalitzada per la massa dels flocs d'alumini respecte les velocitats normalitzades per la massa de les altres formes d'alumini es pot atribuir a la baixa superfície específica dels flocs, ja que aquests contenen més alumini al seu interior que inicialment no està en contacte amb la solució aquosa i, per tant, la reacció és més lenta que amb les altres formes d'alumini que disposen d'una superfície específica més elevada. Aquestes diferències es veuen força minorades comparant les velocitats normalitzades per superfície. En aquest cas, les diferències observades es poden atribuir a que els flocs d'alumini experimenten més passivació que la pols o la làmina.

Finalment, es van portar a terme diversos experiments amb l'objectiu d'estudiar l'efecte de la concentració de la base emprada en l'oxidació de l'aliatge d'Al/Si, comparant-lo amb els resultats obtinguts amb altres AAA en condicions similars. L'aliatge d'Al/Si va ser escollit com a material d'estudi a causa de les altes velocitats de generació d'hidrogen obtingudes prèviament (AAA #3, Taula 2.2). A més, una part d'aquest silici podria reaccionar en medi bàsic generant una quantitat extra d'hidrogen [7]. A la Figura 2.4 es representen les corbes de generació d'hidrogen obtingudes emprant l'aliatge d'Al/Si en pols i solucions aquoses de diferents concentracions d'hidròxid de calci a 348 K. Aquest hidròxid va ser triat atès que es tracta d'una base econòmica i que, fins i tot en solucions saturades, presenta valors de pH més baixos i és menys corrosiu i perillós que d'altres àlcalis càustics emprats als antecedents [1,2]. Dels

⁵ La làmina d'alumini té un gruix de 0,0015 cm.

⁶ Els flocs d'alumini són peces ortoèdriques d'alumini metàl·lic d'aproximadament 0,01 cm x 0,01 cm x 0,0066 cm.

resultats obtinguts per l'aliatge d'Al/Si (Figura 2.4) es conclou que tant la velocitat màxima de producció d'hidrogen com el rendiment de la reacció (2.2) són més elevats quan s'incrementa la concentració de base a la solució emprada, assolint una velocitat màxima de $158 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ i un rendiment del 76% emprant una solució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Per altra banda, també cal destacar que aquest aliatge pot reaccionar fins i tot amb aigua pura per generar hidrogen, encara que en aquest cas l'eficiència de la reacció és baixa (13% rendiment, velocitat màxima de $19 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al/Si}$) ja que l'absència de compostos alcalins dificulta la dissolució de la capa d'òxid d'alumini que recobreix els AAA, impedit la seva corrosió. També es van observar resultats similars amb aigua pura per l'aliatge Al/Co (8% rendiment, velocitat màxima de $14 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al/Co}$) i per l'alumini en pols (6% rendiment, velocitat màxima de $36 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$).

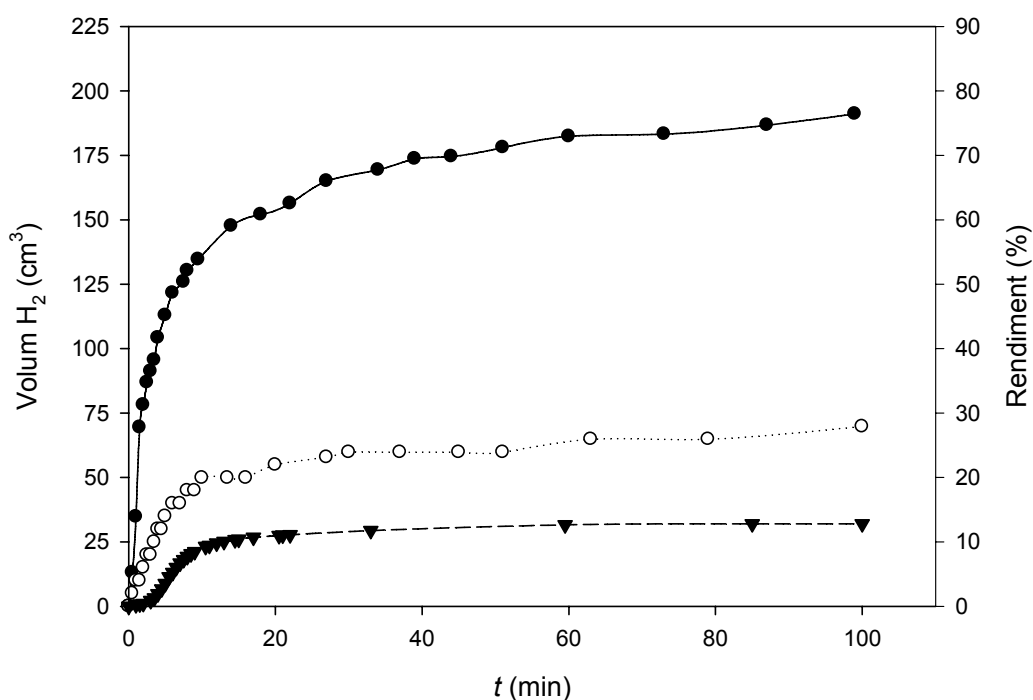
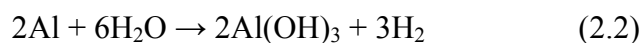
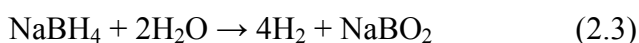


Figura 2.4. Corbes de generació d'hidrogen obtingudes per 0,210 g d'aliatge Al/Si a 348 K en aigua destil·lada (-▼-), en una solució aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0,2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (-○-) i en una solució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (-●-).

2.2.2 Estudi de la combinació de AAA+NaBH₄

En aquest apartat es descriuen i discuteixen els resultats obtinguts per a diverses combinacions d'AAA+NaBH₄ en solucions aquoses de diferent composició, per tal de millorar la eficiència i/o la capacitat gravimètrica del sistema i comprendre'n el procés global de generació d'hidrogen⁷. Els objectius de combinar AAA+NaBH₄ són, per una banda, aprofitar les propietats alcalines de la hidròlisi de NaBH₄ (reacció 2.3) per augmentar el pH de la solució i iniciar l'oxidació de l'AAA, que actua com el reactiu principal en la generació d'hidrogen a través de la reacció (2.2) i, per altra banda, augmentar la capacitat gravimètrica d'hidrogen del sistema, atès que la capacitat gravimètrica d'hidrogen d'un sistema basat en l'alumini és de 11,2% en massa (sense tenir en compte la massa de l'aigua) i basat en la hidròlisi de NaBH₄ és de 21,3% en massa (sense aigua). Per aquest estudi es van seleccionar AAA de diferent composició i superfície específica (Al/Si, Al/Co, Al/Mg, pols d'Al i flocs d'Al)⁸.



2.2.2.1 Efecte sinèrgic de la combinació AAA+NaBH₄

Per tal d'estudiar l'existència de possibles efectes sinèrgics causats per la combinació d'AAA+NaBH₄ sobre la producció d'hidrogen, es van realitzar experiments amb diferents solucions aquoses afegint una mescla sòlida d'aproximadament 0,2 g d'AAA i 0,1 g de NaBH₄ dins el reactor. En aquesta proporció, seria possible assolir una capacitat gravimètrica d'hidrogen de 5,5% en massa (considerant l'aigua de les reaccions (2.2) i (2.3)), que s'incrementa fins a 14,6% si no considerem l'aigua requerida. Posteriorment, cada corba de generació d'hidrogen obtinguda amb cadascun dels experiments combinant AAA+NaBH₄ (anomenades, a partir d'ara, corbes de combinació) es va comparar amb la corba resultant de l'addició aritmètica de dues corbes de generació d'hidrogen corresponents a dos experiments independents (anomenades, a partir d'ara, corbes d'addició), on l'AAA i el NaBH₄ van reaccionar separatament i sota les mateixes condicions en les quals es va portar a terme l'experiment combinat. Per tal d'efectuar una comparació de les corbes de combinació i addició correcta i sota la mateixa base, les corbes generació d'hidrogen obtingudes en els experiments independents van ser escalades dividint el volum d'hidrogen generat per

⁷ El conjunt dels resultats es recullen a l'article A.2 de l'annex A d'aquesta tesi.

⁸ La composició i la superfície específica de les AAA seleccionades es detalla als números d'AAA #1, #3, #4, #7 i #10 de la Taula 2.2.

les masses d'AAA o de NaBH_4 emprades en cada experiment independent, i multiplicant per les masses d'AAA i de NaBH_4 afegides en el corresponent experiment de combinació. D'aquesta manera, la comparació gràfica de les corbes de combinació amb les seves respectives corbes d'addició permet detectar fàcilment si es produeix un efecte sinèrgic en les velocitats i/o rendiments de producció d'hidrogen causat per la combinació d'AAA+ NaBH_4 al mateix reactor. Un exemple d'aquesta comparació gràfica es mostra a la Figura 2.5, on a partir dels perfils comparats de la corba de combinació i de la corba d'addició s'observa clarament que la combinació d'Al/Si+ NaBH_4 dins el mateix reactor millora la velocitat i el rendiment de la producció d'hidrogen, respecte la producció d'hidrogen fent reaccionar Al/Si i NaBH_4 en dos experiments separats.

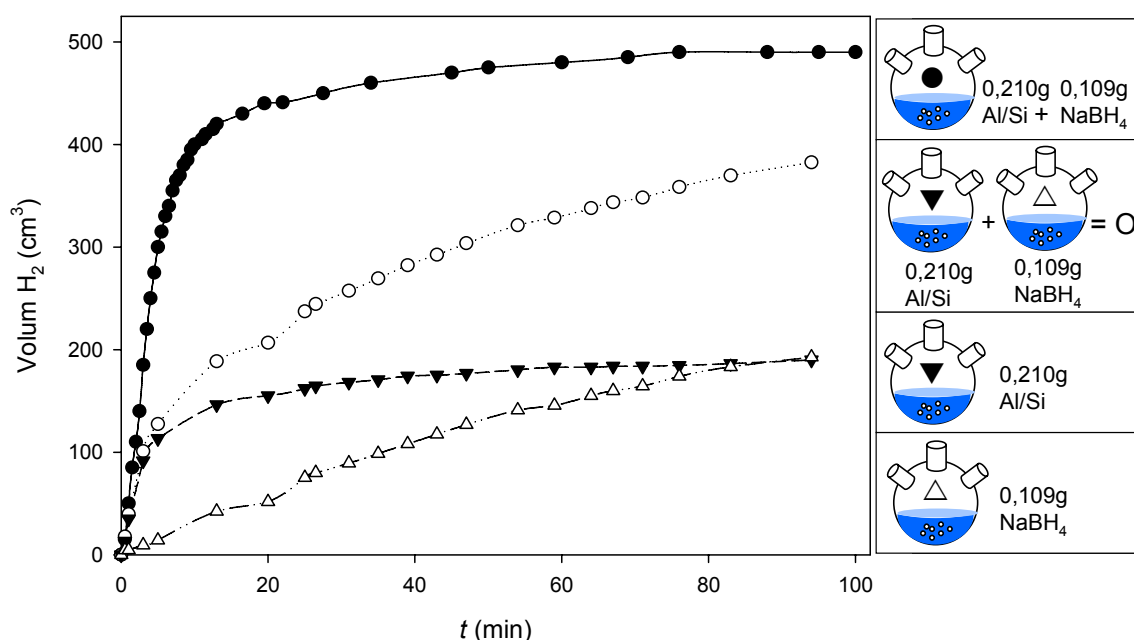


Figura 2.5. Corbes de generació d'hidrogen obtingudes en una solució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 348 K; corba de combinació 0,210 g de Al/Si + 0,109 g de NaBH_4 (-●-), comparada amb la corba d'addició Al/Si+ NaBH_4 (-○-) resultant de l'addició aritmètica de les dues corbes de generació d'hidrogen corresponents als experiments separats de: Al/Si (-▼-) escalat per 0,210 g Al/Si, i experiment NaBH_4 (-△-) escalat per 0,109 g NaBH_4 .

Tal com es pot observar als resultats experimentals de la Taula 2.3, extrets a partir de les diverses corbes de combinació i d'addició, es va detectar la presència d'un efecte sinèrgic fruit de la combinació d'AAA + NaBH_4 en tots els experiments de combinació realitzats. Aquest efecte sinèrgic s'explica per diverses causes. L'increment del pH causat per la hidròlisi del NaBH_4 accelera la corrosió de l'AAA i, en conseqüència, les velocitats i els rendiments de producció d'hidrogen milloren. A més,

Taula 2.3. Resultats experimentals obtinguts utilitzant AAA + NaBH₄ en diferents solucions a 348 K. Els experiments de combinació s'han ordenat per $v_{\max,S}$ decreixent i s'han acompanyat de les seves corresponents corbes d'addició.

C. ^a	Experiment	$v_{\max,S}^b$ (cm ³ H ₂ ·min ⁻¹ ·cm ⁻² AAA)	$v_{\max,m}^c$ (cm ³ H ₂ ·min ⁻¹ ·g ⁻¹ AAA+NaBH ₄)	R. ^d (%)	t_{final}^e (min)	pH inici	pH final
C1	Al/Co+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	9,52	936	84	75	12,6	11,1
A1	Al/Co+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	1,83	180	53	60	-	-
C2	Al/Si+NaBH ₄ en H ₂ O	1,36	460	69	60	7,0	9,8
A2	Al/Si+NaBH ₄ en H ₂ O	0,47	160	61	56	-	-
C3	Al/Mg+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,94	225	79	71	12,6	10,7
A3	Al/Mg+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	1,17	281	68	80	-	-
C4	Al/Si+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ 0,2 g·dm ⁻³	0,61	208	74	120	11,8	9,8
A4	Al/Si+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ 0,2 g·dm ⁻³	0,14	47	69	120	-	-
C5	Al/Si+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,57	190	94	100	12,6	11,3
A5	Al/Si+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,32	107	73	94	-	-
C6	Flocs d'Al+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,42	30	73	110	12,6	11,7
A6	Flocs d'Al+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,38	27	52	85	-	-
C7	Pols d'Al+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,23	77	81	100	12,6	11,6
A7	Pols d'Al+NaBH ₄ en Ca(OH) ₂ sat.	0,41	136	69	108	-	-

^a Els experiments s'han codificat amb un número i una lletra per facilitar la seva identificació. La lletra C indica que els resultats corresponen a una corba de combinació i la lletra A a una corba d'addició. En el cas de les corbes d'addició, els resultats s'han escalat per la massa de AAA i NaBH₄ emprada als experiments de combinació.

^b Velocitats màximes normalitzades considerant només la superfície de l'AAA, ja que el NaBH₄ és soluble en aigua.

^c Velocitats màximes normalitzades considerant les masses del NaBH₄ i l'AAA emprats.

^d Rendiment calculat assumint que els elements Mg, Si i Co presents als aliatges d'Al no alliberen quantitats significatives d'hidrogen de l'aigua. Per tant, no es van considerar per calcular la generació d'H₂ teòrica.

^e El temps final indica la durada de cada experiment de generació d'hidrogen.

en alguns casos, es va observar una notable millora de la velocitat de generació d'hidrogen emprant determinats aliatges d'alumini que presenten activitat catalítica en la hidròlisi del NaBH_4 , com per exemple en el cas de l'aliatge Al/Co que presenta la velocitat màxima de producció d'hidrogen més elevada. L'efecte catalític de l'aliatge Al/Co es comentarà amb més detall a l'apartat 2.2.2.3. En aquest sentit, les variacions de la concentració d'àlcali i de la composició dels aliatges són factors experimentals que poden alterar la generació d'hidrogen per aquesta via. A continuació es presenta un resum de l'estudi d'aquests paràmetres.

2.2.2.2 Efecte de la concentració d'àlcali

Per tal d'estudiar l'efecte de la concentració d'àlcali sobre la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen, es van portar a terme diversos experiments combinant Al/Si+ NaBH_4 en solucions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de diferent concentració (veure C2, C4 i C5 a la Taula 2.3). Els resultats obtinguts mostren que l'augment de la concentració d'hidròxid de calci a la solució aquosa condueix a un augment dels rendiments en la producció d'hidrogen, però alhora també causa una disminució de les velocitats màximes. Així doncs, la velocitat més elevada emprant combinacions d'Al/Si+ NaBH_4 s'assoleix utilitzant aigua destil·lada ($460 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) però en aquest cas el rendiment només arriba a un 69% (veure C2, Taula 2.3). Per altra banda, el rendiment més alt (94%) s'assoleix emprant una solució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, però la velocitat màxima obtinguda només va ser de $190 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Aquesta disminució de la velocitat màxima es pot atribuir a que el pH inicial més alt en el medi de reacció dificulta la descomposició del NaBH_4 .

Pel que fa als efectes sinèrgics, s'observa que l'ús aigua destil·lada com a medi de reacció condueix a un increment de la velocitat màxima en un factor de 3, tot i que els rendiments obtinguts són similars (veure A2 i C2, Taula 2.3). En aquest cas particular, això és degut a la baixa producció d'hidrogen obtinguda emprant Al/Si i aigua destil·lada, tal com s'ha comentat a l'apartat 2.2.1, i a que la majoria de l'hidrogen generat prové de la hidròlisi del NaBH_4 , que mostra un rendiment del 100% en aigua pura. De fet, tot i que els experiments emprant solament NaBH_4 o la combinació de Al/Si+ NaBH_4 en aigua destil·lada presenten velocitats màximes de producció d'hidrogen similars (456 i $460 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivament), la velocitat de generació d'hidrogen es manté superior durant més temps en l'experiment on es combina Al/Si+ NaBH_4 , confirmant la presència d'un efecte sinèrgic en l'evolució

d'hidrogen. Per altra banda, la utilització d'una solució saturada de Ca(OH)_2 en la combinació de Al/Si+NaBH_4 porta a un increment del rendiment de 1,3 vegades i a un augment de la velocitat màxima de producció d'hidrogen de 1,8 vegades (veure A5 i C5, Taula 2.3).

2.2.2.3 Efecte de la composició dels AAA

Els resultats descrits a l'apartat 2.2.1 confirmen que la presència d'alguns elements aliats amb l'alumini pot millorar l'eficiència en la producció d'hidrogen. Per aquest motiu, es van avaluar cinc AAA de composicions i mides de partícula diferents combinades amb NaBH_4 en solucions saturades de Ca(OH)_2 per tal d'estudiar-ne les variacions dels rendiments i velocitats d'evolució d'hidrogen (veure experiments C1, C3, C5, C6 i C7 a la Taula 2.3). El rendiment més elevat es va obtenir utilitzant l'aliatge d'Al/Si però la velocitat màxima més alta es va assolir per l'aliatge d'Al/Co. Pel que fa als rendiments, aquests van disminuir en l'ordre següent: $\text{Al/Si} > \text{Al/Co} > \text{pols d'Al} > \text{Al/Mg} > \text{flocs d'Al}$. Atès que el rendiment es pot relacionar amb la passivació de l'alumini, l'aliatge d'Al/Si combinat amb NaBH_4 (experiment C5 a la Taula 2.3) sembla presentar una menor passivació que la resta d'aliatges estudiats.

La mida de partícula dels AAA també és un paràmetre important que afecta a la passivació de l'alumini, a la velocitat i al rendiment del procés. Per aquesta raó, s'han normalitzat les velocitats màximes per l'àrea superficial total de cada AAA, per tal de comparar les variacions a les velocitats causades per la composició diferent dels aliats independentment de la seva mida de partícula, tal com s'ha fet a l'apartat 2.2.1. Així doncs, les velocitats màximes normalitzades per la superfície dels AAA van disminuir en l'ordre següent: $\text{Al/Co} > \text{Al/Mg} > \text{Al/Si} > \text{flocs d'Al} > \text{pols d'Al}$. En aquest cas, les velocitats màximes es poden relacionar amb l'activitat catalítica en la hidròlisi del NaBH_4 . Comparant els valors de les velocitats s'observa que l'aliatge d'Al/Co combinat amb NaBH_4 (experiment C1, Taula 2.3) presenta la velocitat màxima més alta entre els AAA avaluats, 10 vegades més elevada que l'aliatge Al/Mg i 40 vegades més elevada que l'Al en pols. En aquest cas concret, la comparació de la corba de combinació (C1) respecte la corba d'addició (A1) va confirmar un fort efecte sinèrgic sobre la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen pel sistema combinant Al/Co+NaBH_4 , que s'observa clarament a la Figura 2.6. Comparant aquests resultats amb els obtinguts emprant altres aliats en les mateixes condicions, es conclou que la presència de cobalt a la composició de l'aliatge és la causa d'aquest particular increment en l'eficiència de

generació d'hidrogen, on s'assoleix una velocitat màxima de $936 \text{ cm}_3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. L'alta velocitat de producció d'hidrogen i la formació d'un residu sòlid de color negre al reactor durant el procés de generació d'hidrogen suggereix la possible formació de borur de cobalt, Co_2B , que presenta una excel·lent activitat catalítica en la hidròlisi del NaBH_4 [8,9]. De fet, les sals de cobalt poden formar borur de cobalt que precipita originant una suspensió fosca, segons la reacció (2.4):



Per tant, tenint en compte el conjunt resultats obtinguts i els diversos efectes sinèrgics observats, es pot concloure que la combinació d'AAA+ NaBH_4 és un mètode factible per a la generació d'hidrogen *in situ* que pot proporcionar altes velocitats i rendiments de producció d'hidrogen. En aquest sentit, és destacable que els resultats anteriorment descrits han estat patentats per l'empresa "Sociedad Española de Carburos Metálicos", que va finançar aquesta investigació. La família de patents d'aquest procés es recull a l'Annex B.

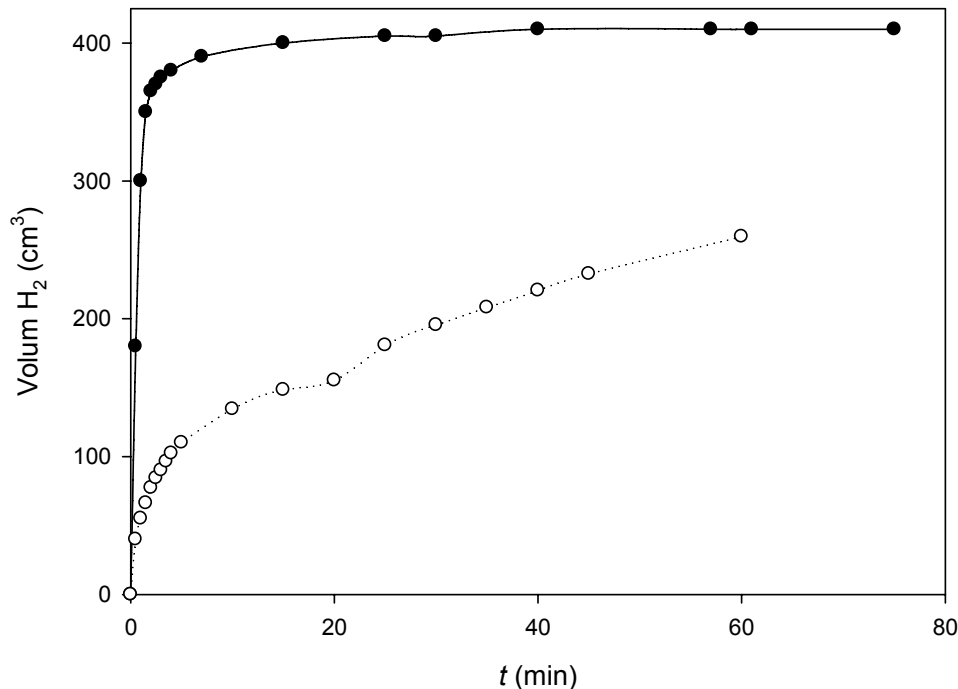


Figura 2.6. Corbes d'evolució d'hidrogen per a sistemes Al/Co+ NaBH_4 en una solució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 348 K: corba de combinació C1 (-●-), corba d'addició A1 (-○-).

2.3 Estudis sobre la solució aquosa de reacció

En els anteriors apartats s'han descrit diversos resultats obtinguts emprant solucions aquoses d'hidròxid de calci per a portar a terme la reacció de generació d'hidrogen a partir d'Al/Si (Figura 2.4) o bé combinant AAA+NaBH₄ (Taula 2.3). Si ens fixem en el conjunt dels resultats, s'observa que no hi ha cap cas on s'assoleixi el 100% de rendiment i que en tots els casos el pH de la solució aquosa mesurat al final l'experiment és inferior al pH inicial. L'explicació d'aquests fets es troba en la presència d'ions Ca²⁺ a la solució aquosa alcalina on es desenvolupa l'oxidació d'alumini atès que, si bé la corrosió de l'alumini s'inicia a causa de la presència d'ions OH⁻ que ataquen la capa d'òxid que el protegeix, aquesta reacció cessa a causa de la formació d'una capa de precipitat insoluble d'aluminat de calci sobre la superfície de l'alumini [10], que passiva el metall i impedeix la reacció (2.2). Això provoca que els experiments realitzats en Ca(OH)₂ no assoleixin el 100% de rendiment en la generació d'hidrogen. A més, la formació del precipitat insoluble d'aluminat de calci no permet la regeneració de la base, fet que explica la disminució del pH al final dels experiments de generació d'hidrogen.

El cas anterior demostra que la composició de la solució on es porta a terme la reacció (2.2) pot tenir influència sobre la passivació de l'alumini i, per tant, sobre l'eficiència del procés global de producció d'hidrogen. En aquest sentit, als apartats següents es descriuen i discuteixen els efectes sobre la producció d'hidrogen causats per modificacions del medi aquós de reacció.

2.3.1 Efectes comparats de les solucions aquoses de diverses oxisals de sodi

Com s'ha vist als apartats anteriors, el pH és un paràmetre clau per modificar l'eficiència en la producció d'hidrogen a partir d'aigua i alumini. En conseqüència, si es realitza una sèrie d'experiments de generació d'hidrogen on es fixa el pH inicial, la temperatura i el volum de la solució aquosa, la mida de partícula de la pols d'alumini, la seva puresa i la quantitat d'alumini afegida al reactor, i només es varia la composició de la solució aquosa per cada experiment, les diferències observades en la velocitat i el rendiment de la generació d'hidrogen dels experiments només poden estar causades per les diferències en la composició de la solució aquosa. Així doncs, els efectes de les solucions aquoses de diverses oxisals de sodi sobre la velocitat i el rendiment de la generació d'hidrogen mitjançant alumini en pols es van comparar amb la reacció en una solució d'hidròxid de sodi, realitzant tots els experiments al mateix pH inicial. Per una

major seguretat i sostenibilitat del procés, es va seleccionar un pH inicial de 12, defugint utilitzar solucions càustiques concentrades d'ús comú en els antecedents [1-3]. Les condicions i els resultats de la sèrie d'experiments es descriuen a la Taula 2.4 i a la Figura 2.7, on es pot observar que cada anió causa un comportament diferent en la generació d'hidrogen.

Taula 2.4. Resultats obtinguts a partir de 0,2 g de pols d'alumini emprant solucions aquoses de diferent composició a un pH inicial de 12,0 i a 348 K. Aquests experiments es corresponen a les corbes d'evolució d'hidrogen de la Figura 2.7.

Composició	Velocitat màx. ($\text{cm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$)	Rendiment (%)	pH final	Temps final (min)
NaOH 0,01 M	26	22	11,2	70
Na ₂ SiO ₃ 0,04 M	0	0	12,0	75
NaAlO ₂ 0,06 M	20	33	12,3	75
NaBO ₂ 2,39 M	37	100	12,1	24
Na ₂ SnO ₃ 0,25 M	343	33	12,5	1

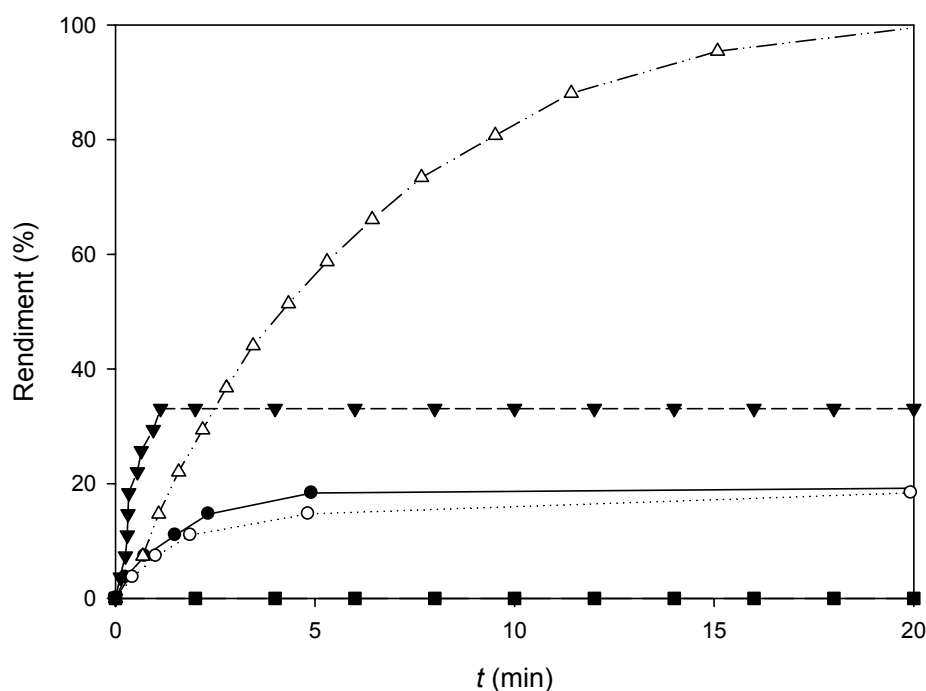


Figura 2.7. Els 20 minuts inicials de les corbes d'evolució d'hidrogen a un pH inicial de 12,0 i 348 K, a partir de 0,2 g d'Al en NaAlO₂ 0,06 M (-○-), Na₂SiO₃ 0,04 M (-■-), NaBO₂ 2,39 M (-Δ-), Na₂SnO₃ 0,25 M (-▼-), comparats amb NaOH 0,01 M (-●-).

Excepte per l'anió metasilicat, en tota la resta de casos avaluats es va millorar l'eficiència en l'evolució d'hidrogen emprant oxisals enlloc de NaOH, obtenint rendiments i/o velocitats de generació d'hidrogen superiors. Encara que l'absència de producció d'hidrogen amb una solució aquosa de Na_2SiO_3 a $\text{pH} = 12$ podria sorprendre a primer cop d'ull, cal tenir en consideració que el metasilicat de sodi és un inhibidor efectiu de la corrosió de l'alumini en medi bàsic. Aquesta inhibició es deu a la formació d'una pel·lícula de silicat d'alumini amorf sobre la superfície metàl·lica [11]. No obstant això, en experiments posteriors es va observar que és possible aconseguir fins a un 40% de rendiment de producció d'hidrogen mitjançant una solució de Na_2SiO_3 0,5 M, equivalent a un 6% en massa, amb un pH de 13,5. En aquest sentit, en una patent recent es reivindica un procés de producció d'hidrogen a partir d'alumini en una solució aquosa de metasilicat de sodi al 40% en massa [12]. Tot i això, en aquesta tesi es va decidir descartar el metasilicat per a estudis posteriors d'investigació, a causa de les altes concentracions requerides per assolir eficiències de generació d'hidrogen acceptables.

Respecte els rendiments obtinguts, l'únic dels casos avaluats on es va assolir un 100% de rendiment a $\text{pH} = 12$ va ser emprant una solució aquosa de metaborat de sodi (Figura 2.7) on, a més, la velocitat màxima de producció d'hidrogen va ser lleugerament superior a la del NaOH al mateix pH (Taula 2.4). De tota manera, per tal d'assolir un valor de $\text{pH} = 12$, es requereix una concentració de NaBO_2 2,39M, a causa de la baixa constant de basicitat que presenta el borat ($K_b = 1,6 \cdot 10^{-5}$) [13]. Pel que fa a les velocitats màximes de producció d'hidrogen, s'observa que pel cas de Na_2SnO_3 0,25 M es va assolir una velocitat 13 vegades més gran que les observades pels casos amb NaOH i NaAlO_2 i unes 9 vegades més gran que la velocitat obtinguda emprant NaBO_2 (Taula 2.4). A més, el rendiment obtingut utilitzant solucions d'estannat de sodi també va superar els rendiments obtinguts amb solucions d'aluminat i hidròxid de sodi al mateix pH inicial.

Per altra banda, si comparem els resultats pel cas del NaAlO_2 respecte els observats amb NaOH, s'observa que a $\text{pH} = 12$ el rendiment obtingut és superior pel cas de l'aluminat de sodi (Taula 2.4). Experiments posteriors amb solucions aquoses de NaAlO_2 i NaOH a un pH inicial de 13 van mostrar que l'ús d'aluminat també millorava la velocitat de producció d'hidrogen, obtenint una velocitat 1,6 vegades superior respecte el NaOH (204 i $337 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ per experiments amb $0,2 \text{ g Al}$ en solucions aquoses a 348 K , emprant NaOH $0,1 \text{ M}$ i NaAlO_2 $2,0 \text{ M}$ respectivament).

També és important destacar que, llevat del cas amb NaOH, els pH finals en presència de les oxisals estudiades són iguals o lleugerament superiors als inicials, la qual cosa podria afavorir la reacció de més quantitat d'alumini afegida posteriorment.

Resumint, la comparació dels resultats obtinguts revela que és possible millorar les velocitats i/o els rendiments de producció d'hidrogen emprant algunes de les oxisals estudiades enlloc de solucions aquoses de NaOH al mateix pH. Per tant, tot i que anteriorment s'havia demostrat que un augment del pH millorava la generació d'hidrogen, el pH no és l'únic paràmetre que regeix la reacció de generació d'hidrogen.

En els següents apartats es descriuen amb més detall el comportament dels sistemes emprant solucions aquoses d'aluminat i d'estannat de sodi, i es proposa un mecanisme d'acord amb els resultats experimentals observats.

2.3.1.1 Aluminat de sodi, NaAlO₂

Inicialment, per comprovar la reproductibilitat de la generació d'hidrogen en solucions d'aluminat⁹ es van portar a terme tres experiments replicats sota les mateixes condicions (0,2 g Al en NaAlO₂ 0,49 M a 348 K, pH inicial = 12,7). La mitja de les velocitats màximes obtingudes va ser de 160 cm³ H₂·min⁻¹, amb una desviació estàndard associada de 4 cm³ H₂·min⁻¹. La mitja dels rendiments obtinguts va ser del 77,0%, amb una desviació estàndard associada del 0,2%. Les petites variacions observades en les velocitats i rendiments experimentals de cada replicat confirmen que la generació d'hidrogen en solucions d'aluminat és reproducible. Cal senyalar que el pH final dels tres replicats va ser lleugerament superior a l'inicial, assolint un valor de 12,9.

2.3.1.1.1 Efecte de la concentració de NaAlO₂

Per tal de determinar l'efecte de la concentració de NaAlO₂ en la producció d'hidrogen, es van portar a terme experiments en les mateixes condicions on es va variar la concentració d'aluminat, cobrint un rang de concentracions entre 0,01 i 2,05 M. Tal com s'observa a la Figura 2.8, un increment de la concentració de NaAlO₂ va provocar un augment dels rendiments de reacció, arribant al 100% en un temps de reacció inferior o igual a una hora per a concentracions iguals o superiors a 0,65 M. Pel que fa a les velocitats màximes, també s'observa un increment quan s'augmenta la

⁹ Els resultats de la generació d'hidrogen en solucions d'aluminat corresponen a l'article A.3 de l'annex A d'aquesta tesi, on es detalla el procediment experimental que s'ha seguit. El pH es va mesurar a l'inici i al final de tots els experiments realitzats. El pH final només s'ha especificat en cas que s'observessin diferències significatives ($\pm 0,1$) amb el valor inicial.

concentració d'aluminat de sodi (Figura 2.9), i la relació lineal confirma una reacció de producció d'hidrogen de primer ordre per a concentracions inferiors a 0,75 M.

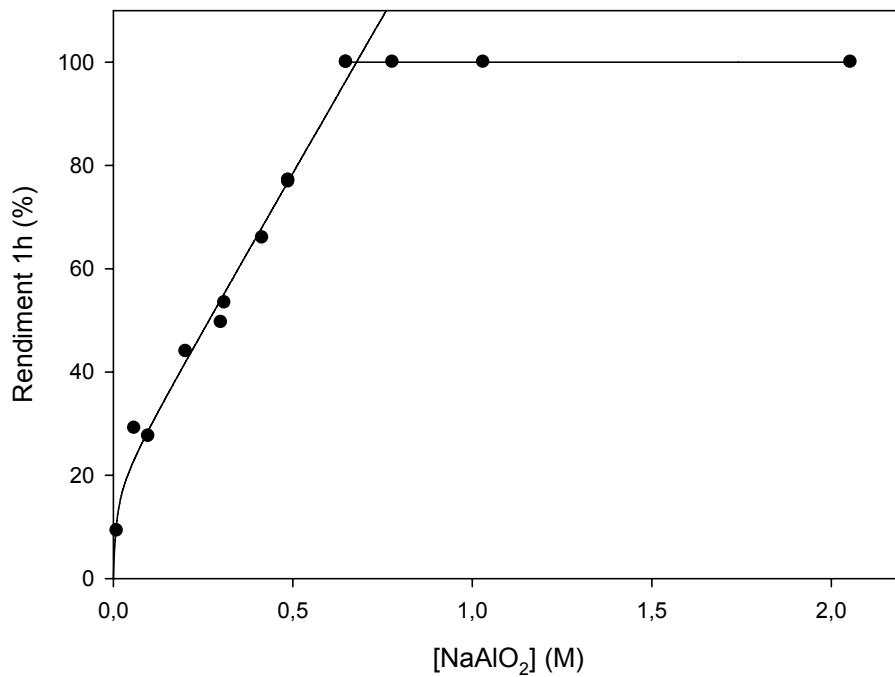


Figura 2.8. Efecte de la concentració de NaAlO₂ en el rendiment de reacció després d'una hora de reacció. Tots els experiments van ser realitzats a 348 K i afegint 0,2 g d'Al en pols.

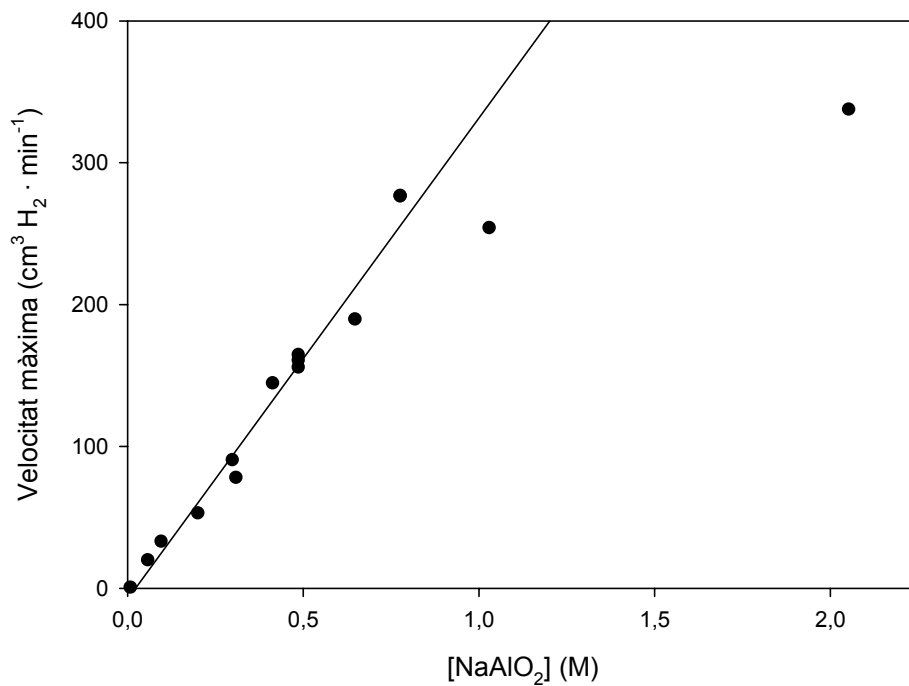


Figura 2.9. Efecte de la concentració de NaAlO₂ en la velocitat màxima de generació d'hidrogen. Tots els experiments van ser realitzats a 348 K i afegint 0,2 g d'Al en pols.

En els experiments duts a terme a concentracions de NaAlO_2 entre 0,10 i 0,31 M es va observar la passivació de l'alumini en pols i la seva posterior reactivació (veure, com a exemple, la Figura 2.10). Aquest fenomen pot ser atribuït a la formació d'una capa $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre la superfície de l'alumini, que atrapa molècules d'aigua que segueixen reaccionant amb el metall per produir hidrogen [14-16] tot i que a una velocitat molt inferior. L'hidrogen generat resta sota la capa passivant fins que la pressió del gas és capaç de trencar-la mitjançant una microexplosió. Seguidament, la solució aquosa pot establir contacte de nou amb el metall, i s'observa la reactivació. El fenomen "passivació/reactivació" de la producció d'hidrogen no es va observar per a concentracions més altes d'aluminat (veure corba superior a la Figura 2.10). Per tant, els resultats obtinguts indiquen que l'addició d'anions aluminat a la solució aquosa té un efecte en la capa passivant que es forma sobre la superfície de l'alumini, reduint o prevenint la passivació del metall (dependent de la concentració dels reactius).

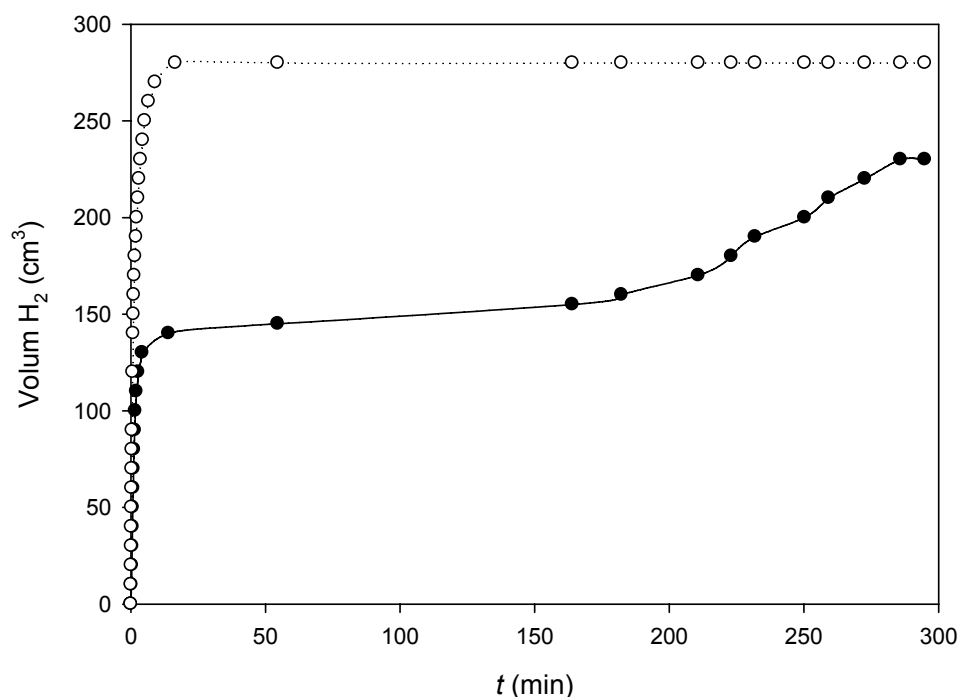


Figura 2.10. Comparació de les corbes de generació d'hidrogen obtingues a partir de 0,2 g Al en pols en NaAlO_2 0,31 M (pH inicial = 12,4; pH final = 12,6) (-●-) i NaAlO_2 0,65 M (pH = 12,7) (-○-) a 348 K.

La formació de la citada capa passivant d'òxid sobre la superfície de l'alumini es va confirmar amb la realització d'un experiment emprant 1,0 g de flocs d'alumini en NaAlO_2 0,1 M. L'anàlisi XRD dels flocs d'alumini passivats, que van ser filtrats i assecats abans que la reactivació de la generació d'hidrogen tingués lloc, va confirmar

la formació d'una fina capa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) i $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nordstrandita) sobre la superfície metàl·lica (Figura 2.11). Per altra banda, l'anàlisi XRD del precipitat final resultant de la reacció completa emprant alumini en pols en solucions aquoses de NaAlO_2 va corroborar la formació de dues fases cristal·lines diferents de $\text{Al}(\text{OH})_3$, concretament de gibbsita i bayerita (Figura 2.11).

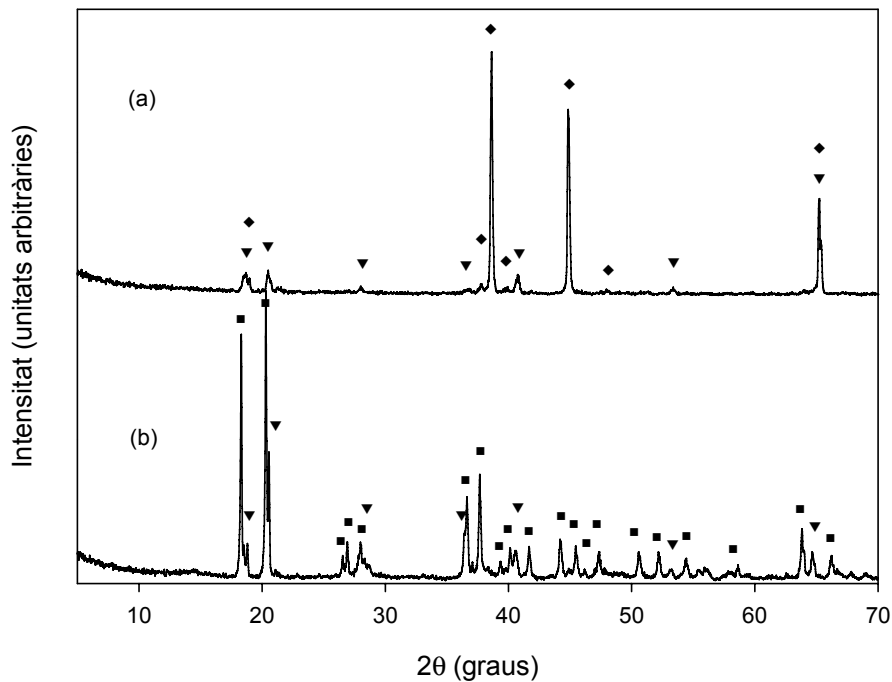


Figura 2.11. Difractogrames corresponents als flocs d'alumini amb la superfície passivada (a) i al subproducte sòlid resultant de l'oxidació de la pols d'alumini en solucions aquoses de NaAlO_2 (b). La identificació dels pics de difracció va confirmar la presència de nordstrandita (♦) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bayerita (▼) ($\text{Al}(\text{OH})_3$) i gibbsita (■) ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

2.3.1.1.2 Models cinètics heterogenis

Per tal d'obtenir un coneixement més profund de la cinètica d'aquest procés de generació d'hidrogen, els resultats obtinguts es van analitzar mitjançant dos models cinètics de partícules esfèriques de mida decreixent [17]. En els sistemes heterogenis sòlid-líquid, la variable més útil per descriure l'evolució d'un sòlid és el grau de reacció, X , que correspon a la relació "massa reaccionada/massa inicial". En funció de l'etapa que controla la reacció es poden obtenir dos models diferents que donen lloc a dos ajustos diferents¹⁰:

¹⁰ La deducció de les equacions (2.5) i (2.6) corresponents als dos models cinètics de partícules esfèriques de mida decreixent es descriu a l'annex E d'aquesta tesi.

- L'equació (2.5) es correspon a l'ajust del model cinètic d'una reacció regida per control químic, és a dir, la reacció química és l'etapa lenta i, per tant, la velocitat és independent de la presència o no d'una capa de productes de reacció formada sobre la superfície del sòlid.

$$1-(1-X)^{1/3}=k_{ex} t \quad (2.5)$$

- L'equació (2.6) representa l'ajust pel model regit per control per transport de matèria a través de la capa de productes de reacció.

$$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}=k'_{ex} t \quad (2.6)$$

En ambdós casos X és el grau de reacció, t és el temps de reacció (s) i k_{ex} i k'_{ex} són les constants aparents de velocitat (s^{-1}).

Els experiments duts a terme amb concentracions de $NaAlO_2$ entre 0,06 i 2,0 M van mostrar un bon ajust del model per a control químic (equació 2.5) durant els primers minuts d'evolució d'hidrogen, però aquest model va deixar de ser vàlid quan va predominar la passivació de l'alumini. A partir d'aquell moment i fins al final de la reacció, els experiments van presentar un bon ajust del model controlat per transport de matèria a través de la capa de productes de reacció (equació 2.6). Els ajustos observats dels resultats experimentals són coherents amb la formació d'una capa d' $Al(OH)_3$ passivant sobre la superfície de les partícules d'Al, fet que dificulta la difusió dels reactius des de la solució aquosa fins al nucli d'alumini metàl·lic. La Figura 2.12 mostra un exemple dels ajustos obtinguts per un experiment emprant $NaAlO_2$ 0,65 M.

El model per a control químic permet calcular l'ordre de reacció aparent n mitjançant l'equació (2.7)¹¹ [17], a partir d'un ajust lineal de les constants aparents de velocitat obtingudes per a diferents concentracions d'aluminat en experiments a una temperatura constant de 348 K, on:

- b és el factor estequiomètric.
- k_q és la constant química de velocitat ($m \cdot s^{-1}$).
- C és la concentració molar de $NaAlO_2$ ($mol \cdot dm^{-3}$).
- n és l'ordre de reacció.
- ρ_{Al} és la densitat molar de l'alumini ($mol \cdot dm^{-3}$).
- r_0 és el radi inicial de la partícula d'Al que reacciona (m).

¹¹ La deducció de l'equació (2.7) es troba a l'apartat E.1.1 de l'annex E d'aquesta tesi.

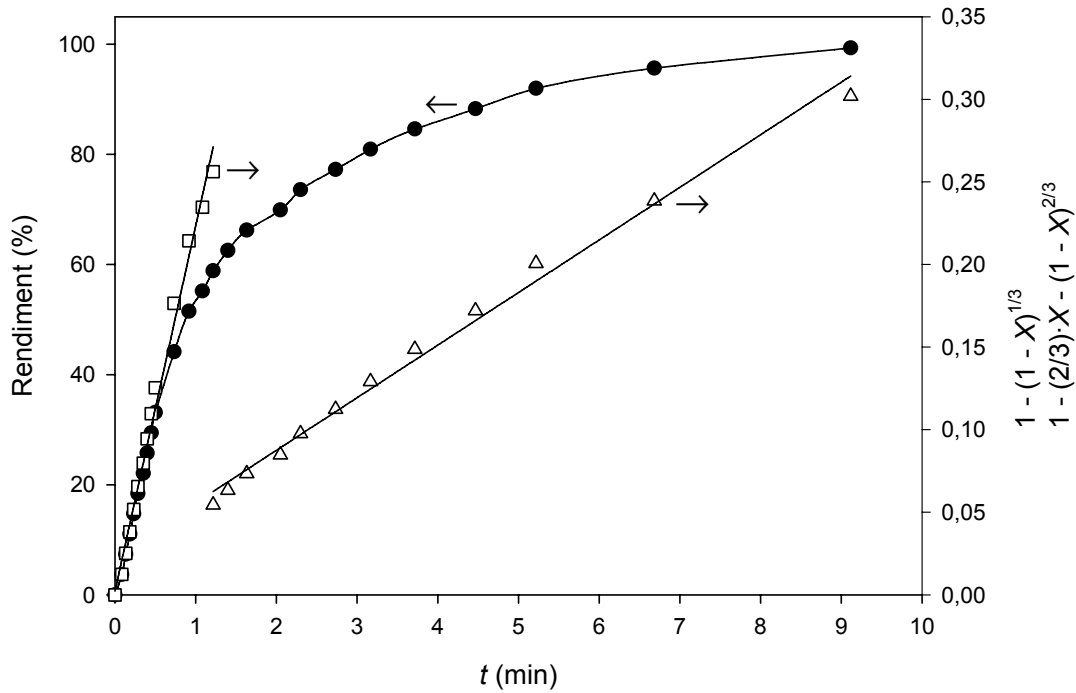


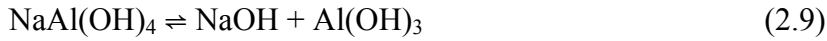
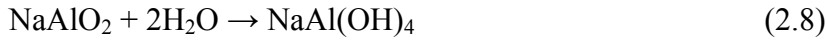
Figura 2.12. Ajust de les dades experimentals obtingudes a partir de 0,2 g d'Al en NaAlO₂ 0,65 M (pH = 12,7) a 348 K mitjançant els models cinètics heterogenis per a control químic (□) i per a control de transport de matèria a través de la capa de productes de reacció (Δ).

$$\log k_{\text{ex}} = \log [(b k_q)/(\rho_{\text{Al}} r_0)] + n \cdot \log C \quad (2.7)$$

A partir de l'ajust lineal definit per l'equació (2.7) es va confirmar que la reacció és de primer ordre (pendent 1,0 i $R^2=0,98$) mentre la formació de la capa de productes a la superfície de l'alumini, que causa la passivació del metall, no pren el control de la velocitat de reacció. A partir de l'ordenada a l'origen de la recta de regressió obtinguda es pot calcular que el valor de la constant química de velocitat, k_q , a 348 K és de 0,010 m·s⁻¹.

Per altra banda, els dos models cinètics heterogenis (equacions (2.5) i (2.6)) també es van comprovar per diversos experiments realitzats emprant solucions aquoses de NaOH i alumini en pols, confirmant que en aquest cas el procés també es troba sota control químic fins que es forma la capa passivant sobre la superfície de l'alumini, moment a partir del qual el model per a control de transport de matèria a través de la capa de productes presenta un bon ajust. Mitjançant l'equació (2.7) es va determinar que la reacció també és de primer ordre. En aquest sentit, cal fer esment que les concentracions de NaAlO₂ i OH⁻ són proporcionals, un fet que s'explica a partir de la reacció (2.8), que té lloc en excés d'aigua [5], i la reacció (2.9), que és un equilibri. Així doncs, es pot concloure que els sistemes químics de corrosió d'alumini en solucions

aquoses de NaOH i NaAlO₂ són de primer ordre respecte els ions OH⁻, fet que suggereix que el mecanisme de la corrosió en aquests dos tipus de solucions podria ser el mateix.



2.3.1.1.3 Efecte de la massa d'alumini

La relació entre la velocitat màxima de generació d'hidrogen i la quantitat d'alumini afegida al reactor es va estudiar realitzant una sèrie d'experiments en NaAlO₂ 0,49 M variant la massa d'alumini afegida, cobrint un interval entre 0,2 i 1,0 g. Tal com es pot observar a la Figura 2.13(a), a mesura que s'incrementava la quantitat d'alumini afegida, la velocitat màxima de generació d'hidrogen esdevenia més elevada. Concretament, es va establir una relació lineal entre la velocitat màxima i la massa d'alumini afegida elevada a 2/3 (Figura 2.13(b)), que podria ser interessant per definir les condicions experimentals requerides per obtenir una velocitat de generació d'hidrogen desitjada en funció de les possibles aplicacions.

En un article on s'estudiava la corrosió d'aliatges de Ni/Al en solucions de NaOH, Hu *et al.* [18] van publicar una relació similar a l'anterior. En aquest estudi, els autors esmentats van observar una relació de proporcionalitat entre la velocitat de producció d'hidrogen i la superfície de l'aliatge disponible per a reaccionar i, a través d'un model cinètic heterogeni¹², van obtenir una expressió on es relacionava la superfície disponible i la massa total d'alumini (equació 2.10):

$$S_{Al,t} = \left(\frac{3 \cdot W_{Al,0}}{\rho} \right) \cdot \frac{1}{R_0} \cdot \left(1 - \frac{V_{H_2,t} \cdot M_{Al}}{33600 \cdot W_{Al,0}} \right)^{2/3} \quad (2.10)$$

- $S_{Al,t}$ és la superfície d'alumini (cm²) disponible a un temps t .
- $W_{Al,0}$ és la massa total d'alumini inicial (g).
- ρ és la densitat de l'alumini (g·cm⁻³).
- R_0 és el radi inicial de les partícules d'alumini (cm).
- $V_{H_2,t}$ és el volum de hidrogen (cm³) produït a un temps t .
- M_{Al} el pes atòmic de l'alumini (g·mol⁻¹).

¹² La deducció del model cinètic heterogeni proposat per Hu *et al.* [18] es detalla a l'apartat F.1 de l'annex F d'aquesta tesi.

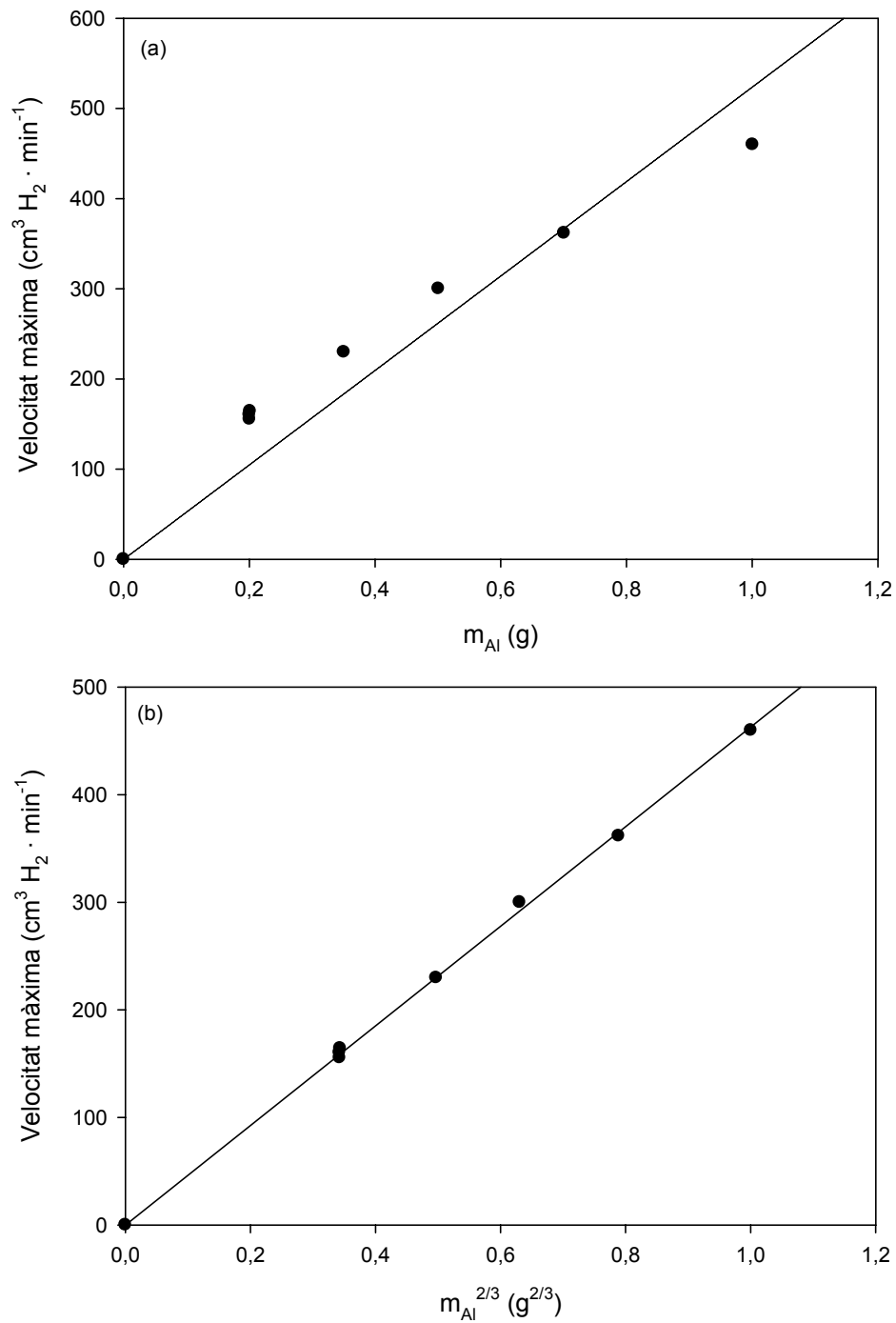


Figura 2.13. (a) representació de les velocitats màximes de producció d'hidrogen respecte la massa d'alumini en pols emprada en experiments a 348 K en solucions de NaAlO_2 0,49 M (pH inicial = 12,7). (b) ajust lineal de les velocitats màximes de producció d'hidrogen respecte la massa d'alumini en pols elevada a 2/3.

Tot i tractar-se d'una relació similar, el model proposat per Hu *et al.* no explica els resultats observats en els experiments en solucions aquoses de NaAlO_2 , ja que la superfície disponible d'alumini no és directament proporcional a la massa elevada a $2/3$. De fet, segons l'equació (2.10), la superfície inicial disponible, $S_{Al,0}$, és directament proporcional a la massa total d'alumini, ja que a temps zero, el volum d'hidrogen produït també és zero i l'equació queda de la següent manera:

$$S_{Al,0} = \frac{3 \cdot W_{Al,0}}{\rho \cdot R_0} = k \cdot W_{Al,0} \quad (2.11)$$

La velocitat de producció d'hidrogen hauria de ser proporcional a la superfície d'alumini disponible per reaccionar, però els resultats experimentals observats (Figura 2.13) mostren que la velocitat màxima presenta un ajust lineal millor respecte la massa total elevada a $2/3$ que no pas respecte la massa total. Tot i que s'ha demostrat la relació lineal entre la superfície total inicial i la massa total inicial (equació 2.11), també és cert que la superfície inicial d'una partícula d'alumini, $S_{Al,p,0}$ (cm^2), és proporcional¹³ a la massa d'aquesta partícula elevada a $2/3$.

Per altra banda, també es va observar que la variació de la massa d'alumini tenia un efecte sobre la passivació. A la Figura 2.14 es mostra que tots els casos van presentar fenòmens de passivació, i que com més alumini s'havia afegit inicialment, menor era el rendiment assolit quan tenia lloc la passivació. No obstant, en tots els casos, excepte per l'experiment emprant 0,2 g d'Al, es va observar el fenomen de "passivació/reactivació" descrit anteriorment¹⁴, i com més quantitat d'alumini s'havia utilitzat en cada experiment, més aviat es va donar la reactivació, i més aviat es va assolir el 100% de rendiment. El fenomen "passivació/reactivació" podria ocórrer abans en els experiments amb quantitats més altes d'alumini a causa d'una reactivació en cadena, ja que la generació d'hidrogen prop de partícules d'alumini passivades podria ajudar a reactivar-les a causa d'un augment local de la temperatura i de l'agitació produïda per les microexplosions esmentades anteriorment¹⁴. Així doncs, segons els resultats experimentals mostrats a la Figura 2.14, es pot deduir que, en principi, per a una quantitat d'alumini molt alta el període de passivació podria ser mínim.

¹³ La proporcionalitat entre la superfície i la massa inicials d'una partícula es demostra a l'apartat F.2 de l'annex F d'aquesta tesi.

¹⁴ Veure apartat 2.3.1.1.1 d'aquesta tesi.

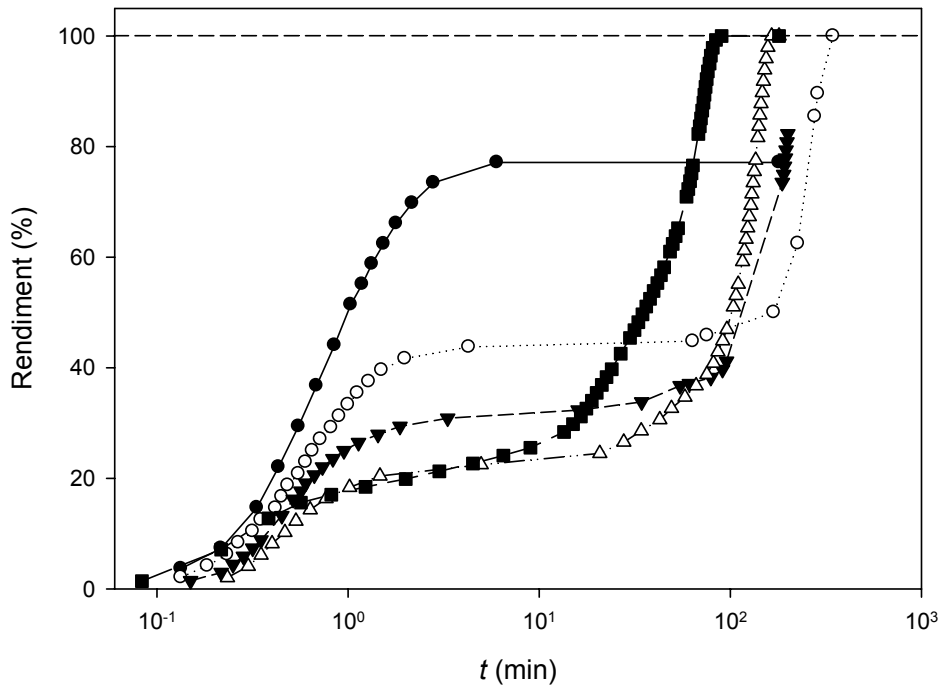


Figura 2.14. Corbes d'evolució d'hidrogen obtingudes amb NaAlO_2 0,49 M (pH inicial = 12,7) a 348 K per a diferents quantitats d'alumini: (-●-) 0,2 g (pH final = 12,9); (-○-) 0,35 g (pH final = 12,9); (-▼-) 0,5 g (pH final = 12,8); (-△-) 0,7 g (pH final = 12,9); (-■-) 1,0 g (pH final = 12,8).

2.3.1.1.4 Efecte de la temperatura

L'efecte de la temperatura en la velocitat de generació d'hidrogen es va avaluar a través de diversos experiments amb NaAlO_2 0,49 M i 0,2 g d'alumini en pols realitzats a diferents temperatures, cobrint un interval entre 338 i 358 K. Com era d'esperar, la velocitat de producció d'hidrogen augmenta incrementant la temperatura de la solució aquosa. Per quantificar aquest efecte es va emprar l'equació d'Arrhenius:

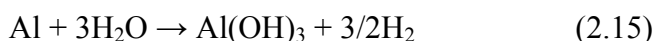
$$k = A \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (2.12)$$

que expressa la dependència de la constant de velocitat, k (s^{-1}), respecte la temperatura, T (K), i l'energia d'activació, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les k es van calcular a partir de les velocitats màximes obtingudes a diferents temperatures i, a través de l'equació (2.12), es va determinar una energia d'activació de $71 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un valor d'energia d'activació superior a $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indica que el procés està regit per control químic en lloc de per transport de matèria. Aquesta hipòtesi es va confirmar a través de la comparació de les corbes d'evolució d'hidrogen obtingudes per a dos experiments realitzats sota les mateixes condicions però amb i sense agitació externa de la solució aquosa, observant que les velocitats i els rendiments obtinguts no presentaven diferències significatives.

L'energia d'activació també es va calcular a partir de les constants de velocitat aparents¹⁵, k_{ex} , obtingudes a través de l'equació (2.5) pels experiments amb NaAlO₂ 0,49 M a temperatures entre 338 i 358 K. El valor obtingut va ser de 79 ± 18 kJ·mol⁻¹, consistent amb l'energia d'activació obtinguda amb el mètode anterior.

2.3.1.1.5 Mecanisme de la corrosió d'alumini en solucions de NaOH i NaAlO₂

Els treballs previs publicats sobre la reacció d'evolució d'hidrogen mitjançant alumini en solucions aquoses d'ions hidròxid han donat lloc a un ventall considerable d'energies d'activació obtingudes (68,4 kJ·mol⁻¹ [5], 51,5-53,5 kJ·mol⁻¹ [19], 46-53 kJ·mol⁻¹ [20], 3 kJ·mol⁻¹ [21]), tot i que en gairebé tots els casos els valors d'energia d'activació indiquen que el pas determinant de la reacció està regit per control químic (excepte els valors d'energia d'activació baixíssims i que depenen del temps publicats per Onuchukwu i Adamu [21]). Com era d'esperar, també s'han proposat diversos mecanismes de corrosió de l'alumini en medi bàsic [14,15,19,21-24]. Cal ressaltar que el valor experimental d'energia d'activació obtingut en NaAlO₂ 0,49 M (71 kJ·mol⁻¹) concorda amb el resultat descrit per Hiraki *et al.* [5] de 68,4 kJ·mol⁻¹ en solucions de NaOH 0,5 M. Aquests valors similars apunten novament a un mecanisme de corrosió de l'alumini semblant en presència de NaAlO₂ o NaOH. A més, les espècies presents al medi de reacció, un cop aquesta ja ha començat, són les mateixes en tots dos casos. Tenint en compte els resultats experimentals descrits als apartats anteriors, a continuació es proposa un mecanisme unificat de corrosió de l'alumini en solucions aquoses de NaAlO₂ i NaOH (vàlid quan la reacció està regida per control químic). Les primeres etapes de la corrosió es podrien dur a terme a través de les següents tres etapes:



En principi, la velocitat màxima hauria d'observar-se a l'inici de la reacció, atès que es tracta del moment en el que la quantitat d'alumini és màxima. No obstant això, la velocitat màxima es va observar després d'un curt període d'inducció, ja que per exposar la superfície metàl·lica directament a l'aigua cal que prèviament s'hidrati la pel·lícula d'òxid sobre la superfície de l'alumini (reacció 2.13) [25] i que seguidament

¹⁵ El càlcul de l'energia d'activació a partir de les constants de velocitat aparents es detalla a l'apartat E.1.2 de l'annex E d'aquesta tesi.

es dissolgui el $\text{Al}(\text{OH})_3$ format (reacció 2.14). La reacció (2.14) és un equilibri, que ha estat descrit en diversos estudis precedents sobre la corrosió anòdica en bateries alumini/oxigen [22-24,26-28], i que sembla determinar tant l'ordre com la velocitat de la reacció. El procés és de primer ordre respecte la concentració d'aluminat en l'interval de concentracions anteriorment esmentat¹⁶ i, per tant, també ho és respecte la concentració d'ions hidròxid, ja que ambdues espècies són proporcionals d'acord amb la constant d'equilibri de la reacció (2.14) ($K=10^{1.5}$ [29]). Tan bon punt la superfície metàl·lica de l'alumini entra en contacte amb l'aigua, la producció d'hidrogen té lloc a través de la reacció (2.15). Sota les condicions experimentals avaluades, l'etapa (2.15) ha de ser una reacció relativament ràpida i termodinàmicament afavorida ($\Delta G = -285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$)¹⁷. Probablement la reacció (2.15) es dona mitjançant tres etapes elementals on hi ha involucrades una molècula d'aigua i un àtom d'hidrogen en cadascuna d'elles. Els àtoms d'hidrogen formats per aquesta via es recombinen ràpidament per formar H_2 .

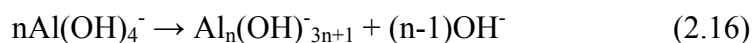
Però, si el mecanisme és el mateix, per què varien les velocitats i els rendiments de la reacció en presència d'aluminat? Quan s'utilitza una solució aquosa de NaAlO_2 , aquesta conté inicialment diverses espècies polimèriques iòniques d'aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_2(\text{OH})_8^{2-}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$...) [30] que poden actuar com a nuclis de cristal·lització de $\text{Al}(\text{OH})_3$, de manera que competeixen amb el procés de precipitació de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre la superfície de l'alumini. En relació amb això, cal recordar que al precipitat obtingut al final dels experiments es va identificar la presència de gibbsita i bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), mentre que la nordstrandita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, segurament el producte inicial de la hidratació de l'alúmina) es va detectar a la superfície de l'alumini d'un experiment inacabat. Aquest fet suggereix que el $\text{Al}(\text{OH})_3$, subproducte final de l'evolució d'hidrogen, es forma preferentment als nuclis de cristal·lització presents a les solucions d'aluminat. L'equilibri (2.14) permet una transferència eficient de l'hidròxid d'alumini produït sobre la superfície metàl·lica cap als citats nuclis de cristal·lització. D'aquesta manera es facilita la reacció (2.15) entre l'alumini metàl·lic i l'aigua i s'explica la millora de les velocitats i els rendiments de producció d'hidrogen en els experiments on s'utilitza NaAlO_2 enlloc de NaOH al mateix pH inicial.

És important destacar que el pH final dels experiments en solucions aquoses d'aluminat sempre és superior al pH final mesurat als experiments en solucions de

¹⁶ Entre 0,01 M i 0,75 M, tal com s'ha descrit a l'apartat 2.3.1.1.1 d'aquesta tesi.

¹⁷ A l'article A.3 de l'annex A apareix un valor de $\Delta G = -445 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$. Aquest valor de ΔG no és correcte en aquestes condicions, ja que es va calcular a partir del valor potencial a pH=0 ($E=2,31\text{V}$). El valor de $\Delta G = -285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ correspon al potencial a pH=14 ($E=2,31-0,83=1,48\text{V}$).

NaOH. Aquest augment del pH en solucions d'aluminat es pot explicar tenint en compte els resultats publicats en estudis anteriors [30,31], que consideren la polimerització de l'aluminat juntament amb la producció d'ions hidròxid addicionals, d'acord amb la reacció (2.16)¹⁸:



El mecanisme proposat en aquest apartat és el més senzill que ens permet explicar tots els resultats publicats fins al moment (excepte alguns resultats sense confirmar dels estudis [19] i [21]) en solucions de NaOH i els resultats obtinguts en solucions de NaAlO₂ descrits en aquesta tesi.

2.3.1.2 Estannat de sodi, Na₂SnO₃

En tots els experiments realitzats¹⁹ en solucions aquoses de Na₂SnO₃ es va observar que, un cop afegit l'alumini en pols, l'evolució d'hidrogen s'iniciava després d'un breu període d'inducció (< 35 s). Per avaluar la reproductibilitat de la generació d'hidrogen en solucions d'estannat es van portar a terme tres experiments replicats sota les mateixes condicions (0,2 g d'Al en Na₂SnO₃ 0,1 M a 348 K, pH inicial = 11,7). La mitja de les velocitats màximes obtingudes va ser de 252 cm³ H₂·min⁻¹, amb una desviació estàndard associada de 6 cm³ H₂·min⁻¹. La mitja dels rendiments obtinguts va ser del 49%, amb una desviació estàndard associada del 2%. Les lleus variacions observades en les velocitats i rendiments experimentals de cada replicat confirmen que la generació d'hidrogen en solucions d'estannat és reproduïble. Cal senyalar que el pH final dels tres replicats va ser lleugerament superior a l'inicial, assolint un valor de 12,2. Aquest lleuger augment en el pH final de la solució es va observar en tots els experiments realitzats en solucions de Na₂SnO₃.

2.3.1.2.1 Efecte de la concentració de Na₂SnO₃

Per tal de determinar l'efecte de la concentració de Na₂SnO₃ en la producció d'hidrogen es van dur a terme experiments a 348 K i 0,2 g d'Al en pols, cobrint un interval de concentracions entre 0,01 i 0,45 M. Respecte l'efecte de la concentració de Na₂SnO₃ sobre la velocitat, es va observar que un increment de la concentració

¹⁸ La reacció (2.16) té un error en un signe a la referència [31].

¹⁹ Els resultats de la generació d'hidrogen en solucions d'estannat corresponen a l'article A.5 de l'annex A d'aquesta tesi, on es detalla el procediment experimental que s'ha seguit.

d'estannat provocava un augment de la velocitat màxima de generació d'hidrogen, observant una relació lineal fins a concentracions de 0,1 M, fet que indica que la reacció és de primer ordre, tal com també es va observar en solucions de NaAlO_2 i NaOH . A concentracions superiors de Na_2SnO_3 0,1 M, les velocitats màximes esdevenen més o menys constants amb una notable dispersió dels resultats obtinguts, que podria ser causada per les limitacions del sistema experimental de mesura a les altes velocitats de producció d'hidrogen assolides.

Pel que fa a l'efecte de la concentració de Na_2SnO_3 sobre el rendiment de generació d'hidrogen (Figura 2.15), es va observar un valor de rendiment màxim del 77% per a un experiment utilitzant Na_2SnO_3 0,025 M (pH inicial = 11,2). Els rendiments es van reduir fins a 30-40% per a concentracions d'estannat superiors a 0,1M i inferiors a 0,020 M. Aquesta caiguda dels rendiments a concentracions inferiors a 0,020 M pot ser probablement causada pels valors de pH obtinguts ($\text{pH} < 11,1$) quan s'utilitzen concentracions molt baixes d'estannat, ja que el pH inicial de l'experiment no és prou elevat per dissoldre la capa d'òxid passivant sobre la superfície de l'alumini i, en conseqüència, l'eficiència de la generació d'hidrogen és baixa.

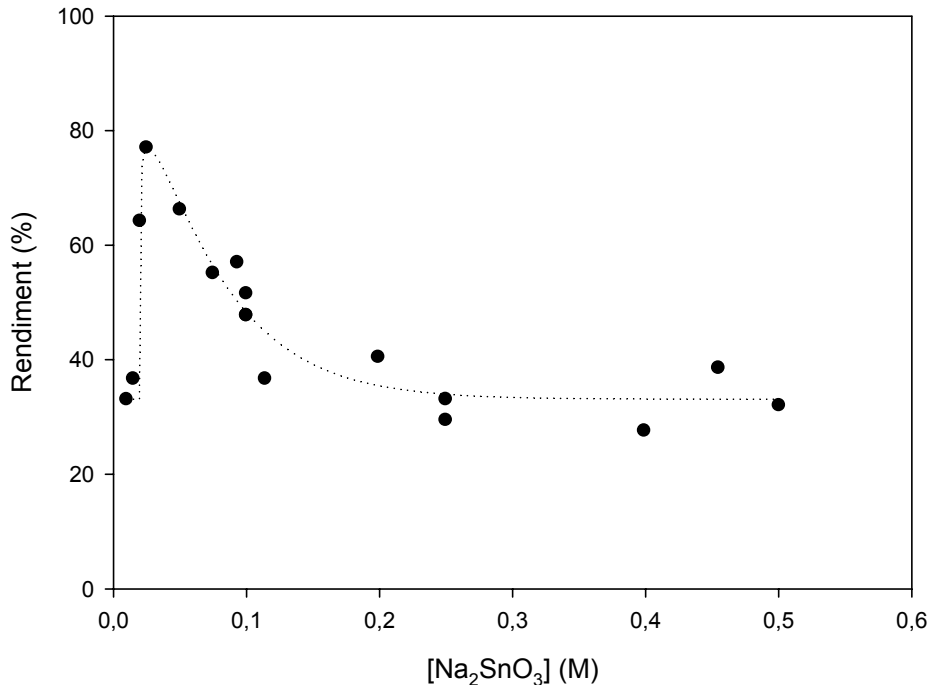


Figura 2.15. Efecte de la concentració de Na_2SnO_3 en el rendiment de generació d'hidrogen. Tots els experiments van ser realitzats a 348 K i afegint 0,2 g d'Al en pols.

El comportament experimental del rendiment de generació d'hidrogen a concentracions de Na_2SnO_3 superiors a 0,020 M es pot explicar a través del lligam existent entre el rendiment i la relació molar $\text{Al}/\text{Na}_2\text{SnO}_3$ (α). A la Figura 2.16 es representen gràficament els resultats obtinguts per a 23 experiments a $\text{pH} \geq 11,2$ on varia tant la quantitat d'alumini afegida, com la concentració de Na_2SnO_3 i el pH. Tot i representar conjuntament resultats d'experiments on es modifiquen totes aquestes diverses variables, s'hi pot observar una clara tendència: com més alt és el valor α , més gran és el rendiment de generació d'hidrogen obtingut. El màxim observat a la Figura 2.15 correspon a un valor α d'aproximadament 4. La tendència observada es va confirmar realitzant un experiment amb un valor α de 10 (1,5 g Al en Na_2SnO_3 0,075 M a 348 K) pel qual es va obtenir un rendiment del 89%.

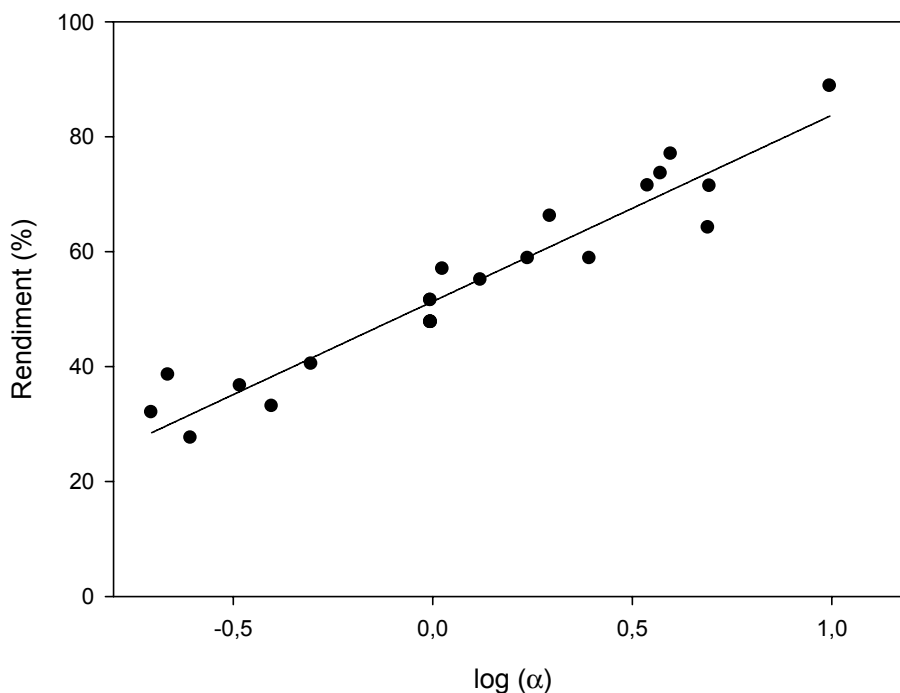


Figura 2.16. Relació entre el rendiment de generació d'hidrogen i $\log(\alpha)$, on α és la relació molar $\text{Al}/\text{Na}_2\text{SnO}_3$, per a experiments realitzats a 348 K i a pH inicial $\geq 11,2$.

2.3.1.2.2 Models cinètics heterogenis

Els dos models cinètics heterogenis [17] utilitzats per estudiar el comportament de la corrosió d'alumini en solucions d'aluminat de sodi²⁰ també es van fer servir per modelitzar els resultats obtinguts en solucions d'estannat de sodi. Els experiments estudiats cobrien un interval de concentracions de Na_2SnO_3 des de 0,025 fins a 0,1 M.

²⁰ Veure l'apartat 2.3.1.1.2 d'aquesta tesi.

Durant la primera etapa de l'evolució d'hidrogen es va observar un bon ajust del model per control químic (equació 2.5), excepte durant el període d'inducció inicial causat per la dissolució de la capa d'òxid d'alumini (Al_2O_3) inicial que recobreix les partícules d'alumini (equacions (2.13) i (2.14)) [25]. Un cop més, el model per control químic va deixar de ser vàlid quan la velocitat de producció d'hidrogen disminuïa a causa de la repassivació de les partícules d'alumini. A partir d'aquest moment i fins al final de la reacció, el procés de generació d'hidrogen va mostrar un bon ajust del model controlat per transport de matèria a través de la capa de productes (equació 2.6).

A partir de l'ajust dels resultats experimentals es va determinar $k_q = 0,12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i es va confirmar que el procés és de primer ordre respecte la concentració de Na_2SnO_3 quan el model per control químic és vàlid (equació 2.7). En aquest sentit, s'ha comprovat experimentalment que les concentracions de Na_2SnO_3 i OH^- són proporcionals. Així doncs, es pot concloure que el sistema químic de corrosió d'alumini en solucions aquoses de Na_2SnO_3 també és de primer ordre respecte els ions OH^- , fet que suggereix que el mecanisme de la corrosió en solucions d'estannat podria ser similar al mecanisme de corrosió en solucions de NaOH i NaAlO_2 que s'ha proposat a l'apartat 2.3.1.1.5.

2.3.1.2.3 Efecte de la massa d'alumini

La relació entre la velocitat màxima de generació d'hidrogen i la quantitat d'alumini afegida es va estudiar realitzant una sèrie d'experiments en solucions de Na_2SnO_3 0,1 M a 348 K i variant la massa d'alumini afegida, cobrint un interval entre 0,07 i 1,0 g. A diferència del comportament observat en l'oxidació d'alumini en solucions d'aluminat²¹, en aquest cas s'observa una relació lineal entre la velocitat màxima i la massa d'alumini afegida. Aquesta relació és coherent amb l'equació (2.11), ja que la velocitat de reacció ha de ser proporcional a la superfície d'alumini disponible i, per un nombre elevat de partícules petites, la superfície disponible és proporcional a la massa total d'alumini en pols afegida al sistema.

²¹ Veure apartat 2.3.1.1.3 d'aquesta tesi.

2.3.1.2.4 Efecte de la temperatura

L'avaluació de l'efecte de la temperatura es va portar a terme amb una sèrie d'experiments afegint 0,2 g d'Al en solucions aquoses de Na_2SnO_3 0,1 M a diferents temperatures, cobrint un interval entre 293 i 348 K. Com era d'esperar, la velocitat de generació d'hidrogen va augmentar en incrementar la temperatura de la solució aquosa. Les constants de velocitat, k , obtingudes a partir de les velocitats màximes dels experiments de la sèrie van servir per determinar l'energia d'activació del procés (equació 2.12), obtenint un valor de $73 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aquest valor d' E_a , igual que en el cas de l'aluminat de sodi²², indica que el procés està regit per control químic [17].

L'energia d'activació també es va calcular a partir de les constants de velocitat aparents²³, k_{ex} , obtingudes a través de l'equació (2.5) pels experiments realitzats a diferents temperatures, obtenint un valor de $74 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, molt similar a l'energia d'activació determinada a través del mètode anterior. És important subratllar que els valors d'energia d'activació obtinguts per la corrosió d'alumini en solucions d'estannat de sodi són molt semblants als valors obtinguts en solucions d'aluminat de sodi²² i en solucions d'hidròxid de sodi [5]. Novament, aquesta semblança entre els valors d'energia d'activació suggereix un mecanisme similar de corrosió d'alumini en solucions aquoses.

2.3.1.2.5 Reaccions secundàries

Durant la reacció de generació d'hidrogen es va observar la formació de dos subproductes sòlids: un sòlid blanc en pols parcialment suspès en la solució aquosa, que es va atribuir al $\text{Al}(\text{OH})_3$ format durant l'oxidació de l'alumini en pols, i un sòlid esponjós, gris i porós que es mostra a la Figura 2.17(a). Una anàlisi per XRD d'aquest sòlid va permetre determinar que es tractava d'estany metàl·lic (Figura 2.18). Les anàlisis per SEM-EDS²⁴ van confirmar que aquest sòlid es tractava d'una matriu d'estany amb cristalls d'hidròxid d'alumini incrustats (Figura 2.17(b)). Per tant, la formació d'estany implica que les espècies de Sn^{4+} presents a la solució alcalina, bàsicament $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ [32], es van reduir a Sn metàl·lic durant la generació d'hidrogen.

²² Veure apartat 2.3.1.1.4 d'aquesta tesi.

²³ El càlcul de l'energia d'activació a partir de les constants de velocitat aparents es detalla a l'apartat E.1.2 de l'annex E d'aquesta tesi.

²⁴ Les sigles SEM-EDS es corresponen a la microscòpia electrònica d'escombrat acoblada a l'espectroscòpia de raig X d'energia dispersiva, *Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

De fet, al final dels experiments també es va observar la formació d'un col·loide grogós suspès a la solució aquosa. Un col·loide similar, que es va identificar com a estany metàl·lic, es descriu en un treball anterior [33] on utilitzaven Na_2SnO_3 com a inhibidor de la corrosió d'ànodes d'alumini.

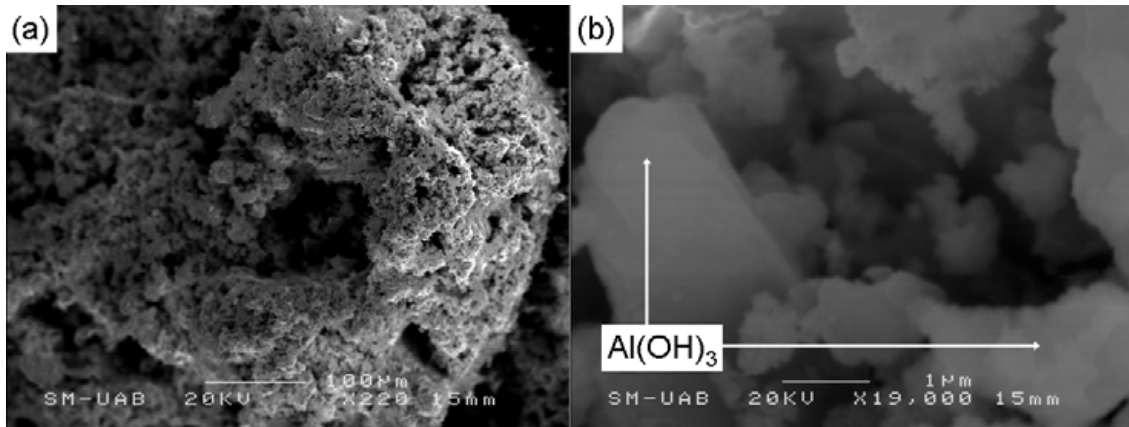


Figura 2.17. Imatges de SEM del subproducte porós obtingut a partir de l'oxidació de pols d'alumini en Na_2SnO_3 0,075 M (pH inicial = 11,6; pH final = 12,3) a 348 K després de 4,5 h, (a) 220x augment, (b) 19000x augment.

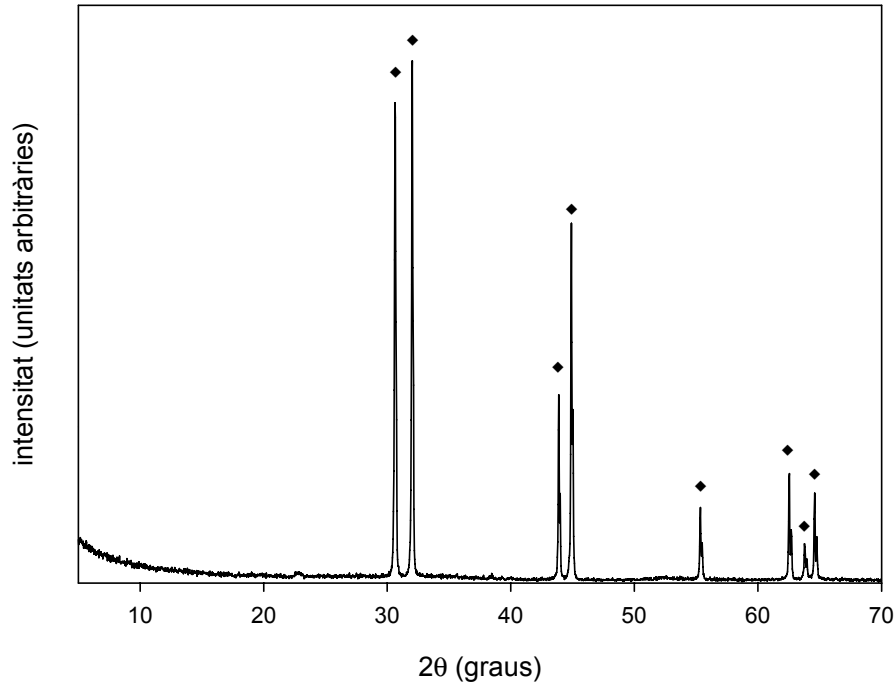


Figura 2.18. Difractograma corresponent al subproducte porós. La identificació dels pics de difracció va confirmar la presència d'estany metàl·lic (♦) (Sn).

Per tal d'estudiar la formació de Sn, es van prendre diverses mostres de la pols d'alumini a diferents temps de reacció en solucions aquoses de Na_2SnO_3 0,075 M a 348 K. La Figura 2.19 recull les imatges SEM d'aquestes mostres de la pols d'alumini. Tot i que a les imatges 2.19(a) i 2.19(c) no s'observen diferències entre les partícules d'alumini causades per la reacció amb l'estannat de sodi, les imatges SEM a 19000x augments (Figures 2.19(b) i 2.19(d)) mostren la formació de micropartícules d'estany sobre la superfície de l'alumini, uns segons després que l'alumini entrés en contacte amb la solució de Na_2SnO_3 . Les microanàlisis EDS de les mostres d'alumini van confirmar que la deposició d'estany sobre l'alumini s'incrementava amb el temps de reacció. Tenint en compte que l'alumini és un agent reductor més fort que l'hidrogen, sembla raonable que les espècies iòniques d'estany reaccionin amb l'alumini per formar Sn metàl·lic [33].

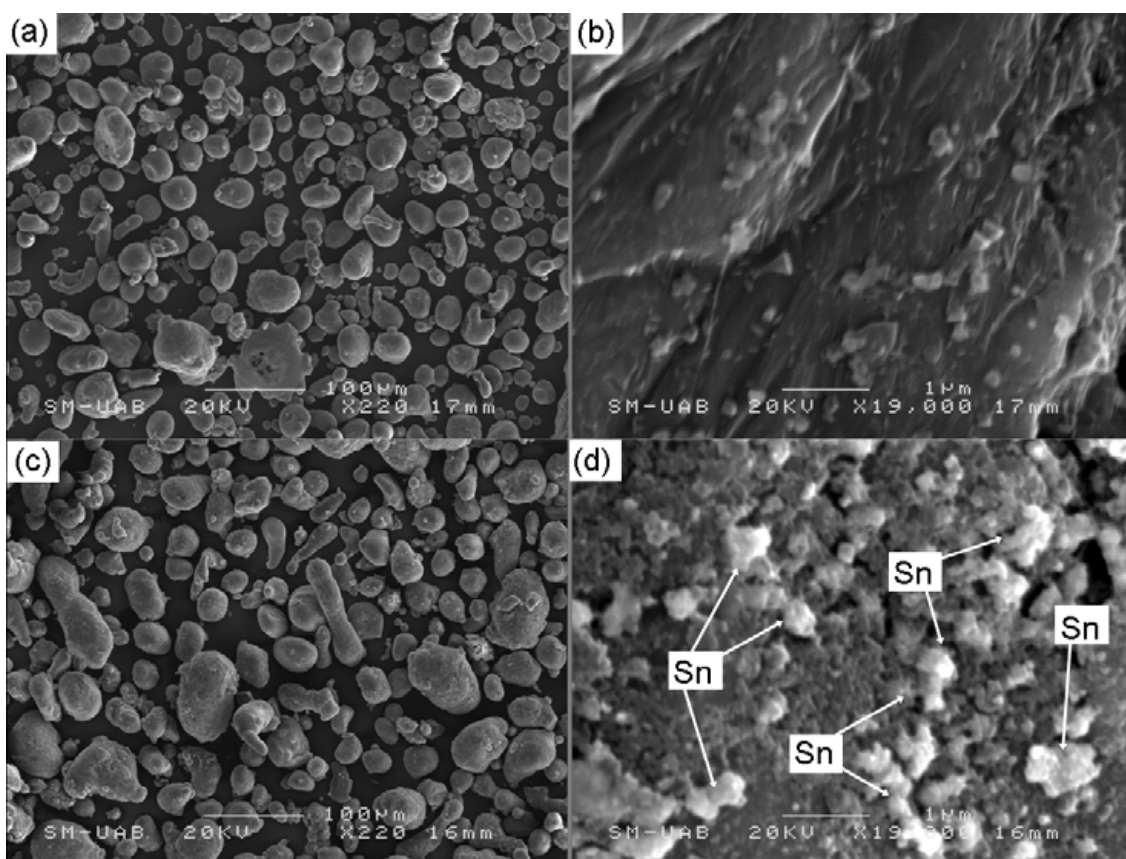


Figura 2.19. Imatges de SEM de les partícules d'alumini tractades amb Na_2SnO_3 0,075 M a 348 K a diferents temps de reacció, (a) $t = 0$ s, 220x augments, (b) $t = 0$ s, 19000x augments, (c) $t = 20$ s, 220x augments, (d) $t = 20$ s, 19000x augments.

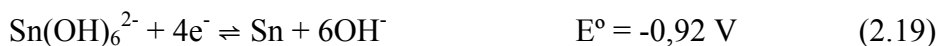
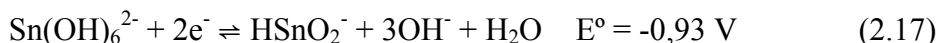
Un cop demostrada l'existència d'una reacció secundària (reducció de $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ a Sn) que competia amb la generació d'hidrogen, es va investigar la possible formació d'espècies de Sn(II) o de SnH_4 , termodinàmicament viables d'acord amb els diagrames de Pourbaix [34] i altres estudis [35,36]. Primerament, una valoració redox de la solució aquosa final amb Ce^{4+} [37] va demostrar l'absència d'espècies de Sn(II) a la solució aquosa al final de la reacció. En segon lloc, el gas generat durant la reacció de 0,2 g d'Al en Na_2SnO_3 0,1 M es va analitzar per GC/MS [35] i no es va detectar la presència de SnH_4 , deduint que aquest hidrur gasós no es produïa. Finalment, es va realitzar un balanç de matèria per l'estany al sistema químic objecte d'estudi. El contingut d'estany total es va analitzar, mitjançant la tècnica ICP-AES²⁵, a la solució aquosa inicial, als subproductes sòlids i a la solució aquosa final d'un experiment amb 0,2 g d'Al en 75 ml de Na_2SnO_3 0,1 M. Els resultats obtinguts (Taula 2.5) confirmen que el contingut total d'estany a la solució inicial és igual a la suma dels continguts totals d'estany al subproducte sòlid i a la solució final, tenint en compte els errors experimentals associats a cada resultat.

Taula 2.5. Resultats de les anàlisis de Sn mitjançant ICP-AES experiment amb 0,2 g d'Al en 75 ml de Na_2SnO_3 0,1 M (pH inicial = 11,7; pH final = 12,1) a 348 K, que va generar 140 cm³ de H₂.

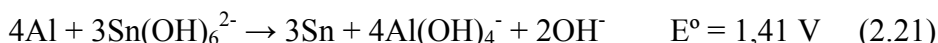
	Contingut de Sn (g)
Solució inicial	0,836 ± 0,004
Solució final	0,503 ± 0,017
Subproducte sòlid	0,317 ± 0,016
Solució final + Subproducte sòlid	0,82 ± 0,02

Així doncs, tots els resultats obtinguts indiquen que l'estany es forma directament sobre la superfície de l'alumini i que no es produeixen espècies de Sn(II) ni tampoc SnH_4 volàtil com a subproductes finals. Tot i això, es pot suposar que les espècies de Sn(II) es formen com a intermedis de vida curta segons les reaccions (2.17) i (2.18) [38]. A partir de la combinació d'aquestes reaccions obtenim la semireacció (2.19) de reducció des de $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ fins a Sn metàl·lic:

²⁵ Les sigles ICP-AES es corresponen a la espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma per acoblament induït, "*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*".



L'alumini actua com a agent reductor d'acord amb la reacció (2.20) que juntament amb la reacció (2.19) dóna la reacció global (2.21):



Per tant, sembla raonable plantejar que l'alumini pateix dues reaccions en competència (2.15) i (2.21) que produeixen hidrogen o estany metàl·lic, respectivament. Aquesta hipòtesi es va corroborar calculant la quantitat necessària d'alumini per produir tot l'hidrogen gas i tot l'estany metàl·lic a l'experiment descrit a la Taula 2.5, a partir de l'estequiometria de les reaccions (2.15) i (2.21). A més, la reacció secundària (2.21) també explica el lleuger increment del pH de la solució aquosa al final de la generació d'hidrogen, a causa de la formació d'ions hidròxid. En aquest sentit, cal tenir en compte que el SnO_3^{2-} no actua com a reactiu cíclic durant el procés de generació d'hidrogen ja que, segons la reacció (2.21), una part de l'estannat en la solució aquosa es consumeix per produir estany metàl·lic.

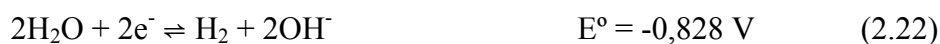
2.3.1.2.6 Mecanisme de la corrosió d'alumini en solucions de Na_2SnO_3

Tal com s'ha indicat a l'apartat 2.3.1.2.4, la semblança entre els valors d'energia d'activació per la corrosió d'alumini en solucions de NaOH, NaAlO_2 i Na_2SnO_3 suggereix l'existència d'un mecanisme similar per tots tres sistemes, almenys mentre la reacció està regida per control químic. No obstant, el possible mecanisme també ha de donar una explicació que justifiqui l'alta velocitat de generació d'hidrogen observada utilitzant Na_2SnO_3 en comparació a les velocitats obtingudes en NaOH i NaAlO_2 al mateix pH inicial (veure Taula 2.4).

Tal com s'ha comentat a l'apartat 1.6 del capítol d'Introducció, el comportament electroquímic i les propietats de la corrosió de l'alumini en presència d'estany han estat ben estudiades en treballs anteriors [28,33,39-41]. Algunes investigacions [33,42] han demostrat que l'anió SnO_3^{2-} pot ser un inhibidor efectiu de la

corrosió d'ànodes de magnesi i alumini en solucions alcalines, a través de la reducció de l'estannat per formar una capa porosa de Sn sobre la superfície metàl·lica de l'ànode. A més, els antecedents [28,39] reporten que l'addició de petites quantitats de Sn als ànodes d'alumini pot incrementar-ne el potencial anòdic respecte l'alumini pur. Un estudi recent [41] descriu que les inclusions de Sn poden actuar com a centres catòdics durant el procés de corrosió en l'atac químic d'aliatges d'Al/Sn, donat que l'evolució d'hidrogen està més afavorida sobre l'estany que sobre l'alumini [43]. Així mateix, una altra investigació [40] descriu que l'addició de Sn als càtodes de Ni/Al (aliatge tipus níquel-Raney) també disminueix el sobrepotencial d'evolució d'hidrogen, afavorint-ne la generació. En aquest sentit, s'ha de tenir en compte que un procés de corrosió metàl·lica es porta a terme a partir l'acció de cel·les galvàniques locals, on les semireaccions anòdica i catòdica ocorren simultàniament sobre la superfície metàl·lica [23,44]. De fet, tal com s'ha mencionat a l'apartat 1.6.1.1 del capítol d'Introducció, una investigació recent [45] descriu la formació de microcel·les galvàniques en materials basats en alumini preparats en un molí de boles amb In, Ga, Bi i Sn on l'alumini actuaria com a ànode i el metall de dopatge com a càtode, amb l'objectiu d'incrementar la generació d'hidrogen a partir de la reacció del material en aigua.

Tenint en compte aquests treballs antecedents, sembla factible proposar que les micropartícules metàl·liques d'estany dipositades sobre la superfície de l'alumini (reacció 2.21) poden actuar com a centres catòdics disminuint el sobrepotencial de la generació d'hidrogen de la semireacció de reducció (2.22). L'alumini actuaria com a centre anòdic portant a terme la semireacció d'oxidació (2.20), amb la conseqüent formació d'una microcel·la galvànica Sn-Al.



Tenint en compte tot el que s'ha exposat fins ara, a continuació es proposa un mecanisme general (esquematzat a la Figura 2.20) que inclou el mecanisme proposat prèviament a l'apartat 2.3.1.1.5, i que permet descriure el comportament de la corrosió de l'alumini en solucions de NaOH, NaAlO₂ i Na₂SnO₃:

- a) Les primeres etapes de la reacció de l'alumini en solucions aquoses serien les mateixes per NaOH, NaAlO₂ i Na₂SnO₃ i es portarien a terme a través de les reaccions (2.13)-(2.15).

- b) Posteriorment, la superfície de les partícules d'alumini metàl·lic és accessible a la solució aquosa i, en conseqüència, l'alumini reacciona amb el Na_2SnO_3 per formar micropartícules metàl·liques d'estany que queden dipositades sobre la seva superfície, alhora que també reacciona amb l'aigua per generar hidrogen, a través de les reaccions en competència (2.21) i (2.15), respectivament. El lleuger augment del pH de la solució al final de l'experiment és coherent amb la formació d'estany a través de la reacció (2.21).
- c) Tan bon punt s'han format les micropartícules d'estany i, en conseqüència, la microcel·la galvànica Sn-Al, l'evolució d'hidrogen es porta a terme bàsicament sobre la superfície del Sn a través de la semireacció (2.22), observant una velocitat de generació d'hidrogen molt superior respecte els sistemes amb solucions aquoses de NaOH i NaAlO_2 .
- d) Passat un cert temps, la concentració d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ que es forma com a subproducte assoleix un valor crític a partir del qual s'acumula sobre la superfície de l'alumini, produint el canvi cap a un mecanisme controlat per transport de matèria a través de la capa de productes de reacció. La formació de les micropartícules d'estany podria prevenir localment la repassivació de l'alumini un cop s'ha iniciat la generació d'hidrogen [41].

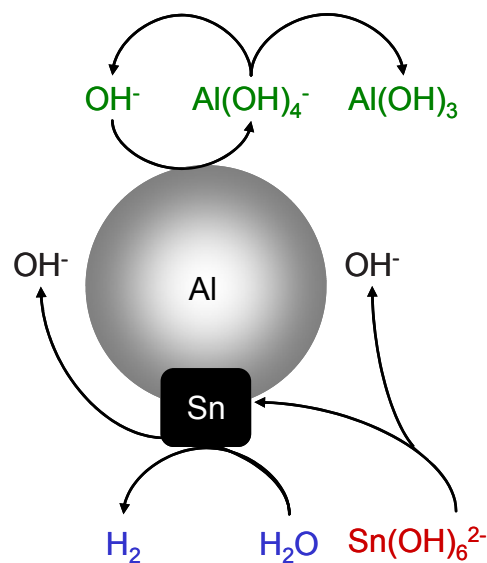


Figura 2.20. Esquema del mecanisme de la generació d'hidrogen a partir d'alumini en solucions d'estannat. Els coeficients estequiomètrics s'han eliminat per simplificar-lo.

2.3.2 Promotors de la corrosió d'alumini: aigua de mar i suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$

Considerant que els resultats precedents han demostrat que el pH no és l'únic paràmetre que controla l'eficiència del procés, i que aquesta es pot modular variant la composició de la solució aquosa, es proposa l'ús de promotors de la corrosió de l'alumini en solucions aquoses lleugerament alcalines com a estratègia per evitar o prevenir la passivació de l'alumini a un pH inferior respecte els antecedents [1-3]. En aquest sentit, l'aigua de mar, que per les seves propietats intrínseques ha estat considerada un medi relativament corrosiu i químicament agressiu [46], és un candidat ideal per acomplir aquest objectiu. De fet, fa unes tres dècades es va patentar un procés de producció d'hidrogen utilitzant pols de Fe i Mg en aigua de mar [47], on la corrosió del Mg tenia lloc ràpidament. A més, l'ús d'aigua de mar pot ser atractiu com a medi aquós per a la producció d'hidrogen en zones costaneres, illes o en aplicacions marines i submarines.

Tot seguit es discuteixen els resultats experimentals obtinguts emprant NaAlO_2 en aigua de mar²⁶. En tots els experiments es va emprar 1,0 g d'Al en pols. Com s'explicarà a continuació, la clau per prevenir la passivació de les partícules d'alumini es basa en la formació de suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2.3.2.1 Efecte de l'aigua de mar en solucions de NaAlO_2

Per tal d'avaluar els efectes sobre la generació d'hidrogen provocats per l'ús NaAlO_2 en aigua de mar, es van realitzar dos experiments a les mateixes condicions però en un cas la solució de NaAlO_2 es va preparar en aigua destil·lada i en l'altre es va fer servir aigua de mar²⁷. Cal senyalar que en aquest últim cas es va observar la formació d'una suspensió blanca, que va aparèixer tan bon punt el NaAlO_2 va entrar en contacte amb l'aigua de mar. Aquesta suspensió va ser emprada com a medi de reacció i, tal com es mostra a la Figura 2.21, l'ús d'aquesta suspensió va prevenir la passivació de la superfície de l'alumini durant la seva oxidació, aconseguint una eficiència en la generació d'hidrogen clarament molt millor que l'observada dissolent l'aluminat de sodi en aigua destil·lada. Concretament, amb l'ús de la suspensió en aigua de mar es va

²⁶ Els resultats de la generació d'hidrogen mitjançant l'oxidació de l'alumini en aigua de mar promoguda per suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ corresponen a l'article A.4 de l'annex A d'aquesta tesi, on també es detalla el procediment experimental que s'ha seguit. El pH es va mesurar a l'inici i al final de tots els experiments realitzats. El pH final només s'ha especificat en cas que s'observessin diferències significatives ($\pm 0,1$) amb el valor inicial.

²⁷ L'aigua de mar emprada en aquest estudi es va prendre a la Platja de la Barceloneta de la ciutat de Barcelona.

assolir un rendiment del 100% en uns 5 minuts, amb una velocitat de generació d'hidrogen d'uns $700 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ que es va mantenir durant quasi tot l'experiment.

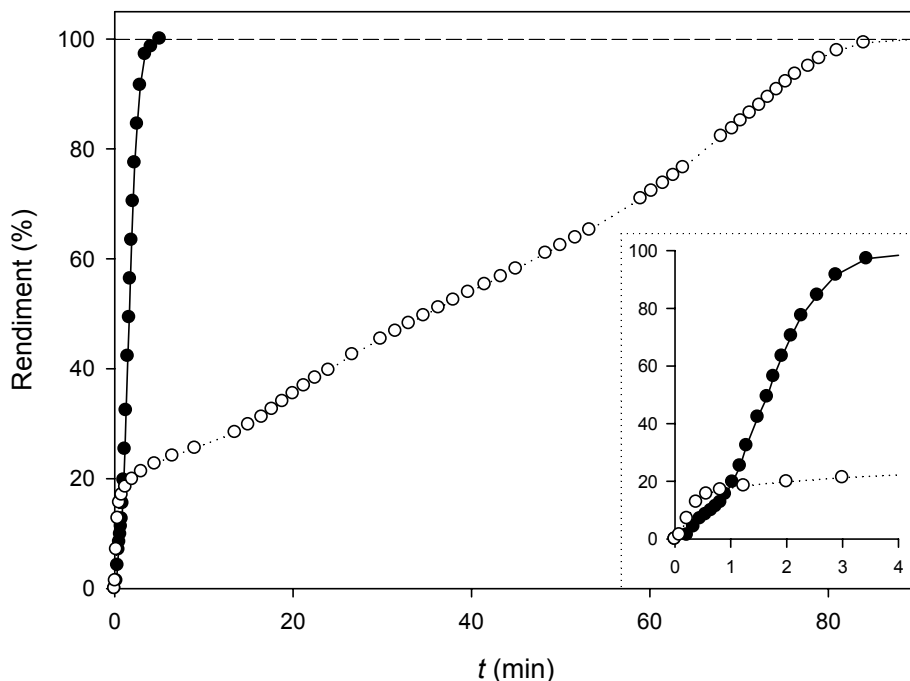


Figura 2.21. Efecte de l'aigua de mar en NaAlO_2 0,49 M a 348 K i 1,0 g d'Al emprant: (-●-) aigua de mar (pH = 12,5); (-○-) aigua destil·lada (pH inicial = 12,7, pH final = 12,8). El requadre mostra l'ampliació dels 4 minuts inicials de les reaccions.

Per tal d'esbrinar si la naturalesa de la substància alcalina tenia algun rol en els resultats de producció d'hidrogen observats en aigua de mar, es van dur a terme diversos experiments amb NaOH i NaAlO_2 en aigua destil·lada i en aigua de mar, afegint la mateixa quantitat d'alumini, mantenint la temperatura a 348 K i partint d'un pH inicial de 13,0 en tots els casos perquè tots els experiments fossin comparables. Els resultats obtinguts (Figura 2.22) mostren que la passivació de l'alumini també es va prevenir utilitzant NaOH en aigua de mar, tot i que els resultats fent servir NaAlO_2 van ser millors respecte els obtinguts en NaOH en tots els casos.

Pel que fa a les possibles causes d'aquesta reducció dels fenòmens de passivació de l'alumini en aigua de mar, es va suposar que podien estar relacionades amb el contingut de NaCl en l'aigua de mar, o bé amb els sòlids en suspensió originats a l'afegir-hi el NaAlO_2 . Una anàlisi per XRD del sòlid que es forma en suspensió va revelar la presència de $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristal·lí (bayerita) juntament amb altres fases amorfes d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ associades a la línia base irregular que s'observa al difractograma (Figura

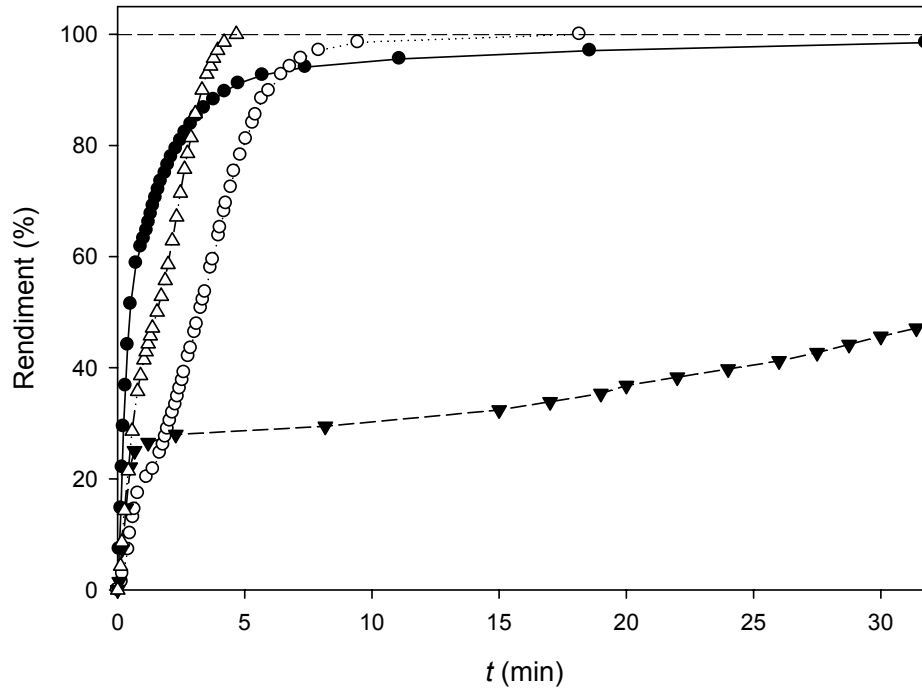


Figura 2.22. Resultats obtinguts de la generació d'hidrogen emprant 1,0 g Al en pols a 348 K i pH inicial = 13,0 en: (-●-) NaAlO₂ 2,0 M en aigua destil·lada; (-Δ-) NaAlO₂ 2,5 M en aigua de mar (pH final = 12,9); (-○-) NaOH 0,2 M en aigua de mar; (-▼-) NaOH 0,1 M en aigua destil·lada.

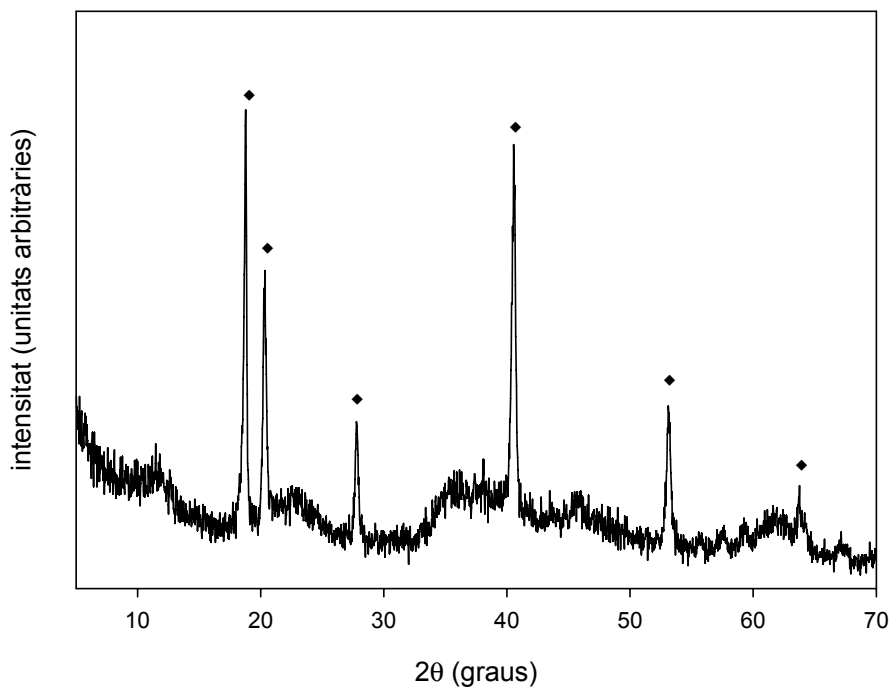


Figura 2.23. Difractograma del sòlid format en la mescla NaAlO₂ + aigua de mar. La identificació dels pics de difracció va revelar la presència de Al(OH)₃ (bayerita, ♦) al sòlid en suspensió.

2.23). La seqüència de precipitació de la bayerita (fase amorfa → pseudobohemita → bayerita) [48] justifica la presència de fases amorfes en el sòlid que es forma en suspensió, ja que aquesta seqüència de precipitació segueix la regla d'Ostwald de les fases²⁸ [49,50].

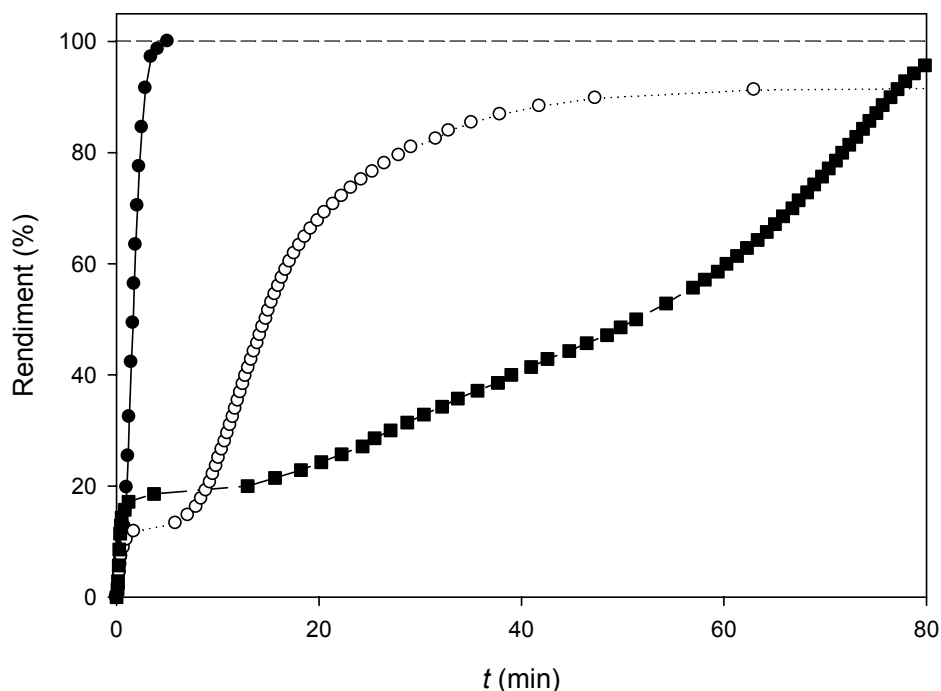


Figura 2.24. Efecte del NaCl i de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió en la corrosió de 1,0 g d'Al en solucions de NaAlO_2 0,49 M a 348 K en: (-●-) aigua de mar (suspensió sense filtrar, pH = 12,5); (-○-) aigua de mar (suspensió filtrada, pH inicial = 12,2, pH final = 12,5); (-■-) solució de NaCl 35 g·dm⁻³ en aigua destil·lada (pH inicial = 12,7, pH final = 12,8).

Per tal d'aclarir el motiu d'aquest efecte tan important sobre la generació d'hidrogen, es van dur a terme diferents experiments que van permetre analitzar separatament les causes hipotètiques d'aquesta reducció de la passivació. En primer lloc, es va estudiar l'efecte del NaCl sobre la corrosió de l'alumini en aigua destil·lada i aluminat preparant una solució aquosa de concentració de NaCl similar a la de l'aigua de mar (35 g·dm⁻³). Tal com es mostra a la Figura 2.24, la presència de NaCl en solucions de NaAlO_2 en aigua destil·lada no només no va reduir la passivació de l'alumini, sinó que va empitjorar l'eficiència de la producció d'hidrogen. A continuació, es va realitzar un altre experiment emprant com a medi de reacció la solució resultant de

²⁸ Segons la regla d'Ostwald de les fases, en la precipitació d'un sòlid, enlloc de formar-se la fase sòlida que per les condicions particulars del sistema és la més estable termodinàmicament, es forma primer una fase menys estable. D'acord amb aquesta regla, les fases termodinàmicament més inestables recristal·litzen gradualment cap a fases més estables.

filtrar la suspensió obtinguda afegint NaAlO_2 en aigua de mar. En aquest cas, l'ús de la solució filtrada va millorar lleugerament l'eficiència de la generació d'hidrogen en comparació a l'experiment realitzat amb una solució d'aluminat en aigua destil·lada (Figura 2.24), però aquesta eficiència encara es trobava molt lluny de l'obtinguda utilitzant la suspensió en aigua de mar. Per tant, es pot concloure que les partícules de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) en suspensió actuen com a promotores de l'oxidació de l'alumini, prevenint la seva passivació superficial. Per tal de confirmar aquesta conclusió, es van realitzar diversos experiments utilitzant solucions de NaAlO_2 en aigua destil·lada i partícules de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió. Els resultats obtinguts es descriuen als apartats següents.

2.3.2.2 Simulació de suspensions en aigua de mar usant NaAlO_2 i hidròxids sòlids

2.3.2.2.1 Efecte de la composició de la suspensió

Amb l'objectiu d'avaluar l'efecte de l'hidròxid d'alumini com a promotor de la prevenció de la passivació de l'alumini, es van portar a terme dos experiments de generació d'hidrogen preparant suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ en aigua de mar i en aigua destil·lada, sense NaAlO_2 al medi. En aquest cas, l'eficiència observada en la producció d'hidrogen va ser millor en aigua destil·lada (rendiment 78%, velocitat màxima $46 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Al}$) que en aigua de mar (rendiment 6%, velocitat màxima $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Al}$). Aquesta diferència d'eficiències podria ser probablement causada per la diferència entre el pH inicial de la suspensió en aigua destil·lada (9,1) i en aigua de mar (8,1), ja que en aquest últim cas el pH inicial no seria prou elevat per atacar la capa d'òxid que recobreix l'alumini i el protegeix de la corrosió. La diferència entre els pH inicials d'aquestes suspensions podria estar ocasionada per una dissociació inferior de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en aigua de mar respecte la dissociació en aigua destil·lada a les mateixes condicions, o bé per la precipitació d'altres hidròxids insolubles, fet que podria consumir anions OH^- lliures.

Seguidament, per tal d'estudiar si un canvi de la composició de l'hidròxid en suspensió presentava efectes sobre la generació d'hidrogen, es van realitzar dos experiments preparant suspensions similars en una solució de NaAlO_2 0,1 M en aigua destil·lada, per tal que ambdues suspensions presentessin un pH inicial suficientment alcalí (12,7) que permetés un inici ràpid de la corrosió de l'alumini. Els compostos escollits per preparar les suspensions van ser, en un cas, partícules d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fases

crystal·lines gibbsita + bayerita) i, en l'altre cas, partícules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, un altre hidròxid poc soluble d'un catió comú a la composició de l'aigua de mar. A partir dels resultats obtinguts, es confirma que ambdues suspensions van tenir un efecte positiu sobre la producció d'hidrogen, tot i que l'efecte de la suspensió d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ va ser superior (Figura 2.25). Per altra banda, si es comparen les corbes de generació d'hidrogen corresponents a les suspensions d'ambdós hidròxids en presència i absència de NaAlO_2 a la solució aquosa, i també es tenen en compte els resultats observats utilitzant una solució aquosa de NaAlO_2 en absència d'hidròxids en suspensió, es detecta un efecte sinèrgic en la generació d'hidrogen fruit de la combinació de suspensions d'hidròxids en solucions aquoses de NaAlO_2 , ja que els rendiments obtinguts són superiors a la suma dels rendiments quan aquests compostos s'utilitzen de forma separada al medi de reacció (Figura 2.25).

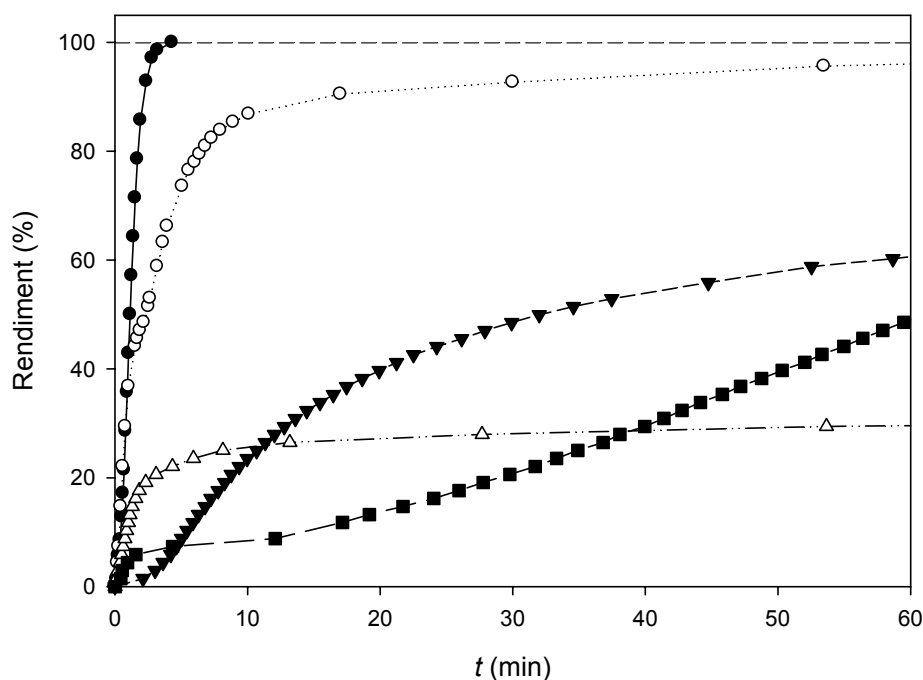


Figura 2.25. Efecte de la composició de la suspensió en l'evolució d'hidrogen amb 1,0 g d'Al a 348 K en: (-●-) NaAlO_2 0,1 M + $\text{Al}(\text{OH})_3$ 40 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 12,7; pH final = 12,8); (-○-) NaAlO_2 0,1 M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 40 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 12,7; pH final = 12,6); (-▼-) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 40 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 9,1, pH final = 10,2); (-Δ-) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 40 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH inicial = 12,6, pH final = 12,4); (-■-) NaAlO_2 0,1 M (pH inicial = 12,2, pH final = 12,4). Es va fer servir aigua destil·lada a tots els experiments.

Tots els resultats descrits als apartats precedents confirmen que les suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparades en solucions aquoses de NaAlO_2 tenen un rol important en la prevenció de la passivació superficial de l'alumini. D'acord amb el mecanisme proposat

a l'apartat 2.3.1.1.5 (reaccions 2.13)-(2.15)), l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ que es forma com a subproducte de la generació d'hidrogen (reacció 2.15) pot passivar de nou la superfície de l'alumini. Assumint que la generació d'hidrogen en suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ es fonamenta en el mecanisme anteriorment proposat emprant solucions aquoses d'aluminat de sodi, les altes velocitats i rendiments observats suggereixen que les partícules sòlides d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió (bayerita + gibbsita) actuen com a nuclis de cristal·lització de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ que es forma durant l'oxidació de l'alumini. En aquestes condicions experimentals, l'equilibri (2.14) pot transferir fàcilment l'hidròxid d'alumini format a la superfície de les partícules d'alumini fins a aquests nuclis de cristal·lització en suspensió, mitjançant ions aluminat. De fet, el mecanisme de nucleació i creixement de cristalls d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ mitjançant gèrmens cristal·lins en solucions càustiques d'aluminat de sodi ja ha estat estudiat prèviament [31, 51, 52]. L'estructura Al-O-Al és idèntica per les fases cristal·lines bayerita i gibbsita, que només es diferencien en la disposició de l'empaquetament de les capes²⁹ [11]. Per aquesta raó, la precipitació d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristal·lí en els licors Bayer industrials³⁰ es realitza amb gèrmens de cristalls de bayerita o gibbsita [51]. La precipitació de l'hidròxid d'alumini ocorre sobre la superfície del germen suspès en la solució [52]. En conclusió, l'ús de suspensions de partícules d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ permet prevenir la passivació superficial de l'alumini durant el procés de generació d'hidrogen, ja que la precipitació del subproducte format es dona preferentment sobre el germen d'hidròxid d'alumini en suspensió.

L'efecte del tipus de compost alcalí dissolt en les suspensions d'hidròxid també es va avaluar comparant els resultats de la generació d'hidrogen emprant suspensions de $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ preparades a partir de solucions aquoses de NaAlO_2 0,1 M i NaOH 0,017 M que presentaven el mateix pH inicial (12,2). Si bé el rendiment de la reacció en ambdós experiments va assolir el 100%, en l'experiment realitzat amb NaAlO_2 dissolt es va observar una velocitat màxima molt superior ($850 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Al}$) a

²⁹ L'hidròxid d'alumini pot existir en forma amorfa o com una de les tres fases cristal·lines anomenades gibbsita, bayerita i nordstrandita. En fase cristal·lina, cada ió alumini presenta una coordinació octaèdrica amb sis hidròxids, cada ió alumini té tres Al veïns i cada hidròxid està coordinat amb dos Al. Les capes es mantenen unides per una xarxa de ponts d'hidrogen. La disposició d'aquestes capes és la diferència essencial entre les fases cristal·lines. En la gibbsita, els ions hidròxid d'una capa estan apilats directament sobre els ions hidròxid de la següent capa, seguint un empaquetament de tipus AB-BA-AB. En la bayerita, els hidròxids s'ubiquen en les depressions de les capes inferiors i superiors, seguint un empaquetament de tipus AB-AB. La nordstrandita també presenta un empaquetament de tipus AB-AB i està formada per capes alternades de gibbsita i bayerita.

³⁰ Un licor Bayer és una solució càustica d'aluminat de sodi concentrat obtinguda després de dissoldre mineral bauxita en hidròxid de sodi calent, i utilitzada en el procés de Bayer per la producció industrial d' Al_2O_3 a partir de la bauxita.

l'experiment realitzat amb NaOH dissolt ($290 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$). Per tant, en aquestes condicions, la passivació superficial d'alumini es va prevenir de forma més eficient en la suspensió que contenia NaAlO_2 dissolt. Cal assenyalar que, tot i que les solucions aquoses de NaAlO_2 0,1 M i de NaOH 0,017 M presentaven el mateix pH inicial, després de l'addició d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en pols a ambdues solucions, el pH va augmentar en el medi que contenia NaAlO_2 (12,7) però es va mantenir en medi NaOH (12,2). Tal com ja s'ha explicat a l'apartat 2.3.1.1.5, aquest augment del pH observat en solucions d'aluminat es pot justificar considerant la polimerització de l'aluminat juntament amb la producció d'ions hidròxid addicionals, d'acord amb la reacció (2.16) anteriorment citada.

2.3.2.3 Optimització de suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en solucions de NaAlO_2

2.3.2.3.1 Avaluació de la concentració de NaAlO_2

La dependència de l'efecte sinèrgic anteriorment esmentat respecte la concentració de NaAlO_2 es va avaluar a partir d'una sèrie d'experiments mantenint constant la quantitat d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió i variant la quantitat de NaAlO_2 dissolt, cobrint un interval de concentracions des de 0,01 fins a 0,49 M. A partir de les corbes de generació d'hidrogen d'aquesta sèrie d'experiments (Figura 2.26) s'observa que la velocitat de producció d'hidrogen és més gran a concentracions superiors de NaAlO_2 . Concretament, en l'experiment combinant $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió en NaAlO_2 0,49 M es va assolir un rendiment del 100% en tan sols 2 minuts amb una velocitat màxima de generació d'hidrogen d'uns $1200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$, és a dir, 2,6 vegades superior a la velocitat màxima obtinguda en absència d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió. De tota manera, una concentració de NaAlO_2 de només 0,01 M va ser suficient per assolir un 100% de rendiment (després d'un temps de reacció de 77 minuts) amb una velocitat màxima superior a $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ a un valor de pH aproximadament 12. Aquesta concentració de NaAlO_2 es va seleccionar per a dur a terme experiments posteriors, ja que el valor de pH assolit en aquestes condicions permet una manipulació més segura del medi aquós de reacció i és més acceptable ambientalment que no pas les solucions aquoses més concentrades o les solucions fortament alcalines emprades als antecedents [1-3].

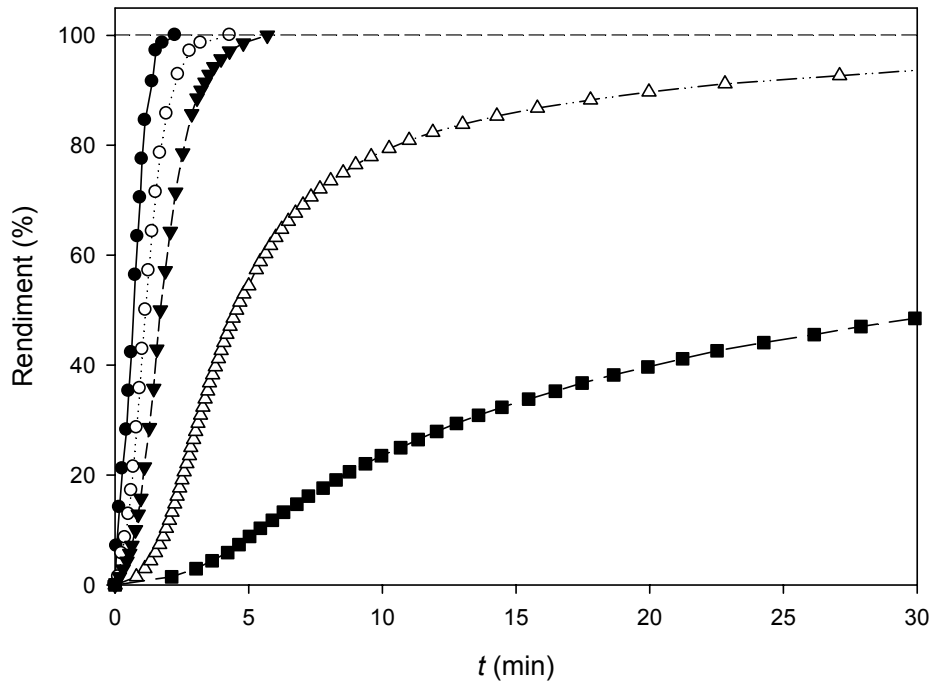


Figura 2.26. Efecte de la concentració de NaAlO_2 sobre l'evolució d'hidrogen a partir de 1,0 g Al en suspensions de Al(OH)_3 $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 348 K: (-●-) NaAlO_2 0,49 M (pH = 13,1); (-○-) NaAlO_2 0,1 M (pH inicial = 12,7, pH final = 12,8); (-▼-) NaAlO_2 0,05 M (pH = 12,2); (-△-) NaAlO_2 0,01 M (pH inicial = 12,1, pH final = 10,8); (-■-) sense NaAlO_2 (pH inicial = 9,1, pH final = 10,2). Totes les solucions es van preparar en aigua destil·lada.

2.3.2.3.1 Avaluació de la quantitat d' Al(OH)_3 en suspensió

En aquest cas, la variació de l'efecte sinèrgic es va avaluar a partir d'una sèrie d'experiments realitzats modificant la quantitat d' Al(OH)_3 en suspensió des de 5 fins a $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i fixant la concentració de NaAlO_2 a 0,01 M, per tal de limitar l'alcalinitat del medi i facilitar l'observació dels efectes provocats per la variació de la quantitat d'hidròxid en suspensió. En tots els casos, els pH es trobaven al voltant de 12. En aquest cas, tots els experiments de la sèrie van assolir un rendiment del 100% en la generació d'hidrogen, excepte l'experiment on no es va emprar Al(OH)_3 en suspensió, que només va assolir un 20% de rendiment. A partir de la comparació de les corbes de generació d'hidrogen de la Figura 2.27 s'observa que les condicions experimentals més efectives van correspondre a l'experiment amb Al(OH)_3 $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ en una solució NaAlO_2 0,01 M. En aquestes condicions, el temps d'inducció inicial previ a l'inici de l'evolució d'hidrogen va ser el més baix i la velocitat de producció d'hidrogen (superior a $200 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ Al) va ser similar a la de l'experiment on s'utilitzava el doble d'hidròxid d'alumini en suspensió.

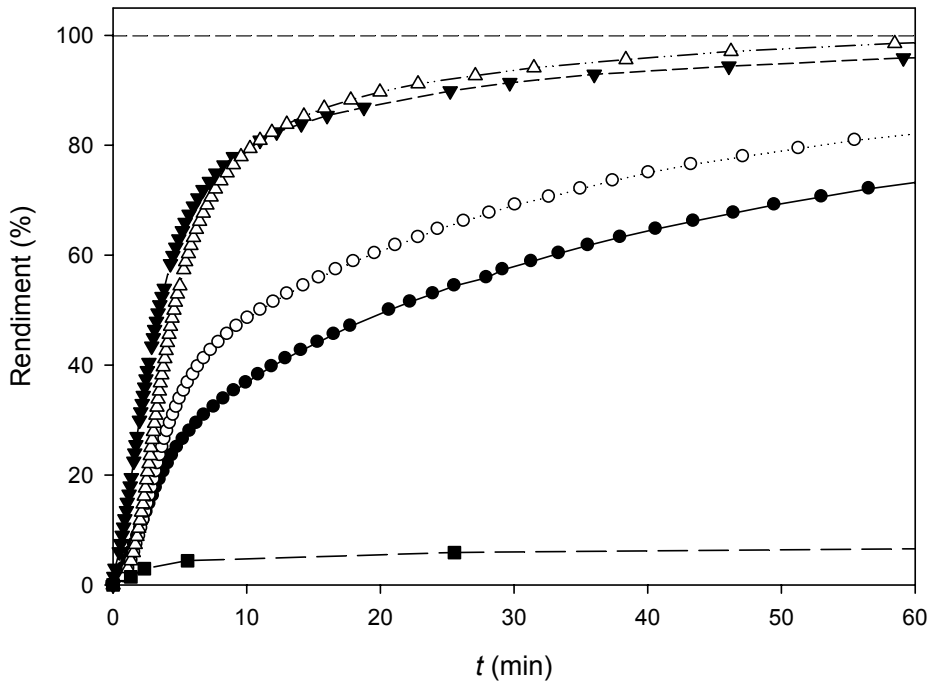


Figura 2.27. Efecte de la variació de la quantitat d'Al(OH)₃ sobre la generació d'hidrogen a partir de 1,0 g Al en NaAlO₂ 0.01 M en aigua destil·lada: (-Δ-) Al(OH)₃ 40 g·dm⁻³; (-▼-) Al(OH)₃ 20 g·dm⁻³; (-○-) Al(OH)₃ 10 g·dm⁻³; (-●-) Al(OH)₃ 5 g·dm⁻³; (-■-) sense Al(OH)₃.

2.3.2.4 Experiments consecutius

Els experiments consecutius es van portar a terme amb l'objectiu d'avaluar la idoneïtat d'un sistema candidat per la generació d'hidrogen de forma prolongada. D'acord amb els resultats de l'apartat anterior, les condicions experimentals escollides van ser una suspensió d'Al(OH)₃ 20 g·dm⁻³ en una solució aquosa de NaAlO₂ 0,01 M en aigua destil·lada, amb un pH al voltant de 12. Els resultats obtinguts en els experiments consecutius realitzats van demostrar l'eficàcia del sistema químic de generació d'hidrogen en etapes seqüencials, assolint rendiments al voltant del 90% en tots els casos. Tot i això, els experiments consecutius realitzats després de la primera addició d'alumini van mostrar velocitats màximes inferiors, probablement a causa de la lleugera caiguda del pH de la suspensió al final de cada experiment, i a l'augment de la quantitat d'Al(OH)₃ al reactor, que va generar un llot blanc i viscos. Particularment, l'oxidació de 1,0 g Al pot arribar a produir 2,9 g d'Al(OH)₃. Així doncs, malgrat que al primer experiment la quantitat d'hidròxid en suspensió va ser de 20 g·dm⁻³, al segon ja va ser de 49 g·dm⁻³ i va seguir augmentant fins al quart experiment consecutiu (136 g·dm⁻³). En aquest sentit, és possible que les velocitats de producció d'hidrogen dels últims experiments consecutius fossin inferiors a causa de la difusió més lenta de les espècies en un medi de reacció més viscos: al primer experiment es va observar una velocitat de

$220 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Al mentre que pel quart experiment consecutiu la velocitat màxima només va ser de $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Així doncs, en una aplicació real per a la generació contínua d'hidrogen caldria extreure el $\text{Al}(\text{OH})_3$ del reactor i s'hauria d'afegir aigua per tal de mantenir una quantitat òptima d'hidròxid en suspensió. No obstant, cal senyalar que tots els experiments consecutius realitzats van millorar substancialment els resultats obtinguts en absència d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en suspensió.

2.4 Comparativa de la generació d'hidrogen en els diferents sistemes desenvolupats

Taula 2.6. Recull dels millors resultats obtinguts en els diversos sistemes de generació d'hidrogen mitjançant oxidació d'alumini estudiats. En tots els casos la temperatura és de 348 K. Els experiments s'han ordenat per velocitats màximes de producció d'hidrogen decreixent.

Experiment	massa AAA (g)	$v_{\text{màx}}^a$ ($\text{cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	R (%)	t final (min) _b	pH inici	pH final
Al pols en Na_2SnO_3 0,25 M	0,2	1715	33	1	12,0	12,5
Al pols en NaAlO_2 2,0 M	0,2	1685	100	1,7	13,0	13,0
Al pols en NaAlO_2 0,49 M + $\text{Al}(\text{OH})_3$ 40 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,0	1200	100	2,3	13,1	13,1
Al/Co pols + 0,1 g NaBH_4 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturat	0,2	936	84	75	12,6	11,1
Al pols en NaAlO_2 0,49 M en aigua de mar	1,0	700	100	5	12,5	12,5
Al/Si pols + 0,1 g NaBH_4 en H_2O	0,2	460	69	60	7,0	9,8
Al pols en NaAlO_2 0,01 M + $\text{Al}(\text{OH})_3$ 20 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,0	220	100	77	12,1	12,2
Al pols en NaBO_2 2,39 M	0,2	185	100	24	12,0	12,1
Al/Si pols en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturat	0,2	158	76	100	12,6	11,2

^a velocitats màximes de producció d'hidrogen normalitzades per massa d'AAA o per massa d'AAA+ NaBH_4 .

^b El temps final indica la durada de cada experiment de generació d'hidrogen.

Considerant tots els sistemes de generació d'hidrogen que han estat objecte d'estudi en aquest capítol, a la Taula 2.6 es recullen els millors resultats obtinguts per a les diverses condicions experimentals avaluades en la generació d'hidrogen mitjançant oxidació d'alumini en solucions aquoses. Concretament, s'observa que la velocitat màxima més elevada ($1715 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Al) s'ha obtingut emprant 0,2 g Al en pols

en una solució de Na_2SnO_3 0,25 M, tot i que en aquest cas concret només s'assoleix un rendiment del 33% a causa de la competència entre les reaccions (2.15) i (2.21), tal com s'ha detallat a l'apartat 2.3.1.2.6. En canvi, l'experiment que presenta la velocitat màxima més elevada ($1685 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$) i que alhora assoleix un rendiment del 100% en la producció d'hidrogen es va dur a terme emprant 0,2 g Al en pols en una solució de NaAlO_2 2,0 M. El principal inconvenient d'utilitzar solucions de NaAlO_2 és que si s'augmenta la quantitat d'alumini afegida en la solució s'observen fenòmens de passivació superficial de l'alumini que impedeixen que la velocitat màxima es mantingui durant tot l'experiment, tal com s'ha explicat a l'apartat 2.3.1.1.3.

Així doncs, l'experiment que assoleix un rendiment del 100%, que no presenta reaccions en competència amb la producció d'hidrogen, que tampoc mostra fenòmens de passivació emprant 1,0 g Al en pols, i que presenta la velocitat més elevada ($1200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$), es va realitzar en una suspensió de $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en NaAlO_2 0,49 M (veure Taula 2.6). Si es comparen els resultats d'aquest experiment amb els resultats obtinguts en els sistemes de generació d'hidrogen divulgats en els antecedents (veure Taula 1.10 del capítol de Introducció), es pot constatar que només hi ha dos experiments que superin la velocitat màxima de $1200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ i presentin una eficiència del 100% ($>2500 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ en NaOH 10 M a 298 K [3], $4080 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ en NaOH 5,75 M a 343-363 K [1]). Malgrat que en aquests dos experiments anteriors la velocitat màxima és major, en ambdós casos s'utilitzen solucions fortament alcalines, fet que comporta riscos tant de seguretat en la manipulació com ambientals. En canvi, en l'experiment emprant $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en NaAlO_2 0,49 M s'obté una elevada velocitat màxima de producció d'hidrogen a $\text{pH} = 13$ que permet una manipulació més segura del medi aquós de reacció i és més acceptable ambientalment que no pas les solucions bàsiques concentrades emprades als anteriors. D'altra banda, si es comparen els resultats d'aquest experiment amb els resultats dels sistemes de generació d'hidrogen obtinguts per diversos grups d'investigació que es basen en incrementar la reactivitat de l'alumini (veure Taula 1.13 del capítol de Introducció) s'observa que l'ús de suspensions d'hidròxid d'alumini en solucions d'aluminat aporta un mètode de generació d'hidrogen més ràpid i eficient que els proposats per altres grups de recerca. Concretament, els tres millors resultats de la Taula 1.13 es corresponen als següents experiments: aliatge Al/Bi/ MgCl_2 (80:10:10) en H_2O a 298 K (velocitat màxima $800 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, rendiment 96,6% [53]), aliatge Al/Bi/Ga/Zn/ CaH_2 (80:8:2:8:2) en H_2O a 298 K (velocitat màxima $470 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,

rendiment 94,6% [45]) i Al/Ni (80:20) en NaOH 0,46 M a 333 K (velocitat màxima $410 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, rendiment 100% [18]). Per tant, un sistema basat en una suspensió de $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en NaAlO_2 0,49 M és 1,5 vegades més ràpid que un sistema basat en un aliatge Al/Bi/ MgCl_2 activat mecànicament, 2,6 vegades més ràpid que un sistema basat en un aliatge Al/Bi/Ga/Zn/ CaH_2 activat mecànicament i 2,9 vegades més ràpid que un sistema basat en un aliatge Al/Ni en NaOH 0,46 M. També convé subratllar que l'alumini que s'utilitza en un sistema de generació d'hidrogen basat en suspensions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en solucions de NaAlO_2 no requereix cap tipus d'emmagatzematge especial, a diferència dels aliatges d'alumini activats mecànicament, que han de ser emmagatzemats a baixes temperatures i en atmosfera inert, fet que dificulta la seva aplicabilitat final.

Un cas que també presenta molt bons resultats en la producció d'hidrogen es basa en l'ús de les suspensions obtingudes afegint NaAlO_2 en aigua de mar. Particularment, emprant 1,0 g Al en pols en NaAlO_2 0,49 M en aigua de mar s'ha obtingut una velocitat màxima d'uns $700 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Al i un rendiment del 100%, superant la velocitat màxima de tots els casos recollits a la Taula 1.13, exceptuant l'aliatge Al/Bi/ MgCl_2 activat mecànicament, que presenta una velocitat màxima $800 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ [53]. També s'ha demostrat experimentalment l'efectivitat d'un sistema de generació d'hidrogen a un pH més baix, al voltant de 12, emprant una suspensió d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en una solució de NaAlO_2 0,01 M en aigua destil·lada, obtenint una velocitat màxima de $220 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Al i un rendiment del 100%. Els resultats obtinguts en aquest experiment superen la velocitat màxima i l'eficiència observades en experiments que fan servir materials compostos i aliatges activats mecànicament com ara Al/KCl, Al/NaCl, Al/ Al_2O_3 , Al/Ga/In i Al/Ga/In/Sn/Zn (veure Taula 1.13 del capítol de Introducció).

En cas que l'aplicació final requereixi una capacitat gravimètrica d'hidrogen superior a la que pot assolir un sistema de generació d'hidrogen basat en alumini (3,7% en massa si es té en compte l'aigua), es poden emprar mesclures sòlides d'aliatge Al/Co i NaBH_4 com a reactius per a generar hidrogen en medi bàsic. Tal com s'ha explicat anteriorment, emprant 0,2 g d'Al/Co (69:31) i 0,1 g de NaBH_4 en una solució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es va observar una velocitat màxima de generació d'hidrogen de $936 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Al/Co+ NaBH_4 amb un rendiment del 84%. En aquest cas, la capacitat gravimètrica d'hidrogen del sistema era del 5,5% (12,4% en massa si no es té en compte l'aigua).

Per tant, convé subratllar que la Taula 2.6 ofereix un ventall de possibilitats que permetrà escollir quines condicions experimentals seran les més adients en funció dels requeriments d'una aplicació final d'aquests processos de generació d'hidrogen mitjançant l'oxidació d'alumini en solucions aquoses.

En relació amb la potència que es podria obtenir de l'hidrogen generat, i tenint en compte els càlculs descrits a l'equació (1.73) del capítol de Introducció, una velocitat de producció d'hidrogen de $1200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ com la que s'observa en l'experiment emprant $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en NaAlO_2 $0,49 \text{ M}$ equivaldria a 194 W g^{-1} de potència teòrica generada amb una H_2FC (veure equació (2.23))³¹ [54]:

$$\frac{1,2 \text{ dm}^3 \text{ H}_2}{1 \text{ min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{24,44 \text{ dm}^3 \text{ H}_2} \cdot \frac{2,37 \cdot 10^5 \text{ J}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} \cdot \frac{1000 \text{ Wh}}{1 \text{ kWh}} = 194 \text{ W} \quad (2.23)$$

Cal fer esment que aquest valor de potència s'ha calculat considerant que l'eficiència de l' H_2FC és del 100%. Tal com ja s'ha mencionat a la Introducció (Taula 1.3), a la pràctica les H_2FC no assoleixen el 100% d'eficiència i caldria corregir aquest valor tenint en compte l'eficiència real de la H_2FC utilitzada. Tanmateix, a partir de l'equació (2.23) es pot concloure que la velocitat de generació observada en aquestes condicions és adequada per alimentar H_2FC .

A banda dels estudis recollits en aquest capítol, una patent recent de la UAB [55] recull diversos resultats del nostre grup de recerca que resten pendents de publicació en forma d'article. Aquesta patent, que s'inclou a l'Annex C d'aquesta tesi, conté diversos resultats de sistemes de generació d'hidrogen emprant alumini i solucions aquoses a $\text{pH} \geq 12$ en combinació amb diverses sals inorgàniques que actuen com a promotors de la reacció. Aquest procés de generació d'hidrogen ha estat batejat pel nostre grup de recerca amb el nom "AlHidrox"³². En particular, el millor resultat experimental que s'inclou en els exemples d'aquesta patent correspon a un experiment realitzat afegint $1,0 \text{ g Al}$ en pols en una solució de NaOH a $\text{pH} = 13,0$ en aigua destil·lada amb $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,01 \text{ M}$, a 348 K , on es va observar una velocitat màxima de $2871 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Al}$ i es va assolir un rendiment del 100% en aproximadament 7 minuts. Val la pena subratllar que la velocitat màxima observada en aquest cas és 2,4 vegades superior a la velocitat màxima de l'experiment emprant $\text{Al}(\text{OH})_3$ $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en NaAlO_2 $0,49 \text{ M}$ (Taula 2.6). L'important efecte del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que s'observa sobre la velocitat i

³¹ 1 mol de H_2 és equivalent a $24,44 \text{ dm}^3$ a condicions estàndard de temperatura i pressió (298 K i 1 atm).

³² El nom "AlHidrox" vol fer referència als mots alumini, hidrogen, aigua i oxidació.

el rendiment en la generació d'hidrogen mitjançant l'oxidació d'alumini en solucions aquoses podria venir provocat tant per la presència de partícules en suspensió de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que actuarien de nuclis de cristallització del $\text{Al}(\text{OH})_3$ impeding la passivació de l'alumini, com per la inclusió d'ions Fe^{3+} en la capa d'òxid que es forma sobre la superfície de l'alumini, ja que aquests ions Fe^{3+} podrien causar defectes en la capa d'òxid que creen intersticis a través dels quals l'aigua pot arribar a contactar amb l'alumini metàl·lic, minimitzant la passivació superficial. La velocitat màxima de $2871 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$ que es va observar en aquest experiment equivaldria a 464 W g^{-1} de potència teòrica en una H_2FC , segons els càlculs de l'equació (2.23). A la Taula 2.7 es compara el procés "AlHidroX" desenvolupat pel nostre grup de recerca amb d'altres processos competidors basats en les reaccions d'alumini, magnesi o borohidru de sodi en aigua. En la majoria dels casos es tracta de processos que ja disposen d'un prototip, però encara no estan disponibles a nivell comercial. Tal com es pot veure a la Taula 2.7, el procés "AlHidroX" ofereix la potència teòrica més elevada i, gràcies a que la solució de treball presenta un $\text{pH} = 13$, ofereix una manipulació més segura de la solució aquosa respecte els altres dispositius dissenyats fins al moment.

Taula 2.7. Resum dels competidors del procés AlHidroX per a la generació d'hidrogen *in situ*.

Entitat/ Mètode	Font H_2	Additius	Estat	Seguretat	Velocitat Potència	Reciclatge de subproductes
UAB/ AlHidroX	$\text{H}_2\text{O} +$ Al	Base + promotors iònics patentats	Prototip	(+) Baixa concentració de NaOH: 0,1 M	Fins a 2,9 dm^3 $\text{H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ $\text{g}^{-1} \text{ Al}$ (fins a 464 W)	Si
Altek Fuel Group/ H_2 Fuel Cartridge	$\text{H}_2\text{O} +$ Al	NaOH + additius patentats	Prototip	(-) Alta concentració de NaOH: 8 M	100 W (durant 8 h)	Si
Hitachi Maxell/ H_2 generation system	$\text{H}_2\text{O} +$ Al	Sense informació	Prototip	Sense informació	10 W FC	Sense informació
ECotality/ Hydrality	$\text{H}_2\text{O} +$ Mg	Sense informació	R+D	(-) Mg és molt reactiu	No info	Sí
Altek Fuel Group/ H_2 Fuel Cartridge	$\text{H}_2\text{O} +$ NaBH_4	NaOH + catalitzador patentat	Prototip	(-) Alta concentració de NaOH: 6,2 M	100 W (durant 20 h)	No

Per acabar, es pot dir que els processos de generació d'hidrogen exposats en aquesta memòria són més ràpids i segurs que els coneguts en els antecedents, assolint en molts casos el 100% de rendiment, gràcies als nous promotors de la reacció que s'han descobert i a l'optimització de les condicions experimentals.

2.5 Bibliografia

- [1] D. Stockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz and C.D. Tuck. On-Line hydrogen generation from aluminum in an alkaline solution. En A. Corrigan, S. Srinivasan (Editors). *Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry*. Electrochemical Society, EUA, **1991**. Pàg. 431-444.
- [2] E.R. Andersen, E.J. Andersen. Method for producing hydrogen. *Patent* [US2003/0143155 A1], **2003**.
- [3] D. Belitskus. Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen. *Journal of the Electrochemical Society* 117 (**1970**) 1097-1099.
- [4] S. Silva Martinez, W. López Benites, A.A. Álvarez Gallegos, P.J. Sebastian. Recycling of aluminum to produce green energy. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (**2005**) 237-243.
- [5] T. Hiraki, M. Takeuchi, M. Hisa, T. Akiyama, Hydrogen Production from Waste Aluminum at Different Temperatures with LCA. *Materials Transactions* 46:5 (**2005**) 1052-1057.
- [6] R. Pohorecki, W. Moniuk. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science* 43 (**1988**) 1677-1684.
- [7] N. Auner, S. Holl. Silicon as energy carrier-Facts and perspectives. *Energy* 31 (**2006**) 1395-1402
- [8] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hoekstra, E.K. Hyde. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. *Journal of the American Chemical Society* 75 (**1953**) 215-219.
- [9] B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda. Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds* 415 (**2006**) 288-293.
- [10] C. Vargel. Inorganic Bases. En C. Vargel (Autor). *Corrosion of aluminum*. Elsevier. Oxford, **2004**. Pàg. 385-393.
- [11] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials* 384 (**2009**) 175-189
- [12] M.V. Konstantinovi, M.S. Mikhajlovich, L.V. Alekseevich. Hydrogen production process. *Patent* [RU2314253(C1)], **2008**.
- [13] T. Moeller, R. O'Connor. *Ions in Aqueous Systems. An introduction to chemical equilibrium and solution chemistry*. McGraw-Hill, EUA, **1972**.
- [14] Z-Y. Deng, J.M.F. Ferreira, Y. Sakka. Hydrogen-Generation Materials for Portable Applications, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (**2008**) 3825-3834.
- [15] K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko, H. Fukushima, M. Masuda. Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water. *Corrosion Science* 49 (**2007**) 2581-2601.
- [16] P. Rozenak. Hemispherical bubbles growth on electrochemically charged aluminum with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (**2007**) 2816-2823.
- [17] J. Viñals. Cinética de las Reacciones Heterogéneas. En A. Ballester (Editor). *Metalúrgia Extractiva*, Editorial Síntesis, Madrid, **2000**. Pàg. 170-198.
- [18] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang. Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy. *Applied Catalysis A: General* 252 (**2003**) 173-183.
- [19] Y.A. Aleksandrov, E.I. Tsyganova, A.L. Pisarev. Reaction of Aluminum with Dilute Aqueous NaOH Solutions. *Russian Journal of General Chemistry* 73 (**2003**) 689-694.

- [20] A.Z. Zhuk, A.E. Sheindlin, B.V. Kleymenov, E.I. Shkolnikov, M.Y. Lopatin. Use of low-cost aluminum in electric energy production. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 921-926.
- [21] A.I. Onuchukwu, A.A.I. Adamu. The kinetics and mechanism of hydrogen evolution on corroding aluminum in alkaline media. *Materials chemistry and physics* 25 (1990) 227-235.
- [22] R.D. Armstrong, V.J. Braham. The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions. *Corrosion Science* 38 (1996) 1463-1471.
- [23] S.-I. Pyun, S.-M. Moon. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry* 4 (2000) 267-272.
- [24] K.C. Emregül, A. Abbas Aksüt. The behavior of aluminum in alkaline media. *Corrosion Science* 42 (2000) 2051-2067.
- [25] X. Carrier, E. Marceau, J.F. Lambert, M. Che. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions I. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007) 429-437.
- [26] S. Zaromb. The use and behavior of aluminum anodes in alkaline primary batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 109 (1962) 1125-1130.
- [27] S. Zaromb, R.A. Foust Jr. Feasibility of electrolyte regeneration in Al batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 109 (1962) 1191-1192.
- [28] Q. Li, N.J. Bjerrum. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *Journal of Power Sources* 110 (2002) 1-10.
- [29] J. Heyrovský. The electro-affinity of aluminium. Part III. The acidity and constitution of aluminic acid. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 117 (1920) 1013-1025.
- [30] A. Buvári-Barcza, M. Rózsahégyi, L. Barcza. Hydrogen bonded associates in the Bayer process (in concentrated aluminate lyes): the mechanism of gibbsite nucleation. *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 451-455.
- [31] X.B. Li, G.T. Feng, Q.S. Zhou, Z.H. Peng, G.H. Liu. Phenomena in late period of seeded precipitation of sodium aluminate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (2006) 947-950.
- [32] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6ena edició. Wiley-Interscience, EUA, 1999; pàg. 258-308.
- [33] D.D. Macdonald, C. English. Development of anodes for aluminium/air batteries – solution phase inhibition of corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 405-417.
- [34] M. Pourbaix. *Lectures on electrochemical corrosion*. Plenum press, New York, 1973. Pàg. 146-150.
- [35] J. Meija, Z. Mester, A. D'Ulivo. Mass Spectrometric Separation and Quantitation of Overlapping Isotopologues. Deuterium Containing Hydrides of As, Sb, Bi, Sn, and Ge. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* 18 (2007) 337-345.
- [36] M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić. Yield of hydrogen during cathodic polarisation of Al-Sn alloys. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 4167-4174.
- [37] D.C. Harris. *Anàlisi química quantitativa*. 6ena edició. Editorial Reverté, Barcelona, 2006. Pàg. 360.
- [38] P. Vanýsek. Electrochemical Series. En D.R. Lide (Editor). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82ena edició, CRC Press, EUA, 2001. Pàg. (8-21)-(8-26).

- [39] J.T. Reding, J.J. Newport. The influence of alloying elements on aluminum anodes in seawater. *Materials Protection* 5 (1966) 15-18.
- [40] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki. Evaluation of Raney-nickel cathodes prepared with aluminum powder and tin powder. *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 481-485.
- [41] M. Nestoridi, D. Pletcher, R.J.K. Wood, S. Wang, R.L. Jones, K.R. Stokes, I. Wilcock. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes. *Journal of Power Sources* 178 (2008) 445-455.
- [42] A.R. Shashikala, R. Umarani, S.M. Mayanna, A.K. Sharma. Chemical Conversion Coatings on Magnesium Alloys – A Comparative Study. *International Journal of Electrochemical Science* 3 (2008) 993-1004.
- [43] S. Trasatti. Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 39 (1972) 163-184.
- [44] R.W. Revie, H.H. Uhlig. *Corrosion and corrosion control*. 4arta edició. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2008. Pàg.1-19.
- [45] M.-Q. Fan, F. Xu, L.-X. Sun. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2809-2815.
- [46] S.A. Al-Fozan, A.U. Malik. Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys. *Desalination* 228 (2008) 61-67.
- [47] S.A. Black, J.F. Jenkins. Powdered metal source for production of heat and hydrogen gas. *Patent* [US 4017414], 1977.
- [48] H.A. Van Straten, B.T.W. Holtkamp, P.L. de Bruyn. Precipitation from supersaturated aluminate solutions: I. Nucleation and growth of solid phases at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 98 (1984) 342-362.
- [49] J. Nývlt. The Ostwald Rule of Stages. *Crystal Research and Technology* 30 (2006) 443-449.
- [50] F. Grases Freixedas, A. Costa Bauzá, O. Söhnle. *Cristalización en disolución: conceptos básicos*. 1era edició. Editorial Reverté, Barcelona, 2000. Pàg. 82.
- [51] G. Lèfevre, V. Pichot, M. Fédoroff. Controlling particle morphology during growth of bayerite in aluminate solutions. *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2584-2592.
- [52] J. Li, C.A. Prestidge, J. Addai-Mensah. Secondary nucleation of gibbsite crystals from synthetic Bayer liquors: effect of alkali metal ions. *Journal of Crystal Growth* 219 (2000) 451-464.
- [53] M.-Q. Fan, F. Xu, L.-X. Sun, J.-N. Zhao, T. Jiang, W.-X. Li. Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 125-129.
- [54] S.C. Amendola, M. Binder, M.T. Kelly, P.J. Petillo, S.L. Sharp-Goldman. A Novel Catalytic Process for Generating Hydrogen Gas from Aqueous Borohydride Solutions. En E. Catherine, G. Padró, G. Lau (Editors.). *Advances in Hydrogen Energy*. Kluwer Academic. New York, 2002. Pàg. 69-86.
- [55] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. Procedimiento para la obtención de hidrógeno. *Patent* [ES 2321793], 2008.

3. CONCLUSIONS

3. Conclusions

Considerant els resultats exposats en aquesta memòria, es pot concloure que s'ha demostrat la viabilitat tècnica de la generació d'hidrogen a partir de l'aigua mitjançant l'oxidació d'alumini (i/o aliatges d'alumini) en diverses solucions i suspensions aquoses. S'han desenvolupat processos de generació d'hidrogen més ràpids i segurs que els coneguts en els antecedents, assolint en molts casos el 100% de rendiment, gràcies als nous promotors de la reacció descoberts i a l'optimització de les condicions experimentals. Cal destacar que aquests mètodes són autotèrmics, és a dir, que l'energia alliberada és suficient per mantenir la reacció sense cap aportació externa, i són ambientalment sostenibles: no hi ha alliberament de diòxid de carboni, i l'hidròxid d'alumini produït pot ser reciclat de nou a alumini (tot evitant el procés de Bayer, que és molt contaminant) o es pot utilitzar en altres aplicacions. A més, l'oxidació d'alumini en solucions aquoses podria reduir els costos de la generació d'hidrogen *in situ* en diverses aplicacions que actualment utilitzen processos d'hidròlisi d'hidrurs. Per tant, s'acompleixen en gran mesura els objectius inicialment plantejats.

De forma específica es ressalten les següents conclusions extretes dels estudis presentats en aquesta memòria:

3.1 Experiments preliminars

1. S'ha detectat un efecte significatiu quan s'incrementa simultàniament la concentració de base i la temperatura, que provoca un augment addicional de la velocitat de producció d'hidrogen.
2. El diòxid de carboni de l'aire disminueix la concentració d'hidròxid lliure en solucions aquoses, de manera que s'ha d'evitar que la solució de treball hi estigui en contacte durant períodes de temps excessivament llargs, per tal de mantenir una bona eficiència del procés de producció d'hidrogen.

3.2 Modificacions sobre el reactiu sòlid

3. S'ha observat experimentalment que la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen poden ser regulats variant la morfologia i la composició de l'alumini i els aliatges d'alumini (AAA).

4. Les velocitats màximes de generació d'hidrogen normalitzades per superfície obtingudes pels aliatges comercials Al/Co, Al/Li/Cu/Mg, Al/Si, Al/Mg i Al/Si/Fe/Cu/Mn/Mg/Zn/Ti/Cr són superiors a la velocitat obtinguda emprant alumini pur en les mateixes condicions experimentals (KOH 1 M a 298 K).
5. S'ha detectat un efecte sinèrgic en la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen, fruit de la combinació d'AAA+NaBH₄ en solucions d'hidròxid de calci a diferents concentracions. Aquest efecte sinèrgic també s'ha observat realitzant la generació d'hidrogen en aigua pura.
6. S'ha avaluat la generació d'hidrogen combinant borohidrur de sodi amb diversos aliatges d'alumini en solucions d'hidròxid de calci, a 348 K i un pH aproximadament 12, i s'ha observat que amb l'aliatge Al/Si (88:12) s'obtenia el rendiment més alt (94%) i amb l'aliatge Al/Co (69:31) s'obtenia la velocitat més elevada (936 cm³ H₂·min⁻¹·g⁻¹).
7. Els resultats obtinguts en la generació d'hidrogen combinant AAA+NaBH₄ són potencialment aplicables en sistemes que requereixin capacitats gravimètriques d'hidrogen elevades i amb un cost de producció inferior a dispositius que només utilitzen borohidrur de sodi com a matèria primera.

3.3 Efectes comparats de les solucions aquoses de diverses oxisals de sodi

8. S'han investigat la cinètica i el mecanisme de la generació d'hidrogen mitjançant alumini en solucions aquoses de diverses oxisals de sodi, observant que cada anió té un comportament diferent respecte la generació d'hidrogen. S'ha demostrat que és possible millorar les velocitats i/o els rendiments de producció d'hidrogen emprant solucions aquoses d'aluminat (NaAlO₂), estannat (Na₂SnO₃) o metaborat de sodi (NaBO₂) en comptes de solucions d'hidròxid de sodi (NaOH) al mateix pH i que, per tant, el pH i la temperatura no són els únics paràmetres que regeixen la reacció de generació d'hidrogen.
9. S'ha observat que la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen poden ser regulats variant la concentració d'aluminat o estannat de sodi, la quantitat d'alumini disponible o la temperatura de reacció.
10. S'ha comprovat el bon ajust de dos models cinètics heterogenis en l'evolució temporal de la generació d'hidrogen en solucions d'aluminat, estannat i hidròxid de sodi, establint dues etapes successives del procés regides per control químic i per control per transport de matèria a través de la capa de productes.

11. S'ha proposat un mecanisme general de la corrosió d'alumini (reaccions (2.13)-(2.15)) d'acord amb els comportaments observats en la generació d'hidrogen en solucions aquoses d'aluminat, estannat i hidròxid de sodi. La menor passivació de l'alumini observada en presència d'ions aluminat en la solució aquosa es pot atribuir a l'equilibri (2.14) que determina l'ordre i la velocitat de la reacció, i que permet la transferència eficient de l'hidròxid d'alumini generat cap als nuclis de cristallització presents en les solucions d'aluminat de sodi.
12. La presència d'estannat de sodi té un doble efecte: per un cantó, el rendiment de producció d'hidrogen és inferior al 100% a causa de la reacció secundària (2.21) que consumeix alumini i, per l'altre, la velocitat de producció d'hidrogen s'incrementa a causa de la formació de microcel·les galvàniques Sn-Al. Aquesta acceleració és causada per la formació de micropartícules d'estany sobre la superfície de l'alumini, que actuen de centres catòdics amb un sobrepotencial menor d'evolució d'hidrogen.
13. L'aluminat i l'hidròxid de sodi es regeneren i permeten assolir rendiments del 100% en la producció d'hidrogen. En canvi, l'estannat de sodi no és un compost adequat per substituir l'aluminat o l'hidròxid de sodi, ja que l'existència de la reacció secundària (2.21) implica que l'estannat de sodi es consumeixi durant el procés. Malgrat aquest fet, l'estannat de sodi podria ser utilitzat com a pretractament per activar la superfície de materials basats en alumini i assolir altes velocitats de producció d'hidrogen.

3.4 Promotors de la corrosió d'alumini: aigua de mar i suspensions d'Al(OH)₃

14. S'ha demostrat que es pot prevenir la passivació superficial de l'alumini utilitzant una suspensió aquosa d'aluminat de sodi en aigua de mar. S'ha posat de manifest que l'aigua de mar és un agent promotor adequat i pot ser utilitzada en el procés de generació d'hidrogen proposat en aquesta tesi, assolint altes velocitats de generació d'hidrogen ($\sim 700 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Al}$) i rendiments del 100% en pocs minuts de reacció.
15. S'ha establert que aquest efecte positiu sobre la producció d'hidrogen es deu principalment a la presència de partícules d'hidròxid d'alumini en suspensió que precipiten en mesclar ambdues substàncies mentre que, almenys en les condicions avaluades, la presència de clorur de sodi no va ser significativa.

16. S'ha revelat l'existència d'un efecte sinèrgic sobre la producció d'hidrogen a causa de la presència simultània d'aluminat de sodi i hidròxid d'alumini en aigua destil·lada. Es va detectar un efecte similar emprant hidròxid de calci en suspensió, però l'efecte observat en les suspensions d'hidròxid d'alumini va ser superior.
17. Aquest efecte sinèrgic es deu a que les partícules d'hidròxid d'alumini en suspensió actuen de gèrmens cristal·lins durant la nucleació i el creixement dels cristalls d'hidròxid d'alumini format com a subproducte, minimitzant la formació de la capa passivant sobre la superfície de l'alumini que s'oxida.
18. S'ha optimitzat la concentració d'aluminat de sodi en solució (NaAlO_2 0,01 M) i la quantitat d'hidròxid d'alumini en suspensió (Al(OH)_3 20 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) per tal d'obtenir una producció d'hidrogen amb un rendiment del 100% en un medi de reacció a un pH aproximadament 12, que permet una manipulació més segura del medi aquós de reacció que no pas les solucions aquoses fortament alcalines emprades als antecedents.
19. L'addició de més alumini al medi de reacció al final de l'evolució d'hidrogen va demostrar l'eficàcia del procés de generació d'hidrogen. És possible assolir rendiments al voltant del 90% almenys per quatre experiments consecutius.
20. Part de l'hidròxid d'alumini generat com a subproducte pot ser utilitzat com un agent promotor de la producció d'hidrogen. De fet, aquest procés és un cicle tancat, ja que l'hidròxid d'alumini es pot reciclar per produir alumini metàl·lic.
21. L'experiment que assoleix un rendiment del 100%, que no presenta reaccions en competència amb la producció d'hidrogen ni mostra fenòmens de passivació emprant 1,0 g Al en pols, i que presenta la velocitat més elevada ($1200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Al}$), es va realitzar afegint 1,0 g Al en una suspensió de Al(OH)_3 40 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ en NaAlO_2 0,49 M.
22. Finalment, convé remarcar que els resultats recollits en aquesta memòria són potencialment aplicables en dispositius de generació d'hidrogen per a piles de combustible i, a més, el conjunt de resultats obtinguts ofereix un ventall de possibilitats que permet escollir quines condicions experimentals són les més adequades en funció dels requeriments d'una aplicació final que proporcioni una font d'hidrogen a un cabal adaptable.

3.5 Epíleg

Els nous mètodes de producció d'hidrogen que es recullen en aquesta tesi han estat desenvolupats a nivell de laboratori i presenten un cert potencial d'aplicabilitat. En aquest sentit, l'Àrea de Desenvolupament i Valorització de la Recerca de la UAB va finançar la patent (Annex C) d'un mètode de generació d'hidrogen que hem batejat amb el nom "AlHidroX". Recentment, l'agència ACCIÓ del Departament d'Innovació, Universitats i Empresa de la Generalitat de Catalunya ha concedit un projecte de valorització tecnològica del procés AlHidroX ("Valorització de un sistema de obtenció de hidrògeno del agua: proceso AlHidroX", número d'expedient VALTEC09-2-0003) per tal de finalitzar la construcció d'un prototip de demostració a escala pilot (Figura 3.1), posar-lo en marxa i donar suport a la comercialització de la tecnologia.



Figura 3.1. Prototip de demostració a escala pilot del procés AlHidroX.

ANNEX A

Articles acceptats per presentar la tesi doctoral com a compendi de publicacions.

A.1- *Journal of Power Sources* 169 (2007) 144-149

A.2- *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4702-4710

A.3- *Journal of Power Sources* 192 (2009) 21-26

A.4- *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8511-8518

A.5- *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1038-1048

Short communication

Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications[☆]

Lluís Soler^a, Jorge Macanás^a, Maria Muñoz^{a,*}, Juan Casado^b

^a Centre Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain

^b MATGAS R&D Centre, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Available online 6 February 2007

Abstract

Production of hydrogen using aluminum and aluminum alloys with aqueous alkaline solutions is studied. This process is based on aluminum corrosion, consuming only water and aluminum which are cheaper raw materials than other compounds used for in situ hydrogen generation, such as chemical hydrides. In principle, this method does not consume alkali because the aluminate salts produced in the hydrogen generation undergo a decomposition reaction that regenerates the alkali. As a consequence, this process could be a feasible alternative for hydrogen production to supply fuel cells. Preliminary results showed that an increase of base concentration and working solution temperature produced an increase of hydrogen production rate using pure aluminum. Furthermore, an improvement of hydrogen production rates and yields was observed varying aluminum alloys composition and increasing their reactive surface, with interesting results for Al/Si and Al/Co alloys. The development of this idea could improve yields and reduce costs in power units based on fuel cells which use hydrides as raw material for hydrogen production.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen production; Aluminum; Aluminum alloys; Caustic corrosion

1. Introduction

The development of H₂ fuel cells for vehicles, stationary and mobile applications has been an active area of research during the past 30 years [1]. Nowadays, this research is also important to reduce greenhouse gas emissions from the burning of fossil fuels. Several automotive companies have come up with innovative design features in their prototypes [2]. Although hydrogen is an attractive fuel alternative for the future, attractive methods for hydrogen production and storage must be employed in order to maintain its positive profile. There are different mature methods for hydrogen production [3]. These methods are basically based in fossil fuels, including more than 90% of the industrial hydrogen production [4]. Fifty-five to 60% of the hydrogen being produced in the world today is made by steam reforming of natural gas. Hydrogen is also produced by water electrolysis, its

most important industrial process not based on fossil fuels at the moment, but the costs of CO₂-free hydrogen production are at least €20 GJ⁻¹, which does not compare with the present prices of oil or natural gas, about €5 GJ⁻¹ [5]. Therefore, the development of new technologies for hydrogen production not based on fossil fuels is becoming increasingly important to provide a clean fuel over the 21st century [6,7].

Nowadays, there are no practical ways of storing large amounts of hydrogen once the criteria of capacity, safety, and refuelling are considered [8]. For instance, hydrogen containing vessels, whether they are high pressure gas-containing cylinders or liquid containing vessels, have significant and lingering safety problems. Some new technologies, such as hydrogen storage on metals, graphitic adsorbents or carbon nano-tubes, are being explored but they are far away from practical applications [9,10].

Generation of hydrogen for fuel cell applications by reaction of chemical hydrides with aqueous solutions reduces storage weight and/or volume over high pressure or cryogenic storage [11]. However, hydrogen production from hydrides also has some disadvantages: hydrides are expensive raw materials considering current hydrogen prices and most of them are unstable and sensitive to air moisture. On the other hand,

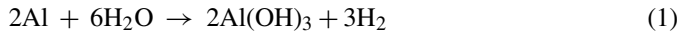
[☆] This paper presented at the 2nd National Congress on Fuel Cells, CONAP-PICE 2006.

* Corresponding author at: Edifici C—Campus de la UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.

E-mail address: maria.munoz@uab.es (M. Muñoz).

hydrogen desorption from light metal hydrides, such as alanates, is an endothermic process that requires $T > 373$ K [11,12]. So, advances in new types of safe, cheap and renewable hydrogen sources are very important to establish fuel cells as a real alternative to internal combustion engines powered by fossil fuels.

In the laboratory, hydrogen can also be generated by the reaction of aluminum with acids or bases. Aluminum has attracted attention as a battery anode because its high theoretical ampere-hour capacity, voltage and specific energy [13]. These kinds of batteries present a parasitic hydrogen generating reaction due to aluminum corrosion in aqueous media:



Although this parasitic hydrogen generation is an undesirable reaction in aluminum/air batteries, aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions provides a cheaper source of hydrogen than hydrolysis of hydrides. In addition, hydrogen production from aluminum can be achieved under mild conditions of temperature and pressure. The reactions of aluminum with sodium hydroxide in aqueous solution to produce hydrogen have been already studied [14–17]:



So, sodium hydroxide consumed in the hydrogen-generating reaction (2) can be regenerated in reaction (3) and the overall process is (1). Thus, only aluminum and water are the consumed raw materials to produce hydrogen. Aluminum can be regenerated from aluminum hydroxide, by two processes developed in the late 1800s: the Bayer process [18] which produces pure alumina from bauxite ore, and the Hall–Héroult process [19] which produces aluminum from alumina. The major hurdle to the production of hydrogen via this corrosion reaction is that the aluminum surface is easily passivated when Al is recovered with an $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer. This passivation can be reduced by controlling several experimental parameters such as temperature, alkali concentration, aluminum morphology and aluminum raw material used to produce hydrogen [15]. Contrary to aluminum/air batteries, in the present process there is no need to use pure aluminum [13]. In fact, the use of commercially available aluminum or aluminum alloys could reduce hydrogen production costs. Aluminum alloys with particular metals, such as gallium, tin, rhenium, indium, lead, bismuth, magnesium or calcium, have higher reactivity than aluminum metal, but they are not easily available. In this sense, there are some works where aluminum has been tentatively activated by the preparation of new aluminum alloys and composites [20,21], but these alloys are unstable and their storage at ambient temperature leads to their decomposition. Conversely, hydrogen production using commercially available aluminum alloys in mild conditions of temperature and pressure is an issue that has not been deeply studied [22].

Furthermore, the behavior of other hydroxides different than NaOH as corrosion inducers has been scarcely studied so far [23]. The aim of this work is the generation of hydrogen using commercial aluminum alloys, which are stable at normal con-

ditions, trying to enhance aluminum reactivity and prevent the aluminum surface passivation. Therefore, the objective of this study is to demonstrate the feasibility of producing hydrogen for fuel cells applications from commercial aluminum and aluminum alloys (shortened AAA from now on) and aqueous solutions with different bases (e.g. KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

2. Experimental

2.1. Chemicals

Calcium hydroxide powder, sodium hydroxide pellets and potassium hydroxide pellets were supplied by Panreac and were used as received. Deionized water was used to prepare all the aqueous solutions. Al/Si alloy powder (88:12 wt%, –325 mesh, 99% purity) and Al/Co alloy powder (69:31 wt%, –100 mesh, 99% purity) were supplied by Alfa Aesar. Al/Mg alloy powder (92.1:7.9 wt%, 63 μm maximum particle size) was supplied by Goodfellow. Al flakes (1.0 mm particle size, 99.99% purity) were supplied by Aldrich. Al powder (–325 mesh, 99.7% purity) was supplied by Strem Chemicals. Al foil (15 μm thickness) was supplied by Albal. The AAA used in this study are reported in Table 1.

2.2. Apparatus, materials and measurements

Preliminary tests of AAA corrosion have been performed in a Pyrex glass beaker containing 75 cm^3 of KOH or NaOH aqueous solutions at different concentrations and temperatures.

Table 1
Aluminum and aluminum alloys composition and morphology

AAA number	Composition (wt%)	Morphology	Supplier
#1	Al 69/Co 31	Powder	Alfa Aesar
#2	Al 95.6/Li 1.9/Cu 1.5 Mg 1	Rod	Goodfellow
#3	Al 88/Si 12	Powder	Alfa Aesar
#4	Al 92.1/Mg 7.9	Powder	Goodfellow
#5	Al 94.3/Si 0.190/Fe 0.190/Cu 0.068/Mn 0.484/Mg 4.530/Zn 0.020/Ti 0.021/Cr 0.235	Bar	Alu-Stock
#6	Al 100	Foil	Albal
#7	Al 100	Powder	Strem chemicals
#8	Al 96.45/Mg 2.6/Mn 0.8/Cr 0.15	Tube	Goodfellow
#9	Al 97.93/Mg 1.0/Si 0.6/Cu 0.27/Cr 0.2	Plate	Alfa Aesar
#10	Al 100	Flakes	Aldrich
#11	Al 98.6/Mn 1.2/Cu 0.12	Tube	Alfa Aesar
#12	Al 88.94/Si 0.110/Fe 0.240/Cu 1.770/Mn 0.246/Mg 2.490/Zn 5.960/Ti 0.021/Pb 0.027/Cr 0.191	Bar	Alu-Stock
#13	Al 97.5/Si 1.0/Mg 0.8/Mn 0.7	Rod	Goodfellow
#14	Al 98/Mg 1/Si 1	Tube	Goodfellow
#15	Al 50/Ni 50	Powder	Goodfellow
#16	Mg 96/Al 3/Zn 1	Foil	Goodfellow

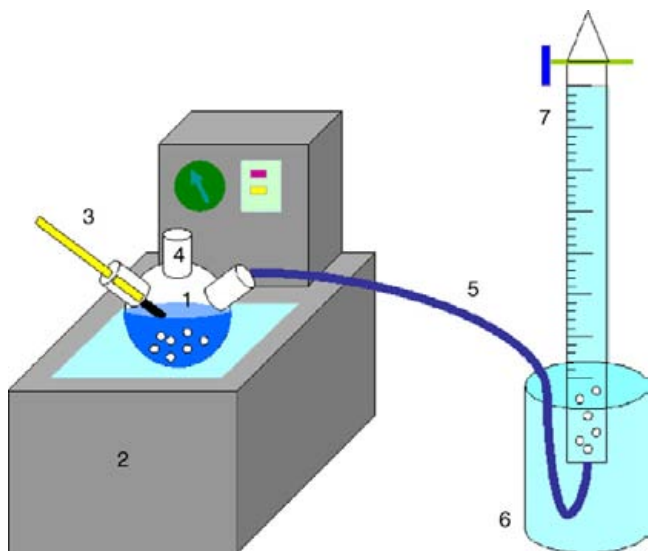


Fig. 1. Scheme of the experimental set up. (1) Pyrex glass reactor; (2) thermostatic water bath; (3) thermometer; (4) reagents input; (5) Tygon tube; (6) beaker filled with water at room temperature; (7) water filled burette.

A piece of 0.1 g of aluminum foil was crumpled until forming a small ball. In these preliminary experiments, 0.1 g Al was added into the alkaline solution and aluminum consumption time was measured. Solids produced from aluminum corrosion were filtered using a vacuum pump and a funnel provided with a filter plate. Precipitate was dried in an oven at 348 K during 1 day, and it was analyzed using X-ray diffraction and attenuated total reflectance-Fourier transform infra red spectroscopy (ATR-FTIR) in order to determine its composition.

The equipment used to quantify hydrogen production rates and yields is illustrated in Fig. 1. Reagents were added into a 100 cm³ Pyrex glass reactor containing 75 cm³ of working solution. All the experiments carried out with the aim of comparing AAA initial hydrogen production rates were performed at room temperature (298 K), with no external heating. Contrary, the reactor was heated with a water bath to maintain a constant temperature of 348 K in all the experiments carried out to study the effect of base concentration for Al/Si alloy corrosion. Hydrogen production reaction (2) started when aluminum or aluminum alloy came into contact with the aqueous solution. Hydrogen produced by aluminum corrosion emerged from the reactor through a Tygon tube of 40 cm length and 3 mm internal diameter, it was passed through a water bath at ambient temperature in order to condense the water vapor, and hydrogen was collected in an inverted burette to measure the quantity of hydrogen produced.

3. Results and discussion

According to reaction (1), AAA in basic aqueous solutions produce heat as well as hydrogen, consuming only water. In the following sections, the results obtained on the effects of several parameters are reported.

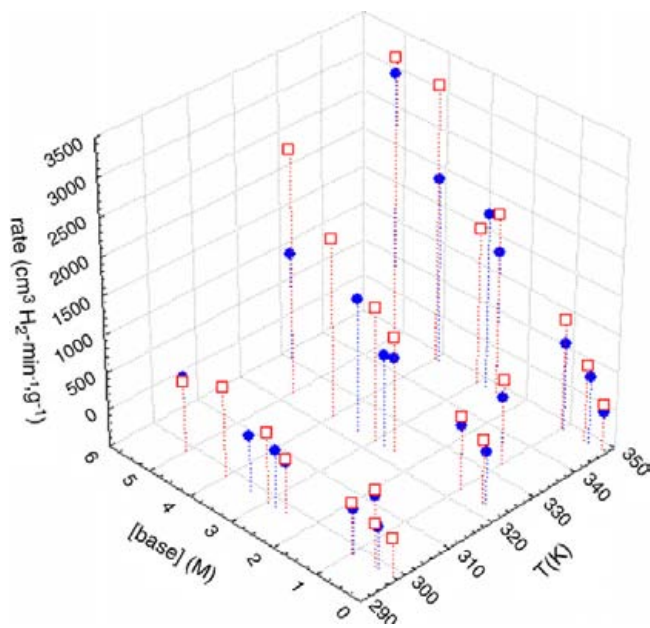


Fig. 2. Comparison of hydrogen production rates obtained consuming 0.1 g Al in NaOH (□) and KOH (●) at different concentrations (M) and temperatures (K).

3.1. Preliminary experiments with KOH and NaOH

The obtained results from preliminary experiments carried out using 0.1 g of Al foil in KOH solutions are shown in Fig. 2. As expected, an increase of KOH concentration causes an increase of Al corrosion rate and, consequently, produces an increase of hydrogen production rate. This rate is also increased when temperature is higher. The white solid produced was filtered, dried and analyzed by X-ray diffraction (Fig. 3). These results confirm that solid formed is basically composed by Al(OH)₃ (Gibbsite) and KHCO₃ (Kalicinite) both identified by X-ray diffraction data base. The ATR-FTIR technique was used to confirm the characteristic OH stretching vibrations in Gibbsite compounds (Fig. 4). The performed spectra present absorption bands at 3400–3700 cm⁻¹ attributed to ν(OH) stretch and bands

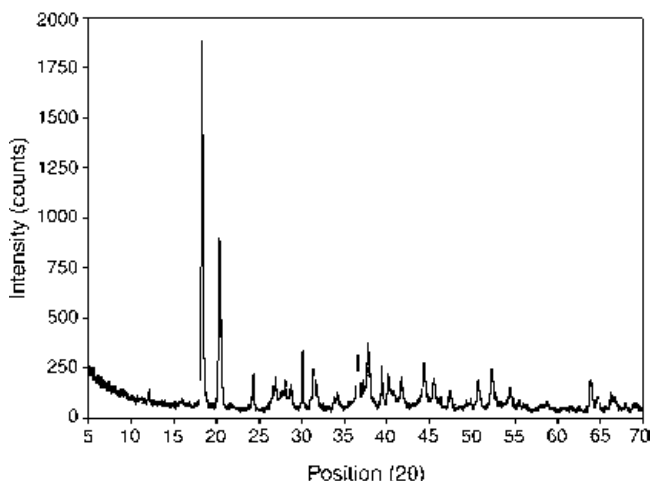


Fig. 3. X-ray diffraction corresponding to solid produced with aluminum corrosion in KOH 5 M.

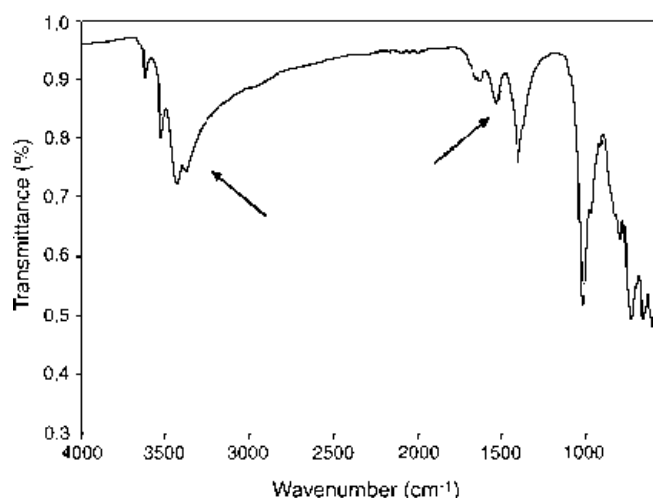


Fig. 4. ATR spectra corresponding to solid produced with aluminum corrosion in KOH 5 M.

at 1600–1400 cm^{-1} attributed to $\nu(\text{CO})$ stretching in KHCO_3 . So potassium hydrogen carbonate was formed due to CO_2 reaction with alkaline solutions in contact with air and caused a diminution of free hydroxyl concentration. That fact proves that although aluminum corrosion does not consume the alkali, its concentration is reduced along time. So, in a practical situation contact with air should be avoided.

3.1.1. Experimental variables evaluation

In order to compare aluminum corrosion produced either by KOH or NaOH, the same experiments were carried out using both bases. All the obtained results are plotted in Fig. 2. Good hydrogen production rates were obtained using both bases, but aluminum corrosion was always faster using NaOH instead of KOH at the same concentration and temperature. Maximum rates were reached using NaOH 5 M at 348 K, producing hydrogen at rate of $3.23 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Al}$. Taking into account that 1 dm^3 of hydrogen at standard conditions is equivalent to an energy content of approximately 3 Wh (although due to the limited efficiency of actual fuel cells the practical value is assumed to be about 1 Wh [24]), the hydrogen production rates obtained by aluminum corrosion with KOH and NaOH seem to be high enough to power H_2 -based fuel cells.

The experimental aluminum corrosion data were analyzed using multivariable data analysis and modeling software tools (Umetrics Modde 5.0) with the aim of set a model for aluminum corrosion and quantify the influence of each parameter in the reduction of aluminum corrosion time. The coefficients obtained for each experimental variable and its interactions are shown in Table 2. Temperature and base concentration are critical parameters in order to increase hydrogen production rate. Additionally, a synergistic effect was found when increasing temperature and base concentration at the same time. The obtained NaOH response surface confirms previous results reported from reaction of aluminum with sodium hydroxide in aqueous solution to produce hydrogen [14–17]. Comparing our NaOH results with those of aluminum from soft drink cans [16], treated in very similar conditions, the cans corrosion in NaOH 1.12 M at

Table 2

Influence of experimental parameters on Al corrosion time, calculated with Umetrics Modde 5.0

Parameter	NaOH coefficient	KOH coefficient
Concentration	959 ± 99	800 ± 83
Temperature	789 ± 80	664 ± 70
Concentration \times temperature	673 ± 109	614 ± 99
Temperature \times temperature	18 ± 142	101 ± 119
Concentration \times concentration	151 ± 185	2 ± 138
R2 adjusted	0.980	0.977

298 K had an initial rate of $12.5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, and using aluminum foil in NaOH 1 M at 298 K the initial rate was about $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, so by using commercial aluminum foil we have increased this initial rate an order of magnitude. This rate increase can be attributed to the different thickness and quality of raw material between aluminum cans and aluminum foil.

3.2. Influence of composition and morphology of aluminum alloys

A systematic study was performed in order to determine the effect of composition and morphology of AAA on hydrogen production rate. All the experiments were carried out in KOH 1 M at 298 K, since aluminum corrosion with NaOH had been already studied [14–17]. Results obtained are reported in Table 3. Initial rates were calculated and normalized per weight or specific surface of the studied alloy. A typical hydrogen production curve (H_2 produced versus time) is shown in Fig. 5 for an Al/Co alloy (#1). As can be observed, hydrogen production rate is higher at the beginning of the experiment but it decelerates as aluminum is being consumed.

From results reported in Table 3, it can be concluded that the composition of the five first alloys in the table present initial

Table 3

Hydrogen production initial rates for all the studied AAA, normalized per surface ($v_{0,s}$) or per weight ($v_{0,m}$)

AAA number	Specific surface ($\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$ alloy)	$v_{0,s}$ ($\text{cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	$v_{0,m}$ ($\text{cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)
#1	149	0.49	73
#2	9.0	0.48	4.3
#3	505	0.43	216
#4	353	0.33	117
#5	3.5	0.30	1.0
#6	494	0.28	139
#7	505	0.27	138
#8	31.2	0.26	8.2
#9	3.0	0.24	0.7
#10	112	0.23	26
#11	23.2	0.23	5.3
#12	2.8	0.21	0.6
#13	8.6	0.19	1.6
#14	13.9	0.18	2.5
#15	148	0.09	14
#16	Not determined	0.00	0.0

Rates are reported in diminishing $v_{0,s}$ order.

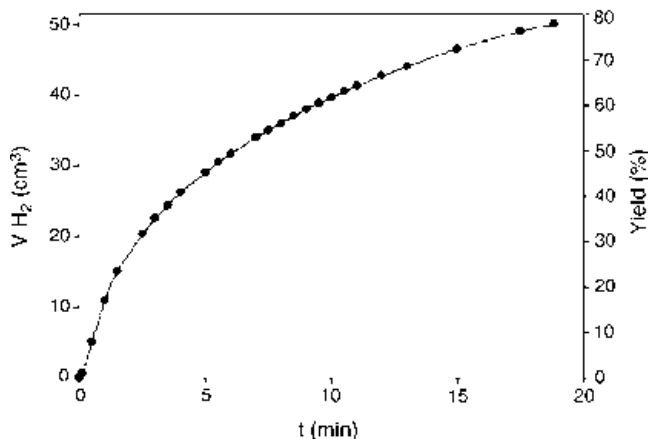


Fig. 5. Hydrogen production curve obtained for 0.07 g Al/Co in KOH 1 M at 298 K.

hydrogen production rates (normalized per surface) higher than pure aluminum (#6, #7 and #10). Al/Si alloy (#3) also shows the highest initial rate normalized per alloy weight. All the commercial AAA tested are stable under standard conditions of temperature and pressure, and, in addition to pure Al, the composition of first five alloys are suitable to produce hydrogen with good yields and rates.

It is important to note that morphology of AAA is a key parameter which has an effect on Al corrosion rate. For that reason, it is necessary to normalize all the hydrogen production rates per specific surface, in order to study and compare rate variations due to AAA different composition, independently of its morphology. An example of this can be observed comparing rate values for aluminum foil (#6), powder (#7) and flakes (#10) (see Table 3): the difference observed between hydrogen production rates normalized per weight of aluminum flakes respect to other aluminum raw materials, can be attributed to the lower specific surface of aluminum flakes, which suffers more passivation than powder or foil. Those differences are visibly smaller in rate values normalized per surface.

The obtained results can be compared with those found in the literature for similar systems. Both aluminum–carbon synthetic composites [20] and rapidly quenched Ni–Al alloys [22] give hydrogen production rates normalized per weight that are comparable to the obtained results found for Al/Si alloy (#3) and only slightly higher than that obtained for pure aluminum (#6 and #7). Alloys containing aluminum, gallium, indium, tin, and zinc among other elements do give higher rates but these synthetic materials are unstable when stored in air at room temperature [21]. Therefore, some of the studied AAA can be considered as an interesting alternative option for hydrogen production.

Finally, several experiments were carried out with the aim of study the effect of base concentration in Al/Si alloy corrosion. This alloy was chosen due to its high hydrogen production rates (see Table 3). In addition, part of silicon could react in basic media generating an extra amount of hydrogen [25]. Fig. 6 shows hydrogen production curves with 0.210 g Al/Si at different calcium hydroxide concentrations. Calcium hydroxide was chosen because it is an economical base with a safer pH even at saturation level. In said figure, it can be observed that initial

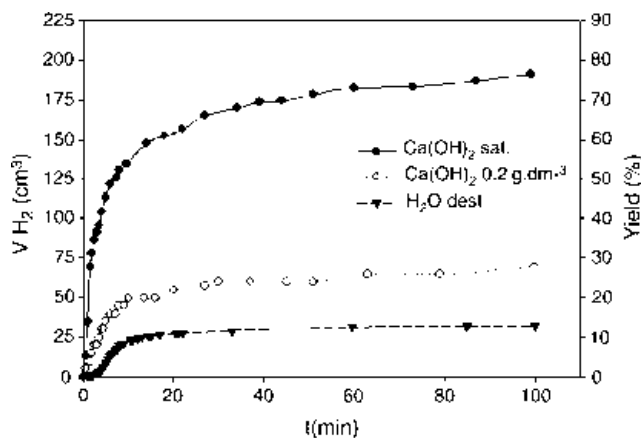


Fig. 6. Hydrogen production curves with 0.210 g of Al/Si alloy at 348 K in H₂O (▼), Ca(OH)₂ 0.2 g dm⁻³ (○) and saturated Ca(OH)₂ (●).

hydrogen production rate is higher when the base concentration is increased in working solution. Concretely, for a saturated Ca(OH)₂ with an initial pH of 12.6 a hydrogen production rate of 146 cm³ H₂ min⁻¹ g was obtained. At the end of the experiment, pH was 11.2 and hydrogen production yield reached a 76% (after 100 min). By using Ca(OH)₂ 0.2 g dm⁻³, hydrogen production rate obtained was 33 cm³ H₂ min⁻¹ g⁻¹, and yield reached a value of 28% (100 min). Finally, another experiment was performed using pure water, in order to study the hydrogen production efficiency of reaction (1) for Al/Si alloy in absence of basic compounds in the working solution. The obtained results showed that Al/Si alloy can even react with pure water to produce hydrogen, although the reaction efficiency observed had a low value, reaching a hydrogen production yield of 12.5% (100 min) and an initial rate of 19 cm³ H₂ min⁻¹ g⁻¹. Similar results of efficiency were obtained for Al/Co alloy using pure water as working solution.

4. Conclusions

Considering the experiments reported here, the technical feasibility of the described process has been demonstrated. Corrosion of commercial AAA in aqueous solutions could reduce hydrogen production costs for several applications which use chemical hydrides as raw materials to generate hydrogen in situ. Preliminary experiments with KOH and NaOH showed a synergistic effect of base concentration and temperature to increase hydrogen production rate. Besides, it has been observed that carbon dioxide from air diminishes free hydroxide concentration in aqueous solutions, so that the working solution should not be in contact with air in order to maintain a good efficiency of hydrogen production process.

Concretely, the results obtained for Al/Si and Al/Co alloys are potentially applicable in devices that can provide a source of CO₂ free hydrogen at an adaptable rate to fuel cell requirements. Also, it has been observed experimentally that hydrogen production rate can be regulated varying parameters such as the base concentration used, the temperature or the morphology and composition of the AAA.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to Air Products for financial support. Special thanks are given to Tim Golden for his helpful comments, and to Patricia Ruiz for her supportive work.

References

- [1] M.A.J. Cropper, S. Geiger, D.M. Jollie, *J. Power Sources* 131 (2004) 57–61.
- [2] P. Hoffmann, *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*, first ed., MIT Press, USA, 2002, pp. 99–141.
- [3] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, *Renew. Sust. Energy Rev.* 6 (2002) 141–179.
- [4] K.H. Büchel, H.H. Moretto, P. Woditsch, *Industrial Inorganic Chemistry*, second ed., Wiley-VCH, Germany, 2000, pp. 14–19.
- [5] K.S. Jeong, B.S. Oh, *J. Power Sources* 105 (2002) 58–65.
- [6] A. Bauen, *J. Power Sources* 157 (2006) 893–901.
- [7] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 129–139.
- [8] Y. Zhou [WO 2006/009927 A1], 2006.
- [9] A. Zuttel, Ch. Nutzenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002) 676–682.
- [10] X.B. Wu, P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (1999) 261–265.
- [11] U. Eberle, G. Arnold, R. von, Helmolt, *J. Power Sources* 154 (2006) 456–460.
- [12] Z.F. Hou, *J. Power Sources* 159 (2006) 111–115.
- [13] A.Z. Zhuk, A.E. Sheindlin, B.V. Kleymenov, E.I. Shkolnikov, M.Y. Lopatin, *J. Power Sources* 157 (2006) 921–926.
- [14] D. Belitskus, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1097–1099.
- [15] D. Stockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz, C.D. Tuck, in: A. Corrigan, S. Srinivasan (Eds.), *Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry*, Electrochemical Society, USA, 1991, pp. 431–444.
- [16] S.S. Martinez, W.L. Benites, A.A. Álvarez, P.J. Sebastián, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 88 (2005) 237–243.
- [17] E.R. Andersen, E.J. Andersen. [US2003/0143155 A1], 2003.
- [18] F. Habashi, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 15–22.
- [19] J.P. Murray, *Sol. Ener.* 66 (1999) 133–142.
- [20] A.N. Streletskii, I.V. Kolbanev, A.B. Borunova, P.Yu. Butyagin, *Colloid J.* 67 (2005) 631–637.
- [21] O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 58–62.
- [22] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 173–183.
- [23] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul (Turkey), 2005* (CD of proceedings, available on line at <http://www.ichet.org/ihec2005/files/manuscripts/Soler%20L.-%20Spain.pdf>).
- [24] S.C. Amendola, M. Binder, M.T. Kelly, P.J. Petillo, S.L. Sharp-Goldman, in: C.E. Grégoire Padró, F. Lau (Eds.), *Advances in Hydrogen Energy*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, pp. 69–86.
- [25] N. Auner, S. Holl, *Energy* 31 (2006) 1395–1402.

Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions

Lluís Soler^a, Jorge Macanás^a, Maria Muñoz^{a,*}, Juan Casado^b

^aCentre Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain

^bMATGAS R&D Centre, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Received 29 November 2006; received in revised form 11 May 2007; accepted 22 June 2007

Available online 15 August 2007

Abstract

A new method to produce high purity hydrogen using reactions of aluminum and sodium borohydride with aqueous alkaline solutions is described. This process mainly consumes water and aluminum (or its alloys) which are cheaper raw materials than the borohydride. As a consequence, this process could be competitive for *in situ* production of hydrogen. Moreover, a synergistic effect has been observed in hydrogen production rates and yields combining aluminum or aluminum alloys with sodium borohydride in aqueous solutions. Good results have been obtained for powders of Al, Al/Si and Al/Co alloys. The development of this idea could improve yields and reduce costs in power units based on fuel cells which use borohydride as raw material for hydrogen production.

© 2007 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen production; Aluminum; Aluminum alloys; Sodium borohydride; Caustic corrosion

1. Introduction

Fuel cells are devices that convert chemical energy into electrical energy without combustion. Hydrogen-based fuel cells are promising systems for future H₂-propelled vehicles, stationary and mobile applications [1]. Nonetheless, attractive methods for hydrogen production and storage are needed to fulfill these expectations. The development of alternative technologies for hydrogen production not based on fossil fuels is an option to provide clean and secure energy and to reduce CO₂ emissions over the 21st century [2,3].

Generation of hydrogen for fuel cells by the reaction of hydrides with aqueous solutions reduces storage weight and/or volume over high pressure or cryogenic storage [4]. Under appropriate conditions, chemical hydrides react with water, producing different amounts of hydrogen per mol of hydride, depending on the stoichiometry of the reaction. In some cases, simple hydrolysis at ordinary temperatures is not sufficient to

produce hydrogen with high efficiencies and there is a need of catalysts in order to liberate the theoretical amount of hydrogen per hydride at an acceptable rate. Among these chemicals, sodium borohydride (NaBH₄) has been proved to be safe and able to produce 2.5 l of hydrogen per gram of the compound, according to the following reaction:



In early 1950s, Schlesinger et al. [5] found that the hydrolysis reaction (1) proceeded at a very slow rate in the absence of catalysts, due to the increasing pH as basic metaborate ion builds up in solution. However, the reaction can be significantly accelerated by the addition of acids or certain metal salts with catalytic effect. Thus, there are some studies [6–10] reporting diverse catalysts to improve the reaction (1). Sodium borohydride also has some disadvantages: It is unstable and sensitive to moisture in the air and it is an expensive raw material, 40 \$/kg [10], considering current fossil fuels prices, which are nowadays the most used raw materials in hydrogen production.

On the other hand, corrosion of aluminum in aqueous alkaline solutions provides a cheaper and compact source of hydrogen. The price of aluminum powder is 10–20 times lower than

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.

E-mail address: maria.munoz@uab.es (M. Muñoz).

Table 1
Aluminum and aluminum alloys properties

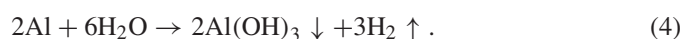
Alloy (wt%)	Particle diameter (μm)	Specific surface ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ alloy)	Gravimetric hydrogen capacity (wt% H_2)	Volumetric hydrogen capacity ($\text{dm}^3 \text{H}_2 \text{kg}^{-1}$ alloy) ^a
Al/Si (88:12)	44	505	9.9	1196
Al/Co (69:31)	149	149	7.7	937
Al/Mg (92.1:7.9)	63	353	10.3	1251
Al powder	44	505	11.2	1359
Al flakes	–	112	11.2	1359

^aCalculated at 298 K, 1 atm.

the price of sodium borohydride [10,11]. In addition, hydrogen production from Al can be achieved under mild conditions of temperature and pressure.

Therefore, a system based on Al corrosion could be used instead of a hydrogen storage material. A variety of hydrogen storage systems have been proposed in recent years. Among them, metal hydrides have been attracted considerable attention because of their potential use as lightweight materials for hydrogen storage. Conversely to hydrogen desorption from metal hydrides, which is an endothermic process that requires an operating pressure of several bars and temperatures higher than 373 K [4,12], a hydrogen generation system based on Al corrosion does not need to be warmed up externally, since Al corrosion is an exothermic reaction. Therefore, a system based on Al corrosion could be used instead of a hydrogen storage material.

The reaction of aluminum with sodium hydroxide in aqueous solution to produce hydrogen has been already studied [13–16]:



Initially, the hydrogen generation reaction (2) consumes sodium hydroxide, but when the aluminate concentration exceeds the saturation limit, aluminate undergoes a decomposition reaction (3) that produces a crystalline precipitate of aluminum hydroxide with the regeneration of the alkali [13]. Reaction (3) has been studied deeply concerning Al/air batteries [17]. The overall hydrogen-generating reaction of aluminum in an aqueous solution is described by reaction (4) [14–16]. This reaction has also been investigated in order to minimize the capacity loss and avoid the drop of the faradaic efficiency of Al anodes [17]. Previous works [13–15,17,18] evidenced that this process should not consume alkali and it is able to produce hydrogen gas from Al with regeneration of hydroxyl ions. A major hurdle to the production of hydrogen via this corrosion reaction is that the aluminum surface is easily passivated [14], but the passivation can be minimized optimizing several experimental parameters such as temperature, alkali concentration and aluminum raw material form and composition.

A recent study [19] has reported novel chemical compositions for combustion-based generation of hydrogen, using

$\text{NaBH}_4/\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ mixtures at temperatures close to 3000 K. The objective of this work, conversely, is to demonstrate the feasibility of combining Al (or Al alloys) with sodium borohydride and aqueous solutions at mild temperatures to produce high purity hydrogen. The basic idea is to take profit of the alkaline properties of sodium borohydride to increase the pH of the solution and initiate the aluminum corrosion. Aluminum would act as the main fuel, producing hydrogen by a process that reduces overall hydrogen production costs.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

Calcium hydroxide powder and sodium borohydride powder (96% purity) were supplied by Panreac and were used as received. Deionized water was used to prepare all the aqueous solutions. Al/Si alloy powder (88:12 wt%, –325 mesh, 99% purity) and Al/Co alloy powder (69:31 wt%, –100 mesh, 99% purity) were supplied by Alfa Aesar. Al/Mg alloy powder (92.1:7.9 wt%, 63 μm maximum particle size) was supplied by Goodfellow. Al flakes (1.0 mm particle size, 99.99% purity) were supplied by Aldrich. Al powder (–325 mesh, 99.7% purity) was supplied by Strem Chemicals. Several aluminum and aluminum alloys (AAA) properties are reported in Table 1. A solid mixture of 0.2 g AAA and 0.1 g NaBH_4 was chosen to carry out all the experiments combining AAA + NaBH_4 , in order to produce similar amounts of hydrogen from AAA and from NaBH_4 . Using this mixture composition it is possible to produce 258 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ from 0.1 g NaBH_4 and 272 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ from 0.2 g Al, assuming a 100% hydrogen generation efficiency. In these conditions, it would be possible to reach a global gravimetric hydrogen capacity of 14.6 wt% H_2 , which is a significant value to accomplish the US Department of Energy (DOE) research targets [20].

2.2. Apparatus, materials and measurements

Reagents were added in a 100- cm^3 Pyrex glass reactor containing 75 cm^3 of working solution. The reactor was heated in a water bath to maintain a constant temperature of 348 K. Hydrogen production reactions (1) and (4) started when the solid mixture came into contact with the aqueous solution. Hydrogen produced by the reactions emerged from the reactor through a

Table 2
Experimental conditions for H₂ production combining AAA and NaBH₄

Experiment name	Experiment No.	Alloy (wt%)	Alloy added (g)	NaBH ₄ added (g)	Medium	Initial pH
NaBH ₄ in saturated Ca(OH) ₂	1	Al/Si (88:12)	0	0.116	Ca(OH) ₂ saturated	12.6
Al/Si in saturated Ca(OH) ₂	2		0.241	0		
Al/Si + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	3		0.210	0.109		
NaBH ₄ in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	4		0	0.107	Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	11.8
Al/Si in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	5		0.210	0		
Al/Si + NaBH ₄ combination in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	6		0.218	0.107		
NaBH ₄ in H ₂ O	7		0	0.130	H ₂ O	7.0
Al/Si in H ₂ O	8		0.354	0		
Al/Si + NaBH ₄ combination in H ₂ O	9		0.210	0.103		
Al flakes in saturated Ca(OH) ₂	10	Al flakes	0.209	0	Ca(OH) ₂ saturated	12.6
Al flakes + NaBH ₄ combination curve in saturated Ca(OH) ₂	11		0.209	0.120		
Al powder in saturated Ca(OH) ₂	12	Al powder	0.202	0		
Al powder + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	13		0.202	0.103		
Al/Mg in saturated Ca(OH) ₂	14	Al/Mg (92.1:7.9)	0.216	0		
Al/Mg + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	15		0.215	0.102		
Al/Co in saturated Ca(OH) ₂	16	Al/Co (69:31)	0.219	0		
Al/Co + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	17		0.220	0.114		

Table 3
Experimental results combining AAA and NaBH₄

Experiment name	Experiment No.	Yield ^a (%)	H ₂ generated (±5 cm ³)	Stop time (min)	Maximum rate ^b (cm ³ H ₂ cm ⁻² min ⁻¹)	Maximum rate ^c (cm ³ H ₂ min ⁻¹ g ⁻¹)	Final pH
NaBH ₄ in saturated Ca(OH) ₂	1	75	215	108	–	25	12.5
Al/Si in saturated Ca(OH) ₂	2	76	220	99	0.31	158	11.2
Al/Si + NaBH ₄ addition in saturated Ca(OH) ₂	(1 + 2) ^d	73	382	94	0.32	107	–
Al/Si + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	3	94	490	100	0.57	190	11.3
NaBH ₄ in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	4	100	270	68	–	85	11.4
Al/Si in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	5	28	70	121	0.07	33	10.0
Al/Si + NaBH ₄ addition in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	(4 + 5) ^d	69	363	120	0.14	47	–
Al/Si + NaBH ₄ combination in Ca(OH) ₂ 0.2 g dm ⁻³	6	74	390	120	0.61	208	9.8
NaBH ₄ in H ₂ O	7	100	325	21	–	456	9.8
Al/Si in H ₂ O	8	13	54	85	0.04	19	7.2
Al/Si + NaBH ₄ addition in H ₂ O	(7 + 8) ^d	61	313	56	0.47	160	–
Al/Si + NaBH ₄ combination in H ₂ O	9	69	350	60	1.36	460	9.8
Al flakes in saturated Ca(OH) ₂	10	35	100	85	0.68	76	11.7
Al flakes + NaBH ₄ addition in saturated Ca(OH) ₂	(1 + 10) ^d	52	304	85	0.38	27	–
Al flakes + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	11	73	425	110	0.42	30	11.7
Al powder in saturated Ca(OH) ₂	12	64	175	100	0.41	209	12.1
Al powder + NaBH ₄ addition in saturated Ca(OH) ₂	(1 + 12) ^d	69	367	108	0.41	136	–
Al powder + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	13	81	430	100	0.23	77	11.6
Al/Mg in saturated Ca(OH) ₂	14	70	190	80	0.96	338	11.7
Al/Mg + NaBH ₄ addition in saturated Ca(OH) ₂	(1 + 14) ^d	68	358	80	1.17	281	–
Al/Mg + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	15	79	415	71	0.94	225	10.7
Al/Co in saturated Ca(OH) ₂	16	51	105	60	1.38	206	11.5
Al/Co + NaBH ₄ addition in saturated Ca(OH) ₂	(1 + 16) ^d	53	259	60	1.83	180	–
Al/Co + NaBH ₄ combination in saturated Ca(OH) ₂	17	84	410	75	9.52	936	11.1

^aCalculated assuming that only Al and/or NaBH₄ produce hydrogen. Mg, Co and Si present in Al alloys were not considered to calculate theoretical H₂ generation.

^bMaximum rates calculated considering the AAA surface only.

^cBoth weights of NaBH₄ and AAA are considered to calculate the maximum rates.

^dNormalized per weight of AAA + NaBH₄ used in combination experiments.

Tygon tube of 40 cm length and 3 mm internal diameter; it was passed through a water bath at ambient temperature in order to condense the water vapor, and hydrogen was collected in an

inverted burette in order to measure the quantity of hydrogen produced. All the experiments were performed under the conditions above described.

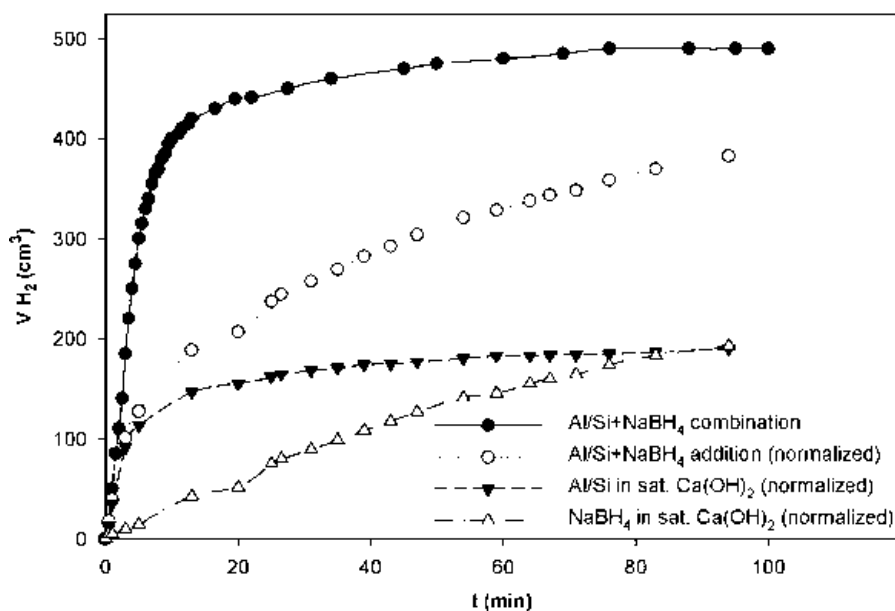


Fig. 1. Hydrogen production curves all obtained in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for experiment Al/Si + NaBH_4 combination curve (—●—), as compared with experiment Al/Si + NaBH_4 addition curve (-○-) obtained with the arithmetic addition of both evolutions of hydrogen gas separately: Al/Si experiment (-▼-) normalized per 0.210 g Al/Si and NaBH_4 experiment (-△-) normalized per 0.109 g NaBH_4 .

3. Results and discussion

3.1. Combination of AAA + NaBH_4

In this section, the rates and yields obtained for the combination of several samples of AAA and NaBH_4 in different aqueous solutions are reported (see Tables 2 and 3). This collection of data, obtained in different experimental conditions, is discussed in order to understand the overall process. Note that all the alloys tested had different specific surfaces, but they had similar gravimetric and volumetric hydrogen capacities. The hydrogen capacities of the AAA tested depend on the percentage of aluminum composition in each alloy. Magnesium, cobalt and silicon present in those alloys were not considered for calculating theoretical gravimetric and volumetric hydrogen capacities. So, pure aluminum had the highest volumetric hydrogen capacity and the highest gravimetric hydrogen capacity among the alloys tested (see Table 1). These last capacities improve the US DOE research targets for hydrogen storage for 2010, which are 6 wt% [20].

3.1.1. Synergistic effect from AAA + NaBH_4 combination

In order to study the AAA + NaBH_4 combination effect on hydrogen production, different pairs of experiments were performed under the same conditions, reacting separately NaBH_4 and AAA with aqueous solutions (see Tables 2 and 3). The hydrogen evolution curves obtained for each pair of experiments were normalized per weight of NaBH_4 and aluminum or aluminum alloy used in the combination experiment. Combination curves come from the reactions of both AAA and NaBH_4 in the reactor and addition curves come from arithmetic addition of curves from NaBH_4 and AAA independent experiments, nor-

malized for the same weight of reagents used in the combined run, in order to have a correct comparison done on the same basis. Any synergistic effect on hydrogen production rates and yields due to AAA + NaBH_4 combination should be easily observed in the comparison of the addition and combination hydrogen evolution curves. An example of hydrogen production curves evaluation is reported in Fig. 1. As stated above, Al/Si + NaBH_4 addition curve is the arithmetic addition of NaBH_4 and Al/Si hydrogen normalized evolution curves (experiments #1 and #2) presented in Fig. 1. The comparison of Al/Si + NaBH_4 combination curve (#3) with Al/Si + NaBH_4 addition curve #(1 + 2) showed that the Al/Si + NaBH_4 combination enhanced hydrogen production rate and yield.

This synergistic effect was found in all the AAA + NaBH_4 experiments performed, and it can be explained by several causes. The pH increase due to hydrolysis of sodium borohydride enhances AAA corrosion, improving hydrogen production rates and yields. Moreover, in some cases, an improvement of maximum rates was obtained using certain aluminum alloys that have some catalytic activity on the hydrolysis of sodium borohydride. In this way, variations in alkali concentration and alloys composition are experimental factors that can alter hydrogen production. So a study of these parameters was undertaken.

3.1.2. Effect of alkali concentration

Variation of alkali concentration allows improving hydrogen evolution rates or yields. Al/Si + NaBH_4 combination experiments were performed at different $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentrations (see #3, #6 and #9 in Tables 2 and 3), while adding a mixture of approximately 0.2 g of Al/Si alloy powder and approximately 0.1 g of NaBH_4 powder in the reactor. A comparison of these hydrogen evolution curves is reported in Fig. 2, which shows that

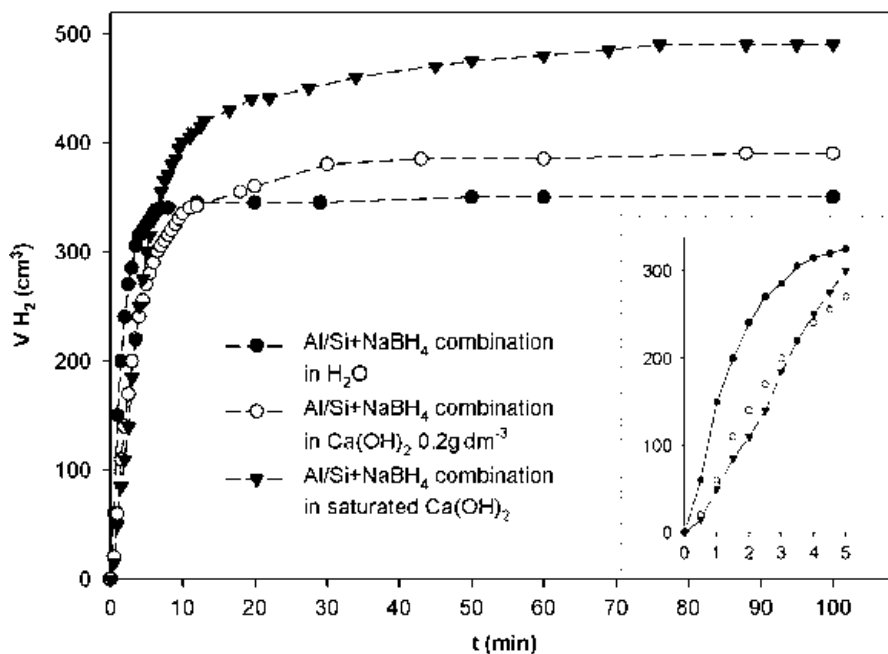


Fig. 2. Comparison of hydrogen evolution curves obtained for Al/Si + NaBH₄ combination experiments in saturated Ca(OH)₂ (▼-), Ca(OH)₂ 0.2 g dm⁻³ (○-) and H₂O (●-). The inset shows magnification of the initial 5 min of the reactions.

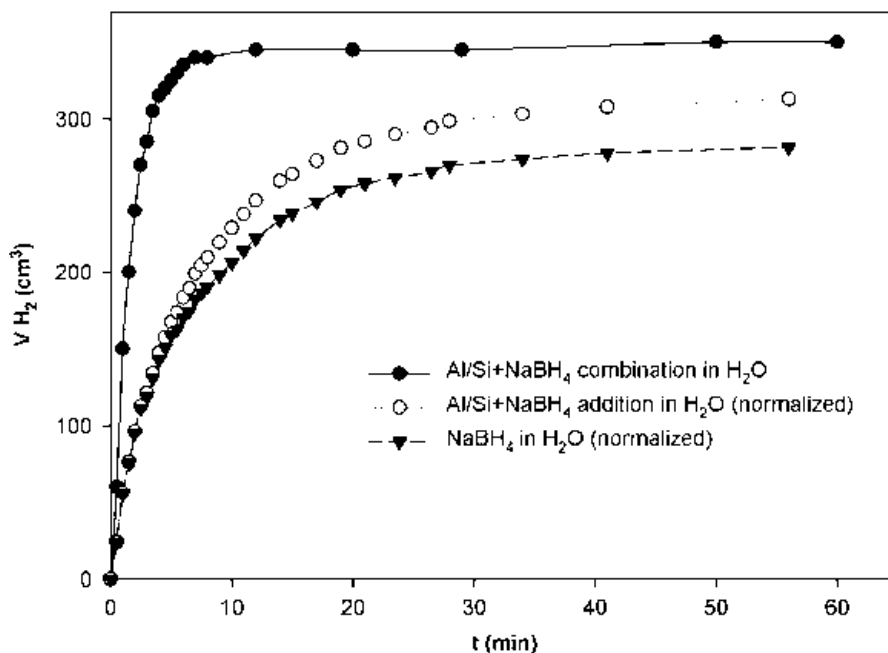


Fig. 3. Comparison of hydrogen production curves obtained in pure water for Al/Si + NaBH₄ combination experiment (●-) and Al/Si + NaBH₄ addition experiments (○-). A synergistic effect was also observed in this case.

an increasing concentration of calcium hydroxide in the aqueous solution not only led to increasing hydrogen production yields, but also caused some decrease in maximum flow rates. So, the highest maximum rate for Al/Si alloy combined with NaBH₄ (460 cm³ H₂ min⁻¹ g⁻¹) is achieved in Al/Si + NaBH₄ combination experiment performed in pure water, which only reached a yield of 69%. On the other hand, the highest yield (94%) is achieved in Al/Si + NaBH₄ combination experiment

performed in saturated Ca(OH)₂, in which maximum rate was 190 cm³ H₂ min⁻¹ g⁻¹. This decrease in the maximum rate can be ascribed to a higher pH which makes difficult the initial decomposition of NaBH₄. Note that the best yield reported among the experiments performed combining AAA and NaBH₄ corresponds to these experimental conditions.

In order to study the synergistic effect in several alkali concentrations, different pairs of experiments were performed

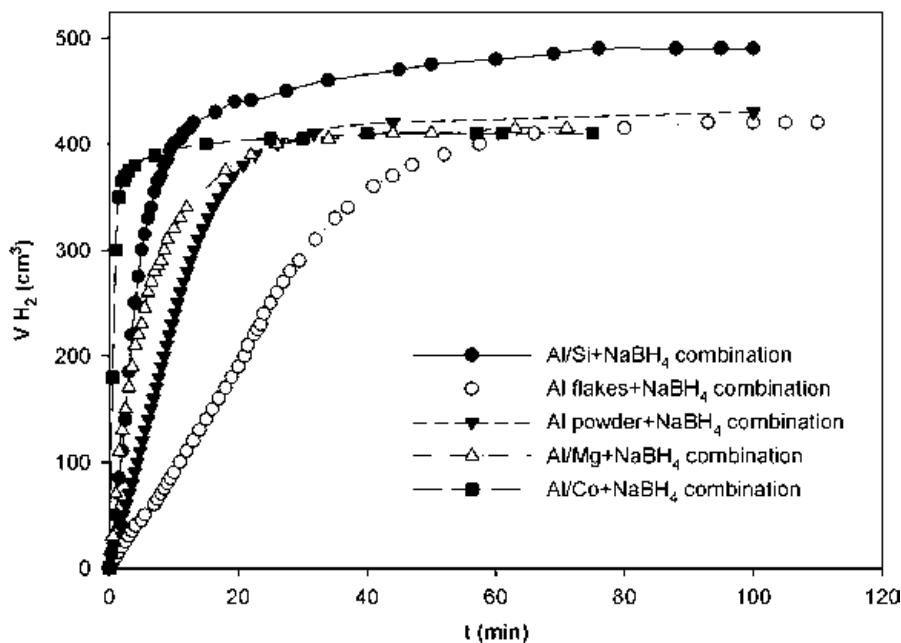


Fig. 4. Comparison of hydrogen evolution curves for combination experiments in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ using Al/Si + NaBH_4 (●-), Al flakes + NaBH_4 (○-), Al powder + NaBH_4 (▼-), Al/Mg + NaBH_4 (△-) and Al/Co + NaBH_4 (■-).

under the same conditions of Al/Si + NaBH_4 combination experiments, reacting separately the NaBH_4 and the Al/Si alloy. The synergistic effect for the systems Al/Si + NaBH_4 in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H_2O can be observed in Figs. 1 and 3. A comparison of Al/Si + NaBH_4 addition experiments #(1 + 2), #(4 + 5) and #(7 + 8) with Al/Si + NaBH_4 combination experiments #3, #6 and #9, respectively, (see Tables 2 and 3), confirms that a combination of Al/Si and NaBH_4 in all aqueous media tested produces hydrogen with maximum flows and yields clearly higher than the addition of the hydrogen obtained on the basis of the Al/Si alloy and the NaBH_4 separately. Concretely, the use of pure water as working solution led to a three times increase in the maximum flow rate in Al/Si + NaBH_4 combination experiment, achieving similar yields. In this particular case, the reason for observing similar yield values in Al/Si + NaBH_4 combination versus addition experiments can be explained since Al/Si alloy in pure water presented a very low hydrogen production yield and most of produced hydrogen came from hydrolysis of NaBH_4 , which showed a yield of 100% in pure water. In Table 3, it can be observed that NaBH_4 and Al/Si + NaBH_4 combination experiments in pure water have similar maximum rates per gram of added reagents, but reaction rates in Al/Si + NaBH_4 combination experiment remained higher for more time (Fig. 3), showing again a synergistic effect on hydrogen production. On the other hand, the use of a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution led to a 1.3 times increase in the hydrogen production yield and to a 1.8 times increase in the maximum flow rate in Al/Si + NaBH_4 combination run.

3.1.3. Effect of AAA composition

The concurrence of diverse elements with aluminum could enhance hydrogen generation rates [21] and prevent aluminum

surface passivation [22]. Thus, different AAA compositions were tested in order to study variations in hydrogen evolution rates and yields. Five AAA + NaBH_4 combination experiments were performed using a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution and a mixture of approximately 0.2 g of Al flakes, Al powder or Al alloy powder with approximately 0.1 g of NaBH_4 powder (see runs #3, #11, #13, #15 and #17 in Tables 2 and 3).

The obtained hydrogen production curves are compared in Fig. 4. The best yield was achieved using Al/Si alloy powder, but the faster maximum rate is obtained by employing Al/Co. Concretely, yields diminished in the following order: Al/Si > Al/Co > Al powder > Al/Mg > Al flakes. Since yields can be related to aluminum passivation, Al/Si alloy seems to prevent the aluminum passivation better than the rest of the studied AAA.

Particle size of the AAA is also an important parameter that affects aluminum passivation, rates and yields of the process. For that reason, it is necessary to normalize maximum rates per surface unit in order to compare the variation of the rates caused by the different composition, avoiding the effects of different particle size of AAA. Maximum rate values normalized per AAA + NaBH_4 weight diminished in the following order: Al/Co > Al/Mg > Al/Si > Al powder > Al flakes. On the other hand, maximum rate values normalized per reactive surface diminished in the order: Al/Co > Al/Mg > Al/Si > Al flakes > Al powder. In this case, maximum rates can be related to AAA catalytic activity on NaBH_4 hydrolysis. Thus, comparing maximum flow rates normalized per reactive surface of AAA + NaBH_4 combination experiments in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$, it can be observed that Al/Co alloy (experiment #17, see Tables 2 and 3) presented the highest maximum rate among the AAA tested, 10 times higher

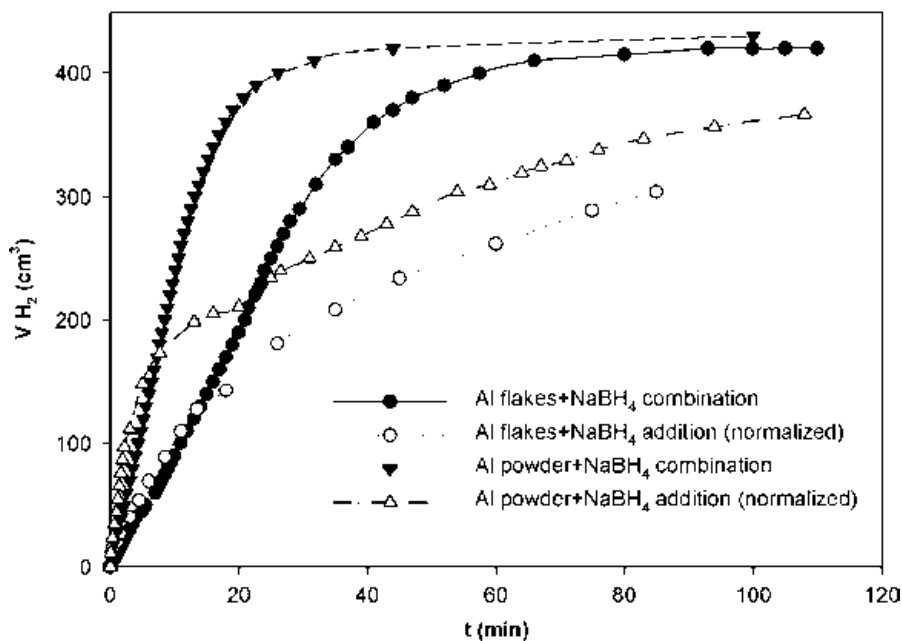


Fig. 5. Comparison of hydrogen production curves obtained for experiments in saturated $Ca(OH)_2$ using Al flakes + $NaBH_4$ combination curve (●-●) and Al flakes + $NaBH_4$ addition curve (○-○), and using Al powder + $NaBH_4$ combination curve (▼-▼) and Al powder + $NaBH_4$ addition curve (△-△).

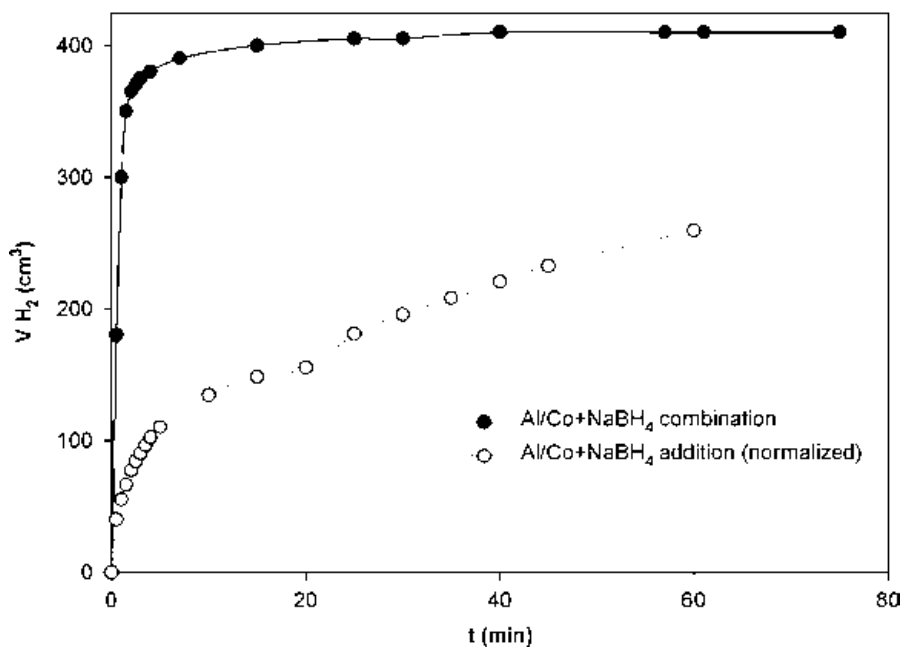


Fig. 6. Comparison of hydrogen production curves obtained in saturated $Ca(OH)_2$ for Al/Co + $NaBH_4$ combination experiment (●-●) and Al/Co + $NaBH_4$ addition experiment (○-○). An important synergistic effect was observed in hydrogen production using Al/Co + $NaBH_4$.

than Al/Mg alloy and 40 times higher than Al powder. This important effect can be attributed to the strong catalytic activity of CoB_2 on $NaBH_4$ hydrolysis (see Section 3.1.3.3) [5,6].

In the following sections, the observed synergistic effects on hydrogen production are studied in detail for each alloy composition.

3.1.3.1. Aluminum. A comparison of Al flakes + $NaBH_4$ and Al powder + $NaBH_4$ combination curves vs. the corresponding addition curves is depicted in Fig. 5. Results obtained for these

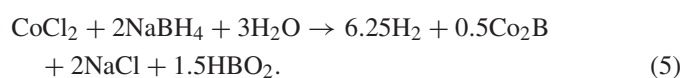
two experiments (see #11 and #13 in Table 3) confirm a synergistic effect of the systems with pure aluminum and $NaBH_4$. These results prove that the hydrolysis of sodium borohydride improves pure aluminum corrosion, increasing the global hydrogen production efficiency.

However, aluminum flakes presented the lowest hydrogen flow rate among the aluminum materials tested. This result can be attributed to the low specific surface of aluminum flakes (see Table 1). A high specific surface is an important factor to reach high hydrogen flow rates because it allows increasing

aluminum reactivity and decreasing aluminum surface passivation. That is why a rate increase of 2.6 times is observed for Al powder compared to Al flakes when combined with sodium borohydride, whereas similar yield values were obtained by both aluminum forms.

3.1.3.2. Aluminum magnesium alloy. An evaluation of Al/Mg + NaBH₄ combination experiment (#15) versus the corresponding addition one #(1 + 14) showed that, although maximum flow rate for the addition run was a little higher (see Table 3), the hydrogen evolution rate for the Al/Mg + NaBH₄ combination experiment maintained its value for more time than the related addition curve. Thus, the obtained results for these two experiments showed once more a synergistic effect of the systems with Al/Mg alloy and NaBH₄.

3.1.3.3. Aluminum cobalt alloy. A comparison of Al/Co + NaBH₄ combination curve (#17) versus the analogous addition one #(1 + 16) confirmed a strong synergistic effect of the systems with Al/Co alloy and NaBH₄. This important effect is demonstrated in Fig. 6. In this case, the production of hydrogen is performed with flows and yields much higher than the addition of the hydrogen obtained from the Al/Co alloy and from NaBH₄ separately. It can be observed that the presence of cobalt in the alloy composition caused a high increase in hydrogen flow rate which is not observed using other alloys. Note that Al/Co + NaBH₄ combination experiment reached the highest hydrogen flow rate among the alloys tested (see Table 3): 936 cm³ H₂ min⁻¹ g⁻¹. This high hydrogen flow rate and the formation of a black residue in the reactor during the process suggest a possible formation of cobalt boride that catalyzes the hydrolysis of sodium borohydride by following a mechanism already described [5,6]. Cobalt salts can form cobalt boride which precipitates forming a dark suspension:



In our experimental system, cobalt boride also shows an excellent catalytic activity on the hydrolysis reaction of borohydrides for hydrogen generation, as shown by Al/Co + NaBH₄ combination experiment.

4. Conclusions

From the experiments reported here, the technical feasibility of the described process has been demonstrated. Hydrogen generation is achieved combining Al (or Al alloys) with sodium borohydride in aqueous media, reducing the overall cost of the process. Furthermore, a synergistic effect is observed in hydrogen production rates and yields combining AAA + NaBH₄ in calcium hydroxide solutions at different concentrations. A similar effect was observed even without any alkali since, although aluminum alloys showed low hydrogen production yields, NaBH₄ presented high efficiencies. Several aluminum alloys have been tested at 348 K in order to evaluate hydrogen generation rates for each alloy. Among them, Al/Si

alloy shows the highest yield and Al/Co the highest hydrogen production rate. Calcium hydroxide can be used to produce hydrogen combining AAA + NaBH₄ at a pH of approximately 12.

Thus, the combination of AAA and NaBH₄ in aqueous solutions could be a competitive method for *in situ* production of hydrogen for fuel cells and other applications.

Acknowledgments

The authors express their gratitude to Air Products for financial support. Special thanks are given to Tim Golden for his helpful comments.

References

- [1] Hoffmann P. Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet. 1st ed., USA: MIT Press; 2002 p. 99–141.
- [2] Bauen A. Future energy sources and systems—acting on climate change and energy security. *J Power Sources* 2006;157(2):893–901.
- [3] Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Electrocatalytic production of hydrogen boosted by organic pollutants and visible light. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(1):129–39.
- [4] Eberle U, Arnold G, von Helmolt R. Hydrogen storage in metal–hydrogen systems and their derivatives. *J Power Sources* 2006;154(2): 456–60.
- [5] Schlesinger HI, Brown HC, Finholt AE, Gilbreath JR, Hoekstra HR, Hyde EK. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J Am Chem Soc* 1953;75: 215–9.
- [6] Liu BH, Li ZP, Suda S. Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *J Alloys Comp* 2006;415: 288–93.
- [7] Kim JH, Lee H, Han SC, Kim HS, Song MS, Lee JY. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(3): 263–7.
- [8] Korobov II, Mozgina NG, Blinova LN. Effect of intermetallic LaNi_{4.5}T_{0.5} (T = Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Al) compounds on the hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solutions. *Kinet Catal* 1995;36(3): 380–4.
- [9] Levy A, Brown JB, Lyons CJ. Practical controlled source of hydrogen-catalyzed hydrolysis of Sodium borohydride. *J Ind Eng Chem* 1960;52:211–4.
- [10] Amendola SC, Binder M, Kelly MT, Petillo PJ, Sharp-Goldman SL. In: Grégorie Padró CE, Lau F, editors. *Advances in hydrogen energy*. New York: Kluwer Academic Publishers; 2002. p. 69–86.
- [11] London Metal Exchange, non-ferrous metal prices (data of consultation: 15/11/2006), (http://www.lme.co.uk/dataprices_daily_metal.asp).
- [12] Oi T, Maki K, Sakaki Y. Heat transfer characteristics of the metal hydride vessel based on the plate-fin type heat exchanger. *J Power Sources* 2004;125(1):52–61.
- [13] Belitskus D. Reaction of aluminum with sodium hydroxide solution as a source of hydrogen. *J Electrochem Soc* 1970;117(8):1097–9.
- [14] Stockburger D, Stannard JH, Rao BML, Kobasz W, Tuck CD. In: Corrigan A, Srinivasan S, editors. *Hydrogen storage materials, batteries, and electrochemistry*. USA: Electrochemical Society; 1991. p. 431–44.
- [15] Andersen ER, Andersen EJ. [US2003/0143155 A1], 2003.
- [16] Martínez SS, Benítez WL, Álvarez AA, Sebastián PJ. Recycling of aluminum to produce green energy. *Sol Energy Mat Sol Cells* 2005;88(2):237–43.
- [17] Li Q, Bjerrum NJ. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *J Power Sources* 2002;110(1):1–10.

- [18] Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Proceedings of the international hydrogen energy congress and exhibition IHEC 2005, Istanbul. CD of proceedings, 2005. Available from: (<http://www.ichet.org/ihec2005/files/manuscripts/Soler%20L.-%20Spain.pdf>).
- [19] Shafirovich E, Diakov V, Varma A. Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation. *Combust Flame* 2006;144(2):415–8.
- [20] US DOE, Basic research needs for the hydrogen economy, 2003. Available from (<http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>).
- [21] Newton CJ. [WO 92/02935], 1992.
- [22] Chaklader ACD. [US 6582676B2], 2003.



In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate

Lluís Soler^a, Angélica María Candela^a, Jorge Macanás^b, Maria Muñoz^{a,*}, Juan Casado^a

^a Centre Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain

^b Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS-INPT-UPS, Université de Toulouse, Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 October 2008

Received in revised form 5 November 2008

Accepted 5 November 2008

Available online 13 November 2008

Keywords:

Hydrogen generation

Aluminum corrosion

Sodium aluminate

ABSTRACT

A new process to obtain hydrogen from water using aluminum in sodium aluminate solutions is described and compared with results obtained in aqueous sodium hydroxide. This process consumes only water and aluminum, which are raw materials much cheaper than other compounds used for *in situ* hydrogen generation, such as hydrocarbons and chemical hydrides, respectively. As a consequence, our process could be an economically feasible alternative for hydrogen to supply fuel cells. Results showed an improvement of the maximum rates and yields of hydrogen production when NaAlO₂ was used instead of NaOH in aqueous solutions. Yields of 100% have been reached using NaAlO₂ concentrations higher than 0.65 M and first order kinetics at concentrations below 0.75 M has been confirmed. Two different heterogeneous kinetic models are verified for NaAlO₂ aqueous solutions. The activation energy (E_a) of the process with NaAlO₂ is 71 kJ mol⁻¹, confirming a control by a chemical step. A mechanism unifying the behavior of Al corrosion in NaOH and NaAlO₂ solutions is presented. The application of this process could reduce costs in power sources based on fuel cells that nowadays use hydrides as raw material for hydrogen production.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

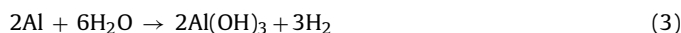
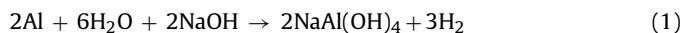
There is an urgent demand to implement renewable and clean fuel alternatives to satisfy the energetic demand of the 21st century due to fossil fuel depletion and to the importance of reducing emissions of greenhouse and polluting gases, responsible of harmful effects like the climate change. Hydrogen is a non-polluting fuel and a clean energy vector that can be consumed in a fuel cell, converting chemical into electrical energy with high performance in mild conditions. Fuel cells are attractive devices for many types of stationary and mobile applications, such as electric vehicles and portable electronic devices, due to their high energy densities [1]. However, the development of effective methods for hydrogen production and storage are an indispensable requisite to fulfill these expectations [2,3].

Hydrogen generation from reaction of chemical hydrides in aqueous solutions has reduced hydrogen storage volume and/or weight in comparison to conventional systems such as high pressure or cryogenic storage [4]. Among these chemicals, sodium borohydride (NaBH₄) has been proved to be safe and able to reach a gravimetric hydrogen capacity of 21.3%. The hydrolysis reaction

of sodium borohydride can be significantly accelerated by addition of acids or certain metal salts with catalytic effect. Nevertheless, sodium borohydride has some disadvantages: it is unstable and sensitive to moisture in the air and it is an expensive raw material (55 \$ kg⁻¹) [5] as compared to current fossil fuels prices, which are nowadays the most used raw materials in hydrogen production.

On the other hand, among the different metals that can react with aqueous solutions to generate hydrogen, aluminum and its alloys have been recognized among the most suitable materials for the development of future processes of hydrogen production [6]. Aluminum can be stored and transported in a much simpler, safer and cheaper way than hydrogen. It is stable under usual conditions and much less expensive than sodium borohydride: the price of aluminum powder (3 \$ kg⁻¹) is 10–20 times lower than the price of sodium borohydride [7,8].

The reactions of aluminum with aqueous solutions of sodium hydroxide have been previously studied [9–12]:



Initially, the hydrogen generation reaction (1) consumes sodium hydroxide, but when the aluminate concentration exceeds the saturation limit, aluminate undergoes a decomposition reaction (2) that produces a crystalline precipitate of aluminum hydroxide with the

* Corresponding author at: Edifici C – Campus de la UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.

E-mail address: maria.munoz@uab.cat (M. Muñoz).

Nomenclature

A	constant pre-exponential factor (s^{-1})
b	stoichiometric factor
C_{NaAlO_2}	molar concentration of NaAlO_2 (mol dm^{-3})
E_a	activation energy (kJ mol^{-1})
k	rate constant (s^{-1})
k_{ex}	experimental rate constant for chemical step model (s^{-1})
k'_{ex}	experimental rate constant for mass transfer model (s^{-1})
k_q	chemical reaction rate constant (m s^{-1})
n	order of reaction
r_0	initial radius of the Al reacting core (m)
R	ideal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
t	time (s)
T	temperature (K)
X	degree of reaction

Greek letters

ρ_{Al}	Al molar density (mol dm^{-3})
--------------------	---

regeneration of the alkali [9]. Reaction (2) has been studied in depth concerning the Al/air battery [13]. The overall hydrogen-generating reaction of aluminum in an aqueous solution is described by equation (3) [10,12,14]. This reaction has also been investigated in order to minimize the capacity loss and avoid the drop of Faradaic efficiency of Al anode [13]. Previous works [9–15] evidenced that the overall process should not consume alkali and it is able to produce hydrogen gas from Al with regeneration of hydroxyl ions. A major hurdle to the production of hydrogen via this corrosion reaction is that the aluminum surface is easily passivated [10], but the passivation can be minimized optimizing several experimental parameters such as temperature, alkali concentration, aluminum raw material form and solution composition.

Hydrogen generation systems based on Al corrosion do not need to be warmed up externally, since Al corrosion is an exothermic reaction. In addition, this reaction can be achieved under mild conditions of temperature and pressure, providing a stable and compact source of hydrogen, much less expensive than the hydrolysis of hydrides. Each kilogram of aluminum produces approximately 4 kWh of energy in the form of hydrogen [7] and, assuming an achievable 100% hydrogen generation efficiency, it is possible to reach a global gravimetric hydrogen capacity of 11.2% H_2 , which is a significant value to accomplish the U.S. DOE research targets [16]. If needed, this gravimetric hydrogen capacity can be increased using a combination of Al and NaBH_4 to produce hydrogen [17].

One of the important commercial aluminum compounds is sodium aluminate, NaAlO_2 . It is used in water treatment as an adjunct to water softening systems, as a coagulant aid to improve flocculation, and for the removal of dissolved silica and phosphates. Sodium aluminate has been known for many years as an intermediate product in the extraction and purification of gibbsite from bauxite ores by the Bayer Process [18]. Considerable research [19–21] has been devoted to determine the identity of soluble species in alkaline solutions of sodium aluminate (known as Bayer liquors) to provide a key to understanding critical aspects of this process, such as the unexpectedly slow precipitation and crystal growth kinetics of $\text{Al}(\text{OH})_3$.

The main objective of this work is to demonstrate the feasibility of producing hydrogen by reaction of Al with aqueous solutions of sodium aluminate at mild temperatures. The basic idea is to take advantage of the alkaline properties of sodium aluminate to achieve a high pH and enhance the aluminum corrosion. The presence of

sodium aluminate in the aqueous solution could reduce aluminum surface passivation, producing fuel cell grade hydrogen by a process that decreases overall hydrogen production costs. The effects of modifying several experimental parameters are reported in the present article and compared with our own results using NaOH solutions and with previous works.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Sodium hydroxide (98% purity) was supplied by Panreac. Sodium aluminate anhydrous was supplied by Riedel-de Haën. Al powder (–325 mesh, 99.7% purity) was supplied by Strem Chemicals and was routinely used in the experiments reported. Al flakes (1.0 mm particle size, 99.99% purity) were supplied by Aldrich and were used to analyze the formation of a passive oxide layer on Al surface. All reagents were used as received. Deionized water was used to prepare all the aqueous solutions. The different solutions tested in this study were freshly prepared before performing the hydrogen production experiments.

2.2. Apparatus, materials and measurements

The equipment used in the hydrogen generation experiments has been described in a previous work [15]. Reagents were added in a 250 cm^3 Pyrex glass reactor containing 75 cm^3 of the selected aqueous solution. The reactor was heated in a water bath to maintain a constant temperature of 348 K. The mass of aluminum powder added to the reactor was fixed at 0.2 g for each experiment. Using 0.2 g Al powder it is possible to produce 272 cm^3 H_2 under standard conditions, assuming 100% hydrogen generation efficiency. Hydrogen production reactions started when the aluminum powder came into contact with the aqueous solution. Hydrogen produced by the reactions emerged from the reactor through a silicone tube of 40 cm length and 8 mm internal diameter; it was passed through a water bath at room temperature in order to condense the water vapor, and was collected in an inverted burette filled with water. The quantity of hydrogen gas produced was measured (at 298 K and 1 atm) from the water level change in the burette. All the experiments were performed under the conditions above described unless otherwise stated.

2.3. Byproduct analysis

Solid byproducts of the hydrogen generation reactions were analyzed with X-ray diffraction (XRD) for crystalline species identification. For XRD analysis of the byproducts, the solid mixture remaining in the reactor was filtered using a vacuum pump and a funnel provided with a filter plate. Solids were dried in an oven at 75 °C under air for approximately 24 h to remove humidity. The XRD analysis was also performed in air.

3. Results and discussion

Experiments with aqueous solutions of different compositions were performed at the same initial pH in order to determine the effect of sodium aluminate versus sodium hydroxide on the hydrogen production rates and yields. The experimental conditions and results obtained from these experiments are reported in Table 1. It is important to note that pH is a key parameter to modify hydrogen production efficiency. In accordance with previous works [9,10,15], a pH increase in the working aqueous solution enhances hydrogen production rates and yields. When the pH, the temperature of aqueous solution, the particle size of Al powder and the quantity

Table 1
Experimental conditions and results obtained with different solution compositions.

Initial pH	Solution composition	Yield (%)	Maximum flow rate ($\text{cm}^3 \text{H}_2 \text{min}^{-1}$)	Final pH	$t_{(50\%)}^a$ (min)	Final time (min)
12.0	NaOH 0.01 M	22	26	11.2	–	70
	NaAlO ₂ 0.06 M	33	20	12.3	–	75
13.0	NaOH 0.1 M	100	204	12.6	0.7	2.6
	NaAlO ₂ 2.0 M	100	337	13.0	0.4	1.7

^a Time when H₂ production achieved a yield value of 50%.

of added Al are fixed, the hydrogen production efficiency is only affected by the specific chemical composition of the aqueous solution used in each experiment. So, the results reported in Table 1 reveal that it is possible to enhance hydrogen evolution efficiency using NaAlO₂ instead of NaOH, obtaining better rates or yields at the same pH. Maximum flow rates were determined by maximum slope of hydrogen generation curves (see Fig. 1). A comparison of maximum flow rates, yields and times when 50% and 100% yield values are achieved showed that sodium aluminate improved hydrogen production efficiency with respect to sodium hydroxide. Concretely, the obtained yields at pH 12.0 are superior for the sodium aluminate experiment, and the observed hydrogen production rate at pH 13.0 for the sodium aluminate solution is more than 60% higher.

Hydrogen production rates and yields are affected by NaAlO₂ concentration, Al mass and temperature of the aqueous solution. The effects of these parameters on hydrogen production using sodium aluminate are described in the following sections in order to get a deeper insight into the present process.

3.1. Reproducibility of hydrogen generation in NaAlO₂

When using Al powder to generate hydrogen for power sources such as fuel cells, it is essential to control the rate and yield of hydrogen evolution from Al corrosion. In order to evaluate the reproducibility of hydrogen generation using sodium aluminate aqueous solutions, three experiments were performed under the same conditions. Typical hydrogen production curves (volume of H₂ produced versus time) are shown in Fig. 1 for these experiments in 0.49 M NaAlO₂ solution. As can be observed, after a short induction period (less than 15 s), hydrogen production rate is quite high at the first stages of the experiment, but it decreases as aluminum is being consumed. No significant differences are observed between curves. The average value of the maximum hydrogen flow rate was $160 \text{H}_2 \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ with an associated standard deviation of $4 \text{H}_2 \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. The obtained mean yield was 77.0% (measured

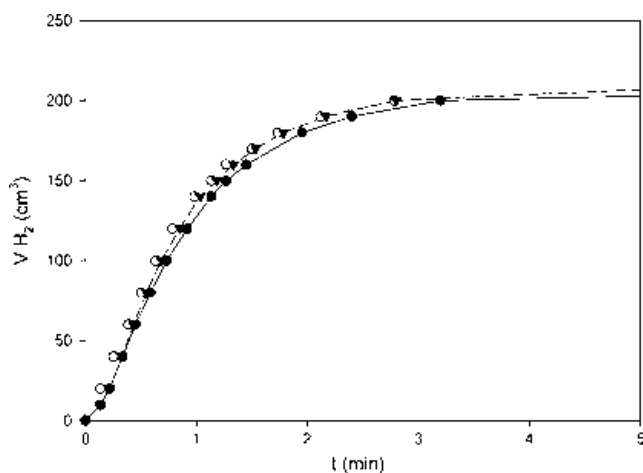


Fig. 1. Hydrogen generation curves obtained using an aqueous solution of NaAlO₂ 0.49 M at 348 K with 0.2 g Al powder. These three experiments were carried out under the same conditions.

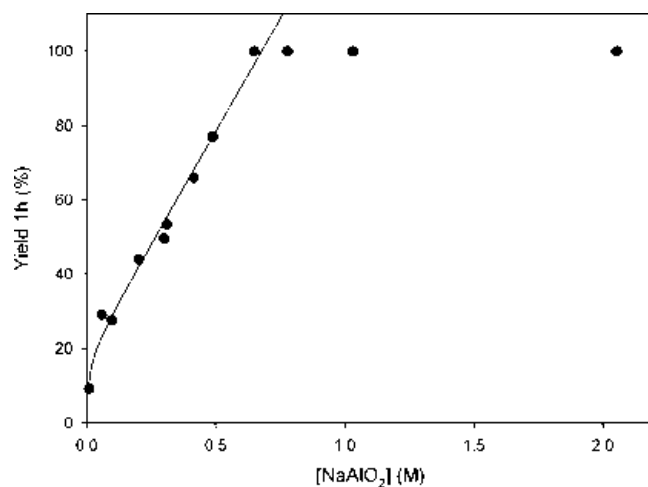


Fig. 2. Effect of NaAlO₂ concentration on H₂ production yield after 1 h of reaction.

at 10 min) and its associated standard deviation was 0.2%. The small variations found between the three replicates, carried out under the same conditions confirmed that the present hydrogen generation measurements were reproducible.

3.2. Effect of sodium aluminate concentration

A systematic study was performed in order to determine the effect of NaAlO₂ concentration on hydrogen production efficiency. So, a series of experiments were carried out covering a range of concentrations between 0.01 and 2.05 M. The effects of NaAlO₂ concentration on hydrogen production yields and rates are shown in Figs. 2 and 3, respectively. An increase of NaAlO₂ concentration caused a raise in yields, reaching 100% within 1 h of reaction for concentrations equal or higher than 0.65 M, as can be observed in Fig. 2. Concerning maximum rates, the rate of H₂ evolution is faster

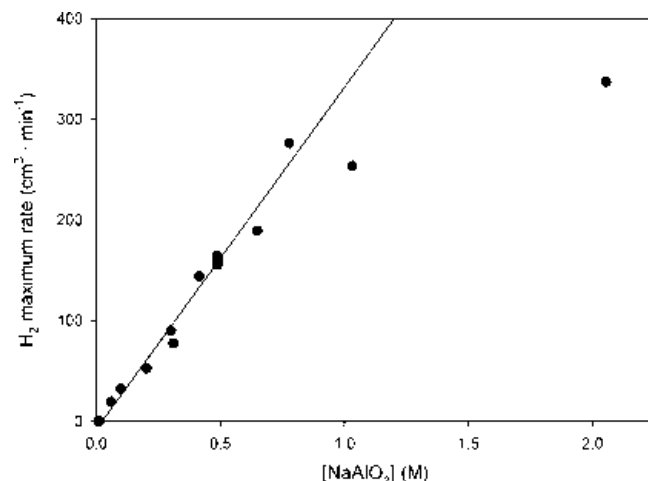


Fig. 3. Effect of NaAlO₂ concentration on maximum rate of H₂ generation.

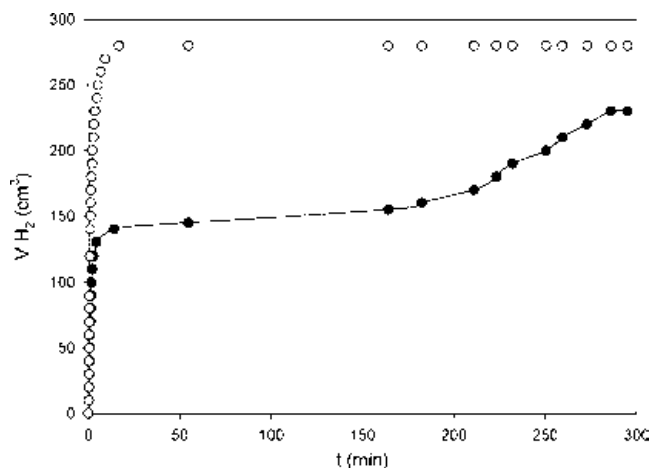


Fig. 4. Comparison of hydrogen evolution curves obtained for 0.2 g Al powder in NaAlO_2 0.31 M (●) and NaAlO_2 0.65 M (○) at 348 K.

at higher NaAlO_2 concentration. In Fig. 3, a lineal relationship can be observed between maximum rates and NaAlO_2 concentration, confirming a first order H_2 production reaction at concentrations below 0.75 M. In contrast with the report of Aleksandrov et al. [22], an augment of aluminate ions in the aqueous solution enhanced hydrogen liberation.

Aluminum passivation and reactivation after some hours were observed in experiments performed at concentrations of NaAlO_2 between 0.10 and 0.31 M (see Fig. 4). This behavior can be attributed to the formation of an $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer on aluminum surface, which trapped water molecules that continued reacting with the metal to produce hydrogen [24] but at a much lower rate. The said hydrogen remained under the passive layer until the pressure of the gas was able to break it. Afterwards, the aqueous solution could contact the metal again, and a reactivation of the reaction was observed. For higher concentrations of aluminate (see upper curve in Fig. 4) this passivation interval was not found. Thus, our results indicate that the addition of aluminate anions in the aqueous solution has an effect on the passive film on the aluminum surface, reducing or preventing aluminum surface passivation (depending on reactants concentrations).

The formation of the mentioned passive oxide layer on Al surface was confirmed with an experiment in 0.1 M NaAlO_2 using 1.0 g Al flakes as raw material. An XRD analysis of passivated Al flakes, which were filtered and dried before reactivation took place, confirmed the formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nordstrandite) thin layer on metallic Al surface (see Fig. 5). In contrast, an XRD analysis of final precipitate of the hydrogen generation reactions using Al powder in aqueous NaAlO_2 confirmed the formation of gibbsite and bayerite (different crystalline phases of $\text{Al}(\text{OH})_3$).

In order to understand the kinetics of the hydrogen generation process, several kinetic models for solid–liquid heterogeneous systems were tested. These models usually depend on the degree of reaction (X), which is the ratio “reacted mass/initial mass”. The obtained results were analyzed using two different shrinking core models [25], one controlled by a chemical step (4) and one controlled by mass transfer in the product layer (5). The equations describing these two models can be expressed as follows:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{ex}} t \quad (4)$$

$$1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3} = k'_{\text{ex}} t \quad (5)$$

A satisfactory fitting of the model controlled by a chemical step (4) was observed during the first minutes of hydrogen evolution in all the experiments carried out with NaAlO_2 concentrations from

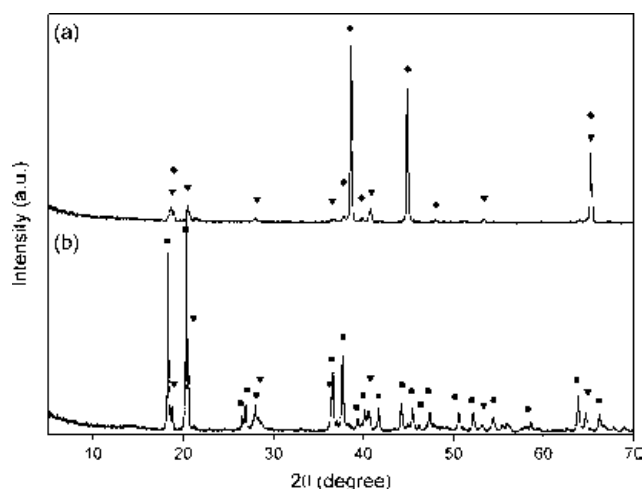


Fig. 5. XRD patterns of passivated surface of Al flakes (a) and solid byproduct using Al powder in NaAlO_2 solutions (b). Identification of diffracted peaks confirmed the presence of nordstrandite (◆) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bayerite (▼) ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and gibbsite (■) ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

0.06 to 2.0 M. The model (4) was not valid when aluminum passivation prevailed. At that time the process presented a good fitting to the model controlled by mass transfer in the product layer (5) up to the end of reaction. The results are coherent with the formation of a passive hydroxide layer on the Al particles surface, which makes difficult the reagents diffusion from the aqueous solution towards the aluminum core. An example of fittings obtained is shown in Fig. 6 for NaAlO_2 0.65 M.

From the matching of the model controlled by a chemical step it is also possible to calculate the apparent order of reaction n , since k_{ex} can be expressed as follows [25]:

$$k_{\text{ex}} = (bk_q \cdot C_{\text{NaAlO}_2}^n) / (\rho_{\text{Al}} r_0) \quad (6)$$

The following relationship can be obtained by applying logarithms to Eq. (6):

$$\log k_{\text{ex}} = \log(bk_q / \rho_{\text{Al}} r_0) + n \log C_{\text{NaAlO}_2} \quad (7)$$

So, the order of reaction was determined by performing several experiments at constant temperature and r_0 , covering a range of NaAlO_2 concentrations from 0.01 to 2.05 M, and plotting $\log k_{\text{ex}}$ versus $\log C_{\text{NaAlO}_2}$. A satisfactory fitting was obtained ($R^2 = 0.98$) with a slope value of 1.0, confirming a first order reaction before Al surface passivation takes control of the overall reaction rate. From the y-intercept, a value of the chemical reaction rate constant

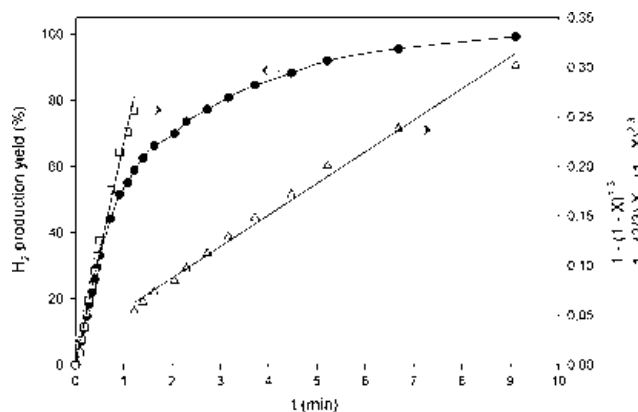


Fig. 6. Fitting of the experimental data obtained using NaAlO_2 0.65 M by heterogeneous kinetic models controlled by a chemical step (■) and controlled mass transfer in the product layer (△).

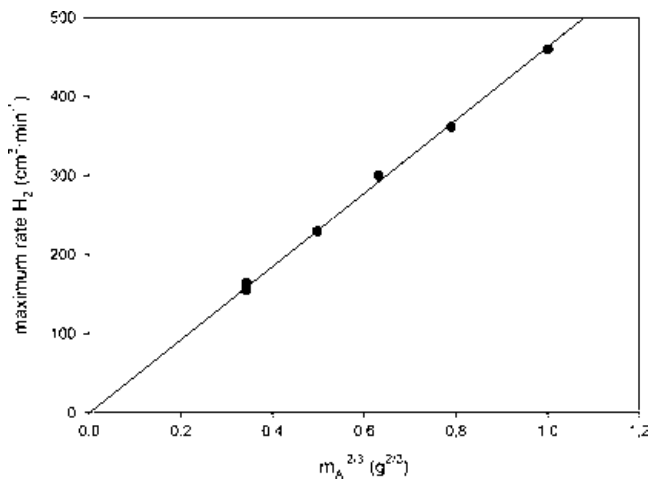


Fig. 7. Effect of Al quantity on maximum rate of H_2 -production using NaAlO_2 0.49 M.

of $k_q = 0.010 \text{ m s}^{-1}$ at 348 K can be determined. The experiments using NaOH reported in Table 1 were also analyzed using Eqs. (4) and (5) in order to compare their kinetic behavior with the kinetics observed for NaAlO_2 solutions. A similar satisfactory fitting of the two selected kinetic models was found, confirming that the process is controlled by a chemical step until the passive thin layer is formed onto aluminum surface. Then, the model controlled by mass transfer in the product layer presented a good matching. Further determination of the order of reaction for NaOH solutions using Eq. (7) was also 1.0, confirming a first order reaction. Since reaction (2) is an equilibrium reaction, NaAlO_2 concentration and OH^- concentration are proportional and it can be concluded that systems with NaOH and NaAlO_2 solutions are first order reactions respect to OH^- , which suggests that the mechanism of Al corrosion in solutions of NaAlO_2 or NaOH could be the same.

3.3. Effect of Al mass

The relationship of the hydrogen release and the Al quantity was studied fixing the concentration of NaAlO_2 to 0.49 M and varying Al mass added in the reactor between 0.2 and 1.0 g. The results are shown in Fig. 7. As the Al quantity able to react with aqueous solution increased, the hydrolysis rate became faster. It was found that the maximum reaction rate followed a linear relationship on the initially added Al mass to the power of 2/3. This linear function (see Fig. 7) may be interesting in order to procure an appropriate hydrogen evolution rate in further applications. Similar results have been reported by Hu et al. [26] for Ni–Al alloys in NaOH solutions. Once again in contrast with results reported by Aleksandrov et al. [22] for Al powder, our experiments performed in NaOH solutions also showed that the maximum flow rate is a linear function of the initial Al mass to the power of 2/3.

3.4. Effect of temperature

The effect of temperature on the reaction rate was examined performing a series of tests at different temperatures. Prior to starting the experiments, NaAlO_2 0.49 M solutions were initially heated to selected temperatures between 338 and 358 K. Once the temperature was equilibrated, the experiment was fulfilled by adding Al powder to the preheated NaAlO_2 solutions. As expected, the H_2 generation rate increases with the rise of temperature. To quantify this effect, we used the Arrhenius equation:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

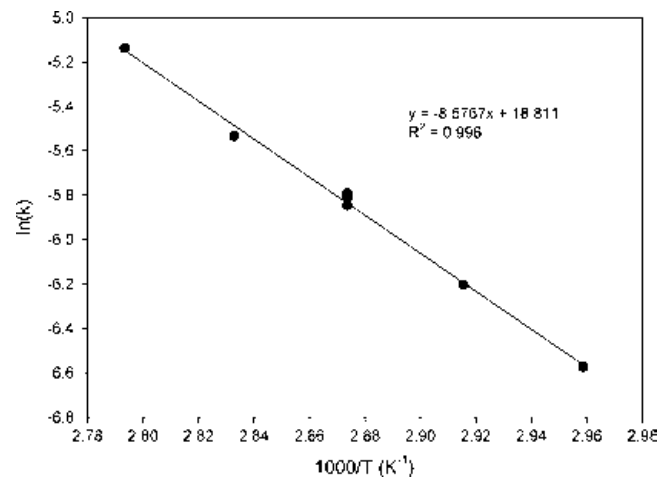


Fig. 8. Arrhenius plot of the rate constants using NaAlO_2 0.49 M.

which gives the dependence of a rate constant (k) on the temperature (T) and the activation energy (E_a). By determining k from the maximum flow rates obtained at different temperatures and using Eq. (8), the activation energy of Al corrosion was calculated to be 71 kJ mol^{-1} from the plot of the reaction rate constant k against the reciprocal temperature, with a good linear fitting (see Fig. 8). An activation energy value higher than 40 kJ mol^{-1} indicates that the process is controlled by a chemical step rather than by mass transfer. This hypothesis was confirmed by the comparison of rates and yields of two hydrogen production experiments under the same conditions but with and without external agitation, which did not reveal significant variations.

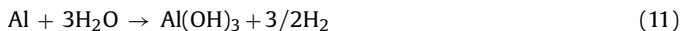
Apparent activation energy was also calculated using the experimental rate constants k_{ex} obtained with Eq. (4) for the NaAlO_2 0.49 M experiments at different temperatures from 338 to 358 K. A linear regression of $\ln(k_{ex})$ versus $1000/T$ was used to determine the activation energy value, and a good fitting was obtained. The apparent activation energy for the Al corrosion in NaAlO_2 0.49 M solutions was determined to be ca. 79 kJ mol^{-1} , which is similar to the activation energy value obtained from the rate constants determined by maximum flow rates of H_2 production.

3.5. Mechanism of Al corrosion in NaAlO_2 and NaOH solutions

The previous literature on the reaction of hydrogen evolution activated by hydroxide ions has led to a considerable span on the activation energies obtained [11,22,27,29], although all of them point to a chemical reaction as rate determining step (except some time-dependent very low E_a reported in [29]), and also to different proposed mechanisms [22,24,28–30]. It is noteworthy that our experimental value of activation energy (71 kJ mol^{-1}) is concordant with the result of 68.4 kJ mol^{-1} obtained by Hiraki et al. [11] using NaOH 0.5 M. This similar activation energy points again to a similar mechanism of Al corrosion in the presence of NaAlO_2 or NaOH. The possibility of a unified mechanism is tempting, specially taking into account that the species present in the media, after the reaction has begun, are the same in both cases.

According to the results so far described, the following Al corrosion mechanistic scheme is proposed (except when the reaction is controlled by mass transfer in the product layer). The first stages of the reaction of aluminum in aqueous solutions would be carried out through three different reactions ((9–11)):





In principle, the maximum flow rate should occur at the beginning of the reaction since the Al quantity is the highest. However, the maximum rate was delayed for a short induction period because both the previous hydration of the surface oxide film on Al (reaction (9) [31]) and the dissolution of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ so formed, through step (10), are needed in order to expose the metal surface directly to water. Step (10) is an equilibrium reaction which appears to determine the reaction order and the reaction rate. The process is order 1 with respect to aluminate in the range of concentrations above quoted, and therefore with respect to the OH^- concentration, since both of them are proportional according to the equilibrium constant for step (10) ($K = 10^{1.5}$ [32]). The dependence of the hydrogen evolution rate on the amount of Al added can be also understood since its surface is recovered with $\text{Al}(\text{OH})_3$, which should be removed by reaction (10) in order to uncover the bare Al surface, not only to initiate hydrogen evolution but along all the process.

When NaAlO_2 aqueous solutions are used, several aluminate species are initially present in the solution [23], including polymeric aluminate ions that can act as nuclei for $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystallization, thus competing with the $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitation process on Al surface. In connection with this, let us retain that gibbsite and bayerite were found in the final precipitate while nordstrandite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, probably the initial product of alumina hydration) was only found on the Al surface for an unfinished experiment, suggesting that the final product grows on those nuclei. The equilibrium (10) allows an efficient transfer of at least part of the new aluminum hydroxide produced on the Al surface to the cited nuclei. This process allows to understand the depassivating effect of aluminate described in Section 3.2, thus facilitating reaction (11) between exposed Al and water and improving rates and yields with respect to experiments using only NaOH at the same initial pH.

Notice also that the final pH of the reactions in the aluminate solutions is higher than those in NaOH solutions (see Table 1). This fact can be due to the effect of aluminate as hydroxide supplier, again through the key equilibrium (10). Naturally, the more aqueous OH^- present, the faster reaction (10) is and, therefore, the faster the whole process should be.

Under our experimental conditions, the stage (11) should be a relatively fast and thermodynamically favored reaction ($\Delta G = -445 \text{ kJ mol}^{-1}$ of H_2) where hydrogen is produced. This reaction would proceed presumably through three consecutive elemental steps involving a water molecule and a hydrogen atom on each of them. The hydrogen atoms so formed would recombine very quickly to form H_2 . This is, to the best of our knowledge, the simplest mechanism that allows to explain all the data reported so far (except the above-mentioned results in [22] and [29]), both in NaOH and NaAlO_2 solutions.

4. Conclusions

In this work, the kinetic and mechanistic features of hydrogen generation from Al corrosion in sodium aluminate solutions have been investigated. From the obtained results, the suitability of Al to produce hydrogen from aqueous solutions of NaAlO_2 has been demonstrated. High rates and low reaction times of aluminum corrosion in sodium aluminate aqueous solutions have revealed a promising system to obtain hydrogen for fuel cell applications. This process could abate production costs relative to processes based on hydrolysis of chemical hydrides as raw materials for *in situ* hydrogen generation. Concretely, some of the reported results

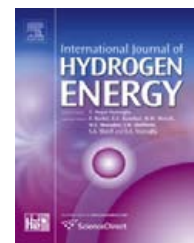
obtained at different NaAlO_2 concentrations are potentially applicable in hydrogen supply devices for fuel cell applications. It has been shown how hydrogen production rate can be regulated varying experimental parameters such as the concentration of NaAlO_2 , the temperature or the aluminum mass available. Two shrinking core kinetic models – Eqs. (4) and (5) – have been shown to fit the time-evolution of hydrogen release at two different stages of the process, both for NaOH and NaAlO_2 solutions. A mechanism – reactions (9–11) – unifying the behavior of Al corrosion in NaOH and NaAlO_2 solutions is proposed. The minor Al surface passivation observed in the presence of aluminate ions in the aqueous solution could be attributed to the rate-determining equilibrium reaction (10), which allows the efficient transfer of the new aluminum hydroxide produced to crystallization nuclei already present in the initial solution.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to Air Products for financial support. Special thanks are given to Tim Golden for his helpful comments. J. Macanás thanks the support of Dept. d'Educació i Universitats de la Generalitat de Catalunya for a postdoctoral grant.

References

- [1] P. Hoffmann, *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*, first ed., MIT Press, USA, 2002, pp. 141–160.
- [2] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 129–139.
- [3] M. Granovskii, I. Dincer, M.A. Rosen, *J. Power Sources* 167 (2007) 461–471.
- [4] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, *J. Power Sources* 154 (2006) 456–460.
- [5] J.H. Wee, *J. Power Sources* 155 (2006) 329–339.
- [6] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2008), doi:10.1016/j.rser.2008.02.009.
- [7] S.C. Amendola, M. Binder, M.T. Kelly, P.J. Petillo, S.L. Sharp-Goldman, in: C.E. Grégoire Padró, F. Lau (Eds.), *Advances in Hydrogen Energy*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, pp. 69–86.
- [8] London Metal Exchange, the world centre for non-ferrous metals trading (data of consultation: 08/09/2008): <http://www.lme.co.uk/aluminium.asp>.
- [9] D. Belitskus, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1097–1099.
- [10] D. Stockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz, C.D. Tuck, in: A. Corrigan, S. Srinivasan (Eds.), *Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry*, Electrochemical Society, USA, 1991, pp. 431–444.
- [11] T. Hiraki, M. Takeuchi, M. Hisa, T. Akiyama, *Mater. Trans.* 46 (2005) 1052–1057.
- [12] E.R. Andersen, E.J. Andersen, US Patent No. 6,638,493 B2 (2003).
- [13] Q. Li, N.J. Bjerrum, *J. Power Sources* 110 (2002) 1–10.
- [14] S.S. Martinez, W.L. Benites, A.A. Álvarez, P.J. Sebastián, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 88 (2005) 237–243.
- [15] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *J. Power Sources* 169 (2007) 144–149.
- [16] US DOE, Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, 2003. Available online at <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>.
- [17] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4702–4710.
- [18] W.R. Busler, in: H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg, M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 2, Third ed., Wiley-Interscience, New York, 1978, pp. 197–202.
- [19] J. Li, C.A. Prestidge, J. Addai-Mensah, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 665–671.
- [20] S.H. Ma, S.L. Zheng, H.B. Xu, Y. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17 (2007) 853–857.
- [21] P. Sipos, G. Hefter, P.M. May, *Talanta* 70 (2006) 761–765.
- [22] Y.A. Aleksandrov, E.I. Tsyganova, A.L. Pisarev, *Russ. J. Gen. Chem.* 73 (2003) 689–694.
- [23] A. Buvári-Barcza, M. Rózsahgyi, L. Barcza, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 451–455.
- [24] K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko, H. Fukushima, M. Masuda, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2581–2601.
- [25] J. Viñals, in: A. Ballester (Ed.), *Metalurgia Extractiva*, Editorial Síntesis, Madrid, 2000, pp. 170–198.
- [26] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 173–183.
- [27] A.Z. Zhuk, A.E. Sheindlin, B.V. Kleymenov, E.I. Shkolnikov, M.Y. Lopatin, *J. Power Sources* 157 (2006) 921–926.
- [28] Z.Y. Deng, J.M.F. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1521–1526.
- [29] A.I. Onuchukwu, A.I. Adamu, *Mater. Chem. Phys.* 25 (1990) 227–235.
- [30] K.C. Emregül, A. Abbas Aksüt, *Corros. Sci.* 42 (2000) 2051–2067.
- [31] X. Carrier, E. Marceau, J.F. Lambert, M. Che, *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2007) 429–437.
- [32] J. Heyrovský, *J. Chem. Soc. Trans.* 117 (1920) 1013–1025.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen generation by aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide

Lluís Soler, Angélica María Candela, Jorge Macanás, Maria Muñoz*, Juan Casado

Centre Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici C – Campus de la UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 July 2009

Received in revised form

3 August 2009

Accepted 4 August 2009

Available online 1 September 2009

Keywords:

Hydrogen generation

Aluminum corrosion

Sodium aluminate

Aluminum hydroxide

Seawater

ABSTRACT

Nowadays, new processes of H₂ generation from water via Al corrosion are mainly limited by Al passivation. Here we report on the systematic assessment of H₂ production by corrosion of Al in seawater suspensions prepared with NaAlO₂. The reported results are encouraging, since it was observed that seawater suspensions tested can prevent Al passivation during H₂ evolution, reaching 100% yields at ca. 700 cm³ H₂ min⁻¹. XRD analysis revealed the formation of solid Al(OH)₃ (bayerite) in initial seawater suspensions. So, model suspensions were prepared using NaAlO₂ + Al(OH)₃ in distilled water, which even improved the results obtained in seawater. Suspended particles of Al(OH)₃ act as nuclei in a mechanism of seeded crystallization, which prevents Al surface passivation. Moreover, a synergistic effect of Al(OH)₃ suspensions in combination with NaAlO₂ solutions was key in promoting Al corrosion. The effect of NaCl in aqueous suspensions was also studied, but it was insignificant compared to this synergistic effect. The composition of suspensions was optimized and a 0.01 M NaAlO₂ solution with 20 g dm⁻³ Al(OH)₃ was selected as candidate to generate H₂ at pH ca. 12 with high efficiency. Consecutive runs of the selected composition were performed obtaining ca. 90% yields in all of them.

© 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The availability of cheap energy sources has enabled an extraordinary growth of population, as well as significant improvement in the life standards of a part of the world during the last centuries. However, foreseeable reductions in the availability of fossil energy sources combined with significant environmental issues require to move towards and intensive and efficient use of renewable energies [1]. This is the reason why the interest in H₂ energy increased sharply at the end of the 20th century, boosted by the growing global concerns about emissions of CO₂, main responsible for the current climate change [2].

Hydrogen may be one of the leading contenders as an alternative to current fuels, since it can be cleanly burned

instead of conventional fossil fuels, but it can also be electrochemically oxidized in fuel cells to generate electric power with higher efficiencies [3]. Furthermore, it is theoretically appropriate for stationary, mobile and portable applications [4,5].

However, nowadays the development of a H₂ economy seems far to be attained because effective methods for H₂ production, as well as its storage and distribution, are still needed to fulfill expectations [4–6]. For instance, the generation of H₂ from suitable starting materials, such as water, at relatively low temperature is critical [7]. Moreover, up to now none of the alternative studied methods for H₂ storage has reached enough maturity for applications [8,9] since none of them has yet taken all the technical challenges up [5,10].

For example, NaBH₄ has been often cited among the most promising H₂ storage materials [11,12] but it has important

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.

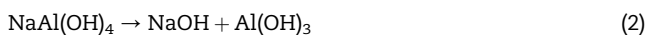
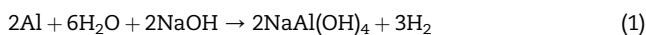
E-mail address: maria.munoz@uab.cat (M. Muñoz).

0360-3199/\$ – see front matter © 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.008

drawbacks [5,9]. As stated by the U.S. Department of Energy, many issues, such as limited solubility, high cost and difficult NaBO_2 recycling, hurdle NaBH_4 development in addition to the necessity of expensive catalysts with low reactivity and lifetime [4,13]. In this sense, there are high energy and cost penalties for the regeneration of by-product NaBO_2 back to NaBH_4 . Therefore, from both economical and environmental points of view, it is clear that NaBH_4 is not a suitable H_2 storage material [4].

The alternative idea of using Al (or Al alloys) for H_2 generation from water has been evaluated in the last years giving a number of significant publications that have been reviewed recently [14]. A recent article [15] underlines the growing relevance of this topic from both theoretical and experimental points of view. The reactions of aluminum with aqueous solutions of NaOH have been previously studied [16–19]:



A general mechanism of Al corrosion in aqueous solutions has been just proposed by the authors [20]:



Theoretically, the maximum H_2 flow rate should occur at the beginning of the reaction since the Al quantity is the highest. However, experimental results showed that the maximum rate is delayed for a short induction period because both the previous hydration of the surface oxide film on Al (3) and the dissolution of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ so formed (4), are needed in order to expose the metal surface directly to water [21]. Step (4) is an equilibrium reaction that appears to be the rate determining step. Stage (5), which is the H_2 producing step, is a fast and thermodynamically favored reaction ($\Delta G = -445$ kJ per mol of H_2). In this case, $\text{Al}(\text{OH})_3$ by-product obtained in (5) is non-toxic and can be handled safely [22]. It can be recycled to produce metallic Al by the classical Hall–Heroult process [23] but it can also be directly used for alumina production, water treatment or as flame retardant [24].

All the same, the major hurdle to the production of H_2 via this corrosion reaction is that Al surface can be easily passivated by the by-products so formed [20]. It has been shown that experimental conditions such as solution composition, pH, temperature, alloy morphology and composition are important factors to overcome or, at least, reduce surface passivation [20,25–28]. Thus, several strategies have been already considered to prevent such drawback [14,29,30]. For example, ball milling, although being both time consuming and energy intensive, is often used for producing new Al alloys or Al mixtures with improved reactivity [22,31,32].

Our group has focused their last investigations in the effect of promoting agents contained in the aqueous solutions where Al hydrolysis takes place [20,25]. Seawater, being inherently a corrosive media and chemically aggressive [33] is an ideal candidate to perform this function. Indeed Black and Jenkins [34] claimed time ago a H_2 production process using powdered Fe and Mg immersed in seawater, which corroded Mg at accelerated rate. If positive results were achieved, seawater could be preferred as aqueous medium for H_2 production in places close to the sea, such as coastal zones or islands. Moreover, marine and submarine applications can also envisage seawater as a H_2 source for energy supply.

In this study we report on the systematic research of H_2 generation by reaction of Al with seawater suspensions containing NaAlO_2 . As we will show, the combination of this system with seawater results in a very advantageous process since it successfully prevents Al passivation. Moreover, the presence of suspended $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles in the aqueous solution has been found as the main cause of this effect. A further optimization study of these suspensions is also described.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

NaOH (98% purity) was supplied by Panreac. NaAlO_2 anhydrous was supplied by Riedel-de Haën. Al powder (–325 mesh, 99.7% purity) was supplied by Strem Chemicals and was routinely used. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (90% purity) was supplied by Panreac as a mixture of two crystalline phases: bayerite and gibbsite. All reagents were used as received. Distilled water and seawater were used to prepare the aqueous solutions and suspensions studied. Seawater was sampled in the “Barceloneta beach” of Barcelona and it was stored at room temperature in a plastic vessel. The different solutions tested in this study were freshly prepared before performing the H_2 generation experiments.

2.2. Equipment, materials and measurements

The equipment used in the H_2 generation experiments has been described in a previous study [26]. Reagents were added in a 250 cm^3 Pyrex glass reactor containing 75 cm^3 of the selected aqueous solution/suspension. The initial pH was measured before heating this aqueous media. Then, the reactor was heated in a water bath to maintain a constant temperature of 348 K. The mass of Al powder added to the reactor was fixed at 1.0 g for each experiment unless otherwise noted. Using 1.0 g Al powder it is possible to produce 1360 cm^3 H_2 under standard conditions (298 K and 1 atm), assuming 100% H_2 generation efficiency. At these conditions of temperature and pressure, H_2 gas is described by the Van der Waals equation [35]. H_2 production reactions started when the Al powder came into contact with the aqueous solution/suspension. H_2 produced by the reactions emerged from the reactor through a silicone tube of 40 cm length and 8 mm internal diameter; it was passed through a water bath at room temperature in order to cool it and to condense the water vapor, and was collected in an inverted burette filled with

water. The quantity of H_2 gas produced was measured (at 298 K and 1 atm) from the water level change in the burette. The pH of the solution was also measured at the end of each experiment and it is reported whenever differences with initial pH were observed. All the experiments were performed under the regular conditions above described unless otherwise stated.

Furthermore, successive additions of 1.0 g Al powder were made in four consecutive experiments performed to study the efficiency of the process in batch sequential stages.

2.3. Suspension analysis

Solids formed due to $NaAlO_2$ dissolution in seawater were analyzed with X-ray diffraction (XRD) for crystalline species identification. For XRD analysis of the dispersed solid, the resultant suspension was filtered using a vacuum pump and a funnel provided with a filter plate. After that, solids were washed five times with 25 ml distilled water. Finally, solids were dried in an oven at 75 °C under air for approximately 24 h. The XRD analysis was also performed in air.

3. Results and discussion

3.1. Al powder passivation in $NaAlO_2$ aqueous solutions

Al surface passivation was evaluated for different Al quantities (0.2–1.0 g) added to a 0.49 M $NaAlO_2$ solution under regular conditions. Results reported in Fig. 1 showed significant Al passivation in all cases. As the Al quantity able to react with aqueous solution increased, the hydrolysis rate became faster at the beginning of each experiment, but corrosion inhibition occurred shortly after. In that situation, H_2 evolution still occurred, but at a much lower rate. The higher Al quantity added, the lower yield reached when corrosion inhibition took place.

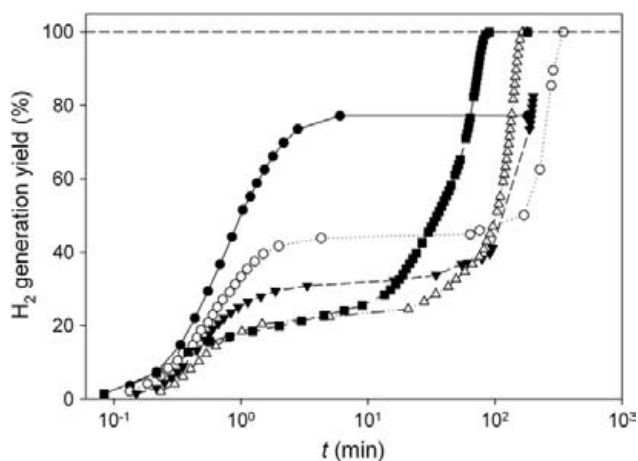


Fig. 1 – Experimental results obtained with $NaAlO_2$ 0.49 M (initial pH = 12.7) under regular conditions for different Al quantities: (-●-) 0.2 g (final pH = 12.9); (-○-) 0.35 g (final pH = 12.9); (-▼-) 0.5 g (final pH = 12.8); (-△-) 0.7 g (final pH = 12.9); (-■-) 1.0 g (final pH = 12.8).

Nevertheless, a reactivation of H_2 production was observed after such passivation period for all the experiments except for that of 0.2 g Al. This reactivation arose at different times depending on the Al amount used for each experiment. For instance, reactivation took place earlier for experiments with a higher Al quantity. Complete reaction was reached sooner as well. According to these results, it can be concluded that, theoretically, for a very high Al surface the passivation period might be minimum.

This “passivation/reactivation” phenomenon can be ascribed to the formation of an $Al(OH)_3$ thin layer on Al surface particles, which traps water molecules that continue reacting with Al to produce H_2 [30,36,37]. Said H_2 remained under the passive layer until the pressure of the gas was able to break it by a micro-explosion. Afterwards, the aqueous solution could contact the metal again, and the reactivation was observed. This phenomenon could occur earlier for those experiments with higher Al amounts through a chain reactivation, since renewed H_2 generation close to passivated Al particles could help the last ones to reactivate their surface due to local temperature increase and/or stirring produced by the cited micro-explosions.

Anyway, for a further application of this H_2 producing system it is of the most importance to avoid Al passivation so as to achieve a compact and stable system. So, experiments using $NaAlO_2$ in seawater, which was selected as corrosion promoter for the reasons above mentioned, were performed as discussed in the following sections.

3.2. Effect of seawater in $NaAlO_2$ solutions

As stated above, a combination of $NaAlO_2$ and seawater was tested in order to reduce Al surface passivation. To do that, a known amount of $NaAlO_2$ was added to seawater to get a final concentration of 0.49 M. As soon as the salt comes into contact with seawater a white suspension appeared. This slurry was used as reaction medium giving as a result a prevention of Al surface passivation shown in Fig. 2. Concretely, the suspension of $NaAlO_2$ in seawater reached a 100% yield in about 5 min, with a sustained H_2 generation rate of about $700 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1}$ during most of the experiment. This result is far better than the result obtained with 0.49 M $NaAlO_2$ in distilled water which, after a fast production of H_2 for the first minute (ca. $460 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), decayed to a steady H_2 production rate of ca. $14 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1}$ until completion of the reaction at minute 90.

Similar experiments were performed using NaOH instead of $NaAlO_2$ in order to elucidate if the nature of the alkaline compound played any role in the H_2 producing reactions. To be comparable, NaOH and $NaAlO_2$ experiments were performed at the same pH (13.0). Results confirmed that Al passivation was also highly avoided when using NaOH in combination with seawater, as can be observed in Fig. 3. Despite these good results, $NaAlO_2$ performance was better in all cases, in agreement with our previous research [20].

So, as it was intended, using seawater effectively improved the H_2 production by reducing Al passivation. The NaCl content in seawater could reduce Al surface passivation. In addition, the white solid formed in the aqueous suspension could also be the reason behind the H_2 evolution enhancement. A XRD

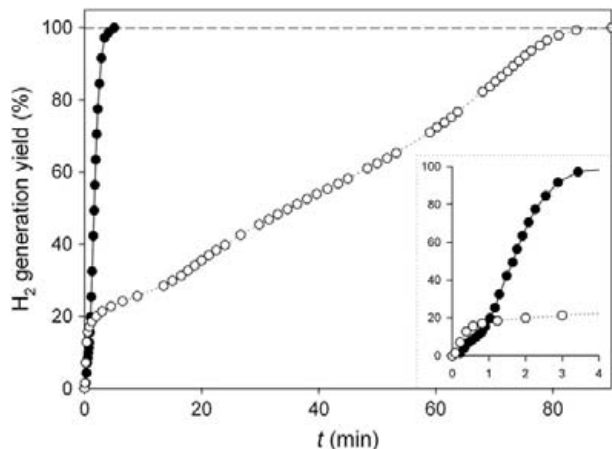


Fig. 2 – Effect of seawater in 0.49 M NaAlO₂ solutions under regular conditions by using: (●) seawater (pH = 12.5); (○) distilled water (initial pH = 12.7, final pH = 12.8). The inset shows magnification of the initial 4 min of the reactions.

analysis of this filtered solid (Fig. 4) revealed the presence of Al(OH)₃ (bayerite) and the nonzero baseline indicated the precipitation of amorphous Al(OH)₃ phases, since the bayerite precipitation sequence (amorphous → pseudoboehmite → bayerite) [38] follows the Ostwald rule of stages (thermodynamically unstable phases appear first followed by recrystallization to thermodynamically stable phases) [39]. To shed light on the reasons behind this important effect, a series of experiments were performed to separately analyze its different hypothetical causes. Firstly, the presence of NaCl in distilled water at concentrations similar to that in seawater (35 g dm⁻³) was also studied. However, NaCl did not reduce Al powder passivation in NaAlO₂ solutions but even provided worse H₂ production results (see Fig. 5). Another experiment was performed using the solution in seawater resulting from filtering the suspended solid particles. The reported experimental data

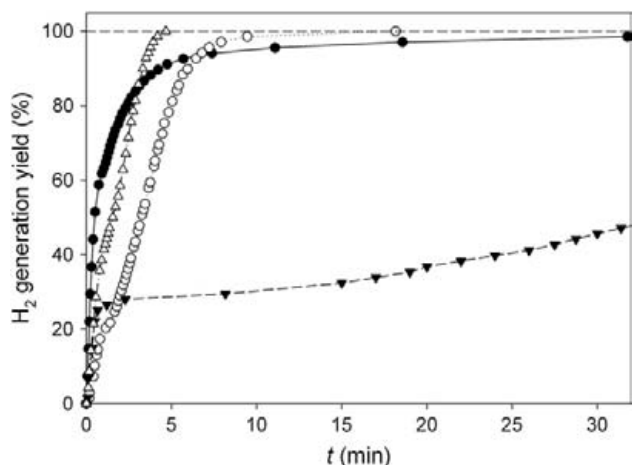


Fig. 3 – Effect of NaAlO₂ versus NaOH under regular conditions at initial pH = 13.0: (●) 2.0 M NaAlO₂ in distilled water; (△) 2.5 M NaAlO₂ in seawater (final pH = 12.9); (○) 0.2 M NaOH in seawater; (▼) 0.1 M NaOH in distilled water.

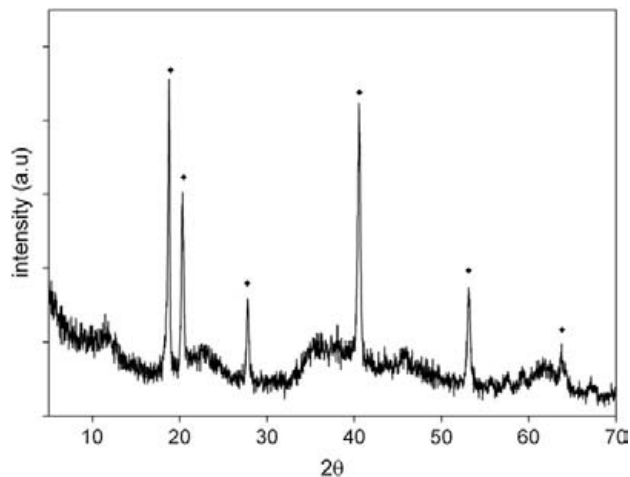


Fig. 4 – XRD revealed the presence of Al(OH)₃ in the dispersed solid in NaAlO₂ + seawater. The identified crystalline phase was bayerite (◆).

in Fig. 5 showed that H₂ generation by using the filtered solution improved the results obtained in distilled water, but it was still far from the efficiency of the non-filtered suspension. Therefore, it can be assumed that the suspended bayerite particles acted as the effective reaction promoter.

In order to confirm this conclusion, experiments in NaAlO₂ solutions in distilled water and suspended particles were carried out. The obtained results are exposed in the following section.

3.3. Simulation of seawater suspensions using NaAlO₂ and solid hydroxides

3.3.1. Effect of suspension composition

Since the solid in suspension seemed to be mainly responsible for the enhancement of H₂ production, an experiment testing

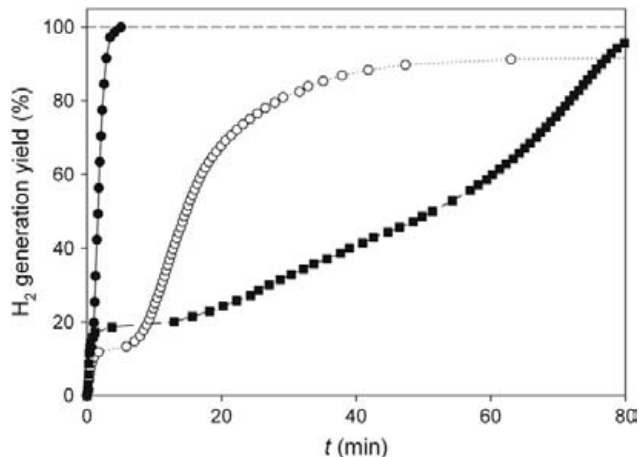


Fig. 5 – Effect of NaCl and suspended solid particles in 0.49 M NaAlO₂ solutions under regular conditions in: (●) seawater (non-filtered suspension, pH = 12.5); (○) seawater (filtered suspension, initial pH = 12.2, final pH = 12.5); (■) 35 g dm⁻³ NaCl solution in distilled water (initial pH = 12.7, final pH = 12.8).

a 40 g dm⁻³ of Al(OH)₃ suspension in seawater was compared with an experiment under the same conditions using distilled water. Results were far better in distilled water (78% yield and 46 cm³ H₂ min⁻¹) than in seawater (6% yield, 1 cm³ H₂ min⁻¹). This could probably be due to the different initial pH's of the hydroxide suspension in distilled water (9.1) and in seawater (8.1). The lower pH maybe caused by a lower dissociation of Al(OH)₃ in seawater than in distilled water or by the precipitation of other insoluble hydroxides, which would consume free OH⁻ ions.

Then, in order to increase the pH, aqueous suspensions of Al(OH)₃ particles (bayerite + gibbsite) were tested in a 0.1 M NaAlO₂ solution in distilled water. This experiment was compared with a similar run which contained suspended particles of Ca(OH)₂, another slightly soluble hydroxide of a common cation in seawater. The obtained data are depicted in Fig. 6 where a positive effect of both suspended solids is evidenced, although Al(OH)₃ effect is generally better than that of Ca(OH)₂.

Moreover, when comparing the results of solid suspensions with and without NaAlO₂, a synergistic effect was found since the H₂ yields obtained when NaAlO₂ was present along with the hydroxide suspensions was higher than the sum of effects of the two compounds used separately (Fig. 6).

Up to this point, the reported results confirmed the important role played by Al(OH)₃ suspensions in combination with NaAlO₂ aqueous solutions in the prevention of Al surface passivation. According to the general mechanism shown (Eqs. (3)–(5)), when Al reacts with water to generate H₂, the Al(OH)₃ by-product formed in step (5) can repassivate the Al surface. The high H₂ generation efficiencies obtained suggest that suspended solid particles of Al(OH)₃ (bayerite + gibbsite) acted as crystallization nuclei during Al corrosion. Under these

conditions equilibrium reaction (4) can readily transfer new formed Al(OH)₃ from the Al surface to the existing nuclei via aluminate. In fact, mechanism of seeded nucleation and crystal growth of Al(OH)₃ in caustic sodium aluminate solutions has been previously studied [40–42]. The Al–O–Al layer framework is identical for bayerite and gibbsite, which differ only in the packing arrangement of the layers [43]. For this reason the precipitation of crystalline Al(OH)₃ is performed in industrial Bayer liquors by seeding with gibbsite or bayerite crystals [41]. The precipitation of Al(OH)₃ occurs on the surface of suspended seeds [42]. So, the presence of Al(OH)₃ suspensions can prevent the passivation of Al surface, since the precipitation of Al(OH)₃ by-product occurs preferentially on hydroxide seed surface.

The effect of alkali nature in suspension compositions was also studied, comparing 40 g dm⁻³ Al(OH)₃ suspensions in 0.1 M NaAlO₂ and 0.017 M NaOH solutions at the same initial pH (12.2). A higher maximum rate (850 cm³ H₂ min⁻¹) was obtained in NaAlO₂ solutions than in NaOH media (290 cm³ H₂ min⁻¹), reaching 100% yield in both cases. Thus, at least under these conditions, Al surface passivation was more efficiently prevented in suspensions containing NaAlO₂ than NaOH. It is noteworthy that whereas aqueous solutions of the same pH were obtained preparing 0.1 M NaAlO₂ and 0.017 M NaOH, after the addition of Al(OH)₃ powder, the pH was higher in the NaAlO₂ suspension (12.7) than in the NaOH suspension (12.2). An explanation of the pH increase in NaAlO₂ solutions can be provided taking into account prior studies [40,44], which consider the polymerization of aluminate species, that come along with the production of additional OH⁻, according to Eq. (6) (flawed in Ref. [40]):

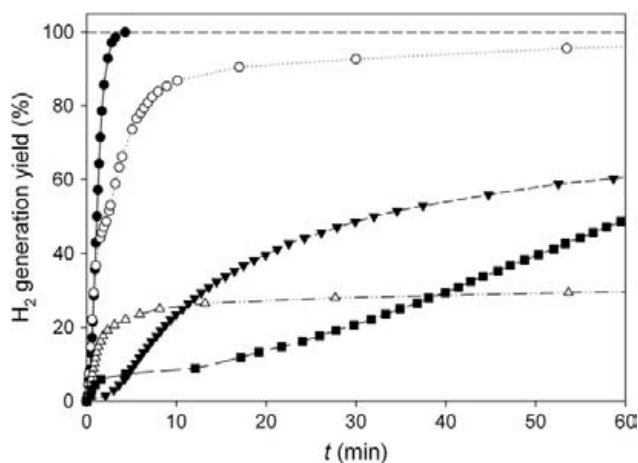
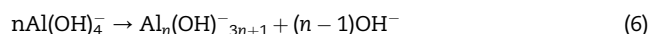


Fig. 6 – Effect of suspension composition in H₂ evolution under regular conditions by using: (-●-) 0.1 M NaAlO₂ + 40 g dm⁻³ Al(OH)₃ (initial pH = 12.7, final pH = 12.8); (-○-) 0.1 M NaAlO₂ + 40 g dm⁻³ Ca(OH)₂ (initial pH = 12.7, final pH = 12.6); (-▼-) 40 g dm⁻³ Al(OH)₃ (initial pH = 9.1, final pH = 10.2); (-△-) 40 g dm⁻³ Ca(OH)₂ (initial pH = 12.6, final pH = 12.4); (-■-) 0.1 M NaAlO₂ (initial pH = 12.2, final pH = 12.4). All the experiments were performed in distilled water.

3.3.2. Effect of NaCl in Al(OH)₃ suspensions

Keeping in mind the idea of mimicking seawater, the effect of NaCl in a similar concentration to that in natural seawater (35 g dm⁻³) was again studied in experiments which suspensions of Al(OH)₃ with and without NaAlO₂ in distilled water. Low concentration values of 0.01 and 0.001 M of NaAlO₂ were chosen in these experiments with the aim of facilitating the detection of any effects of NaCl in H₂ generation rates or yields. The results are summarized in Table 1.

When comparing the results obtained for an experiment combining a Al(OH)₃ suspension with 35 g dm⁻³ NaCl, with another test in absence of the salt, a slightly higher maximum rate can be accredited in absence of NaCl, although the H₂ generation yield was slightly better in presence of NaCl after 300 min.

On the other hand, an experiment combining Al(OH)₃ suspended particles in a 0.01 M NaAlO₂ solution was compared with an experiment under similar conditions using 35 g dm⁻³ NaCl. As shown in Table 1, the presence of NaCl had a little positive effect on H₂ production rate but complete reaction was done earlier than in the absence of NaCl. Contrary, a further experiment combining Al(OH)₃ and NaCl in 0.001 M NaAlO₂ solution showed similar rate and yield values of experiments in absence of NaAlO₂, because

Table 1 – Effect of composition of 40 g dm⁻³ Al(OH)₃ suspensions in H₂ evolution using 1.0 g of Al powder in distilled water.

Experiment	Max. rate cm ³ min ⁻¹	Yield (%)	Final time (min)	Initial pH	Final pH
Al(OH) ₃	46	78	301	9.1	10.2
Al(OH) ₃ + NaCl 35 g dm ⁻³	31	88	318	8.8	9.0
Al(OH) ₃ + NaAlO ₂ 0.01 M	221	100	77	12.1	10.8
Al(OH) ₃ + NaAlO ₂ 0.01 M + NaCl 35 g dm ⁻³	235	100	35	11.9	10.9
Al(OH) ₃ + NaAlO ₂ 0.001 M + NaCl 35 g dm ⁻³	46	87	166	10.4	10.1

of the lower pH reached at this NaAlO₂ concentration. So, NaCl cumulative effect can be regarded as insignificant compared with the synergistic effect described above for the concomitant presence of NaAlO₂ and Al(OH)₃ in the reacting medium.

3.4. Optimization of Al(OH)₃ suspensions in NaAlO₂ solutions

3.4.1. Assessment of NaAlO₂ concentration

Dependence of the above mentioned synergistic effect on NaAlO₂ concentration was studied fixing the quantity of added Al(OH)₃. The experimental data on H₂ evolution rate from the corrosion of 1.0 g Al powder at different NaAlO₂ concentrations (0.01–0.49 M) in Al(OH)₃ 40 g dm⁻³ suspensions are given in Fig. 7. According to these results, the rate of H₂ evolution is faster at higher NaAlO₂ concentration, but even a low NaAlO₂ concentration (0.01 M) in Al(OH)₃ suspensions is enough to produce 100% H₂ yields with maximum rates higher than 200 cm³ H₂ min⁻¹ at pH ca. 12. This pH has been selected because it allows a safer handling of aqueous suspensions than caustic media.

A comparison of the H₂ generation curves obtained for 0.49 M NaAlO₂ experiments in presence of Al(OH)₃ suspension (Fig. 7) or in absence of suspended particles (Fig. 2) confirmed the important synergistic effect due to Al(OH)₃ + NaAlO₂ combination. In the presence of Al(OH)₃, Al surface passivation was prevented, reaching a 100% yield in 2 min only with ca. 1200 cm³ H₂ min⁻¹ maximum rate, i.e. 2.6-fold higher than maximum rate obtained in the absence of Al(OH)₃. Note also that H₂ generation efficiency observed using 0.49 M NaAlO₂ in seawater, depicted in Fig. 2, was close to the efficiency obtained in a much more diluted NaAlO₂ solution (0.05 M) + 40 g dm⁻³ Al(OH)₃ in distilled water.

3.4.2. Assessment of added Al(OH)₃

In this section the synergistic effect was studied modifying Al(OH)₃ quantity in the suspensions tested. A NaAlO₂ concentration value of 0.01 M was chosen in order to slow H₂ generation rate and highlight the effects of Al(OH)₃ added. The effect of varying Al(OH)₃ amount is shown in Fig. 8. As anticipated, the presence of Al(OH)₃ activated the Al corrosion reaction to generate H₂ in all the performed tests. For Al(OH)₃

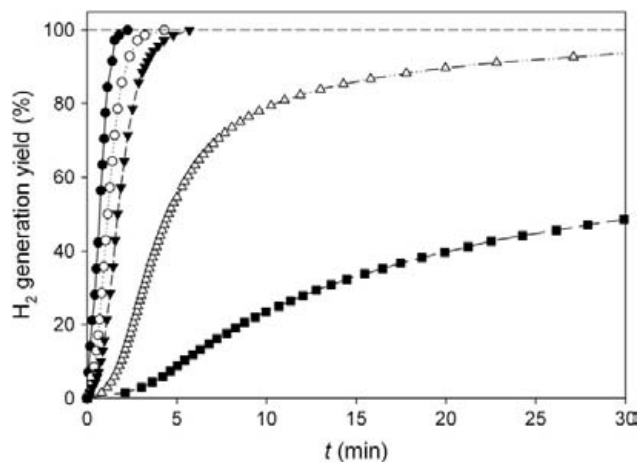


Fig. 7 – Effect of NaAlO₂ concentration in 40 g dm⁻³ Al(OH)₃ suspensions in distilled water under regular conditions: (-●-) NaAlO₂ 0.49 M (pH = 13.1); (-○-) NaAlO₂ 0.1 M (initial pH = 12.7, final pH = 12.8); (-▼-) NaAlO₂ 0.05 M (pH = 12.2); (-△-) NaAlO₂ 0.01 M (initial pH = 12.1, final pH = 10.8); (-■-) no added NaAlO₂ (initial pH = 9.1, final pH = 10.2).

contents from 10 to 40 g dm⁻³, the initial pH's were about 12 and yields reached 100%.

The most effective conditions appeared to be NaAlO₂ 0.01 M + Al(OH)₃ 20 g dm⁻³. Under such conditions, the initial induction time to start H₂ evolution from Al was the lowest and the H₂ generation efficiency was similar to the experiment performed at 40 g dm⁻³ using only half amount of hydroxide. A further experiment using NaAlO₂ 0.01 M + Al(OH)₃ 20 g dm⁻³ in seawater showed a very low H₂ evolution efficiency, reaching 4% yield in about 90 min. This low efficiency can be ascribed to the fact that the initial pH obtained with the suspension in seawater (8.3) was not high enough (by reasons given in Section 3.3.1) to break the aluminum oxide

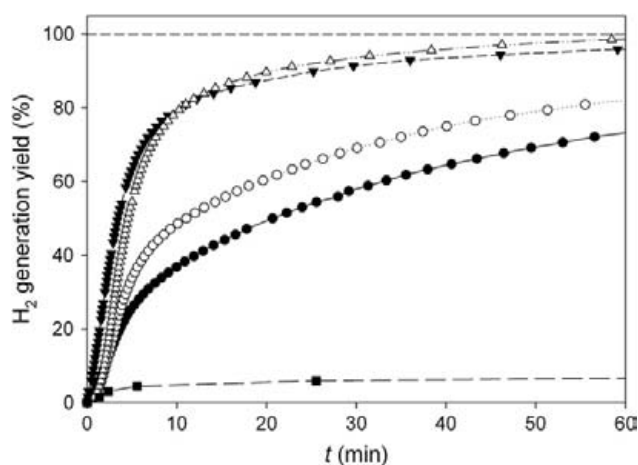


Fig. 8 – Effect of variation of Al(OH)₃ quantity with NaAlO₂ 0.01 M solutions under regular conditions: (-△-) 40 g dm⁻³ Al(OH)₃; (-▼-) 20 g dm⁻³ Al(OH)₃; (-○-) 10 g dm⁻³ Al(OH)₃; (-●-) 5 g dm⁻³ Al(OH)₃; (-■-) no added Al(OH)₃. All the experiments were performed in distilled water.

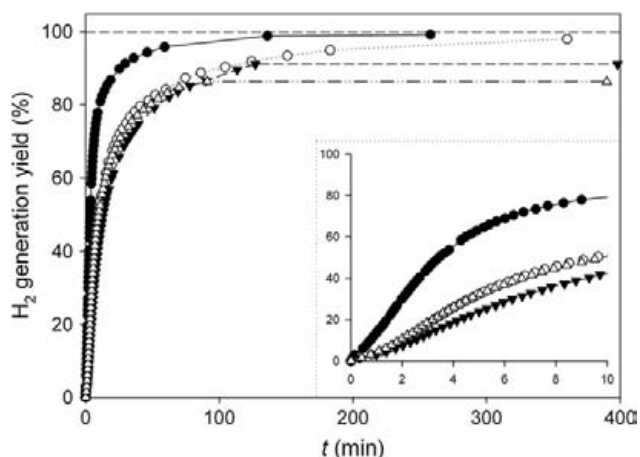


Fig. 9 – Consecutive runs by using NaAlO_2 $0.01 \text{ M} + 20 \text{ g dm}^{-3} \text{ Al(OH)}_3$ under regular conditions: (-●-) first run (initial pH = 12.1); (-○-) second run (initial pH = 12.2); (-▼-) third run (initial pH = 11.9); (-△-) fourth run (initial pH = 11.6, final pH = 11.3). The inset shows magnification of the initial 10 min of the consecutive runs.

passivation film and, in consequence, H_2 generation from Al corrosion was not efficient.

3.5. Consecutive runs

From the results in the previous section, the 0.01 M NaAlO_2 solution with $20 \text{ g dm}^{-3} \text{ Al(OH)}_3$ suspension composition was chosen as candidate to generate H_2 at pH ca. 12. Consecutive tests with this selected composition were carried out in order to evaluate its suitability. The obtained results in the consecutive experiments performed demonstrated the effectiveness of the chemical system in sequential stages of H_2 generation (see Fig. 9), since for all cases yields reached values about 90%. Each run was considered finished when the last measured H_2 evolution rate was $<0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Furthermore, in order to avoid H_2 generation corresponding to the unreacted Al, next run was always started the following day.

On the other hand, consecutive experiments performed after first run showed lower rates, probably due to the slight drop of pH from run to run and to the increase of Al(OH)_3 amount in the reactor, which generated a white mud of high viscosity. The corrosion of 1.0 g Al powder can produce 2.9 g Al(OH)_3 . So, the amount of hydroxide in the first run was 20 g dm^{-3} but in the second run it was around 49 g dm^{-3} , and so on until the fourth run (136 g dm^{-3}). Therefore, the H_2 production rates of the latter runs were smaller because of the slower diffusion of species in a more viscous media: for the first run the maximum rate had a value of $220 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1}$ whereas it was just $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1}$ for the fourth run. Thus, in a real application for continuous H_2 generation, Al(OH)_3 should be removed from the reactor and water must be also added in order to maintain an optimal Al(OH)_3 concentration.

Nevertheless, as shown in Fig. 9, the system improved for all runs the production rate found in the absence of added Al(OH)_3 (see Fig. 8).

4. Conclusions

To summarize, we have found a major prevention of Al surface passivation using NaAlO_2 in seawater suspensions, showing that seawater can be a suitable promoting agent to H_2 generation. The best results obtained reached H_2 evolution rates about $700 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and a 100% yields after 5 min by using 0.49 M NaAlO_2 in seawater. We have demonstrated that this effect is mainly due to the presence of suspended Al(OH)_3 particles while, at least under our conditions, the presence of NaCl was not significant. Further experiments have revealed the existence of a synergistic effect on Al corrosion due to the simultaneous presence of NaAlO_2 and Al(OH)_3 in distilled water. Although a similar effect was also observed in Ca(OH)_2 suspensions, Al(OH)_3 effect was superior. This synergistic effect has been explained, through the general mechanism of reactions 1–3, by a seeded crystal growth of Al(OH)_3 on suspended hydroxide particles, which minimized the formation of an Al(OH)_3 layer on Al surface. The highest rate obtained in distilled water suspensions has been ca. $1200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ with a 100% yield after 2 min by using $0.49 \text{ M NaAlO}_2 + 40 \text{ g dm}^{-3} \text{ Al(OH)}_3$. However, optimal conditions for this process have been selected to be $0.01 \text{ M NaAlO}_2 + 20 \text{ g dm}^{-3} \text{ Al(OH)}_3$ in distilled water, which presented a maximum rate of $220 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and a 100% yield at pH ca. 12, which allows a safer handling of suspensions. Further addition of Al at the end of H_2 evolution allows restarting of the process with yields close to 90% at least for four consecutive runs.

It is noteworthy that part of Al(OH)_3 generated by-product of H_2 generation can be used as a promoting agent of Al corrosion. In fact, this process is a closed cycle, since Al(OH)_3 can be recycled to produce more metallic Al or can be used in several other applications.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to APCI for financial support. Special thanks are given to Tim Golden for his helpful comments. J. Macanás thanks the support of Dept. d'Innovació, Universitat i Empresa de la Generalitat de Catalunya for a postdoctoral grant.

REFERENCES

- [1] Tarascon JM. Towards sustainable and renewable systems for electrochemical energy storage. *Chem Sus Chem* 2008;1: 777–9.
- [2] Hart D. In: Cleveland CJ, editor. Hydrogen, end uses and economics. *Encyclopedia of Energy*, vol. 3. New York: Elsevier; 2004. p. 231–9.
- [3] Ball M, Wietschel M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:615–27.
- [4] Demirci UB, Akdim O, Miele P. Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34: 2638–45.

- [5] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4013–29.
- [6] Rand DAJ, Dell RM. *Hydrogen energy: challenges and prospects*. Cambridge, UK: RSC Publishing; 2008.
- [7] Boddien A, Loges B, Junge H, Beller M. Hydrogen generation at ambient conditions: application in fuel cells. *Chem Sus Chem* 2008;1:751–8.
- [8] Principi G, Agreste F, Magdalena A, Russo SL. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy* 2008; doi:10.1016/j.energy.2008.08.027.
- [9] Van der Berg AWC, Aréan C. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chem Commun* 2008;6:668–81.
- [10] Guo ZX, Shang C, Aguey-Zinsou KF. Materials challenges for hydrogen storage. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:1467–73.
- [11] Çakanyıldırım Ç, Gürü M. Hydrogen cycle with sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4634–9.
- [12] Marrero-Alfonso EY, Beaird AM, Davis TA, Matthews MA. Hydrogen generation from chemical hydrides. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:3703–12.
- [13] US Department of Energy Hydrogen Program. Independent review. Go/no-go recommendation for sodium borohydride for on-board vehicular hydrogen storage. NREL/MP-150-42220. Available at: U.S. Department of Energy Hydrogen Program <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/42220.pdf>; 2007.
- [14] Wang HZ, Leung DY, Leung MKH, Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:845–53.
- [15] Roach PJ, Woodward WH, Castleman Jr AW, Reber AC, Khanna SN. Complementary active sites cause size-selective reactivity of aluminum cluster anions with water. *Science* 2009;323:492–5.
- [16] Belitskus D. Reaction of aluminum with sodium hydroxide solution as a source of hydrogen. *J Electrochem Soc* 1970; 117(8):1097–9.
- [17] Silva Martínez S, Albañil Sánchez L, Álvarez Gallegos AA, Sebastian PJ. Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3159–62.
- [18] Olivares-Ramírez JM, Castellanos RH, Marroquín de Jesús A, Borja-Arco E, Pless RC. Design and development of a refrigeration system energized with hydrogen produced from scrap aluminum. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2620–6.
- [19] Hiraki T, Akiyama T. Exergetic life cycle assessment of new waste aluminium treatment system with co-production of pressurized hydrogen and aluminium hydroxide. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:153–61.
- [20] Soler L, Candela AM, Macanás J, Muñoz M, Casado J. *In situ* generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. *J Power Sources* 2009;192:21–6.
- [21] Carrier X, Marceau E, Lambert JF, Che M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *J Colloid Interface Sci* 2007;308:429–37.
- [22] Skrovan J, Alfantazi A, Troczynski T. Enhancing aluminum corrosion in water. *J Appl Electrochem* 2009. doi:10.1007/s10800-009-9862-x.
- [23] Murray JP. Aluminum production using high-temperature solar process heat. *Sol Ener* 1999;66:133–42.
- [24] Misra C. In: Kroschwitz JI, Seidel A, Kirk RE, Othmer DF, editors. *Aluminum oxide (alumina), hydrated*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 2. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience; 2004. p. 421–33.
- [25] Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4702–10.
- [26] Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *J Power Sources* 2007;169:144–9.
- [27] Parmuzina AV, Kravchenko OV. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:3073–6.
- [28] Woodall JM, Allen CR, Ziebarth JT [US 2008063597A1]; 2008.
- [29] Chaklader ACD [US 6582676B2]; 2003.
- [30] Deng ZY, Ferreira JMF, Sakka Y. Hydrogen-generation materials for portable applications. *J Am Ceram Soc* 2008; 91(12):3825–34.
- [31] Streletskii AN, Kolbanev IV, Borunova AB, Leonov AV, Butyagin PY. Mechanochemical activation of aluminum: 1. Joint grinding of aluminum and graphite. *Colloid J* 2004;66(6): 729–35.
- [32] Fan MQ, Xu F, Sun LX. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32: 2809–15.
- [33] Al-Fozan SA, Malik AU. Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys. *Desalination* 2008;228:61–7.
- [34] Black SA, Jenkins JF [US 4017414]; 1977.
- [35] Züttel A. Materials for hydrogen storage. *Mater Today* 2003; 6(9):24–33.
- [36] Ishii K, Ozaki R, Kaneko K, Fukushima H, Masuda M. Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water. *Corros Sci* 2007;49:2581–601.
- [37] Rozenak P. Hemispherical bubbles growth on electrochemically charged aluminum with hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2816–23.
- [38] Van Straten HA, Holtkamp BTW, de Bruyn PL. Precipitation from supersaturated aluminate solutions: I. Nucleation and growth of solid phases at room temperature. *J Colloid Interface Sci* 1984;98:342–62.
- [39] Nývlt J. The Ostwald rule of stages. *Crystal Res Tech* 2006;30: 443–9.
- [40] Li XB, Feng GT, Zhou QS, Peng ZH, Liu GH. Phenomena in late period of seeded precipitation of sodium aluminate solution. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2006;16:947–50.
- [41] Lefevre G, Pichot V, Fédoroff M. Controlling particle morphology during growth of bayerite in aluminate solutions. *Chem Mater* 2003;15:2584–92.
- [42] Li J, Prestidge CA, Addai-Mensah J. Secondary nucleation of gibbsite crystals from synthetic Bayer liquors: effect of alkali metal ions. *J Cryst Growth* 2000;219:451–64.
- [43] Zhang J, Klasky M, Letellier BC. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *J Nucl Mater* 2009;384: 175–89.
- [44] Buvári-Barcza Á, Rózsahegyi M, Barcza L. Hydrogen bonded associates in the Bayer process (in concentrated aluminate lies): the mechanism of gibbsite nucleation. *J Mater Chem* 1998;8(2):451–5.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate

Lluís Soler, Angélica María Candela, Jorge Macanás, Maria Muñoz*, Juan Casado

Centre Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici C – Campus de la UAB s/n, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2009

Received in revised form

13 November 2009

Accepted 15 November 2009

Available online 1 December 2009

Keywords:

Hydrogen generation

Aluminum corrosion

Sodium stannate

ABSTRACT

A new process to obtain H₂ from H₂O using Al corrosion in Na₂SnO₃ solutions is described. Results showed an enhancement of H₂ production rates using Na₂SnO₃ instead of NaOH at the same pH. A side reaction of Al in Na₂SnO₃ solutions has been found, which consumes Al to produce metallic Sn. H₂ yield depends chiefly on Al/Na₂SnO₃ molar ratio for experiments with Na₂SnO₃ concentrations above 0.025 M, reaching higher yields with higher Al/Na₂SnO₃ ratios. The maximum H₂ production rates are proportional to the initially added Al mass. Two different shrinking core models for examining the kinetics of H₂ generation are verified and the activation energy (E_a) is 73 ± 6 kJ mol⁻¹, confirming a rate control by a chemical step. A mechanism of Al corrosion in Na₂SnO₃ solutions is proposed and compared with the mechanism in NaOH and NaAlO₂ solutions.

© 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen has attracted much attention as an environmentally friendly fuel with high calorific value [1,2]. The H₂ economy concept foresees that future global energy demands would be satisfied by H₂ fuel instead of fossil fuels [3]. However, most of H₂ consumed worldwide nowadays is produced by using fossil fuels with the corresponding generation of CO₂ [4,5]. This paradoxical situation encourages the research focused in new, sustainable and economical ways to produce H₂ from water.

Although the most extended way to cleanly obtain H₂ is water electrolysis [6,7], electricity is not available everywhere in sufficient amount. This statement is specially true when H₂ fuel cells are required, so that alternative processes for remote and mobile applications should be devised [8,9]. In this sense, the reaction of H₂O with hydrides such as NaBH₄ has been the most widely studied alternative [9–12], even though hydrides

have important drawbacks. Recently, the U.S. Department of Energy recommended a no-go for NaBH₄ for on-board hydrogen storage due to several problems: high cost, limited solubility, necessity of expensive catalysts with low reactivity, and high energy and cost penalties for recycling the by-product NaBO₂ back to NaBH₄ [9,13]. Therefore, from both economical and environmental reasons, it is clear that NaBH₄ is not a suitable H₂ storage material [9].

On the other hand, the idea of using Al (or Al alloys) as an energy source to obtain H₂ has been evaluated in the last years giving a significant number of publications that have been reviewed recently [14]. Al is a very attractive material for energy storage and conversion. Its low atomic weight and trivalence result in high capacity per unit weight (2980 Ah kg⁻¹) and per unit volume (804 Ah dm⁻³) [15]. Latter articles [16,17] highlight the increasing importance of this topic from both theoretical and experimental viewpoints. In this sense, Al–H₂O corrosion under either alkaline or neutral

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.

E-mail address: maria.munoz@uab.cat (M. Muñoz).

0360-3199/\$ – see front matter © 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

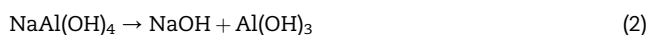
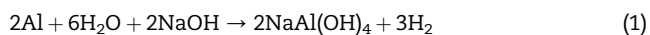
doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.065

conditions has been extensively studied, among the various possible reactions, since it presents certain advantages respect to the use of NaBH_4 :

1. Al corrosion is exothermic, so that H_2 generation systems based on it do not need to be warmed up externally [18].
2. Al corrosion can be achieved under relatively mild conditions of temperature and pressure [19,20].
3. Al is more affordable than hydrides. The price of Al powder is presently about 40 times lower than the price of NaBH_4 [21,22].
4. Byproduct of Al corrosion can be fully recycled, recovering metallic Al through the classical Hall-Héroult process [14].

It is possible to reach an equivalent gravimetric capacity of 5.6%, if produced H_2O from the fuel cell is recovered for the reaction (3). Even if this system does not fully reach the U.S. DOE target for on-board vehicular hydrogen storage (gravimetric H_2 capacity 6 wt.%), the use of Al as a H_2O splitting agent for generating H_2 may have utility for applications such as fixed-site electrical generators and electronic devices [23].

The reactions of Al with aqueous solutions of NaOH have been already studied [18,19,24–28]:



Initially, the H_2 production reaction (1) consumes NaOH and produces $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ which undergoes a decomposition reaction (2) when its concentration exceeds the saturation limit. Then, a crystalline precipitate of $\text{Al}(\text{OH})_3$ is produced with the regeneration of the alkali. The overall reaction (3) shows that only Al and H_2O are consumed, so that the role of the alkali can be seen as catalytic [15,18,19].

However, the formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ takes place mainly on the Al surface resulting in a passivation that remains the major hurdle to the production of H_2 via Al corrosion [14,24]. Considerable efforts have been made to overcome this problem and some strategies have been found for minimizing this passivation [20,29–35]. For instance, it is possible to use commercial Al alloys more reactive than pure Al (e.g. Al/Si or Al/Co), but the number of such available alloys is limited [20]. It is also possible to synthesize new alloys of desired composition containing metals such as Zn, Ca, Ga, Bi, Mg, In or Sn which improve the reactivity and diminish the passivation effect [29–32]. Unfortunately, this is a costly procedure and some of these alloys are very unstable and must be kept under protecting atmospheres or liquid N_2 . Al surface can be activated mechanically too, by polishing or cutting [33] but this strategy is only partially effective since passivation reappears rapidly after the mechanical treatment. Another way to mechanically activate Al surface is the ball-milling of Al powder with NaCl [34], but the requirement of high NaCl:Al mole ratio causes a lower gravimetric H_2 capacity. Otherwise,

it is viable to adjust the composition of the alkaline solution in order to prevent passivation by increasing the pH or by adding some extra reagents which act as reaction promoters.

This last possibility has been explored during the last few years in our laboratory. We have shown how this process can be initiated without external warming [36]. It has been found that the gravimetric H_2 capacity can be increased, if required, using a combination of Al and NaBH_4 [35,37]. Recently, we reported a study of the H_2 production in the presence of NaAlO_2 and we proposed a new mechanism for the process [38].

The basic idea behind this research was to take advantage of the alkaline properties of common oxometallates to achieve a pH high enough to promote the Al corrosion under mild temperatures. Preliminary results suggested that the presence of Na_2SnO_3 in the aqueous solution could also reduce Al surface passivation. Thus, in this paper we report on the H_2 production by reaction of Al with aqueous solutions of Na_2SnO_3 . The effects of modifying several experimental parameters are reported and compared with previous results using NaOH and NaAlO_2 solutions and with relevant literature. Finally, we propose a mechanistic scheme in order to model the experimental results.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

NaOH pellets (98% purity) and $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were supplied by Panreac; NaAlO_2 anhydrous was supplied by Riedel-de Haën; Al powder (–325 mesh, 99.7% purity) was supplied by Strem Chemicals. All reagents were used as received. Deionized water was used to prepare all the aqueous solutions. The different solutions tested in this study were freshly prepared before performing the H_2 production experiments. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (99.5% purity) and $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (99.0% purity) were supplied by Panreac and used for redox titration. Standard Sn aqueous solution (1010 ppm) was supplied by Aldrich and used to prepare standards for ICP-AES analysis.

2.2. Apparatus, materials and H_2 measurement

The equipment used in the H_2 generation experiments has been described in a previous work [20]. Typically, reagents were added in a 250 mL Pyrex glass reactor containing 75 mL of the selected aqueous solution. The reactor was heated in a water bath to maintain a constant temperature of 348 K. The mass of Al powder added to the reactor was fixed at 0.2 g for each experiment, which can produce $272 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ under standard conditions (298 K and 1 atm), assuming 100% efficiency. At these conditions of temperature and pressure, H_2 gas is well described by the Van der Waals equation [39]. H_2 production reactions started when the Al powder came into contact with the aqueous solution and H_2 gas emerged from the reactor through a silicone tube of 40 cm length and 8 mm internal diameter; it was passed through a water bath at room temperature in order to condense the water vapor, and it was collected in an inverted burette filled with water. The quantity of H_2 gas produced was measured (at 298 K and 1 atm) from

the water level change in the burette. Maximum flow rates were determined by maximum slope of H_2 generation curves [38]. All the experiments were performed under the regular conditions just described unless otherwise stated.

2.3. Solid by-product analysis

A sample of the grey porous solid by-product formed in the H_2 generation reactions was analyzed by XRD for crystalline species identification. Powder X-ray patterns were recorded on an XPERT Philips diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$). For XRD analysis, the grey porous solid was filtered, washed with distilled water and dried at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ under air for approximately 24 h.

The surface morphology changes of the Al powder were observed using a Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS, JSM-6300 Oxford).

2.4. Sn speciation analysis

The possible presence of Sn(II) was determined by a potentiometric redox titration [40] with a 0.015 M Ce^{4+} in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution standardized with $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Iris Intrepid II XSP from Thermo Electron Corporation) was used to analyze total Sn content in aqueous solutions and solid by-products formed during the H_2 generation reactions. The average uncertainty of Sn determination was in all cases $<2\%$. The solid by-products were dissolved in $37\% \text{ HCl}$ and Sn standards and samples were prepared in 0.5 M HCl .

The presence of volatile SnH_4 mixed with generated H_2 was tested by GC/MS, using the same instrumentation and operation conditions described by Mejia et al. [41]. Gas generated inside the reactor was collected using a 125 cm^3 gas sampling bulb supplied by Alltech Associates Inc.

3. Results and discussion

Once the Al powder added in the reactor came into contact with Na_2SnO_3 aqueous solutions, H_2 evolution was observed after a short induction period ($<35 \text{ s}$) for all the experiments performed. After the induction period, H_2 production rate was quite high at the first stages of the experiment and decreased as Al was consumed. In order to evaluate the reproducibility of H_2 generation, three experiments were performed under regular experimental conditions using $0.10 \text{ M Na}_2\text{SnO}_3$ ($\text{pH} = 11.7$). No major differences were observed between the H_2 production vs. time curves and the average value of the maximum H_2 flow rate was $252 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ with an associated standard deviation of $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, whereas the average final yield was 49% and its associated standard deviation was 2% . The low obtained standard deviations give an idea of the acceptable accuracy of the H_2 evolution measurements in most of the experiments reported. It is noteworthy that the final pH in the Na_2SnO_3 aqueous solutions after H_2 generation was slightly higher than the initial one: 12.2 . The same trend was found for all the experiments performed in this study.

3.1. Comparison of H_2 evolution in Na_2SnO_3 , NaAlO_2 and NaOH

When working under identical conditions of pH, temperature, particle size of pure Al powder and mass of added Al, the H_2 production efficiency can be affected only by the specific chemical composition of the aqueous solution used in each experiment. Therefore, in order to compare the H_2 production rates and yields obtained with previous results [38], an experiment with an aqueous solution of $0.25 \text{ M Na}_2\text{SnO}_3$ at an initial pH value of 12.0 was performed under regular conditions (see Fig. 1).

It was found that final H_2 production yield at pH 12.0 using $0.25 \text{ M Na}_2\text{SnO}_3$ (33%) was significantly higher than using 0.01 M NaOH (22%). In addition, the maximum H_2 production rate for Na_2SnO_3 was 13 times higher (343 , 20 and $26 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ for Na_2SnO_3 , NaAlO_2 and NaOH respectively, see Fig. 1). So, the comparison of flow rates and yields reveals that it is possible to enhance H_2 evolution efficiency using Na_2SnO_3 instead of NaOH or NaAlO_2 at the same pH. Hence, even if it has been proved that a pH increase enhances H_2 production rates and yields [19,20,24], pH is not the only parameter that rules the reaction.

3.2. Effect of Na_2SnO_3 concentration

A series of experiments were carried out covering a range of concentrations between 0.01 and 0.45 M under regular conditions. The obtained results are shown in Fig. 2 (maximum H_2 production rate vs. Na_2SnO_3 concentration) and Fig. 3 (yield vs. Na_2SnO_3 concentration). An increase of Na_2SnO_3 concentration caused a rise in maximum rates. A lineal relationship can be drawn between maximum rates and Na_2SnO_3 concentration (Fig. 2), indicating a first order H_2 production reaction at concentrations up to 0.1 M . At upper concentrations, rates become roughly constant with a noticeable dispersion, which could be due to the limitations of the measurement method at so high evolution rates.

Concerning the effects of Na_2SnO_3 concentration on H_2 yield, showed in Fig. 3, a maximum of 77% was observed for

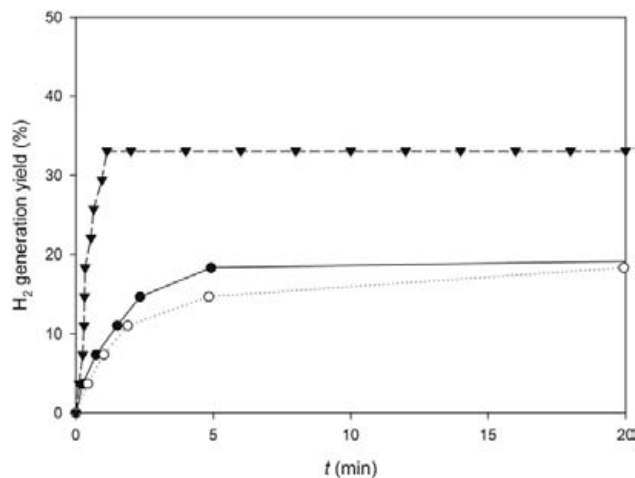


Fig. 1 – The first 20 min of H_2 evolution at initial pH = 12.0 and 348 K , obtained from 0.2 g of Al powder in $0.25 \text{ M Na}_2\text{SnO}_3$ (\blacktriangledown), 0.06 M NaAlO_2 (\circ), and 0.01 M NaOH (\bullet).

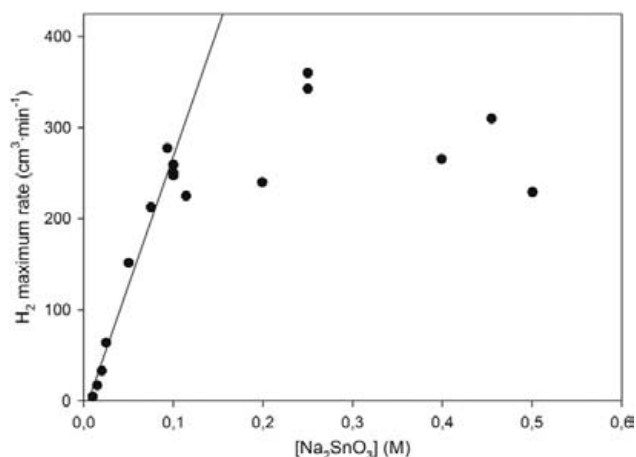


Fig. 2 – Effect of Na_2SnO_3 concentration on maximum rate of H_2 generation using 0.2 g Al at 348 K.

a 0.025 M Na_2SnO_3 concentration (pH = 11.2) under regular conditions. Yields dropped to 30–40% for Na_2SnO_3 concentrations above 0.1 M and lower than 0.020 M. The last decay can be probably due to the fact that pH values obtained with low Na_2SnO_3 concentrations (pH < 11.1) were not high enough to break the aluminum oxide passivation film and, in consequence, H_2 generation from Al corrosion was not efficient.

The experimental behavior at higher Na_2SnO_3 concentrations can be explained by the relationship between H_2 yield and the Al/ Na_2SnO_3 molar ratio (α). Although 23 different experiments with varying Al amounts, stannate concentrations and pHs are plotted together in Fig. 4, a clear trend can be observed: the higher the α value, the higher the H_2 yield for every experiment at pH \geq 11.2. The maximum of 77% observed in Fig. 3 corresponds to an α value of approximately 4. An additional experiment with $\alpha = 10$ (1.5 g Al in 0.075 M Na_2SnO_3 at 348 K) reached a H_2 yield of 89% and confirmed the above observation.

3.3. Heterogeneous kinetic modeling

In order to get a deeper insight into the kinetics of the H_2 generation process from Al corrosion in aqueous solutions,

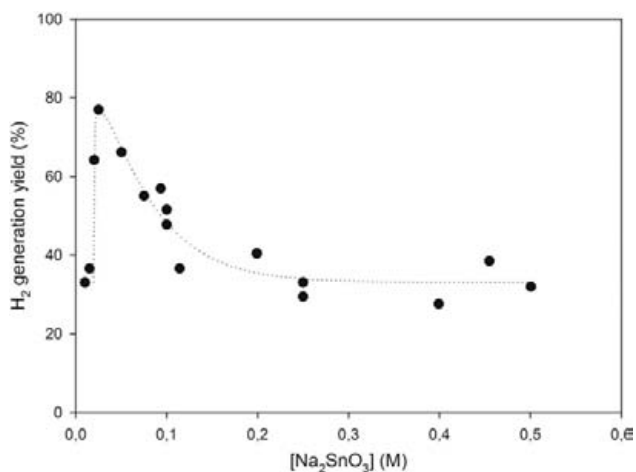


Fig. 3 – Effect of Na_2SnO_3 concentration on yield of H_2 generation reaction using 0.2 g Al at 348 K.

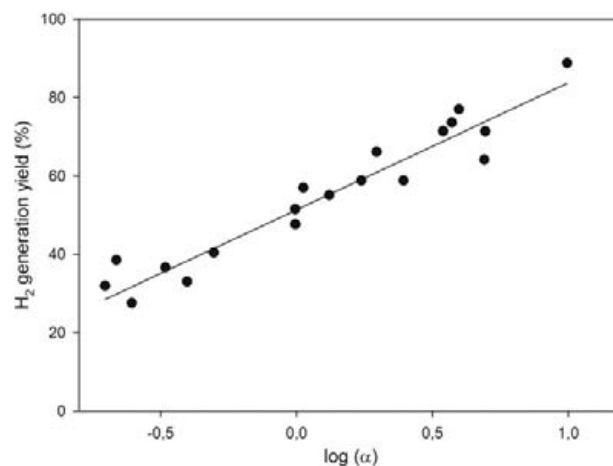


Fig. 4 – Relationship between H_2 generation yield and $\log(\alpha)$, where α is the Al/ Na_2SnO_3 molar ratio, for experiments performed at 348 K and pH \geq 11.2.

the obtained results for the experiments carried out with Na_2SnO_3 concentrations from 0.025 to 0.1 M were analyzed using two different shrinking core models [42]. As stated above, low Na_2SnO_3 concentrations resulted in a too slow depassivation due to insufficient OH^- activity. On the other hand, the fitting was not good above 0.1 M. Two different fittings can be obtained depending on the step which controls the reaction: equation (4) stands for a reaction controlled by a chemical step whereas equation (5) is given for shrinking core model controlled by mass transfer in the product layer. In both cases X is the degree of reaction, t is time of reaction, and k_{ex} and k'_{ex} are the apparent reaction constants:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{ex}} t \quad (4)$$

$$1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3} = k'_{\text{ex}} t \quad (5)$$

An example of fittings obtained is shown in Fig. 5 for 0.05 M Na_2SnO_3 . A satisfactory fitting of the model controlled by a chemical step was observed during the first stage of H_2 evolution, except for the initial induction period. The dissolution of the initial passive layer of Al_2O_3 , which covers Al powder, is the reason behind the induction period observed [38]. However, this model was not valid when H_2 production rate decreased due to Al repassivation prevalence. During such stage the process presented a good fitting to the model controlled by mass transfer in the product layer up to the end of reaction. These results are coherent with the formation of a passive hydroxide layer on the Al particles surface, which makes difficult the reagents diffusion from the aqueous solution towards the Al core.

The model controlled by a chemical step allowed to calculate, in a different way, the apparent order of reaction n [42], since k_{ex} can be expressed as equation (6) where b is the stoichiometric factor, k_q is the chemical reaction rate constant, C is the molar concentration of Na_2SnO_3 , n is the order of reaction, ρ_{Al} is the Al molar density and r_0 is the initial radius of the Al reacting particle:

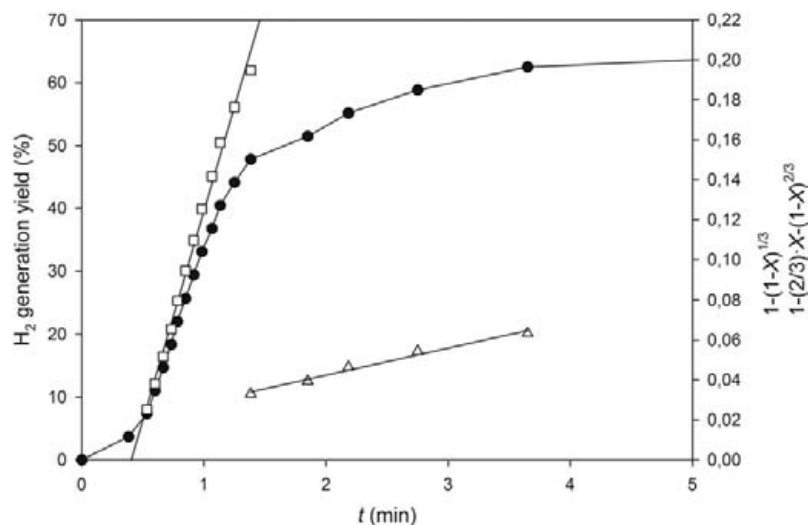


Fig. 5 – Fitting of the experimental data (-●-) obtained using 0.05 M Na_2SnO_3 by heterogeneous kinetic models controlled by a chemical step (□) and controlled mass transfer in the product layer (△).

$$k_{\text{ex}} = (bk_q c^n) / \rho_{\text{Al}} r_0 \quad (6)$$

The order of reaction n can be determined by performing several experiments at constant temperature and r_0 , covering a range of different concentrations of Na_2SnO_3 , and plotting equation (7):

$$\log k_{\text{ex}} = \log[(bk_q) / \rho_{\text{Al}} r_0] + n \log C \quad (7)$$

A first order reaction was confirmed before Al surface passivation takes control of the overall reaction rate. Then, the chemical reaction rate constant at 348 K can be calculated to be $k_q = 0.12 \text{ m s}^{-1}$.

3.4. Effect of Al mass

The relationship of the H_2 release and the added Al quantity was studied fixing the concentration of Na_2SnO_3 to 0.1 M and varying added Al mass in the reactor between 0.07 and 1.0 g. As the Al quantity increased, the hydrolysis rate became faster (Fig. 6). Concretely, the maximum H_2 reaction rate followed a linear relationship with the initially added Al mass. This result is not surprising, since the reaction rate of Al should be proportional to its surface which, for a high number of similar small particles, should be proportional to its mass.

The highest H_2 production rate obtained in this set of experiments has been ca. $1200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ Al powder with a 71% yield (initial pH = 11.7, final pH = 12.2). A comparison of these results with other results found in the literature using systems such as Al/Ga/In/Sn/Zn (90:6:2.5:1:0.5) active alloy in water at 298 K (H_2 generation rate of ca. $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ alloy and yield of 91% recalculated at 298 K and 1 atm [30]), Al/Bi/Ga/Zn/CaH₂ (80:8:2:8:2) active alloy in water at 298 K (H_2 generation rate of ca. $470 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ alloy and yield of 95% recalculated at 298 K and 1 atm [31]) or mechanically activated Al/NaCl (23.5:76.5) in water at 343 K (H_2 generation rate of $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ Al and yield of 100% [34]) showed that H_2 production rate using Na_2SnO_3 solutions is much higher than

systems with activated Al or Al alloys in water, although the obtained H_2 generation yield was lower.

3.5. Effect of temperature

The effect of temperature on the reaction rate was also examined. Prior to starting the experiments, 0.1 M Na_2SnO_3 solutions were initially heated to selected temperatures between 293 K and 348 K. Once the desired temperature was attained, the experiment was fulfilled by adding 0.2 g of Al powder to the preheated Na_2SnO_3 solution. As expected, the H_2 generation rate increases with the rise of temperature. To quantify this effect, we calculated the activation energy of H_2 generation by means of an Arrhenius plot by using the rate constant k from the maximum H_2 flow rates obtained at different temperatures (see Fig. 7). Activation energy was found to be $73 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (standard error with 95% confidence interval), which is clearly higher than 40 kJ mol^{-1} , so

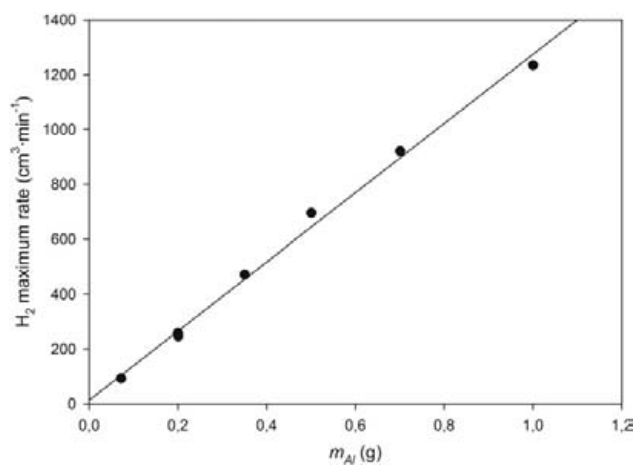


Fig. 6 – Effect of Al quantity on maximum rate of H_2 production using 0.1 M Na_2SnO_3 .

that the process is controlled by a chemical step rather than by mass transfer [42].

Apparent activation energy was also calculated using the experimental rate constants k_{ex} of the kinetic models fitted (see Fig. 7) [42]. In this case, the apparent activation energy for the Al corrosion in 0.1 M Na_2SnO_3 solutions was determined to be $74 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (standard error with 95% confidence interval), which is consistent with the activation energy value obtained above from the rate constants k and with other results found in the literature such as those reported by Hiraki et al. [18] using 0.5 M NaOH (68.4 kJ mol^{-1}) and our previous results using NaAlO_2 solutions (71 kJ mol^{-1}) [38].

3.6. Side reactions

During the H_2 evolution reaction, the formation of two different solid by-products was observed: a white powder partially suspended in the aqueous phase, which was attributed to $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitation due to Al corrosion [38], and a grey and porous solid (shown in Fig. 8a). An X-ray powder diffraction (XRD) analysis identified this dark solid as metallic Sn (see Fig. 9), implying that the Sn^{4+} species present in alkaline solution, mainly $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ [43], were reduced to metallic Sn during H_2 evolution. SEM-EDS mappings also confirmed that the final solid product was a metallic Sn matrix, with embedded $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals (Figs. 8b and 10). This can be inferred from the signals corresponding to Al and O, which appear at the same zones of Fig. 10, while practically no O is found together with Sn.

At the end of the experiments, the formation of a yellowish colloid suspended in the aqueous solution was also observed. A similar colloid, attributed to metallic Sn, has been reported when Na_2SnO_3 is used as a corrosion inhibitor of Al anodes in Al/air batteries [45].

So as to study the Sn formation, different Al powder samples were prepared at different reaction times in 0.075 M Na_2SnO_3 under regular conditions. SEM images of the surface of Al powder samples were taken (Fig. 11). The SEM images at 19000x demonstrated that Sn micro particles were formed on Al surface shortly after Al powder came into contact with

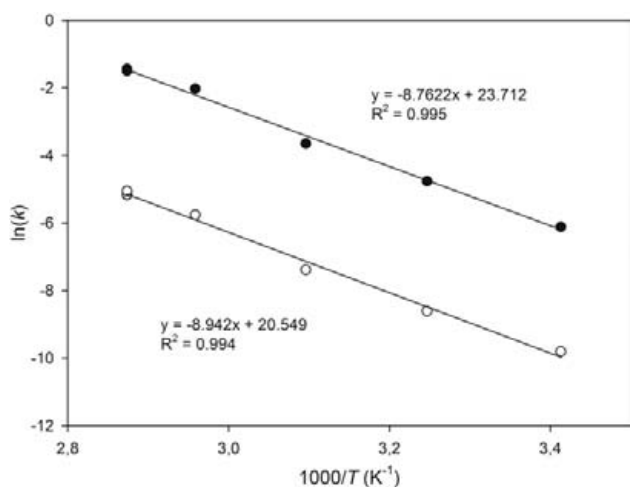


Fig. 7 – Arrhenius plot of the rate constants k (●) and apparent rate constants k_{ex} (○) using 0.1 M Na_2SnO_3 .

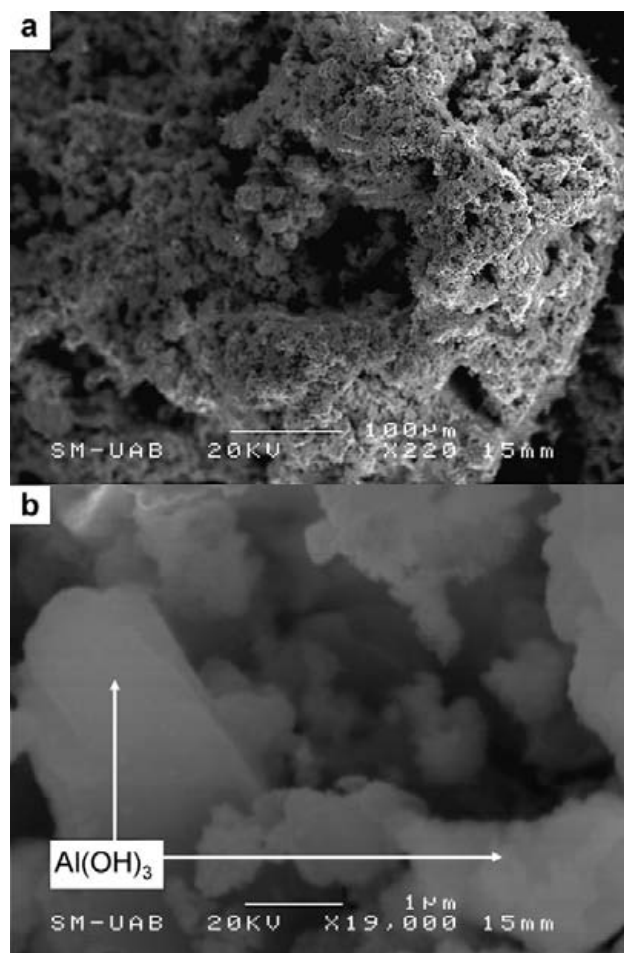


Fig. 8 – SEM images of porous by-product obtained using 0.075 M Na_2SnO_3 at 348 K after 4.5 h (enough time to ensure that all Al has reacted), (a) magnification 220×, (b) magnification 19000×.

Na_2SnO_3 solution (Figs. 11a and b). Al particles put in contact with a 0.075 M Na_2SnO_3 for only 20 s already presented Sn micro particles on their surface (Fig. 11b). EDS microanalysis of Al powder samples confirmed that the Sn deposition on Al particles increases with reaction time.

Since metallic Sn was found on Al surface, and taking into account that Al is a stronger reducing agent than H_2 , it seems reasonable that Sn ionic species reacted with Al to form metallic Sn [45].

Once it was proved that a side reaction (reduction of $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ to Sn) competed with H_2 production, and since under such conditions formation of Sn(II) species or SnH_4 were thermodynamically feasible according to Pourbaix diagrams [46] and other literature [41,47], the existence of these compounds was also investigated.

Firstly, a redox titration with Ce^{4+} proved that Sn(II) species were not present in the final aqueous medium. Secondly, a GC/MS analysis of the gas generated when reacting 0.2 g Al in 0.1 M Na_2SnO_3 aqueous solution was performed without finding any trace SnH_4 , so that it can be assumed that SnH_4 was not produced in our reaction.

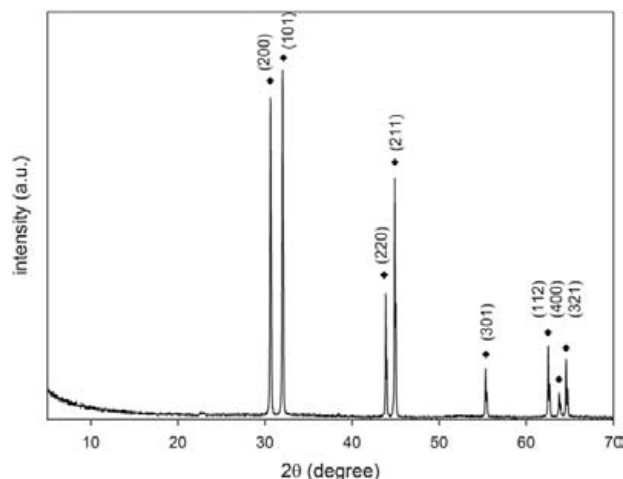
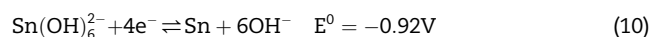
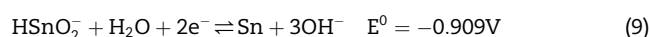
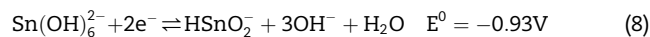


Fig. 9 – XRD pattern of the grey porous solid by-product. Identification of all diffraction peaks confirmed the presence of metallic Sn (♦). Miller indices (hkl) from [44] are stated on the top of each diffraction peak.

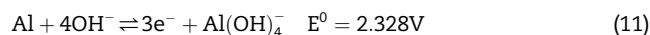
Finally, a Sn mass balance of the close chemical system was performed. Total Sn content was analyzed by ICP-AES in the initial aqueous solution, solid by-products and final aqueous solution for an experiment using 0.1 M Na_2SnO_3 under regular conditions. Results shown in Table 1 confirmed that the sum of the amount of Sn found in the final solution

and the amount of Sn present in solid by-products in form of metallic Sn was equal, within the experimental errors, to the amount of Sn present in the initial solution in form of Na_2SnO_3 .

All the results reported up to now indicate that Sn is directly formed on Al surface without production of SnH_4 or Sn(II) species as final by-products. Even so, we can consider that Sn(II) species are formed as intermediates as stated by half-reactions (8) and (9) [48], which can be combined into equation (10) giving the reduction half-reaction from $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ to metallic Sn:



Al acts as a reducing agent according to equation (11), which along with (10) gives the overall redox side reaction (12):



Thus, it is plausible that Al undergoes two competing reactions (3) and (12), which produce either H_2 or metallic Sn, respectively. In order to corroborate this hypothesis, calculations of the quantity of necessary Al to generate all the measured H_2 as well as to produce all the metallic Sn found in

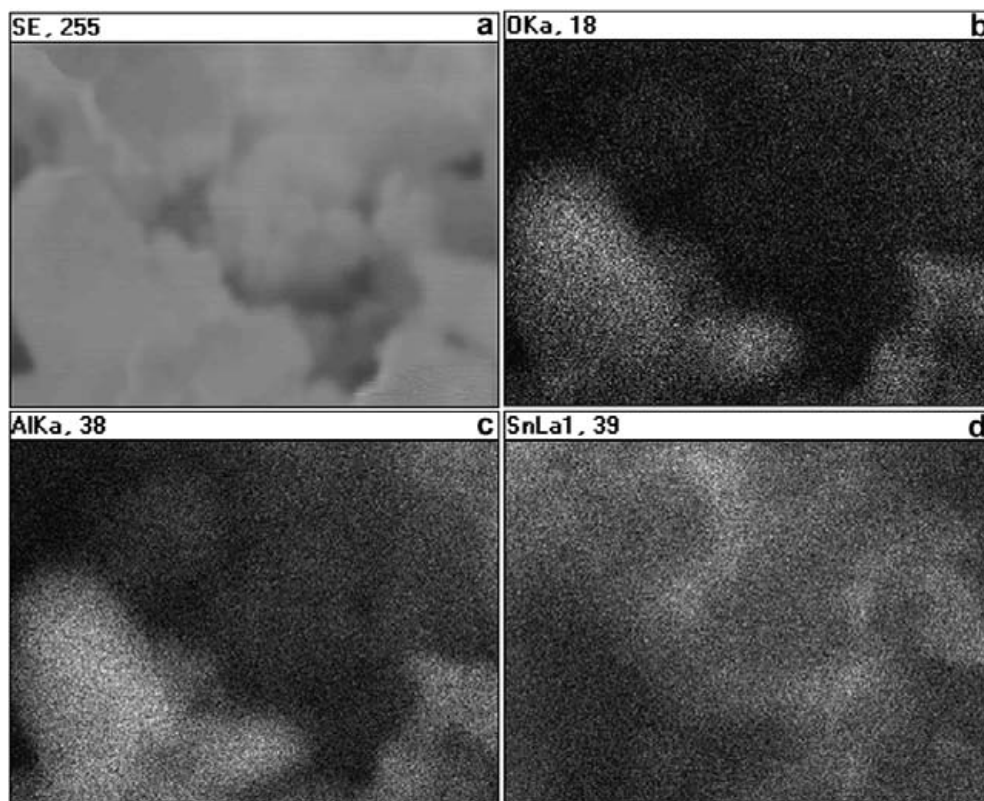


Fig. 10 – Characterization of porous by-product obtained using 0.075 M Na_2SnO_3 at 348 K after 4.5 h (enough time to ensure that all Al has reacted), (a) SEM image: magnification 19000×; (b) (c) and (d), O, Al and Sn EDS mappings, respectively.

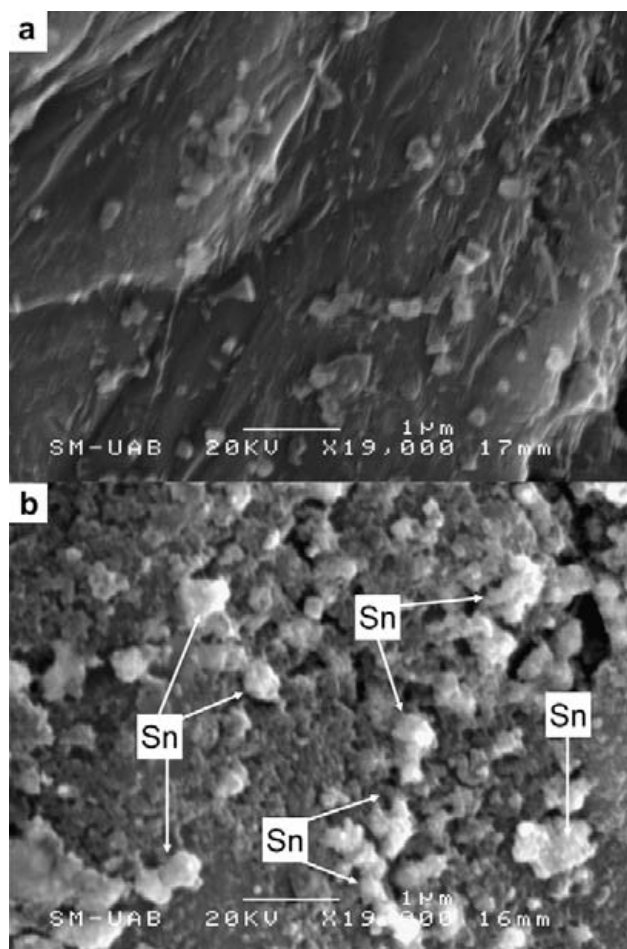


Fig. 11 – SEM images of Al particles treated with 0.075 M Na_2SnO_3 aqueous solution at 348 K and at different reaction times: (a) $t = 0$ s, magnification 19000 \times ; (b) $t = 20$ s, magnification 19000 \times .

the experiment described in Table 1 were performed taking into account the stoichiometry of reactions (3) and (12). From the experimental data, it can be concluded that all the Al initially present in the reactor (7.4 mmol) was completely oxidized to generate 5.7 mmol of H_2 (3.8 mmol Al were needed) and to produce 2.7 mmol Sn (3.6 mmol Al needed). This means that for these particular experimental conditions only half of the Al used produces H_2 due to the competition of reactions (3) and (12). The side reaction (12) can also explain

Table 1 – Results of Sn analysis by ICP-AES for an experiment using 0.2 g Al in 75 mL of 0.1 M Na_2SnO_3 at 348 K, generating 140 cm^3 of H_2 . Standard error with 95% confidence interval.

	Sn content (g)
Initial solution	0.836 ± 0.004
Final solution	0.503 ± 0.017
Solid by-product	0.317 ± 0.016
Final solution + solid by-product	0.82 ± 0.02

the slight increment from initial to final pH of the aqueous reaction media due to the generation of OH^- . Furthermore, due to the formation of metallic Sn, the concentration of SnO_3 is lower at the end of the experiment.

3.7. Consecutive runs

With the aim of study the behavior of the H_2 generation in successive runs, an experiment with 0.075 M Na_2SnO_3 under regular conditions was performed, obtaining a maximum H_2 flow rate of $213 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and a yield value of 55%. After the first H_2 generation run, the resultant aqueous solution was filtered using a $0.22 \mu\text{m}$ filter to remove the metallic Sn and $\text{Al}(\text{OH})_3$ formed during the experiment, and 0.2 g of fresh Al were added to the filtered aqueous solution at 348 K. In the second H_2 generation run, the maximum H_2 flow rate obtained was $52 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and the H_2 production yield was 77%. These variations of rate and yield in successive runs (Fig. 12) can be explained by a variation in Na_2SnO_3 concentration, since the formation of metallic Sn due to reaction (12) reduced Na_2SnO_3 content (thus increasing α value described in Section 3.2) in the aqueous solution of the second run and, therefore, it showed a higher yield but lower rates of H_2 production.

Taking into account all the reported results in the present study and the mechanism of H_2 generation using Al in NaAlO_2 solutions previously reported [38], we propose a mechanistic scheme for the studied reaction in Na_2SnO_3 aqueous solutions in the following section.

3.8. Mechanism of Al corrosion in Na_2SnO_3 solutions

Similar activation energy values suggest that a similar mechanism can be involved in the different studied systems (i.e. NaOH , NaAlO_2 and Na_2SnO_3 solutions) at least before the reaction become controlled by mass transfer in the product layer. Yet, an explanation should be provided for the higher productions rates found when using Na_2SnO_3 solutions as reacting medium at pH 12.

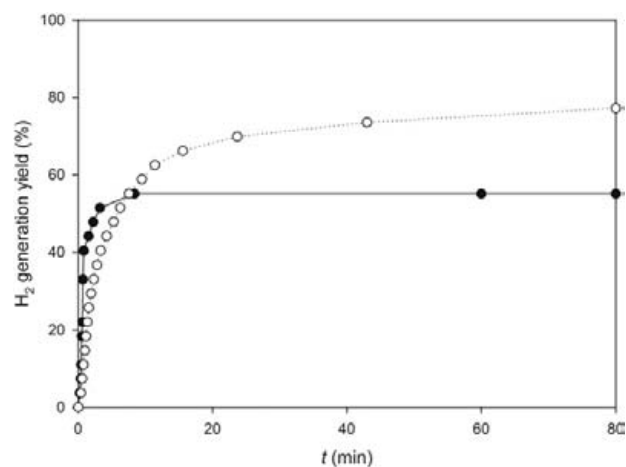
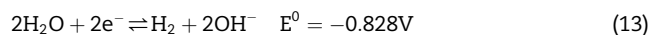


Fig. 12 – H_2 generation experiment using 0.2 g Al in 0.075 M Na_2SnO_3 at 348 K in successive runs, (●) first run, (○) second run.

Corrosion of metals is known to proceed by the action of local cells, comprising a partial anodic reaction and partial cathodic reaction occurring simultaneously on the metal surface [49,50]. So, in order to follow the mechanism underlying the corrosion of metals, it is necessary to explore what reactions take place and which of them prevail in the whole corrosion reaction. In this sense, the electrochemistry and corrosion properties of Al in the presence of Sn have been well studied [45,49,51–53]. Some investigations [45,54] have shown that SnO_3^{2-} can be an effective corrosion inhibitor of Al and Mg anodes in alkaline solutions, involving the reduction of SnO_3^{2-} to form a porous Sn deposit on the original metal surface. A recent study [53] reported that Sn inclusions can act as cathodic centers during the corrosion process in the chemical etching of Al–Sn alloys, since Sn is a better catalyst for H_2 evolution than Al [55]. The addition of Sn in Ni–Al type Raney alloy cathodes also reduces H_2 over voltage, favoring H_2 evolution [52].

Consequently, according to previous literature [31], the metallic Sn micro particles deposited on Al particles can act as cathodic centers reducing the over voltage to generate H_2 via reaction (13) whereas Al acts as anodic center for oxidation (11), forming a micro galvanic cell.



It is now possible to propose a general mechanism (depicted in Fig. 13), which comprises our previous mechanism [38] so as to generally describe the behavior of Al corrosion in NaOH, NaAlO₂ and Na₂SnO₃ solutions:

- a) The first stages of the reaction of Al in aqueous solutions would be the same for Na₂SnO₃, NaOH or NaAlO₂ and they would be carried out through reactions (3,14,15) [38]:



In principle, the maximum flow rate should occur at the beginning of the reaction since the quantity of Al is the highest. However, the maximum rate was experimentally delayed for a short induction period because both the hydration of the native oxide film on Al (14) and the dissolution of the Al(OH)₃ so formed, through step (15), are needed to expose the metal surface directly to water [56]. Step (15) is an equilibrium reaction which appears to be the rate determining step and also controls the reaction order. The process is order 1 with respect to Na₂SnO₃ in the range of concentrations above quoted (see Section 3.3), and therefore with respect to the OH⁻ concentration, since both concentrations are proportional.

- b) Afterwards, the metallic surface of Al is accessible and reacts with Na₂SnO₃ to form metallic Sn micro particles on Al surface, and also with water to generate H₂, through the competitive reactions (12) and (3), respectively. Notice that the direct reduction of water by Al (3) is an essential step to

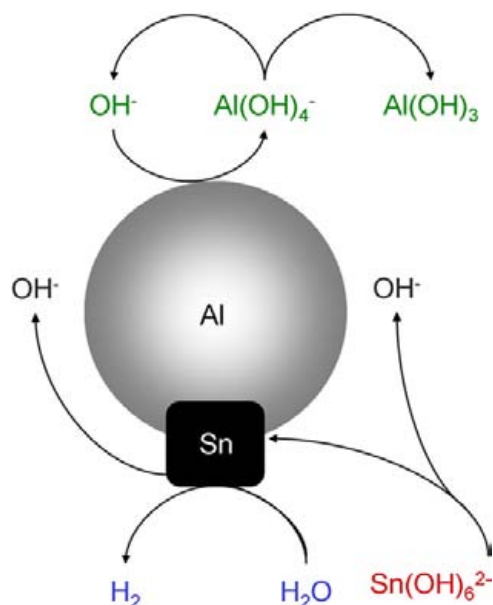


Fig. 13 – Schematic mechanism of H_2 generation in stannate solutions. The stoichiometric coefficients have been removed for simplicity.

obtain H_2 . Surprisingly, other authors, working in the absence of stannate, have proposed a formally impossible step, in which OH^- and Al react to produce hydrogen and alumina [57]. In such situation electric charge cannot be conserved. In other words, OH^- cannot be electrochemically reduced by Al under the described conditions. Furthermore, if OH^- ions were consumed, pH would decrease, which is not observed.

- c) Once Sn micro particles have been formed, the direct production of H_2 by water splitting can occur on Sn surface (Equation (13)), yielding in a faster production of H_2 in comparison to NaOH and NaAlO₂ systems.
- d) After some time, the Al(OH)₃ by-product concentration attains a critical value and accumulates on the Al particles, giving as a result the mechanism change to one controlled by mass transfer in the product layer. Sn formation could locally prevent the Al repassivation after H_2 generation start [53].

4. Conclusions

In this work the behavior of Al corrosion in contact with Na₂SnO₃ solution has been investigated in detail due to the unusually high H_2 production rates found. The presence of Na₂SnO₃ has a double effect: it reduces the H_2 yield due to the competition of a side reaction that consumes Al, but strongly accelerates H_2 evolution rate due to the formation of Sn micro particles on the Al surface that act as cathodic centers with a lower over potential for H_2 evolution. Therefore, the use of Na₂SnO₃ as corroding agent to generate H_2 from H_2O and Al presents advantages and disadvantages: on one hand the formation of micro galvanic cells allows a faster production of H_2 in comparison to NaOH and NaAlO₂ systems. On the other hand, the efficiency is always lower

than 100% and Na_2SnO_3 is consumed and should be supplied continuously, due to the nature of side reaction. So, it can be concluded that Na_2SnO_3 is not a suitable compound to replace NaOH or NaAlO_2 , which are regenerated during H_2 production reactions and allow achieving 100% efficiencies, but perhaps Na_2SnO_3 could be used as pretreatment of Al based materials in order to activate Al surface and reach higher H_2 production rates.

In spite of the higher rates obtained, we have to acknowledge that the side reaction found make this system more complex and of lower yields than previous processes already reported by our group [36,38,58], which would be more adequate for development to pilot scale.

Finally, a general mechanism for Al corrosion in alkaline solutions has been proposed. It accounts for the side effects of Sn deposition and could be applicable to other secondary reactions of the same nature.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to APCI for financial support. Special thanks are given to Tim Golden for his helpful comments and to Amanda Alonso for her assistance in electron microscopy. J. Macanás thanks the support of Dept. d'Innovació, Universitat i Empresa de la Generalitat de Catalunya for a postdoctoral grant.

REFERENCES

- [1] Hoffmann P. *Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. 1st ed. USA: MIT Press; 2002. p. 141–60.
- [2] Bauen A. Future energy sources and systems-acting on climate change and energy security. *J Power Sourc* 2006;157: 893–901.
- [3] Lattin WC, Utgikar VP. Transition to hydrogen economy in the United States: a 2006 status report. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3230–7.
- [4] Ball M, Wietschel M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:615–27.
- [5] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001;414:353–8.
- [6] Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12: 553–63.
- [7] Turner J, Sverdrup G, Mann MK, Maness PC, Kroposki B, Ghirardi M, et al. Renewable hydrogen production. *Int J Energy Res* 2008;32:379–407.
- [8] Steele BCH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 2001;414:345–52.
- [9] Demirci UB, Akdim O, Miele P. Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34: 2638–45.
- [10] Fakiolu E, Yürüm Y, Veziroglu TN. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:1371–6.
- [11] Huang Y, Wang Y, Zhao R, Shen PK, Wei Z. Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:7110–5.
- [12] Amendola SC, Binder M, Kelly MT, Petillo PJ, Sharp-Goldman SL. A novel catalytic process for generating hydrogen gas from aqueous borohydride solutions. In: Grégorie Padró CE, Lau F, editors. *Advances in hydrogen energy*. New York: Kluwer Academic Publishers; 2002. p. 69–86.
- [13] US Department of energy hydrogen program. Independent review. Go/no-go recommendation for sodium borohydride for on-board vehicular hydrogen storage. U.S. Department of energy hydrogen program, NREL/MP-150-42220. 2007. Available at: <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/42220.pdf>.
- [14] Wang HZ, Leung DYC, Leung MKH, Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:845–53.
- [15] Li Q, Bjerrum NJ. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *J Power Sourc* 2002;110:1–10.
- [16] Roach PJ, Woodward WH, Castleman Jr AW, Reber AC, Khanna SN. Complementary active sites cause size-selective reactivity of aluminum cluster anions with water. *Science* 2009;323:492–5.
- [17] Zhang J, Klasky M, Letellier BC. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *J Nucl Mater* 2009;384:175–89.
- [18] Hiraki T, Takeuchi M, Hisa M, Akiyama T. Hydrogen production from waste aluminum at different temperatures, with LCA. *Mater Trans* 2005;46:1052–7.
- [19] Belitskus D. Reaction of aluminum with sodium hydroxide solution as a source of hydrogen. *J Electrochem Soc* 1970;117: 1097–9.
- [20] Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *J Power Sourc* 2007;169:144–9.
- [21] Li ZP, Liu BH, Zhu JK, Morigasaki N, Suda S. NaBH_4 formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H_2 . *J Alloys Compd* 2007;437:311–6.
- [22] London metal exchange, the world centre for non-ferrous metal trading, <http://www.lme.co.uk/aluminium.asp> [accessed 24.08.09].
- [23] Petrovic J, Thomas G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. A study of issues related to the use of aluminum for on-board vehicular hydrogen storage. version 1.0. U.S. Department of Energy. Available at: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/aluminium_water_hydrogen.pdf; 2008.
- [24] Stockburger D, Stannard JH, Rao BML, Kobasz W, Tuck CD. On-line hydrogen generation from aluminum in an alkaline solution. In: Corrigan A, Srinivasan S, editors. *Hydrogen storage materials, batteries, and electrochemistry*. USA: Electrochemical Society; 1991. p. 431–44.
- [25] Andersen ER, Andersen EJ. Method for producing hydrogen. [US 6638493B2]; 2003.
- [26] Silva Martínez S, Albañil Sánchez L, Álvarez Gallegos AA, Sebastian PJ. Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3159–62.
- [27] Olivares-Ramírez JM, Castellanos RH, Marroquín de Jesús A, Borja-Arco E, Pless RC. Design and development of a refrigeration system energized with hydrogen produced from scrap aluminum. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2620–6.
- [28] Hiraki T, Akiyama T. Exergetic life cycle assessment of new waste aluminium treatment system with co-production of pressurized hydrogen and aluminium hydroxide. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:153–61.
- [29] Kravchenko OV, Semenenko KN, Bulychev BM, Kalmykov KB. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *J Alloys Compd* 2005;397:58–62.

- [30] Parmuzina AV, Kravchenko OV. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:3073–6.
- [31] Fan MQ, Xu F, Sun LX. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2809–15.
- [32] Woodall JM, Allen CR, Ziebarth JT. Power generation from solid aluminum. [US 2008063597A1]; 2008.
- [33] Uehara K, Takeshita H, Kotaka H. Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys. *J Mater Process Technol* 2007;127:174–7.
- [34] Alinejad B, Mahmoodi K. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:7934–8.
- [35] Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4702–10.
- [36] Soler L, Candela AM, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Procedimiento para la obtención de hidrógeno. [ES 200803470]; 2008.
- [37] Golden T, Soler L, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Method for obtaining hydrogen. [US 2007202037A1]; 2007.
- [38] Soler L, Candela AM, Macanás J, Muñoz M, Casado J. In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. *J Power Sourc* 2009;192:21–6.
- [39] Züttel A. Materials for hydrogen storage. *Mater Today* 2003;6(9):24–33.
- [40] Harris DC. Quantitative chemical analysis. 6th ed. Barcelona: Editorial Reverté; 2006. p. 360.
- [41] Meija J, Mester Z, D'Ulivo A. Mass spectrometric separation and quantitation of overlapping isotopologues. Deuterium containing hydrides of As, Sb, Bi, Sn, and Ge. *J Am Soc Mass Spectrom* 2007;18:337–45.
- [42] Viñals J. Cinética de las reacciones heterogéneas. In: Ballester A, editor. *Metalurgia extractiva*. Madrid: Editorial Síntesis; 2000. p. 170–98.
- [43] Cotton FA, Wilkinson G, Murillo CA, Bochmann M. *Advanced inorganic chemistry*. 6th ed. USA: Wiley-Interscience; 1999. p. 258–308.
- [44] Downs RT. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Available at: <http://rruff.info/chem=Sn/display=default/R060756> [accessed 10.11.09].
- [45] Macdonald DD, English C. Development of anodes for aluminium/air batteries – solution phase inhibition of corrosion. *J Appl Electrochem* 1990;20:405–17.
- [46] Pourbaix M. *Lectures on electrochemical corrosion*. New York: Plenum Press; 1973. p. 146–50.
- [47] Kliškić M, Radošević J, Gudić S. Yield of hydrogen during cathodic polarisation of Al-Sn alloys. *Electrochim Acta* 2003;48:4167–74.
- [48] Vanýsek P. Electrochemical series. In: Lide DR, editor. *CRC handbook of chemistry and physics*. 82nd ed. USA: CRC Press; 2001. p. 8-21–8-26.
- [49] Pyun SI, Moon SM. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. *J Solid State Electrochem* 2000;4:267–72.
- [50] Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion and corrosion control*. 4th ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience; 2008. p. 1–19.
- [51] Reding JT, Newport JJ. The influence of alloying elements on aluminum anodes in seawater. *Mater Protect* 1966;5:15–8.
- [52] Tanaka S, Hirose N, Tanaki T. Evaluation of Raney-nickel cathodes prepared with aluminum powder and tin powder. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25:481–5.
- [53] Nestoridi M, Pletcher D, Wood RJK, Wang S, Jones RL, Stokes KR, et al. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes. *J Power Sourc* 2008;178:445–55.
- [54] Shashikala AR, Umarani R, Mayanna SM, Sharma AK. Chemical conversion coatings on magnesium alloys – a comparative study. *Int J Electrochem Sci* 2008;3:993–1004.
- [55] Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J Electroanal Chem* 1972;39:163–84.
- [56] Carrier X, Marceau E, Lambert JF, Che M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *J Colloid Interface Sci* 2007;308:429–37.
- [57] Deng ZY, Ferreira JMF, Sakka Y. Hydrogen-generation materials for portable applications. *J Am Ceram Soc* 2008;91(12):3825–34.
- [58] Soler L, Candela AM, Macanás J, Muñoz M, Casado J. Hydrogen generation from aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8511–8.

ANNEX B

Method for obtainig hydrogen. *Patent* [US 2007/0202037 A1], [EP 1829820 A1], **2007**



US 20070202037A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**

Golden et al.

(10) **Pub. No.: US 2007/0202037 A1**

(43) **Pub. Date: Aug. 30, 2007**

(54) **METHOD FOR OBTAINING HYDROGEN**

(75) **Inventors:** **Timothy C. Golden**, Allentown, PA (US); **Lluís Soler Turu**, Bellaterra (ES); **Jorge Macanas De Benito**, Bellaterra (ES); **María Muñoz Tapia**, Bellaterra (ES); **Juan Casado Jimenez**, Bellaterra (ES)

Correspondence Address:
WOLF, BLOCK, SHORR AND SOLIS-COHEN LLP
250 PARK AVENUE, 10TH FLOOR
NEW YORK, NY 10177

(73) **Assignee:** **Sociedad Espanola de Carburos Metalicos, S.A.**, Barcelona (ES)

(21) **Appl. No.:** **11/670,019**

(22) **Filed:** **Feb. 1, 2007**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Feb. 16, 2006 (EP) 06110007.9

Publication Classification

(51) **Int. Cl.**
C01B 3/02 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **423/648.1**

(57) **ABSTRACT**

The present invention provides a new method for obtaining hydrogen gas that comprises the stages of providing at least one aluminium alloy; providing at least one hydride of general formula (I), where X is selected between B and Al; Y is selected from among Li, Na, K, Mg, Ca and Al; and n is an integer number from 1 to 3; and providing an aqueous medium; so that the reaction between said aluminium alloy with said hydride in said aqueous medium is carried out at a temperature between 4 and 300° C. to produce hydrogen gas and other reaction products with good yields.

Summary figure

Y(X)n,

19

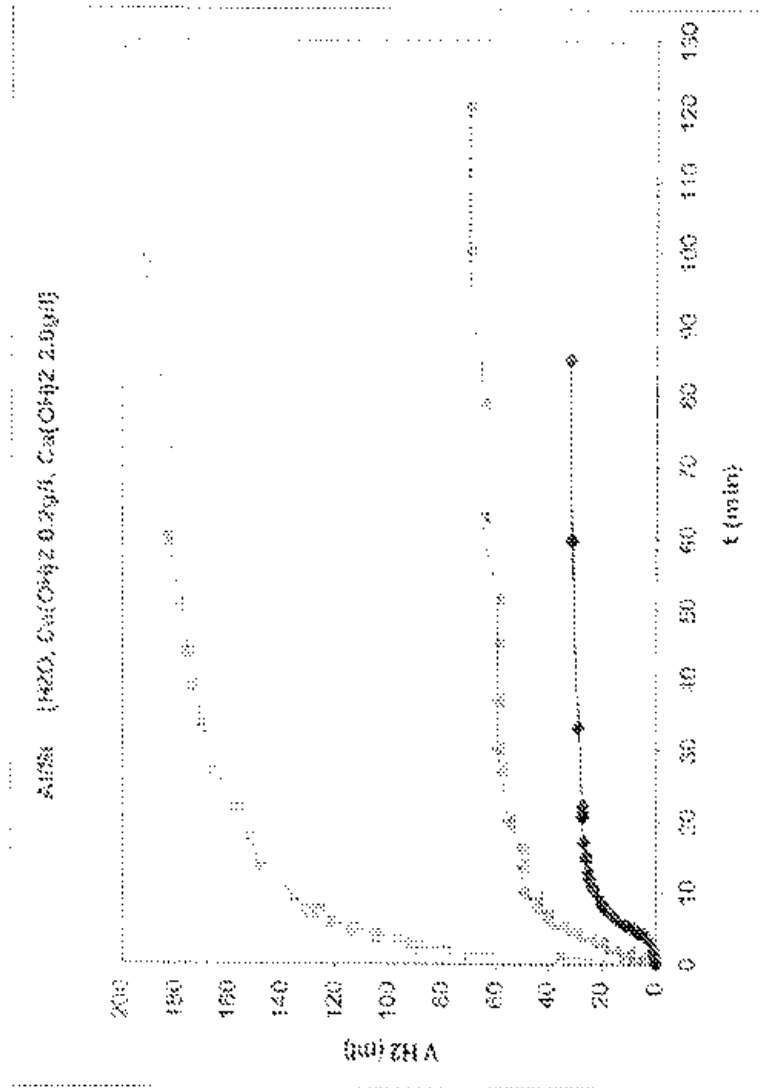
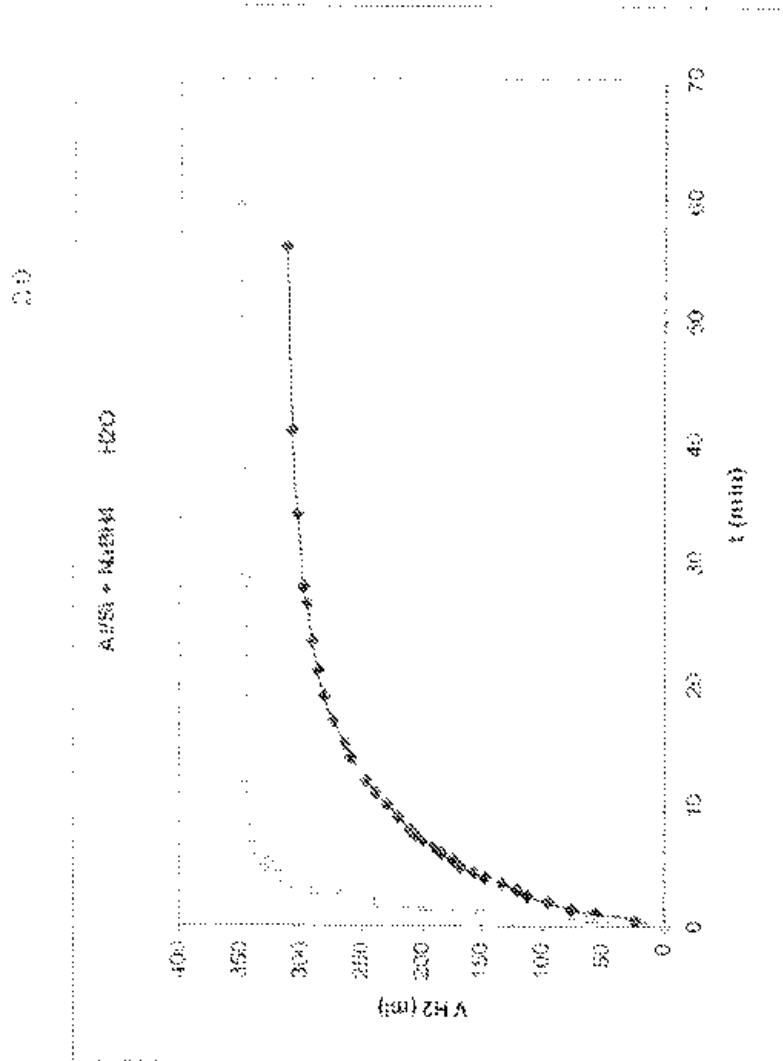


FIGURE 1
(PRIOR ART)

FIGURE 2



0.1

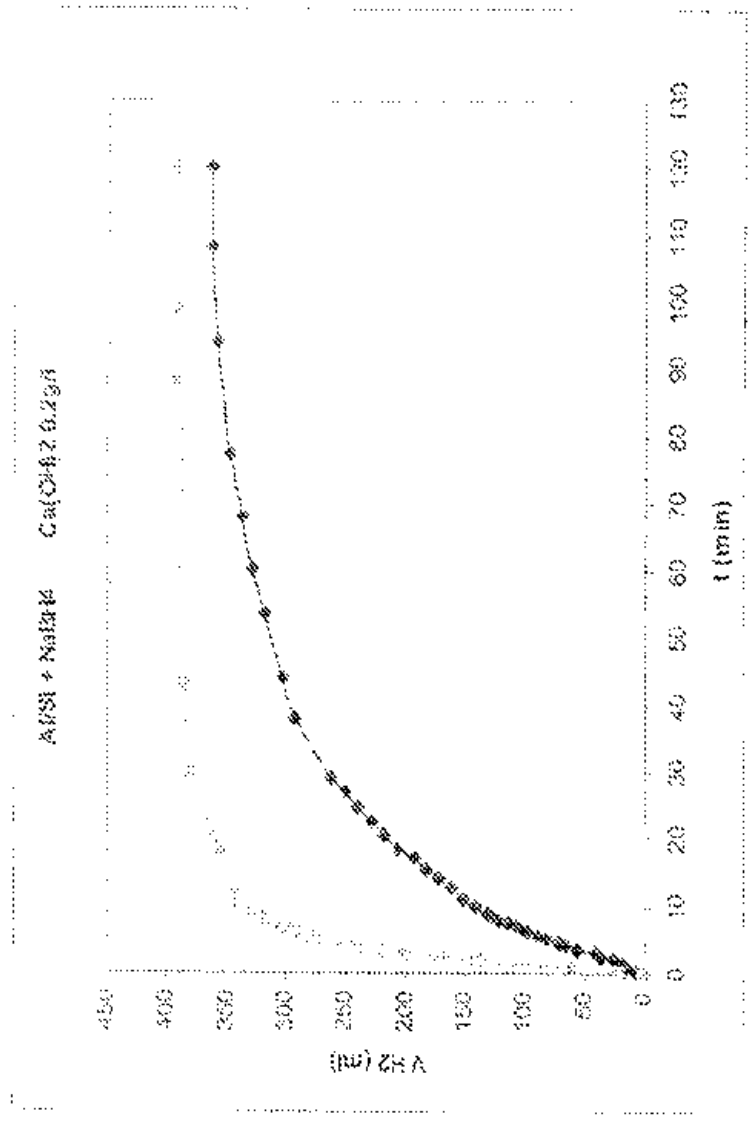


FIGURE 3

22

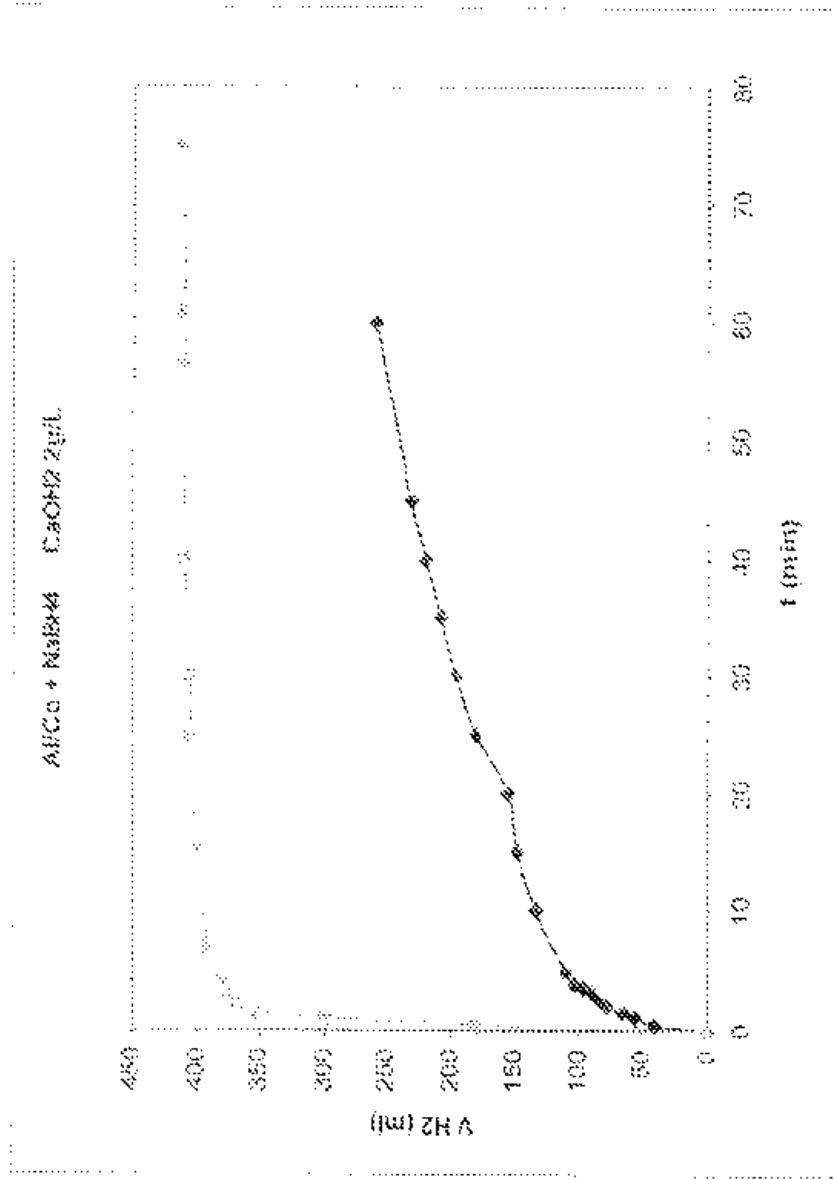


FIGURE 4

23

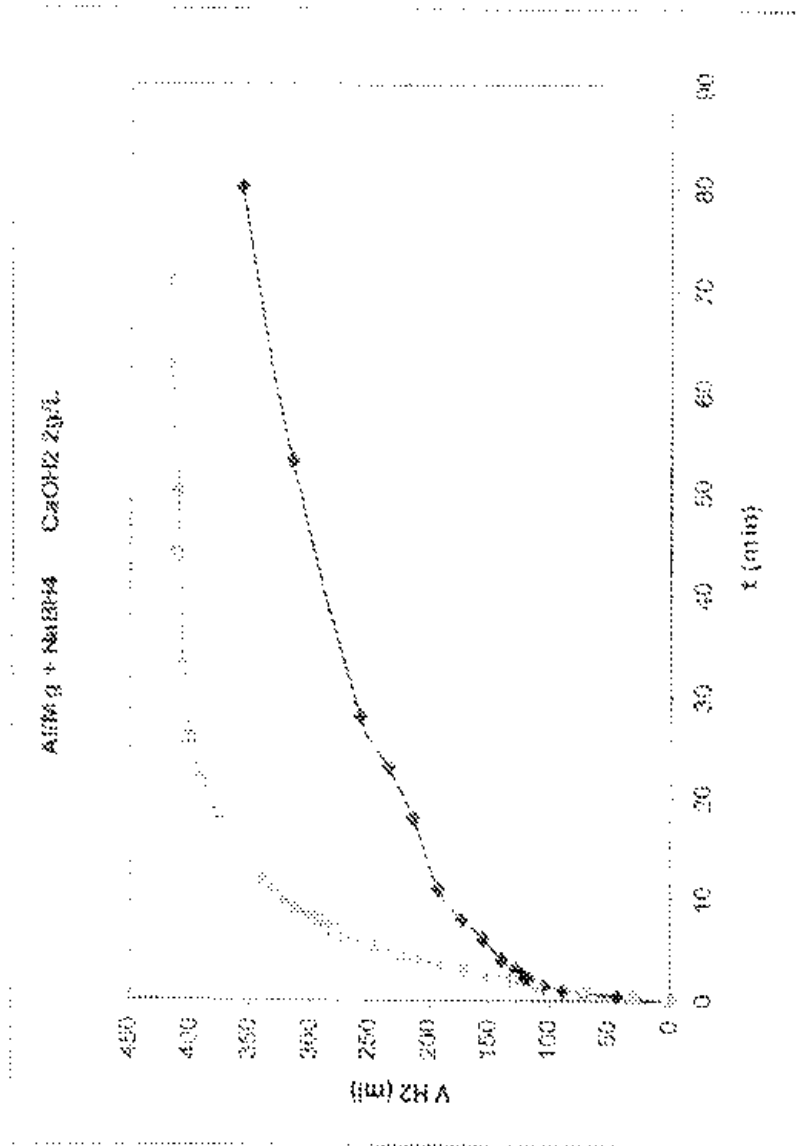


FIGURE 5

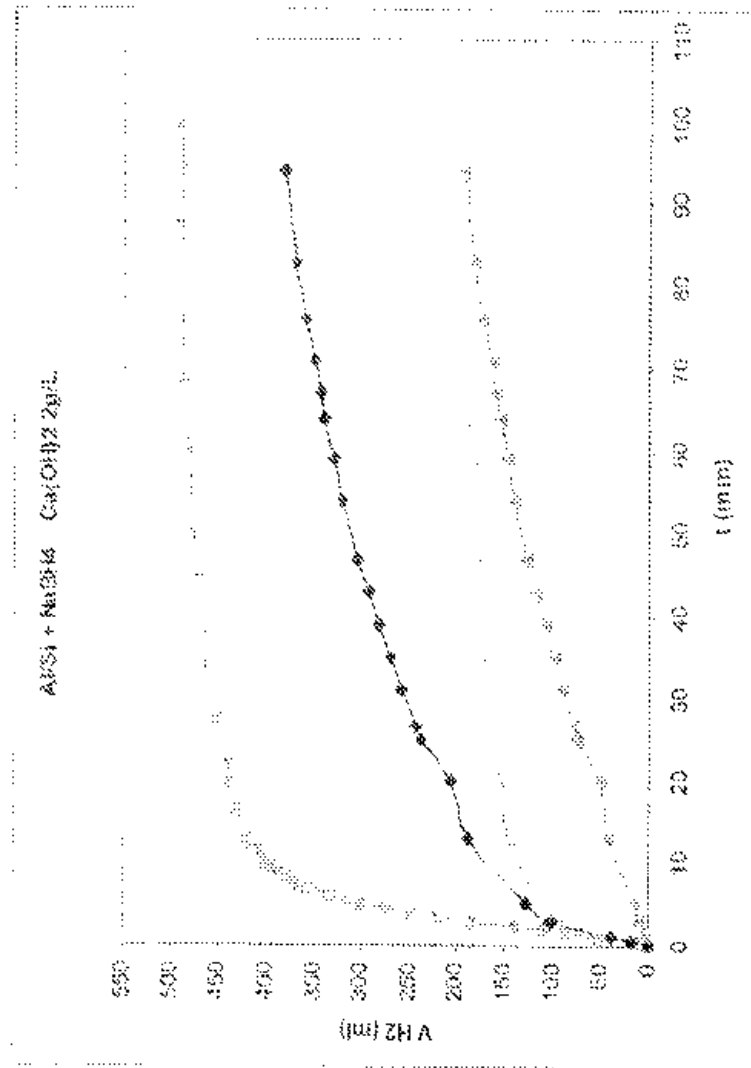


FIGURE 6
(COMPARATIVE)

METHOD FOR OBTAINING HYDROGEN

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The object of the present invention is to provide a method for producing hydrogen with high yields that is also profitable and viable at industrial scale.

[0002] In particular, the present invention relates to a new method for obtaining hydrogen gas based on the reaction of one or more aluminates and/or one or more borohydrides and aluminium and/or at least one aluminium alloy in an aqueous medium.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] Hydrogen is the simplest element known. It is the most abundant gas in the universe and accounts for more than the thirty per cent of the mass of the sun.

[0004] Under normal conditions, pure hydrogen is a gas formed by diatomic molecules (H₂). This gas is not found on Earth in significant amounts in free form but it is found bonded with other elements. Combined with oxygen it gives rise to water (H₂O), and with carbon to hydrocarbons such as methane (CH₄) or to mixtures of hydrocarbons such as petroleum.

[0005] Due to its high efficiency and zero pollution, hydrogen is one of the most promising alternative fuels. It can be used in locomotion, in heat generation and in electricity generators (fuel cells) in places not reached by the electricity network.

[0006] Hydrogen can be obtained by various methods. Most of the processes used nowadays for producing hydrogen are based on the use of fossil fuels.

[0007] Also known are methods for obtaining hydrogen on the basis of aluminium and/or aluminium alloys by reaction in acid or base aqueous medium.

[0008] Thus, United States patent US 2003/0143155 discloses a method for obtaining hydrogen gas by the reaction of aluminium with water in the presence of sodium hydroxide, which acts as a catalyst. Preferably, said reaction takes place at temperatures ranging between 4° C. and 170° C. In accordance with said U.S. patent, one of the following reactions or a combination thereof takes place:



[0009] However, the last reaction must be erroneous because its stoichiometry is incorrect and Al₂(OH)₄ is an unknown product.

[0010] Furthermore, international patent application WO 92/02935 discloses a method for generating hydrogen in a controlled manner from a material in powder form. The generation of hydrogen is controlled by using an aluminium alloy in powder form. The utilisation of a compound with metallic aluminium matrix permits the corrosion of said compound to produce hydrogen with consumption of certain products such as oxygen, to leave a non-explosive mixture of hydrogen and nitrogen in the reaction vessel. Said compound is a laminate of aluminium and a matrix based on metallic aluminium containing 30% boron carbide.

[0011] In some of these processes, aluminium or alloys thereof are mixed with various forms of aluminium oxide in order to increase the speed of hydrogen production.

[0012] There are also processes for producing hydrogen from chemical hydrides in aqueous medium, in which the

presence of catalysts such as inorganic acids or salts are necessary for the processes to run correctly.

[0013] Thus, for example, U.S. patent 2001022960 relates to a method for generating hydrogen by hydrolysis of a complex metal hydride in the presence of water and a catalyst, in which the catalyst includes a noble metal and a metallic oxide, a metalloid oxide or a carbonaceous material.

[0014] U.S. patent US 2003162059 discloses a method for generating hydrogen on the basis of exothermic and endothermic reactions. In particular, the exothermic reaction is produced by reaction of a sodium borohydride in an aqueous solution in the presence of a catalyst. The following reaction takes place:



[0015] U.S. patent US 2004018145 relates to the generation of hydrogen from chemical hydrides in aqueous medium and in the presence of a catalyst. In particular, said patent discloses a method for obtaining hydrogen at high pressure, which includes bringing the water into contact with a hydrogen-generating material. Said hydrogen-generating material is an aggregate that includes at least particles of magnesium or particles of hydrogenated magnesium, in which said aggregate contains on its surface small particles of fine metal that act as a catalyst of the reaction for generating hydrogen. The objective of this process is to obtain hydrogen at high pressure.

[0016] Moreover, international patent application WO 2004035464 describes a piece of equipment for generating hydrogen based on the decomposition of a hydride in the presence of a catalyst. In particular, said document describes more effective equipment with lower environmental impact for storing hydrogen.

[0017] U.S. patent application US 2005047994 also describes compositions useful for storing hydrogen. In particular, it discloses a method for reversibly producing a source of hydrogen gas from the mixture of a hydride and an amide. When the hydride is heated in the presence of said amide, hydrogen is released and a residue is formed that includes imide, which upon exposure to the hydrogen reverts to the amide.

[0018] However, the methods that produce hydrogen from hydrides with good yields are nowadays expensive. On the other hand, the methods for hydrogen generation from aluminium have low yields in terms of weight percentage of gas obtained vs. reagents consumed (<4%).

SUMMARY OF THE INVENTION

[0019] The present invention provides a method for obtaining hydrogen gas in a profitable and efficient way and with good yields.

[0020] In accordance with the method of this invention aluminium and/or at least one aluminium alloy and at least one hydride are provided as reagents, together with an aqueous medium. The combination thereof permits hydrogen to be obtained with high yields.

[0021] Surprisingly and unexpectedly, the reagents used in the method of the invention lead to the production of hydrogen with yields that are higher than the addition of the hydrogen obtained from any of the reagents separately.

[0022] In particular, the method of the present invention is based on the reaction between a type of hydride selected from among aluminates and/or borohydride with aluminium

and/or an aluminium alloy in an aqueous medium that can be water or can contain a base in solution.

[0023] Advantageously, it has been observed that in accordance with the method of the invention the utilisation of aluminium and/or aluminium alloys as reagents in conjunction with a hydride in the reaction for obtaining hydrogen not only reduces the cost of the starting products, but their presence also speeds up the reaction between the various reagents that take part in producing hydrogen. This may be due to the aluminium (or the aluminium alloy) present in the reaction medium, which is not only participating as a reagent but also acting as a catalyst of the reaction between the hydride and the aqueous medium.

[0024] It is furthermore well-known that the hydrides are compounds that are substantially more expensive than aluminium and/or certain alloys of aluminium.

[0025] Advantageously, with the method of the invention for obtaining hydrogen, hydrogen gas is generated with high yields and at lower cost, due mainly to the lower cost of the starting reagents and the increased yield of the method. Moreover, the evolving hydrogen is also obtained with an increased reaction rate.

[0026] There follows below a more detailed description of the invention to put into practice the method defined in the attached claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

[0027] FIG. 1 shows the evolution of hydrogen gas (volume in ml) obtained from 0.210 g of an Al/Si alloy, in which the medium is water at 75° C. (-♦-), water with 0.2 g/l of Ca(OH)₂ at 75° C. (-▲-) and water with 2.0 g/l of Ca(OH)₂ at 75° C. (-■-). Said figure describes hydrogen being obtained from the state of the art prior to the present invention.

[0028] FIG. 2 shows the evolution of hydrogen gas (ml) obtained from a mixture of 0.210 g of an Al/Si alloy and 0.103 g of NaBH₄ (-■-), in which the medium is water at 75° C., when compared with the addition (-♦-) of hydrogen gas obtained using 0.210 g of an Al/Si alloy and hydrogen gas obtained using 0.103 g of NaBH₄ separately.

[0029] FIG. 3 shows the evolution of hydrogen gas (ml) obtained from a mixture of 0.219 g of an Al/Si alloy and 0.107 g of NaBH₄ (-■-), in which the medium is water with 0.2 g/l of Ca(OH)₂ at 75° C., when compared with the addition (-♦-) of hydrogen gas obtained using 0.219 g of an Al/Si alloy and hydrogen gas obtained using 0.107 g of NaBH₄ separately.

[0030] FIG. 4 shows the evolution of hydrogen gas (ml) obtained from 0.219 g of an Al/Co alloy and 0.114 g of NaBH₄ (-■-), in which the medium is water with 2.0 g/l of Ca(OH)₂ at 75° C., when compared with the addition (-♦-) of hydrogen gas obtained using 0.219 g of an Al/Co alloy and hydrogen gas obtained using 0.114 g of NaBH₄ separately.

[0031] FIG. 5 shows the evolution of hydrogen gas (ml) obtained from a mixture of 0.215 g of an Al/Mg alloy and 0.102 g of NaBH₄ (-■-), in which the medium is water with 2.0 g/l of Ca(OH)₂ at 75° C., when compared with the addition (-♦-) of hydrogen gas obtained using 0.215 g of an Al/Mg alloy and hydrogen gas obtained using 0.102 g of NaBH₄.

[0032] FIG. 6 shows the evolution of hydrogen gas (ml) obtained from a mixture of 0.210 g of an Al/Si alloy and 0.109 g of NaBH₄ (-■-), in which the medium is water with

2.0 g/l of Ca(OH)₂ at 75° C., when compared with the addition (-♦-) of hydrogen gas obtained using 0.210 g of an Al/Si alloy and hydrogen gas obtained using 0.109 g of NaBH₄, and both evolutions of hydrogen gas separately: Al/Si (-γ-) and NaBH₄ (-▲-).

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0033] There follows a more detailed description of the present invention with reference to the figures included.

[0034] The objective of the method of the present invention is to produce hydrogen gas with high yields and at lower cost.

[0035] In accordance with the first aspect of the invention, a method of obtaining hydrogen is carried out as claimed in claim 1.

[0036] In accordance with the method of the invention, the combination of stages i), ii) and iii) can be carried out in any order. However, and for the purpose of obtaining the best yields in the process, it is preferable to mix the aluminium and/or at least one aluminium alloy with at least one hydride of general formula (I) and then add the mixture of reagents to the reaction medium so that hydrogen gas is formed.

[0037] When both types of reagents are present in the reaction medium the yield of hydrogen gas obtained is surprisingly higher.

[0038] It is believed that the aluminium and/or at least one aluminium alloy present in the mixture for obtaining hydrogen gas not only acts as a reagent but also catalyses the reaction between the hydride and the medium, thereby increasing the reaction rate between the reagents for obtaining hydrogen gas.

[0039] Surprisingly, the authors of the present invention have found that the reagents used in the method of the invention lead to hydrogen being obtained with yields significantly higher than when hydrogen gas is produced from each of the reagents separately, as can be appreciated especially from the attached comparative FIG. 6, in which the addition (-♦-) of the volumes of hydrogen obtained from an aluminium alloy (-γ-) or the volumes of hydrogen obtained from a hydride (-▲-) is substantially lower than the evolution of hydrogen gas in accordance with the method of the invention (-■-), with all of them in the same aqueous medium.

[0040] Advantageously, said aluminium alloy is selected from among Al/Si, Al/Co and Al/Mg. However, other aluminium alloys or mixtures of them with or without pure aluminium may be used in the method of the invention.

[0041] In accordance with the method defined in the attached claims, the aqueous medium in which the reaction for obtaining hydrogen gas takes place can be water, an aqueous medium that contains a base or a mixture of bases in aqueous solution. The base used can be any available to an expert in the subject, although a base selected from among Ca(OH)₂, NaOH, KOH and mixtures thereof is preferred.

[0042] The authors of the present invention have found better yields in obtaining hydrogen when the medium contains a base in solution, and preferably Ca(OH)₂, NaOH or KOH, while the concentration of said bases in the medium can vary up to saturation for Ca(OH)₂, and up to 5M for NaOH or KOH.

[0043] Advantageously, according to the method of the invention an alkaline medium increases the hydrogen pro-

duction rate, so that that it is preferable to have a base present in the reaction medium, and more preferably still Ca(OH)₂, up to saturation. For example, FIGS. 3 and 6, in which the concentration of aluminium alloy and hydride is practically the same, show that an increase in concentration of Ca(OH)₂ also brings increased production of hydrogen.

[0044] As it is known, the corrosion reaction of aluminium generates hydrogen and heat, with consumption of water in accordance with the reaction:



[0045] Obtaining hydrogen gas with the method of the invention therefore provides the heat needed to carry out the reaction described above within a suitable temperature margin (60-90° C.) and for an acceptable hydrogen output flow. In consequence, it is not necessary to heat the alkaline solution of the reaction externally once the reaction has started, since it is an exothermic process, which makes the method more economical still.

[0046] The present invention nevertheless provides for a reaction temperature ranging between 4 and 300° C., preferably between 50 and 100° C. Under certain circumstances it can be beneficial to apply heat externally to the described exothermic process.

[0047] Advantageously, the percentage of aluminium expressed in weight in relation to the total of solid reagents that take part in the reaction, that is, aluminium and/or aluminium alloy and the hydride, lies between 10% and 95% by weight, preferably between 20 and 70% by weight.

[0048] Thus, the percentage of aluminium can range between 10 and 95% by weight in relation to the total weight of the starting reagents, with high concentrations of aluminium in the mixture of reagents being preferable in order to reduce the cost of the initial products, due to the high cost of the hydrides, and in order to increase the speed of reaction for obtaining hydrogen due to the catalytic effect that aluminium is believed to produce in the reaction of hydrides with water.

[0049] The form in which said initial reagents are found is therefore also important, being preferably in the form of powder, flakes, pellets, monoliths, granules or foils, and more preferably still in the form of powder, since this is the form that offers the largest surface area exposed to the reaction medium.

[0050] The present invention encompasses all variants that an expert in the subject can implement without thereby departing from the sphere of protection of the present invention as defined in the method of obtaining hydrogen gas according to claim 1.

PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

[0051] In accordance with the state of the art prior to the present invention (see FIG. 1 attached) an increase in the concentration of the base in dissolution in the medium in which the reaction for obtaining hydrogen takes place is the key for obtaining better yields.

[0052] However, the method of the present invention has revealed that although the presence of a base improves the yield of the reaction, the yields obtained in an aqueous medium that contains only water (see FIG. 2) are substantially higher than the addition of the hydrogen amounts evolved in the individual reactions of hydride and aluminium alloy.

[0053] The synergistic effect obtained in accordance with the method of the invention in relation to the addition of the two reactions described in the state of the art separately can be observed on the basis of the results shown in FIG. 2. FIG. 6, likewise, shows said results more clearly still when the reaction medium is an alkaline solution. Said FIG. 6 shows the surprising results obtained in accordance with the invention when compared with the prior art.

[0054] As described above, the presence of the base in the aqueous reaction medium is beneficial for the method of obtaining hydrogen of the present invention. Thus, a comparison of FIG. 3 and FIG. 6 allows a greater production of hydrogen to be observed in an alkaline medium. The addition of a base to the reaction medium is therefore advantageous for the purpose of obtaining higher yields.

[0055] The authors of the present invention prove that in an alkaline aqueous medium the evolution of hydrogen gas production is viable independently of the type of aluminium used as reagent. A comparison of FIGS. 4, 5 and 6 thus allows it to be affirmed that various alloys of aluminium are good candidates for hydrogen production, as long as the other requirements defined in claim 1 attached are fulfilled.

[0056] Included below are some examples by way of non-restrictive illustration of the invention.

EXAMPLES

Example 1

[0057] 0.210 g of aluminium/silicon alloy (Al/Si) powder (Alfa Aesar, Al/Si: 88.12 wt %, -325 mesh, 99% purity) were mixed with 0.103 g of sodium borohydride (NaBH₄) powder (Panreac, 96%). The mixture was placed in a 100 ml Pyrex glass reactor containing 75 ml of distilled water. The reactor was heated with a water bath to maintain a constant temperature of 75° C. The hydrogen production reaction started when the solid mixture came into contact with the aqueous solution. The hydrogen produced by the reaction emerged from the reactor through a Tygon tube of 40 cm length and 3 mm internal diameter, was passed through a water bath at ambient temperature in order to condense the water vapour, and was collected in an inverted test tube in order to measure the quantity of hydrogen produced.

[0058] The reaction ended with a total production of 350 ml of hydrogen. This quantity of hydrogen indicated a yield of 69% (quantity of hydrogen produced divided by the theoretical quantity of hydrogen according to the quantity of alloy and hydrides added in accordance with reactions (3) and (4)). The final pH was 9.8.

[0059] An experiment under the same conditions was carried out using a mixture of 0.219 g of an Al/Si alloy and 0.107 g of NaBH₄ in 75 ml of an aqueous solution of Ca(OH)₂ 0.2 g/l, at 75° C. The reaction ended with a total hydrogen production of 390 ml, which amount corresponds to a yield of 74%. The final pH was 9.8.

[0060] A third experiment was carried out using a mixture of 0.210 g of an Al/Si alloy and 0.109 g of NaBH₄ in 75 ml of a saturated aqueous solution of Ca(OH)₂ at 75° C. In this case the reaction ended with a total hydrogen production of 490 ml, which corresponds to a yield of 94%. The final pH was 11.3.

[0061] The synergistic effect of the systems with Al/Si alloy and NaBH₄ can be observed in attached FIGS. 2, 3 and 6. The reagents used in each case led to the production of hydrogen with flows and yields clearly higher than the

addition of hydrogen obtained on the basis of the Al/Si alloy and the NaBH_4 separately, also shown in said Figures. Advantageously, the increased concentration of calcium hydroxide in the aqueous solution led to increased hydrogen production yields.

Example 2

[0062] 0.220 g of aluminium/cobalt alloy (Al/Co) powder (Alfa Aesar, Al/Co: 69.31 wt %, -100 mesh, 99% purity) were mixed with 0.114 g of powder of NaBH_4 (Panreac, 96%). The mixture was placed in a reactor containing 75 ml of saturated solution of calcium hydroxide at a constant temperature of 75° C.

[0063] The reaction ended with a total production of 510 ml of hydrogen, and a yield of 85% was obtained. The final pH was 11.1.

[0064] The synergistic effect of the systems with Al/Co alloy and NaBH_4 can be observed in attached FIG. 4. The reagents used lead to the production of hydrogen with flows and yields significantly higher than the addition of the hydrogen obtained from the alloy of Al/Co and the NaBH_4 separately, also shown in the same figure.

Example 3

[0065] 0.215 g of aluminium/magnesium (Al/Mg) alloy powder (Goodfellow, Al/Mg: 92.1:7.9 wt %, 63 microns) were mixed with 0.102 g of powder of NaBH_4 (Panreac, 96%). The mixture was placed in a reactor containing 75 ml of saturated solution of calcium hydroxide at a constant temperature of 75° C.

[0066] The reaction ended with a total production of 415 ml of hydrogen, an amount that corresponds to a yield of 79%. The final pH was 10.7.

[0067] The synergistic effect of the systems with Al/Mg alloy and NaBH_4 can be observed in attached FIG. 5. The reagents used led to the production of hydrogen with rates and yields clearly higher than the addition of hydrogen obtained from the Al/Mg alloy and NaBH_4 separately, also shown in the same figure.

Example 4

[0068] 0.316 g of Al/Si alloy powder (Alfa Aesar, Al/Si: 88.12 wt %, -325 mesh, 99% purity) were mixed with 0.102 g of lithium alanate (LiAlH_4 , Fluka, 97%). The mixture was placed in a 100 ml Pyrex glass reactor at a temperature of 25° C. A solution of 75 ml of potassium hydroxide 0.1M at 25° C. was added to the reactor, fitted with a compensated-pressure addition funnel.

[0069] The reaction ended with a total purchase of 380 ml of hydrogen. This quantity of hydrogen indicated a yield of 60%. The final pH was 12.7

1. A method for obtaining hydrogen gas, comprising the following steps:

- i) providing at least one aluminium alloy;
- ii) providing at least one hydride of general formula (I):



where X is selected between B and Al; Y is selected from among Li, Na, K, Mg, Ca and Al; and n is an integer number from 1 to 3; and

- iii) providing an aqueous medium; so that the reaction between said aluminium alloy with said hydride in said aqueous medium is carried out at a temperature between 4 and 300° C. to produce hydrogen gas and other reaction products.

2. Method according to claim 1, wherein said aluminium alloy is selected from among Al/Si, Al/Co and Al/Mg.

3. Method according to claim 1, wherein said aqueous medium is water.

4. Method according to claim 1, wherein said aqueous medium is prepared by dissolving a base in water.

5. Method according to claim 4, wherein said base is selected from Ca(OH)_2 , NaOH, KOH and mixtures thereof.

6. Method according to claim 5, wherein the Ca(OH)_2 is in any concentration up to saturation.

7. Method according to claim 5, wherein the NaOH is in a concentration of up to 5M.

8. Method according to claim 5, wherein the KOH is in a concentration of up to 5M.

9. Method according to claim 1, wherein the temperature is between 50 and 100° C.

10. Method according to claim 1, wherein the percentage of aluminium in relation to the compounds provided in stages i) and ii) is between 10% and 95% by weight.

11. Method according to claim 10, wherein the percentage of aluminium is between 20 and 70% by weight.

12. Method according to claim 1, wherein the compounds provided in stages i) and ii) are in the form of powder, flakes, pellets, monoliths, granules or foils.

13. Method according to claim 12, wherein the compounds provided in stage i) are in powder form.

14. Method according to claim 12, wherein the compounds provided in stage ii) are in powder form.

* * * * *

(19)



(11)

EP 1 829 820 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
05.09.2007 Bulletin 2007/36

(51) Int Cl.:
C01B 3/06^(2006.01) **C01B 3/08^(2006.01)**

(21) Application number: **06110007.9**

(22) Date of filing: **16.02.2006**

(84) Designated Contracting States:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Designated Extension States:
AL BA HR MK YU

(71) Applicant: **Sociedad española de carburos metálicos, S.A.**
08009 Barcelona (ES)

(72) Inventors:

- **Golden, Timothy C.**
Allentown, 18195-1501 (US)
- **Soler Turu, Lluís**
Departament de Química
Facultad de Ciències
08193, Bellaterra (ES)

- **Macanás de Benito, Jorge**
Departament de química
Facultat de ciències
08193, Bellaterra (ES)
- **Muñoz Tapia, María**
Departament de Química
Facultat de Ciències, 08193 Bellaterra (ES)
- **Casado Jiménez, Juan**
Edificio Matgas, 08193 Bellaterra (ES)

(74) Representative: **Ponti Sales, Adelaida et al**
Oficina Ponti
C. Consell de Cent, 322
08007 Barcelona (ES)

Remarks:
Amended claims in accordance with Rule 86 (2) EPC.

(54) **Method for obtaining hydrogen**

(57) The present invention provides a new method for obtaining hydrogen gas that comprises the stages of providing aluminium and/or at least one aluminium alloy; providing at least one hydride of general formula (I), where X is selected between B and Al; Y is selected from among Li, Na, K, Mg, Ca and Al; and n is an integer

number from 1 to 3; providing an aqueous medium; and combining the preceding stages in any order to produce hydrogen gas and other reaction products with good yields.

EP 1 829 820 A1

ANNEX C

L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado
Procedimiento para la obtención de hidrógeno. *Patent* [ES 2321793], **2008**



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 321 793**

② Número de solicitud: 200803470

⑤ Int. Cl.:
C01B 3/08 (2006.01)
B01J 27/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **03.12.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
10.06.2009

⑦ Solicitante/s: **Universitat Autònoma de Barcelona**
Edifici A - Campus Universitari, s/n
08193 Bellaterra, Barcelona, ES

⑦ Inventor/es: **Soler i Turu, Lluís;**
Candela Soto, Angélica Maria;
Macanás de Benito, Jorge;
Muñoz Tapia, Maria y
Casado Giménez, Juan

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para la obtención de hidrógeno.**

⑦ Resumen:

Procedimiento para la obtención de hidrógeno.

Procedimiento para producir hidrógeno. La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de hidrógeno gas (H₂) a partir de la reacción de aluminio metálico (Al) en un medio acuoso básico a pH igual o mayor que 12. El medio acuoso comprende al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Por lo tanto, la presente invención puede ser englobada dentro del campo de la química.

ES 2 321 793 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de hidrógeno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento (en adelante procedimiento de la invención) para la obtención de hidrógeno gas (H_2) a partir de la reacción de aluminio metálico (Al) en un medio acuoso básico, a $pH \geq 12$, que comprende al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Por lo tanto, la presente invención puede ser englobada dentro del campo de la química.

Estado de la técnica

El documento WO2006072115 se refiere a un método de obtención de H_2 mediante la reacción de Al con agua en presencia de un catalizador y un iniciador. El catalizador utilizado es una sal inorgánica soluble en agua seleccionada del grupo de haluros, sulfuros, sulfatos o nitratos de metales de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica. El catalizador utilizado se selecciona entre: cloruro sódico, cloruro potásico, nitrato potásico, nitrato de sodio o combinaciones de los mismos, siendo el cloruro sódico el preferido en una proporción 1:1. Además, otros catalizadores que pueden ser empleados son alúmina, hidróxido de aluminio u óxido de aluminio, preferentemente en combinación con las sales arriba mencionadas. El pH utilizado en este documento tiene un valor cercano a neutro. Concretamente en la página 6, líneas 24-26, de este documento se comenta que el pH inicial varía entre 4 y 8, preferentemente en el rango 5-7. Dicho pH se mantiene cercano a neutro (4-10) durante el resto de la reacción.

El documento WO2007016779 describe un método para la preparación de un metal (entre los que se incluye el Al) microporoso para la obtención de H_2 en su reacción con agua; para ello se introducen microporos combinando las partículas de metal con un agente que las deforma para producir una composición intermedia. Dicho agente se selecciona entre ácido cítrico, hielo, hielo seco, PVA, residuos orgánicos, polímeros orgánicos de cadena corta o una sal inorgánica soluble en agua, siendo las preferidas NaCl o KCl. El valor de pH utilizado en el procedimiento descrito en este documento varía entre 4 y 10 (ver página 25: "*pH and temperature*"). Opcionalmente se pueden emplear aditivos para mejorar la reacción con agua. El aditivo utilizado optativamente es una sal de metales del grupo I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica, siendo los preferidos K, Li, Na, Ca, Mg (ver página 26: "*additives*").

El documento US2007020174 divulga la obtención de H_2 poniendo en contacto Al metálico y agua, utilizando promotores de la reacción y/o precursores de promotores de la reacción. Los promotores de la reacción son compuestos químicos que incluyen uno o más hidróxidos de metales seleccionados de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o mezclas de los mismos. Asimismo los precursores de promotores de la reacción son compuestos de metales seleccionados de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica que al reaccionar con agua generan los promotores de la reacción arriba indicados. Así, los precursores de promotores de la reacción pueden ser, por ejemplo: óxido de sodio, óxido de calcio, hidruro de calcio, hidruro de sodio, hidruro de litio o mezclas de los mismos. El valor de pH seleccionado para esta reacción es menor de 12, explicando en el párrafo [0021] el motivo por el cual un valor de pH superior a este no sería positivo para llevar a cabo el proceso.

El documento JP2006321701 describe la obtención de H_2 poniendo en contacto Al con agua a temperatura ambiente. La reacción es promovida por el uso de catalizadores y aditivos. Los aditivos promueven la reacción de Al con el catalizador. El catalizador preferentemente es mercurio y el aditivo: ácido cítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u otro agente ácido.

El documento US2003091503 describe un vehículo, cuyo motor funciona con H_2 como combustible, que comprende al menos un sistema de locomoción impulsado por H_2 y un operativo generador de H_2 que sirva como suministro para el sistema de locomoción. El generador de H_2 incluye un reactor electroquímico útil para generar H_2 combustible a partir del agua, electrolitos y material que contenga metales, y un sistema que suministra dicho combustible. Según se dispone, por ejemplo, en el párrafo [0034], el catalizador utilizado está basado, al menos, en uno de los metales u óxidos de metales pertenecientes al grupo del platino y al grupo de metales de transición. Por otro lado, tal y como puede comprobarse por ejemplo en el párrafo [0051], el hidróxido sódico es utilizado en este documento como electrolito.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de H_2 a partir de la reacción de Al metálico y agua en medio básico, a $pH \geq 12$, estando dicha reacción catalizada por una sal (o mezcla de sales) de un metal (o metales).

Por lo tanto la presente invención se diferencia del documento WO2006072115 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no utiliza iniciador.
- En el procedimiento de la presente invención se ajusta el pH a un valor ≥ 12 . En cambio el rango más amplio de valores de pH citado en WO2006072115 es 4-10.

ES 2 321 793 A1

- Las sales utilizadas como catalizador en la presente invención han sido formuladas por la combinación de los cationes y aniones más eficaces que han sido seleccionados en la presente invención de forma particularizada.

5 La presente invención se diferencia del documento WO2007016779 en los siguientes aspectos:

- En la presente invención no es necesario que el Al sea microporoso.
- En el procedimiento de la presente invención el pH se ajusta a un valor ≥ 12 . En cambio el rango más amplio de valores de pH citado en WO2006072115 es 4-10.

10 La presente invención se diferencia del documento US2007020174 en los siguientes aspectos:

- En el procedimiento de la presente invención se ajusta el pH a un valor ≥ 12 . El valor de pH seleccionado en US2007020174 es menor de 12.
- Los compuestos utilizados en la presente invención como catalizadores no son ni hidróxidos ni óxidos de metales.

15 La presente invención se diferencia del documento JP2006321701 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no emplea ácidos.
- Ninguna de las sales que actúan como catalizadores en la presente invención es una sal de mercurio.

20 La presente invención se diferencia del documento US2003091503 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no contempla el uso de electrolitos. El uso que se hace en la presente invención del NaOH es para conferir basicidad ($\text{pH} \geq 12$), y el experimento con NaOH sólo actúa como blanco respecto al cual se comparan los resultados de los diferentes catalizadores empleados.
- No se ha localizado en US2003091503 ninguna referencia a la influencia del valor del pH en el procedimiento descrito, siendo el pH alcalino un factor esencial en la presente invención.

25 El procedimiento de la invención además de diferenciarse de los documentos localizados en el estado de la técnica, por los aspectos arriba mencionados, es más efectivo, tal y como puede verse en las sucesivas tablas mostradas en la descripción de la presente invención donde se exponen los datos de velocidad máxima y rendimiento en la producción de H_2 para cada una de las sales utilizadas en la presente invención.

30 Por otro lado, la presente invención demuestra que la aseveración realizada en varios documentos del estado de la técnica (como por ejemplo en WO2006072115 y WO2007016779) relativa a la posibilidad de utilizar como catalizador de la reacción de obtención de H_2 cualquier sal o compuesto de metales alcalinos o alcalinotérreos podría ser demasiado amplia y lejana de la realidad. En la presente invención queda evidenciado que cada una de las sales ensayadas tiene un comportamiento diferente, independiente y no ligado al grupo de la tabla periódica al que pertenece el metal. Cada sal tiene características físico-químicas particulares que determinan finalmente su eficacia como catalizadores. Por lo tanto ha de hacerse hincapié en que los documentos localizados en el estado de la técnica, a pesar de definir la sal preferentemente empleada (en todos los casos diferentes a las empleadas en la presente invención), aseveran y siembran el prejuicio relativo a que cualquier sal de metales alcalinos o alcalinotérreos puede ser eficazmente utilizada como catalizador de la reacción de obtención de H_2 a partir de Al metálico y agua. Dicho prejuicio queda disipado en la presente invención ya que, algunas de las sales ensayadas, como por ejemplo el CaCl_2 , presentaron efectos inhibitorios sobre la reacción de producción de H_2 .

35 Estos hechos demuestran que la elección particularizada de las sales que trabajan como catalizadores de forma eficaz no es un proceso trivial y requiere un exhaustivo proceso de cribado, tal y como se ha realizado en la presente invención. Mediante este proceso de selección, se identificaron los cationes y los aniones que forman las sales de metales más efectivas para el procedimiento de la invención y que son diferentes a las utilizadas en el estado de la técnica previo.

60 Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

65 La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de H_2 a partir de la reacción de Al metálico en un medio acuoso básico ($\text{pH} \geq 12$) y de al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Así, el problema técnico resuelto por la presente invención se refiere a un método alternativo, y más efectivo, que los localizados en el estado de la técnica de obtener H_2 gas a partir de Al metálico y agua.

La efectividad del procedimiento de la invención está basada por un lado en el valor de pH utilizado, igual o mayor que 12 (compárense a tal efecto los resultados obtenidos en los ejemplos a pH 13 y a pH 12, descritos más adelante) y, por otro lado, en el tipo de sales específicamente seleccionadas en la presente invención tras el cribado de los aniones y cationes que actúan como catalizadores de la presente reacción de producción de H₂.

Por lo tanto, en la presente invención se llevó a cabo la obtención de H₂ a partir de la reacción de Al metálico y agua en medio básico (pH \geq 12), estando dicha reacción catalizada por sales formadas a partir de cationes seleccionados entre: Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ag²⁺, Na⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ o NH₄⁺ con aniones seleccionados entre: F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ o CO₃²⁻. Ejemplos de estas sales pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 5 de la presente invención.

Es conveniente aclarar que el uso que se lleva a cabo en la presente invención del NaOH no es como catalizador, sino que se emplea para conferir basicidad al medio de la reacción. Este hecho queda demostrado en las Figuras 2-5 de la presente invención donde puede verse que el blanco, respecto al cual se comparan los resultados de los diferentes catalizadores empleados, comprende hidróxido de sodio. En relación a este hecho es importante destacar que ninguno de los compuestos utilizados como catalizadores en la presente invención son hidróxidos u óxidos de metales.

El catalizador de la reacción entre el Al metálico y el agua puede estar formado por una única sal metálica o por una mezcla de sales metálicas que llevan a cabo un efecto sinérgico haciendo que la reacción de producción de H₂ sea más efectiva que cuando las sales actúan como catalizadores de forma independiente. Sorprendentemente, en la presente invención se evidenció que mediante la utilización como catalizador de mezclas de sales comprendidas en las Tablas 1, 2, 3 y 5 se conseguía un efecto sinérgico que desemboca en un valor de velocidad máxima (ml/min) de producción de H₂ por encima (incluso en ocasiones el doble) del valor de velocidad máxima de producción de H₂ conseguido cuando las sales se utilizaban como catalizadores de forma independiente. Ejemplos de estas sales pueden verse en la Tabla 4.

Cuando el catalizador está formado por una única sal metálica, ésta es una sal formada a partir de cationes seleccionados entre: Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ag²⁺, Na⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ o NH₄⁺ con aniones seleccionados entre: F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ o CO₃²⁻. Ejemplos de estas sales pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 5.

Cuando el catalizador está formado por una mezcla de sales, dicha mezcla está formada por al menos dos sales de las presentes en las Tablas 1, 2, 3 y 5. Ejemplos de estas mezclas de sales pueden verse en la Tabla 4.

Descripción de las figuras

En el procedimiento de la invención ilustrado en las figuras 2-5, el NaOH actúa como blanco frente al que se compara el resultado obtenido tras la utilización como catalizador de las sales citadas en cada figura. En cada una de las figuras 3-5 se procedió a la realización de varios experimentos consecutivos, donde se añadieron de forma secuencial cantidades fijas de 1,0 g de Al sobre el mismo medio acuoso básico con catalizador objeto de estudio.

Figura 1. Esquema del montaje experimental.

1. Reactor.
2. Baño termostático.
3. Termómetro.
4. Entrada de reactivos.
5. Tubo de silicona.
6. Vaso lleno de agua a temperatura ambiente.
7. Bureta invertida llena de agua.

Figura 2. Se muestran varias curvas típicas (volumen H₂ vs tiempo) de producción de H₂ a partir de 0,2 g de Al en medio acuoso con NaOH 0,1 M y distintas sales metálicas que actúan como catalizadores de la reacción. La producción de H₂ tuvo lugar rápidamente al inicio de la reacción pero se desacelera a medida que el Al se consume, siendo la curva del blanco la que muestra la menor producción de hidrógeno. Las velocidades máximas se calcularon a partir de la pendiente obtenida en la recta de regresión de los puntos iniciales de las distintas curvas de producción de hidrógeno.

Figura 3. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando Fe₂(SO₄)₃ como catalizador en el medio acuoso.

Figura 4. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando MgCl₂ como catalizador en el medio acuoso.

Figura 5. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando NaI^- como catalizador en el medio acuoso.

Figura 6. La figura muestra la autosuficiencia térmica del proceso de la invención. Se puede observar como a partir del minuto 40 la temperatura aumenta hasta 75°C , obteniendo una velocidad de producción de hidrógeno de 100 ml/min hasta alcanzar el 100% sin necesidad de calentar externamente el reactor.

Descripción detallada de la invención

10 Descripción del procedimiento de la invención

Tal y como se ha comentado anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento alternativo, rentable y eficiente para la obtención de H_2 gas. Para ello se combinó Al metálico en medio acuoso (el Al y el agua son los reactivos de la reacción de producción de H_2). El medio acuoso comprende NaOH en una concentración adecuada para ajustar el pH de la reacción a un valor ≥ 12 y una sal metálica, o una mezcla de dichas sales, que actúa como catalizador de la reacción entre el Al metálico y el agua.

En los ejemplos se demuestra la efectividad de las sales utilizadas en la invención como catalizadores de la producción de H_2 provocando aumentos significativos de la velocidad y/o el rendimiento de producción de hidrógeno. Estos efectos se puede observar comparando las velocidades máximas respecto la velocidad máxima del experimento sin catalizadores (blanco) y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción.

La combinación de todos éstos reactivos permitió la obtención de H_2 con elevadas velocidades de producción y rendimientos del 100% en la mayoría de los experimentos realizados. Paralelamente, también se obtuvo hidróxido de aluminio como subproducto de la reacción.

Cuantificación de la velocidad y rendimiento de la reacción

Para cuantificar la velocidad y el rendimiento de producción de H_2 se utilizó el montaje experimental representado esquemáticamente en la figura 1. Los reactivos se añadieron a un reactor de vidrio Pyrex de 100 ml que contenía 75 ml del medio acuoso de trabajo. El reactor se calentaba en un baño de agua termostatzado para mantener una temperatura constante de 75°C . Las reacciones de producción de H_2 empezaban en el momento que el Al sólido entró en contacto con el medio acuoso que comprendía NaOH y una sal metálica, o una mezcla de dichas sales, que actuó como catalizador de la reacción. Las sales podían encontrarse en disolución o formando una suspensión en el medio acuoso. Dicho medio acuoso se ajustó a $\text{pH} \geq 12$ antes de empezar los experimentos, para favorecer la corrosión del Al. Una vez iniciada la corrosión del Al, el hidrógeno producido salió del reactor a través de un tubo de silicona de 40 cm de longitud y 8 mm de diámetro interno, pasó a través de un baño de agua a temperatura ambiente para condensar el vapor de agua presente en el gas emanado, y finalmente se recogió en una bureta invertida para medir el volumen de H_2 resultante.

Según el tipo de experimento, se emplearon distintas cantidades de Al en polvo. En los experimentos realizados con el fin de evaluar el efecto sobre la producción de H_2 de los distintos aditivos químicos considerados, se emplearon 0.2 g de aluminio en polvo ($<44 \mu\text{m}$ diámetro, pureza 99.7%). Por otro lado, se realizaron adiciones sucesivas de 1.0 g del mismo aluminio en polvo en todos los experimentos consecutivos realizados para estudiar la eficiencia del proceso.

Efecto de los cationes

A partir de los resultados mostrados en las Tabla 1 y 2 se puede concluir que la presencia de cationes como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o NH_4^+ puede provocar aumentos significativos de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H_2 . Estos efectos se pueden observar comparando los valores de las velocidades máximas en presencia de las diferentes sales metálicas respecto la velocidad máxima del experimento sin sales (blanco). Además, dicho efecto se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción.

Para el caso concreto del Fe^{3+} , se demuestra el efecto de dicho catión mediante la comparación de los experimentos donde se añade FeCl_3 o NaCl , obteniendo velocidades máximas de 284 ml H_2 /min y 226 ml H_2 /min respectivamente (ver tablas 1 y 2). Comparando los experimentos Na_2SO_4 respecto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, también se puede observar que la presencia del catión Fe^{3+} y/o del anión sulfato provocan un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H_2 . Este efecto positivo sobre la producción de H_2 se puede observar comparando las velocidades máximas de ambos experimentos respecto al blanco y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción. En todos los casos donde se emplea Fe^{3+} como promotor de la reacción, el rendimiento alcanzado es del 100%. En cambio, en los casos del Fe^{2+} o Ag^+ , no se puede descartar un efecto sinérgico del anión SO_4^{2-} , puesto que en la mayoría de los experimentos donde se emplean sales con sulfato (exceptuando CuSO_4 y ZnSO_4) las velocidades máximas de producción de H_2 mejoran los resultados obtenidos empleando NaOH 0.1M sin añadir ninguna sal.

Sin embargo, a partir de los resultados experimentales que se muestran en la Tabla 1 también se observa que los cationes como Ni^{2+} , Pb^{2+} o Ca^{2+} pueden actuar como inhibidores del proceso de producción de H_2 . Este hecho confirma la importancia de la elección particularizada del anión y el catión que finalmente formará la sal que actúa como catalizador.

Comparando los resultados experimentales obtenidos para MgCl_2 y CaCl_2 , y ambos con el blanco, (ver Tabla 1), se puede afirmar que la presencia del catión Mg^{2+} provoca un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H_2 . La comparación de las velocidades máximas de producción de H_2 entre estos tres experimentos muestra claramente que el uso del catión Ca^{2+} inhibe la producción de H_2 , obteniendo una velocidad máxima incluso inferior a la del blanco.

Efecto de los aniones

A partir de los datos experimentales expuestos en la Tabla 2 se puede enunciar que la presencia de aniones como F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_2^- , Cl^- o CO_3^{2-} provoca incrementos significativos de la velocidad de producción de H_2 . Igual que en el caso anterior, estos efectos se pueden observar comparando la velocidad máxima del experimento sin aditivos (blanco) respecto las velocidades máximas obtenidas utilizando aniones en el medio acuoso y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción de producción de H_2 .

Para el caso concreto del anión F^- , una comparación de los experimentos empleando NaCl y NaF , y ambos con el blanco, (ver Tabla 2) demuestra que la presencia del anión F^- en la solución de trabajo provoca un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y su efecto positivo sobre la producción de H_2 es muy superior al experimento en presencia de Cl^- . Sin embargo, una comparación de los resultados obtenidos con NaBr y con el blanco (ver Tabla 2) demuestra que el uso del anión Br^- inhibe la producción de H_2 . Así pues, se puede concluir que cada haluro presenta un efecto diferente sobre la producción de H_2 debido a sus diferentes propiedades físico-químicas.

Eficiencia del proceso en experimentos consecutivos

En la presente invención además se demuestra la eficiencia del procedimiento de la invención en etapas consecutivas de producción de H_2 . En la Tabla 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos en una serie de experimentos realizada con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso empleando catalizadores durante experimentos consecutivos de producción de H_2 .

Tal como se puede apreciar en la Tabla 3, y en las Figuras 3, 4 y 5, la eficiencia del proceso en presencia de catalizadores se mantiene durante las etapas consecutivas de producción de H_2 , mejorando en todos los casos la velocidad de producción de H_2 alcanzada en el experimento en ausencia de catalizadores (blanco NaOH 0,1M). También cabe destacar los bajos tiempos a los que se alcanza el 100% del rendimiento de la reacción de producción de H_2 , si se comparan con el tiempo final que requirió el blanco para alcanzar un rendimiento del 100%, de más de 8 horas y media.

Eficiencia autotérmica del proceso

Por otro lado el proceso de la presente invención se demostró autotérmico, lo que permite prescindir del calentamiento exterior del reactor donde se lleva a cabo la reacción de producción de H_2 , obteniendo rendimientos del 100%. Concretamente, se añadieron al reactor 1,000 g Al, 0,457 g NaOH y 0,577 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y a continuación se añadió agua a 25°C a una velocidad de 3 ml/min (1 gota/segundo aproximadamente), durante 1,5 min, utilizando un embudo de presión compensada acoplado al reactor. Este procedimiento experimental permitió obtener una solución inicial de NaOH de concentración muy elevada que en contacto con el aluminio provoca el inicio de la reacción exotérmica de producción de hidrógeno, calentando la solución contenida en el reactor. Mediante la variación del flujo de agua añadida al reactor es posible regular la temperatura de reacción, evitando que la solución de trabajo supere los 100°C. En la figura 6 se puede observar como a partir del minuto 40 la temperatura aumenta hasta 75°C, obteniendo una velocidad de producción de hidrógeno de 100 ml/min hasta alcanzar el 100% sin necesidad de calentar externamente el reactor.

Efecto sinérgico de la combinación de sales iónicas

Además, en la presente invención se evidenció que la combinación de sales de metales de las Tablas 1 y 2 daba lugar a un efecto catalítico sinérgico, mayor al efecto conseguido cuando las sales se utilizaban como catalizadores pero de forma independiente.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4 se puede concluir que la presencia combinada del catión Fe^{3+} y de los aniones sulfato y fosfato provocan un aumento muy importante de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de hidrógeno. Este efecto positivo inesperado consigue duplicar las velocidades máximas obtenidas en los experimentos realizados con las sales de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y Na_3PO_4 por separado (ver Tablas 1 y 2).

Aunque en una enantía menor, los resultados obtenidos mediante la combinación de Fe^{3+} y de los aniones sulfato y perclorato también mejora los resultados obtenidos en experimentos empleando las distintas sales por separado.

Los ejemplos que se exponen a continuación tienen el objetivo de ilustrar la invención sin limitar el alcance de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Efecto catalizador de sales no sódicas

El pH de la reacción fue ajustado a un valor de 13,0 mediante la adición de NaOH, las concentraciones de las sales fueron de 10^{-2} M (excepto el $ZnSO_4$, que fue 0,1 M), la temperatura fue de $75^{\circ}C$ y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 1. Los efectos catalíticos de $MgCl_2$ y $Fe_2(SO_4)_3$ se muestran en la Figura 2.

TABLA 1

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco (NaOH 0,1M)	204	100	2,63	12,4	0,72
$MgCl_2$	312	100	1,52	12,8	0,50
$Fe(NH_4)(SO_4)_2$	309	100	1,40	12,9	0,48
$Fe_2(SO_4)_3$	300	100	1,63	12,6	0,49
$FeCl_3$	284	100	1,48	12,8	1,02
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	253	100	1,81	12,9	0,60
Ag_2SO_4	248	100	2,36	12,8	0,62
$Co(NO_3)_2$	248	88	5,38	12,6	0,63
K_2CO_3	224	100	2,43	12,8	0,68
$CuSO_4$	220	100	3,18	12,8	0,66
$ZnSO_4$	233	100	9,91	12,8	0,70
$Ni(NO_3)_2$	189	88	35,3	12,5	0,80
$Pb(NO_3)_2$	187	88	3,60	12,8	1,03
$CaCl_2$	146	100	3,30	12,7	0,96

Ejemplo 2

Efecto catalizador de las sales sódicas

El pH de la reacción fue ajustado a un valor de 13,0 mediante la adición de NaOH, las concentraciones de las sales fueron de 10^{-2} M, la temperatura fue de $75^{\circ}C$ y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 2. El efecto catalítico de NaF se muestra en la Figura 2.

TABLA 2

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco (NaOH 0,1M)	204	100	2,63	12,4	0,72
NaF	390	100	1,22	13,1	0,38
Na_2SO_4	289	100	1,65	12,8	0,55
Na_3PO_4	258	100	2,25	12,8	0,55
$NaClO_4$	252	100	2,08	12,8	0,60
NaCl	226	100	2,60	13,0	0,63
NaBr	150	97	30	12,3	1,03

ES 2 321 793 A1

Ejemplo 3

Eficiencia del proceso en etapas consecutivas

5 La primera etapa de todos los experimentos se realizó ajustando el pH a un valor de 13,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron 10^{-2} M. La temperatura fue de 75°C y se añadió 1,0 g Al en polvo en el reactor para cada una de las etapas realizadas. Los resultados se observan en la Tabla 3 y en las figuras 3, 4 y 5.

10 TABLA 3

Sal	Etapas	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco NaOH 0.1M	1ª	592	99	524	12.9	34.2
NaF	1ª	2549	100	6.9	13.0	0.28
NaF	2ª	1290	100	14.1	13.1	1.00
MgCl ₂	1ª	2285	100	2.0	13.1	0.30
MgCl ₂	2ª	806	100	2.0	12.3	0.81
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1ª	2871	100	4.2	13.1	0.25
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2ª	1187	100	4.2	13.2	1.26
Fe ₂ (SO ₄) ₃	3ª	872	100	3.0	13.1	1.30
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4ª	836	100	3.6	13.2	1.65

Ejemplo 4

Efecto catalizador sinérgico llevado a cabo por mezclas de sales

45 Todos los experimentos se realizaron ajustando el pH a un valor de 13,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron 10^{-2} M. La temperatura fue de 75°C y se añadieron 0,2 g de Al en polvo en el reactor. Los resultados se observan en la Tabla 4.

50 TABLA 4

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
FeNH ₄ (SO ₄) ₂ + NaClO ₄	322	100	1,58	12,8	0,45
Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Na ₃ PO ₄	666	100	1,11	13,0	0,26

ES 2 321 793 A1

Ejemplo 5

Efecto de las sales a pH=12

- 5 En este ejemplo los experimentos se realizaron ajustando el pH a 12.0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron 10^{-2} M. La temperatura fue de 75°C y se añadieron 0.2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados se observan en la Tabla 5.

10 TABLA 5

15 Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco (NaOH 0,01M)	22	26	70	11,2	--
MgCl ₂	37	77	60	11,5	8
20 Fe ₂ (SO ₄) ₃	30	81	160	11,6	79
NaClO ₄	27	22	30	10,9	--
K ₂ CO ₃	22	40	70	10,8	--

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la obtención de hidrógeno gas poniendo en contacto aluminio metálico, agua y al menos una sal catalítica, **caracterizado** porque el medio de la reacción es ajustado a $\text{pH} \geq 12$.
2. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es una sal metálica formada a partir de cationes seleccionados entre: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o NH_4^+ .
- 10 3. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es una sal metálica formada a partir de aniones seleccionados entre: F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , Cl^- o CO_3^{2-} .
4. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es una sal seleccionada entre: MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, Ag_2SO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , CuSO_4 , ZnSO_4 , NaF , Na_2SO_4 ,
15 Na_3PO_4 o NaClO_4 .
5. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado está formado por una mezcla de al menos dos sales formadas a partir de la combinación de cationes seleccionados entre: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o NH_4^+ con aniones seleccionados entre: F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , Cl^- o CO_3^{2-} .
- 20 6. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador está formado por una mezcla de sales seleccionadas entre: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$ o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$.
7. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de obtención de hidrógeno es autotérmica y puede iniciarse sin un aporte externo de calor.
- 25 8. Catalizador que comprende una mezcla de al menos dos sales seleccionadas entre: MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, Ag_2SO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , CuSO_4 , ZnSO_4 , NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 o NaClO_4 .
- 30 9. Catalizador, según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la mezcla de sales se selecciona entre: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$ o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$.
10. Uso del catalizador de las reivindicaciones 4, 8 y/o 9 para la obtención de hidrógeno gas a partir de aluminio metálico y agua en un medio de reacción a $\text{pH} \geq 12$.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

FIG. 1

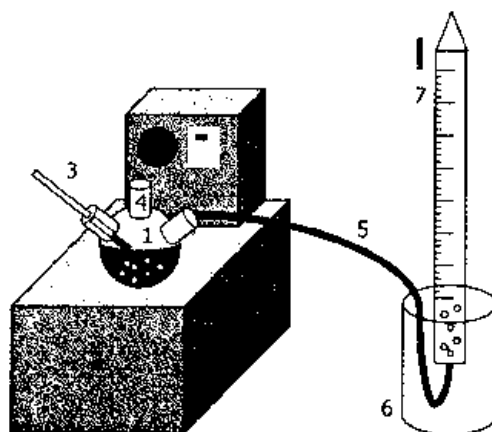


FIG. 2

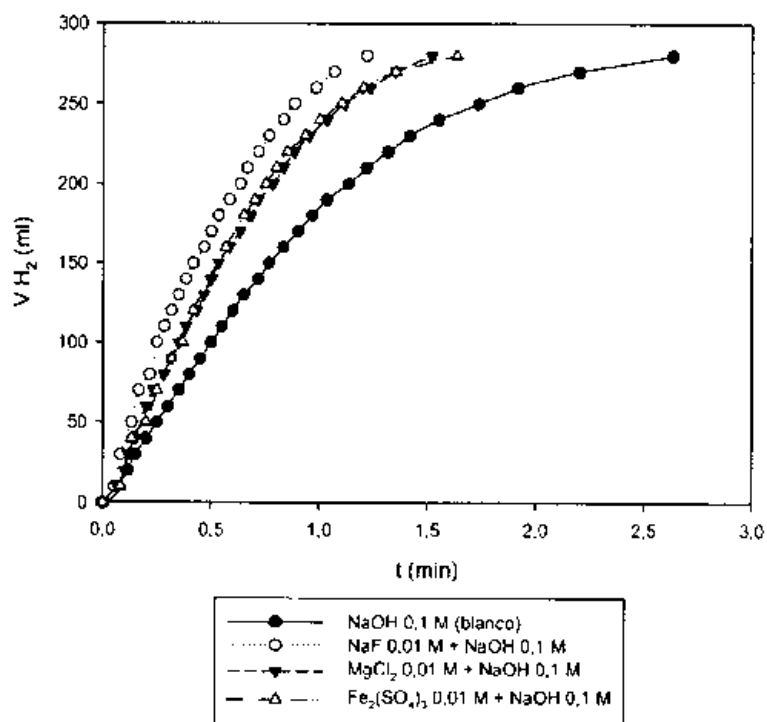


FIG. 3

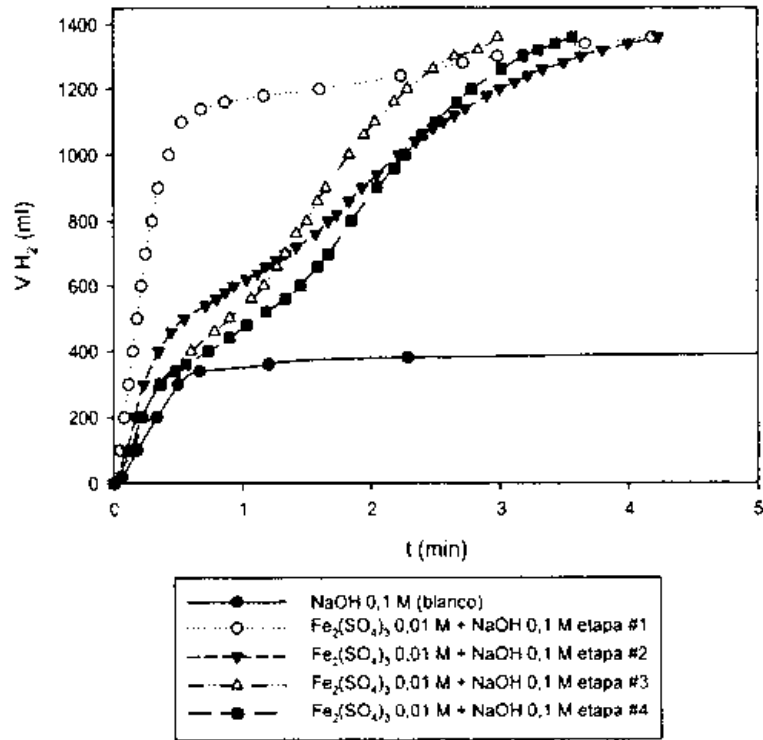


FIG. 4

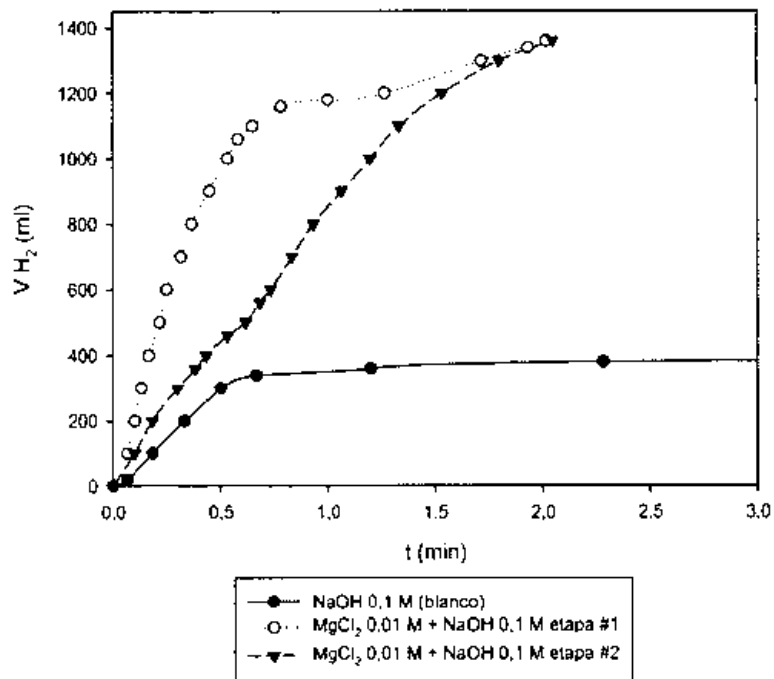


FIG. 5

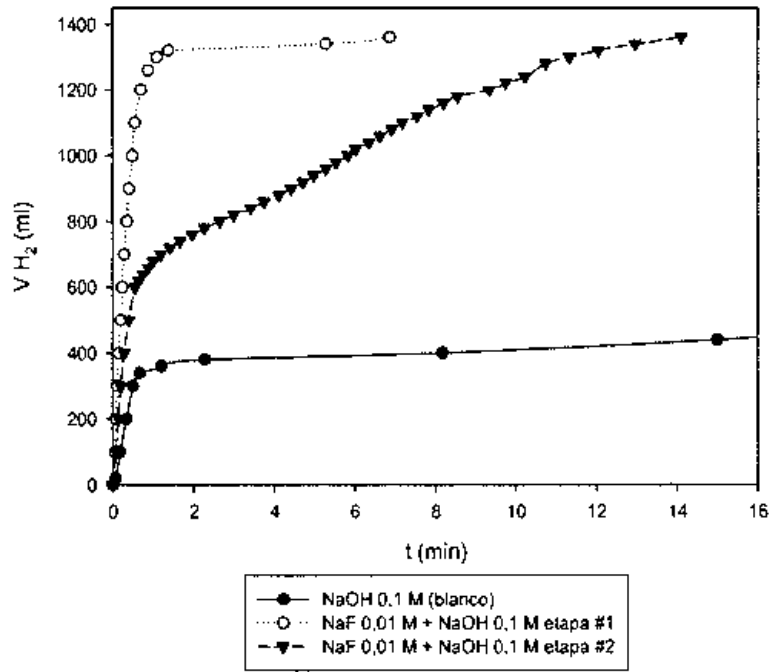
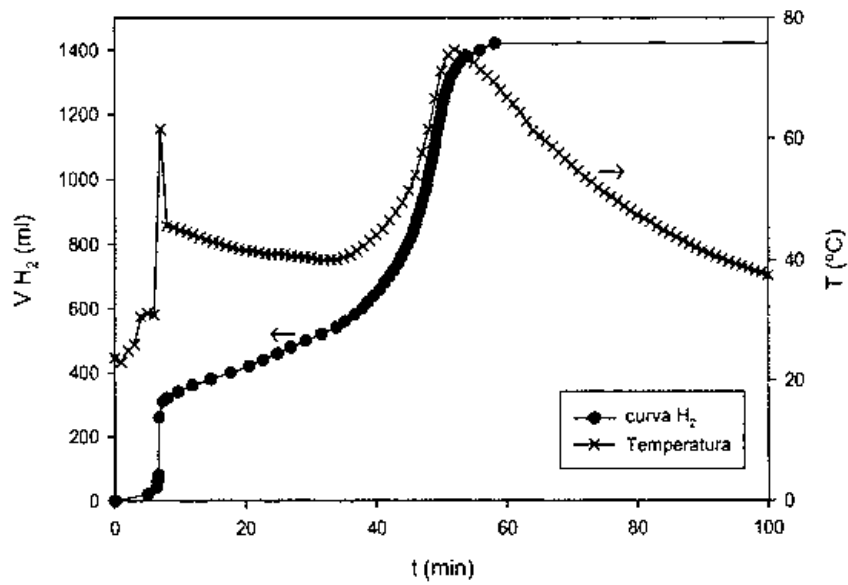


FIG.6



ANNEX D

Muntatge experimental

ANNEX D: Muntatge experimental

Per quantificar la velocitat i el rendiment de producció d'hidrogen es va utilitzar el muntatge experimental representat esquemàticament a la Figura D.1. El procediment experimental que es va seguir es descriu a continuació. Els reactius sòlids es van afegir a un reactor de vidre Pyrex¹ que contenia 75 ml de la solució aquosa seleccionada. El reactor es va escalfar en un bany d'aigua per mantenir una temperatura constant de 348 K. Les reaccions de producció d'hidrogen van començar quan els reactius sòlids van entrar en contacte amb la solució aquosa i l'hidrogen gas generat va sortir del reactor a través d'un tub², es va bombollear a través d'un bany d'aigua a temperatura ambient per condensar el vapor d'aigua, i es va recollir en una bureta o proveta invertida plena d'aigua. La quantitat d'hidrogen gas produït es va mesurar (a 298 K i 1 atm) fent un seguiment de la variació del nivell de l'aigua dins la bureta o proveta invertida. La Figura D.2 mostra fotografies del muntatge experimental.

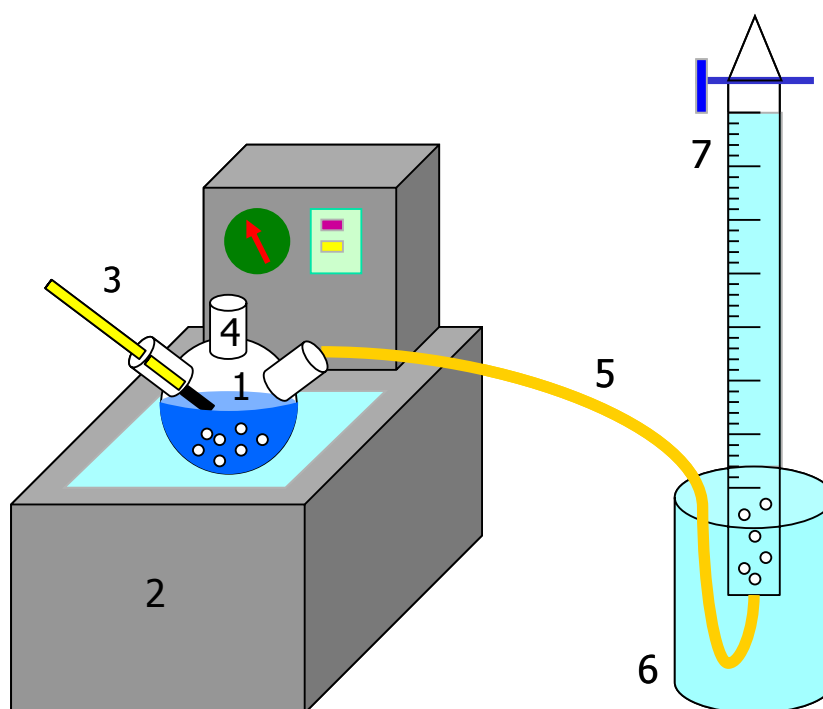


Figura D.1. Esquema del muntatge experimental. (1) reactor de vidre Pyrex; (2) bany d'aigua termostàtic; (3) termòmetre; (4) entrada dels reactius sòlids; (5) tub de Tygon o silicona; (6) Vas de precipitats ple d'aigua a temperatura ambient; (7) bureta o proveta invertida.

¹ En els estudis de modificació del reactiu sòlid (articles A.1 i A.2 de l'annex A) es va utilitzar com a reactor un baló de tres boques de 100 ml de capacitat. En la resta d'estudis (articles A.3, A.4 i A.5 de l'annex A) es va utilitzar com a reactor un baló de tres boques de 250 ml de capacitat.

² En els experiments duts a terme en el reactor de 100 ml de capacitat es va utilitzar un tub de tygon de 40 cm de longitud i 3 mm de diàmetre intern. En els experiments duts a terme en el reactor de 250 ml de capacitat es va utilitzar un tub de silicona de 40 cm de longitud i 8 mm de diàmetre intern.



Figura D.2. Fotografies del muntatge experimental.

ANNEX E

Modelització en sistemes sòlid-líquid

ANNEX E: Modelització en sistemes sòlid-líquid

Tal com s'ha comentat a l'apartat 2.3.1.1.2 d'aquesta tesi, en els sistemes heterogenis sòlid-líquid, la variable més útil per descriure l'evolució d'un sòlid és el grau de reacció, X , que correspon a la relació “massa reaccionada/massa inicial”, ja que aquesta conversió és funció de variables cinètiques. A continuació es dedueixen les equacions emprades en els models cinètics de partícules esfèriques de mida decreixent (veure Figura E.1) regits o bé per control químic, o bé per control per transport de matèria a través de la capa de productes de reacció¹.

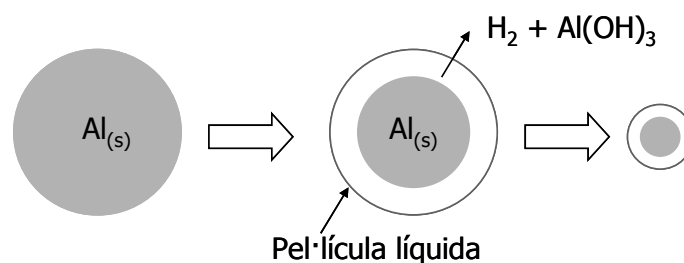
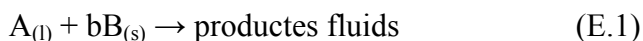


Figura E.1. Esquema del model de partícules esfèriques de mida decreixent adaptat a la reacció d'oxidació de les partícules d'alumini.

B.1 Model per control químic



Si considerem una reacció heterogènia del tipus (E.1), on aquesta reacció química és l'etapa lenta, la concentració de A sobre la superfície, C_s , és igual a la concentració de A a la solució aquosa, C_A , amb un perfil de concentracions del sistema com el de la Figura E.2. En aquest cas, la velocitat de reacció és independent de la presència o no de capes de productes i l'equació de la velocitat de reacció és defineix amb l'equació (E.2).

¹ Els models descrits en aquest annex s'han extret de: J. Viñals. Cinética de las Reacciones Heterogéneas. En A. Ballester (Editor). *Metalúrgia Extractiva*, Editorial Síntesis, Madrid, 2000. Pàg. 170-198.

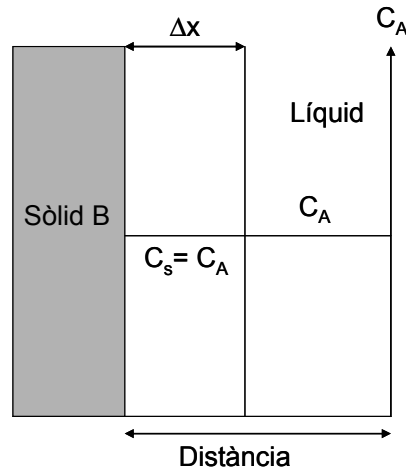


Figura E.2. Perfil de concentracions respecte la distància al sòlid quan la reacció química heterogènia és l'etapa controlant. Δx és l'espessor de la pel·lícula líquida sobre el sòlid B.

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_B}{dt} = b \cdot k_q \cdot C_A^n \quad (\text{E.2})$$

On S és la superfície del sòlid, n_B el nombre de mols de B, t és el temps, b un coeficient estequiomètric d'acord amb la reacció (E.1), C_A és la concentració molar de A ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), k_q és la constant química de velocitat ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) i n l'ordre de la reacció. Cal tenir present que k_q serà independent de la hidrodinàmica i sensible a la temperatura.

Per a esferes d'un sòlid B es compleix que:

$$S = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (\text{E.3})$$

$$n_B = \rho_B \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (\text{E.4})$$

On r és el radi de la partícula (m) i ρ_B la seva densitat molar ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Diferenciant n_B :

$$dn_B = \rho_B \cdot 4\pi \cdot r^2 dr \quad (\text{E.5})$$

I substituint (E.5) en (E.2), reagrupant i integrant des de $r = r_0$ a $t = 0$ fins a $r = r$ a $t = t$, s'obté:

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = b \cdot k_q \int_0^t C_A^n dt \quad (\text{E.6})$$

Assumint que C_A es manté constant, de la integració s'obté:

$$r_0 - r = \frac{b \cdot k_q \cdot C_A^n}{\rho_B} \cdot t \quad (\text{E.7})$$

I dividint per r_0 :

$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{b \cdot k_q \cdot C_A^n}{\rho_B \cdot r_0} \cdot t \quad (\text{E.8})$$

Si tenim en compte que X equival a la relació “volum de sòlid reaccionat/volum de sòlid inicial”, obtenim que:

$$X = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \quad (\text{E.9})$$

Obtenim finalment que:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{b \cdot k_q \cdot C_A^n}{\rho_B \cdot r_0} \cdot t \quad (\text{E.10})$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{ex} t \quad (\text{E.11})$$

$$k_{ex} = \frac{b \cdot k_q \cdot C_A^n}{\rho_B \cdot r_0} \quad (\text{E.12})$$

A partir de l'equació (E.11) es pot comprovar l'ajust del model per a un sistema químic heterogeni, realitzant un ajust lineal de les dades experimentals $1 - (1 - X)^{1/3}$ respecte t , on el pendent serà la constant aparent de velocitat k_{ex} .

E.1.1 Determinació de l'ordre de reacció

El model per a control químic permet calcular l'ordre de reacció aparent n , realitzant experiments a temperatura i r_0 constants, determinant les dades grau de reacció/temps per a diferents concentracions de A, calculant les k_{ex} i representant gràficament l'equació (E.13), que s'obté aplicant logaritmes a l'equació (E.12):

$$\log k_{ex} = \log [(b k_q)/(\rho_B r_0)] + n \cdot \log C_A \quad (\text{E.13})$$

Per tant, representant els valors del logaritme de k_{ex} respecte el logaritme de C_A , cal esperar obtenir una recta de pendent n .

E.1.2 Determinació de l'energia d'activació

Per determinar l'energia d'activació mitjançant aquest model, cal dur a terme experiments a C_A i r_0 constants i determinar les dades grau de reacció/temps a diferents temperatures. Tenint en compte que:

$$k_q = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{E.14})$$

Substituint a l'equació (E.12):

$$k_{ex} = \frac{b \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_A^n}{\rho_B \cdot r_0} \quad (\text{E.15})$$

Aplicant logaritmes a l'equació (E.15):

$$\ln k_{ex} = \ln \frac{b \cdot A}{\rho \cdot r_0} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{E.16})$$

Per tant, segons l'equació (E.16), representant el logaritme neperià de k_{ex} respecte a $1000/T$, cal esperar obtenir una recta de pendent igual a $-E_a/1000R$, fet que permet determinar l'energia d'activació.

E.2 Model per control per transport de matèria a través de la capa de productes

Per aquest control ha d'assumir-se que la concentració d'A a la superfície del nucli sense reaccionar és zero ($C_s = 0$), tal com es mostra al perfil de concentracions de la Figura E.3.

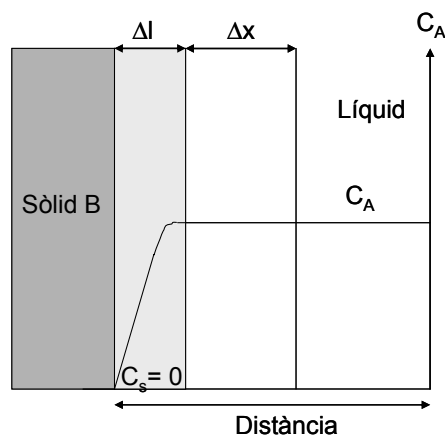


Figura E.3. Perfil de concentracions quan el transport de matèria a través de la capa de productes de la reacció química heterogènia és l'etapa limitant. Δx és l'espessor de la pel·lícula líquida i Δl és l'espessor de la capa de productes sobre el sòlid B.

La velocitat de transport de matèria a la capa de productes es pot escriure com:

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_A}{dt} = D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \quad (\text{E.17})$$

On n_A és el nombre de mols d'A i D_e és el coeficient de difusió a través de l'esmentada capa de productes. Si considerem partícules esfèriques, obtenim:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \quad (\text{E.18})$$

En condicions estacionàries per a la difusió d'A, en qualsevol instant i per a qualsevol radi, r , del nucli sense reaccionar, es compleix:

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_r = \text{constant} \quad (\text{E.19})$$

Integrant des de $r = r_0$ a C_A fins a $r = r$ a $C_S = 0$, obtenim:

$$-\frac{dn_A}{dt} \int_{r_0}^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi \cdot D_e \int_{C_A}^{C_S=0} dC_A \quad (\text{E.20})$$

$$-\frac{dn_A}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) = 4\pi \cdot D_e \cdot C_A \quad (\text{E.21})$$

Tenint en compte les equacions (E.5) i (E.22), s'arriba a l'expressió (E.23):

$$dn_B = b dn_A \quad (\text{E.22})$$

$$dn_A = \frac{\rho_B \cdot 4\pi \cdot r^2 dr}{b} \quad (\text{E.23})$$

Amb el què l'equació (E.21) es pot escriure de la forma:

$$-\frac{\rho_B \cdot r^2 dr}{b dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) = D_e \cdot C_A \quad (\text{E.24})$$

Considerant C_A constant i integrant l'equació (E.24) des de $r = r_0$ a $t = 0$ fins a $r = r$ a $t = t$:

$$-\int_{r_0}^r \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) \cdot r^2 dr = \frac{b \cdot D_e \cdot C_A}{\rho_B} \int_0^t dt \quad (\text{E.25})$$

S'arriba a l'equació (E.26):

$$1 - 3\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = \frac{6b \cdot D_e \cdot C_A}{\rho_B r_0^2} t \quad (\text{E.26})$$

Considerant que a partir de (E.9) s'arriba a:

$$\frac{r}{r_0} = (1 - X)^{1/3} \quad (\text{E.27})$$

Finalment, combinant (E.26) i (E.27) arribem a les expressions finals:

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{1/3} = \frac{2b \cdot D_e \cdot C_A}{\rho_B \cdot r_0^2} t \quad (\text{E.28})$$

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{1/3} = k'_{ex} t \quad (\text{E.29})$$

$$k'_{ex} = \frac{2b \cdot D_e \cdot C_A}{\rho_B \cdot r_0^2} \quad (\text{E.30})$$

La comprovació del model per un experiment, on es mantenen constants r_0 , C_A i la temperatura, es pot fer a partir de l'equació (E.29), realitzant un ajust lineal de $1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{1/3}$ respecte t , on el pendent serà la constant aparent de velocitat k'_{ex} .

ANNEX F

Equacions de suport a l'apartat 2.3.1.1.3 "Efecte de la massa d'alumini"

ANNEX F: Equacions de suport a l'apartat 2.3.1.1.3 “Efecte de la massa d'alumini”

F.1 Model cinètic de la corrosió d'aliatges de Ni/Al en solucions de NaOH

Per aplicar el model cinètic proposat per Hu *et al.*¹ cal considerar les següents suposicions: (i) la distribució de l'alumini en l'aliatge de Ni/Al és homogènia, (ii) les partícules de Ni/Al són esferes de la mateixa mida i (iii) el procés de corrosió de l'alumini està regit per control químic. Segons el model descrit pels citats autors, el número de partícules d'alumini, N , es igual a la massa total d'alumini inicial, $W_{Al,0}$ (g), dividida per la massa d'alumini inicial en cada partícula, $W_{Al,p,0}$ (g), on $n_v\%$ és el percentatge en volum d'alumini a cada partícula (en tant per u), ρ és la densitat de l'alumini ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $V_{p,0}$ és el volum inicial d'una partícula (cm^3) i R_0 és el radi inicial de les partícules (cm), tal com s'expressa a l'equació (F.1):

$$N = \frac{W_{Al,0}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_0^3 \cdot n_v \% \cdot \rho} = \frac{W_{Al,0}}{\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_0^3\right) \cdot n_v \% \cdot \rho} = \frac{W_{Al,0}}{V_{p,0} \cdot n_v \% \cdot \rho} = \frac{W_{Al,0}}{W_{Al,p,0}} \quad (\text{F.1})$$

El model estableix una relació entre el volum d'alumini consumit a un temps t , $V_{Al,t}$ (cm^3), i el volum d'alumini inicial, $V_{Al,0}$ (cm^3), on $V_{Al,p,t}$ és el volum d'alumini consumit d'una partícula (cm^3) a un temps t , $V_{Al,p,0}$ és el volum d'alumini inicial d'una partícula, $V_{Al,r,t}$ és el volum restant d'alumini en una partícula a un temps t , i R_t és el radi d'una partícula a un temps t :

$$\frac{V_{Al,t}}{V_{Al,0}} = \frac{N \cdot V_{Al,p,t}}{N \cdot V_{Al,p,0}} = \frac{(V_{Al,p,0} - V_{Al,r,t})}{V_{Al,p,0}} = \left(1 - \frac{V_{Al,r,t}}{V_{Al,p,0}}\right) = \left(1 - \frac{R_t^3}{R_0^3}\right) \quad (\text{F.2})$$

Reorganitzant els termes de l'equació (F.2) es pot obtenir l'equació (F.3):

$$\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = \left(1 - \frac{V_{Al,t}}{V_{Al,0}}\right)^{1/3} \quad (\text{F.3})$$

El volum d'alumini inicial es pot expressar segons l'equació (F.4):

$$V_{Al,0} = \rho \cdot W_{Al,0} \quad (\text{F.4})$$

¹ H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang. Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy. *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 173-183.

A continuació s'estableix una relació (equació F.5) entre el volum d'alumini consumit i el volum de hidrogen produït a un temps t , $V_{H_2,t}$ (cm^3), on M_{Al} és el pes molecular de l'alumini ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $W_{Al,t}$ és la massa d'alumini consumida en un temps t , $n_{Al,t}$ són els mols d'alumini consumits en un temps t , $n_{H_2,t}$ són els mols d'hidrogen generats en un temps t , P és la pressió (atm), T és la temperatura (K) i R és la constant dels gasos ideals:

$$V_{Al,t} = \rho \cdot W_{Al,t} = \rho \cdot M_{Al} \cdot n_{Al,t} = \rho \cdot M_{Al} \cdot \left[\frac{2}{3} \cdot n_{H_2,t} \right] = \rho \cdot \frac{2}{3} \cdot M_{Al} \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right) \cdot V_{H_2,t} \quad (\text{F.5})$$

Combinant les equacions (F.3), (F.4) i (F.5) obtenim l'expressió (F.6):

$$\left(\frac{R_t}{R_0} \right) = \left(1 - \frac{\rho \cdot \frac{2}{3} \cdot M_{Al} \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right) \cdot V_{H_2,t}}{\rho \cdot W_{Al,0}} \right)^{1/3} = \left(1 - \frac{M_{Al} \cdot P \cdot V_{H_2,t}}{\frac{2}{3} \cdot R \cdot T \cdot W_{Al,0}} \right)^{1/3} \quad (\text{F.6})$$

A partir de l'equació (F.6), Hu *et al.* consideren una temperatura de 273 K i una pressió de 1 atm, i obtenen l'equació (F.7):

$$\left(\frac{R_t}{R_0} \right) = \left(1 - \frac{M_{Al} \cdot V_{H_2,t}}{33600 \cdot W_{Al,0}} \right)^{1/3} \quad (\text{F.7})$$

Finalment, el model proposat pels citats autors descriu l'equació (F.8) per expressar la superfície d'alumini disponible a un temps t , $S_{Al,t}$ (cm^2), a partir de la superfície disponible d'alumini en una partícula a un temps t , $S_{Al,p,t}$ (cm^2), i substituint l'equació (F.1) on $n_v\% = 1$ en l'equació (F.8) obtenim (F.9):

$$S_{Al,t} = N \cdot S_{Al,p,t} = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_t^2 = \left(\frac{W_{Al,0}}{W_{Al,p,0}} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_t^2 \quad (\text{F.8})$$

$$S_{Al,t} = \left(\frac{W_{Al,0}}{\rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_0^3} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_t^2 = \left(\frac{3 \cdot W_{Al,0}}{\rho} \right) \cdot \frac{R_t^2}{R_0^3} \quad (\text{F.9})$$

Combinant les equacions (F.7) i (F.9) obtenim l'expressió (F.10) que relaciona la superfície d'alumini disponible amb la massa total d'alumini:

$$S_{Al,t} = \left(\frac{3 \cdot W_{Al,0}}{\rho} \right) \cdot \frac{1}{R_0} \cdot \left(1 - \frac{V_{H_2,t} \cdot M_{Al}}{33600 \cdot W_{Al,0}} \right)^{2/3} \quad (F.10)$$

F.2 Relació entre la superfície i la massa inicials d'una partícula

Si considerem l'equació (F.11) que defineix la superfície inicial d'una partícula, podem obtenir l'equació (F.12) aïllant-ne el radi inicial:

$$S_{Al,p,0} = 4 \cdot \pi \cdot R_0^2 \quad (F.11)$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{S_{Al,p,0}}{4\pi}} \quad (F.12)$$

Si expressem el volum inicial d'una partícula, $V_{Al,p,0}$ (cm^3), en funció de la seva superfície, obtenim l'equació (F.13):

$$V_{Al,p,0} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{S_{Al,p,0}}{4\pi} \right)^{3/2} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\pi^{3/2}} \cdot S_{Al,p,0}^{3/2} = \frac{1}{\sqrt{36\pi}} \cdot S_{Al,p,0}^{3/2} \quad (F.13)$$

A partir de l'equació (F.13), podem expressar la massa inicial d'una partícula, $W_{Al,p,0}$ (g), en funció de la seva superfície inicial, obtenint l'equació (F.14):

$$W_{Al,p,0} = \rho \cdot V_{Al,p,0} = \rho \cdot \frac{1}{\sqrt{36\pi}} \cdot S_{Al,p,0}^{3/2} \quad (F.14)$$

Transformant l'equació (F.14), obtenim una relació lineal (F.15) entre la superfície inicial d'una partícula i la seva massa elevada a 2/3:

$$S_{Al,p,0} = \left(\frac{\sqrt{36\pi} \cdot W_{Al,p,0}}{\rho} \right)^{2/3} = \left(\sqrt[3]{\frac{36\pi}{\rho^2}} \right) \cdot W_{Al,p,0}^{2/3} = k \cdot W_{Al,p,0}^{2/3} \quad (F.15)$$

La relació lineal observada en l'equació (F.15) es compleix si ens fixem només en una sola partícula, però aquesta relació varia quan es considera la superfície i la massa totals inicials del conjunt de partícules d'alumini presents al sistema estudiat, ja que la superfície total inicial és proporcional a la massa total inicial (equació F.10).

