

Estudio de los Parámetros Termodinámicos para el Diseño y Construcción de un Sistema  
de Almacenamiento de Hidrógeno Usando Metales de Transición

Juan Manuel Arenas Pérez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Maestría en Ingeniería Mecánica

Director

Octavio Andrés González Estrada, PhD.

Codirector

Alejandro David Martínez Amariz, PhD.

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas  
Escuela de Ingeniería Mecánica  
Maestría en Ingeniería Mecánica  
Bucaramanga  
2023

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	9
1. Objetivos .....	17
1.1. Objetivo General .....	17
1.2 Objetivos Específicos .....	17
2. Marco Teórico.....	18
2.1 Métodos de Almacenamiento de Hidrógeno .....	18
2.2 Hidruros Metálicos .....	20
2.2.1 Proceso de Hidruración .....	20
2.2.2 Hidruros en Base Titanio.....	23
2.3 Caracterización de las Propiedades Termodinámicas .....	26
2.3.1 Método Volumétrico .....	26
2.3.2 Método Isobárico.....	28
2.3.3 Método Gravimétrico .....	29
2.3.4 Método Cromatográfico .....	29
2.3.5 Método Dieléctrico.....	30
2.4 Métodos de Caracterización .....	30
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	30
2.4.2 Difracción de Rayos X.....	30
3. Descripción del Sistema .....	32
3.1 Criterios de Diseño.....	32
3.2 Descripción General del Dispositivo.....	32
3.3 Línea de Presión .....	34

3.3.1 Reactor de Hidruración .....	35
3.4 Línea de Vacío .....	38
3.5 Instrumentación.....	38
3.6 Control .....	40
4. Desarrollo Experimental.....	42
4.1 Metodología Experimental.....	42
4.2 Equipos utilizados Según el Proceso.....	43
4.2.1 Síntesis de la Aleación .....	43
4.2.2 Manipulación de las Muestras en Atmósfera Controlada .....	44
4.2.3 Difracción por Rayos X.....	44
4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	45
4.3 Pruebas de Hidruración Preliminar Ti V Cr.....	46
4.4 Pruebas de Hidruración Ti V Cr.....	49
4.4.1 Prueba de Hidruración.....	49
4.4.2 Difracción de Rayos X.....	53
4.5 Pruebas Preliminares Ti .....	58
4.6 Microscopía Electrónica de Barrido.....	60
4.7 Pruebas de Hidruración Ti.....	60
4.7.1 Gráficas de la Cinética de la Reacción.....	64
4.7.2 Difracción de rayos X .....	67
4.8 Microscopía Electrónica de Barrido.....	70
5. Conclusiones.....	73
Referencias Bibliográficas .....	71

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1: Propiedades termodinámicas de absorción y desorción aleaciones en base titanio .....	25
Tabla 2: Propiedades muestra preliminar de TVC preliminar.....	47
Tabla 3: Propiedades muestras Ti V Cr .....	50
Tabla 4: Absorción de hidrógeno en muestras Ti V Cr.....	53
Tabla 5: Características muestras Ti sin activación .....	58
Tabla 6: Absorción de hidrógeno en muestras Ti .....	59
Tabla 7: Absorción de hidrógeno muestras Ti .....	61
Tabla 8: Absorción de hidrógeno en muestras Ti .....	64

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1: Artículos relacionados al almacenamiento de hidrógeno por año. ....	11
Figura 2: Investigaciones hidruros metálicos por país .....	12
Figura 3: Porcentaje $H_2$ volumétrica y gravimétrica en diferentes métodos de almacenamiento. 13	13
Figura 4: Resumen de los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno .....	18
Figura 5: Representación física de la transición de fases durante la absorción y desorción .....	21
Figura 6: Proceso de hidruración y des-hidruración .....	23
Figura 7: Dispositivo de Sieverts .....	27
Figura 8: Gráficos de la cinética de la reacción para dispositivo tipo Sieverts .....	28
Figura 9: Método gravimétrico .....	29
Figura 10: Esquema general del sistema .....	33
Figura 11: Banco de pruebas .....	34
Figura 12: Vista explosionada del reactor y sus componentes .....	36
Figura 13: Ensamblaje reactor de hidruración .....	37
Figura 14: Bomba de vacío - Vaccubrand MZ 2C NT .....	38
Figura 15: Registrador de datos y transductor de presión .....	39
Figura 16: Interfaz - MDCS-Real Time Data Monitor(V3.2.0) .....	40
Figura 17: Horno - Reactor de hidruración .....	41
Figura 18: Diagrama de flujo del proceso experimental .....	42
Figura 19: Molino planetario - Retch PM100 .....	43
Figura 20: Caja de guantes - MBRAUM LABSTAR 10570 .....	44
Figura 21: Equipo de difracción de rayos X .....	45
Figura 22: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 .....	46

Figura 23: Resultados: presión vs tiempo TVC preliminar .....	48
Figura 24: Resultados: temperatura vs tiempo TVC preliminar .....	49
Figura 25: Resultados: presión vs tiempo TVC-1, 2 y 3 .....	51
Figura 26: Resultados: temperatura vs tiempo TVC-1, 2 y 3 .....	51
Figura 27: Difractograma Ti-V-Cr muestra 1 .....	54
Figura 28: Difractograma posterior a la hidruración muestra 1 .....	55
Figura 29: Difractograma Ti-V-Cr muestra 2 .....	55
Figura 30: Difractograma posterior a la hidruración muestra 2 .....	56
Figura 31: Difractograma Ti-V-Cr muestra 3 .....	56
Figura 32: Difractograma posterior a la hidruración muestra 3 .....	57
Figura 33: Resultados - presión vs tiempo Ti preliminar .....	59
Figura 34: Muestras de polvo de titanio anterior y posterior a las pruebas de hidruración .....	60
Figura 35: Resultados - presión vs tiempo Ti-1 .....	62
Figura 36: Resultados: temperatura vs tiempo Ti-1 .....	62
Figura 37: Resultados: presión vs tiempo Ti-2 .....	63
Figura 38: Resultados: temperatura vs tiempo Ti-2 .....	63
Figura 39: Porcentaje peso hidrógeno en función del tiempo .....	65
Figura 40: Presión en función del tiempo .....	65
Figura 41: Difractograma Ti 8 horas de molienda anterior a la hidruración .....	68
Figura 42: Difractograma (Ti-1 4 horas de molienda) Posterior a la hidruración .....	69
Figura 43: Difractograma (Ti-2 8 horas de molienda) Posterior a la hidruración .....	69
Figura 44: Micrografías muestras de titanio .....	70
Figura 45: Micrografías titanio Ti – Ti-1 (TiH <sub>2</sub> ) .....	71
Figura 46: Micrografías titanio Ti – Ti-2 (TiH <sub>2</sub> ) .....	72

## Resumen

**Título:** Estudio de los Parámetros Termodinámicos para el Diseño y Construcción de un Sistema de Almacenamiento de Hidrógeno Usando Metales de Transición\*

**Autor:** Juan Manuel Arenas Pérez\*\*

**Palabras Clave:** sistema de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, almacenamiento de hidrógeno, síntesis de hidruros metálicos, hidruros en base titanio, hidruros metálicos.

**Descripción:** Debido a la necesidad de investigar materiales con la propiedad de almacenar hidrógeno, se fabricó un dispositivo con capacidad de hacer experimentos de absorción y desorción de hidrógeno mediante hidruros metálicos. El sistema posee un rango de operación de 25°C - 400°C de temperatura y 1 bar - 65 bar de presión, permite almacenar y visualizar los valores de la presión y temperatura en tiempo real durante todo el proceso de formación del hidruro. El presente trabajo muestra el proceso de diseño del dispositivo, la síntesis de los hidruros metálicos  $TiH_x$ ,  $V_xH_x$  y el estudio de sus parámetros termodinámicos en el proceso de absorción de hidrógeno en estado sólido.

Se realizó el proceso de molienda en el molino planetario (Retch PM100) con el objetivo de sintetizar la aleación metálica  $Ti_xV_xCr_x$  y realizar su posterior hidruración. La aleación no pudo ser obtenida. Sin embargo, el polvo metálico resultante fue caracterizado mediante el método de difracción de rayos X previa, y posteriormente, al proceso de hidruración.

Se realizó un segundo análisis para polvo de titanio puro bajo diferentes tiempos de molienda con el propósito de determinar su influencia en la cinética de la reacción durante los procesos de activación e hidruración. Las muestras fueron caracterizadas por medio de la técnica de difracción de rayos X, y como proceso complementario, se realizó microscopía electrónica de barrido para identificar cambios en la morfología, tamaño de partículas o aglomerado del polvo. Se obtuvieron los hidruros metálicos  $TiH_2$ ,  $Ti_2H$ ,  $V_2H$  y  $\beta-V_2H$  y se logró determinar las propiedades termodinámicas de la reacción en cada muestra, así como la influencia directa entre el tiempo de molienda en la cinética de la reacción y la cuantificación del hidrógeno absorbido.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Director: Octavio Andrés González Estrada, PhD. Codirector: Alejandro David Martínez Amariz, PhD.

## Abstract

**Title:** Study of thermodynamic parameters for the design and construction of an hydrogen storage system using transition metals \*

**Author:** Juan Manuel Arenas Pérez<sup>1</sup>

**Key Words:** solid hydrogen storage system, solid hydrogen storage, titanium-based hydrides, metal hydrides.

**Description:** Due to the need to investigate materials with hydrogen storage properties, a system was manufactured with the capacity to carry out hydrogen absorption and desorption experiments using metal hydrides. The system has an operating temperature range between 25°C - 400°C and a pressure range from 1 bar to 65 bar. It allows the pressure and temperature values to be stored and displayed in real-time throughout the hydride formation process. This work focuses on the system's design process, the metal hydride synthesis of  $TiH_x$ ,  $V_xH_x$ , and the study of their thermodynamic parameters during the solid-state hydrogen absorption process.

The grinding process was performed using the planetary ball mill (Retch PM100) to synthesize the  $Ti_xV_xCr_x$  metal alloy further and achieve its hydration. The alloy was not obtained. However, the resulting powder was characterized throughout the X-ray diffraction technique before and after the hydration process. A second analysis was performed on titanium powder under different milling times to determine its influence on the reaction kinematics during the activation and hydration process. The X-ray diffraction technique was used to characterize the samples, and as a complementary process, scanning electron microscopy was performed to identify changes in the morphology and powder agglomerate size.

The metal hydrides  $TiH_2$ ,  $Ti_2H$ ,  $V_2H$  y  $\beta$ - $V_2H$  were obtained. This work was accomplished to determine the thermodynamic properties of the reaction on every sample, the direct influence between the milling time and the reaction kinematics, and the quantification of absorbed hydrogen.

---

\* Degree Work

<sup>1</sup> Faculty of Physical-Mechanical Engineering. Mechanical Engineering School. Director: Octavio Andrés González Estrada, PhD. Co-director: Alejandro David Martínez Amariz, PhD.

## Introducción

Actualmente, el hidrógeno ha surgido como uno de los mejores candidatos como vector energético en el campo de las energías renovables. adicionalmente, al utilizarse en una celda de combustible, los productos obtenidos son agua y energía eléctrica, logrando un ciclo cerrado libre de contaminantes (Vega, 2009).

El problema principal de la implementación del hidrógeno como vector energético es su almacenamiento. Los métodos convencionales como el almacenamiento en estado gaseoso mediante tanques de alta presión conllevan ciertas complicaciones en términos de diseño, desarrollo, fiabilidad y seguridad, mientras el almacenamiento por criogenia es menos eficiente termodinámicamente, debido a la energía necesaria para la licuefacción del gas (Somo et al., 2020). Por todo lo anterior, el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido ha surgido como una alternativa prometedora, debido a su alta densidad volumétrica de energía y bajas presiones de carga, comparado con los métodos convencionales (Syawitri, 2016; Wang et al., 2011).

De los distintos métodos de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, el almacenamiento por hidruros metálicos ha tomado relevancia en años recientes debido su alta capacidad de almacenar hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas (Facci et al., 2021; Martinelli et al., 2018). En casos como  $MgNiH_4$  o  $LaNi_5$  la densidad de hidrógeno almacenado es mayor a la densidad del hidrógeno en estado líquido, en aleaciones en base  $TiFe$  la absorción puede darse a temperatura ambiente (Liu et al., 2021).

El objetivo principal de este proyecto es la construcción de un sistema de hidruración para la experimentación con hidruros metálicos con capacidad de operar en un rango de presiones de 1 bar - 65 bar y temperaturas entre 25°C - 400°C. Dichas condiciones son apropiadas para realizar experimentación con hidruros en base titanio (Rönnebro et al., 2015; Tarnawski & Kim-Ngan, 2016), aleaciones prometedoras para aplicaciones prácticas como celdas de combustible (Lototsky et al., 2017). El sistema debe monitorear y almacenar datos de presión y temperatura durante todo el proceso de hidruración, así como estar en capacidad de realizar desorción y activación de las muestras por temperatura.

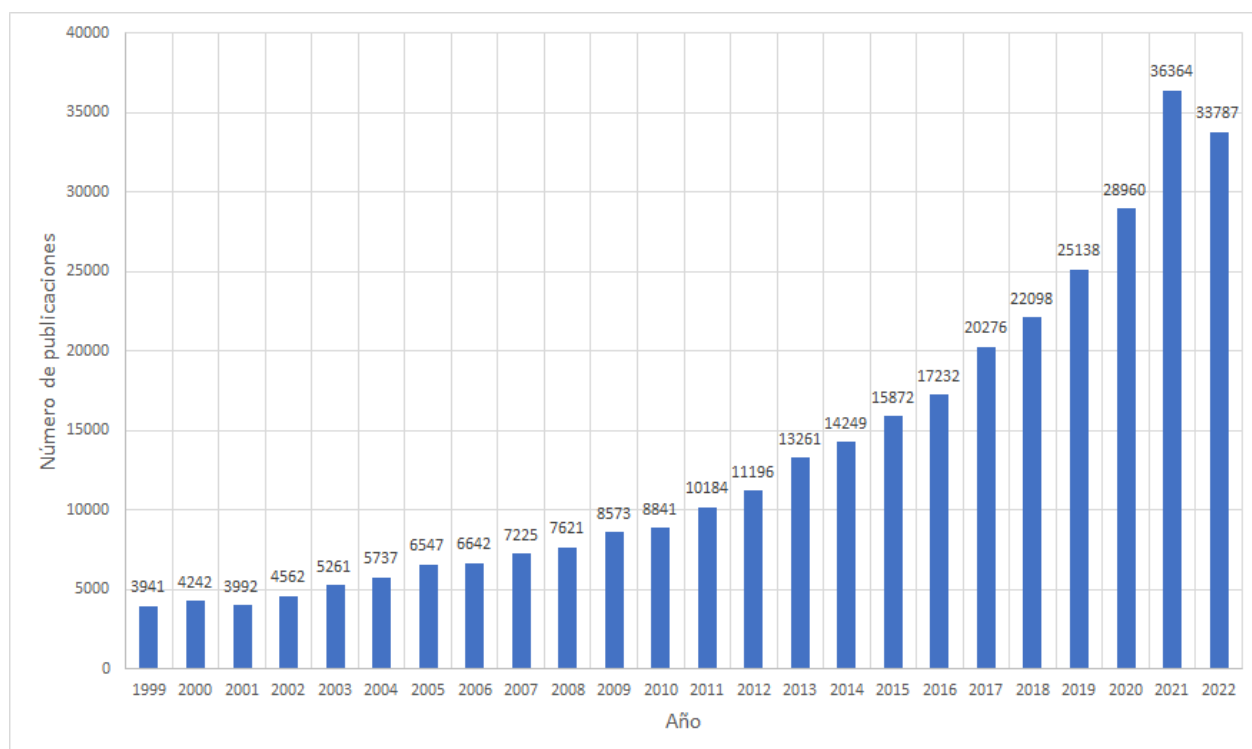
Con el propósito de validar la metodología de diseño del sistema, se realizaron pruebas de hidruración para aleaciones en base titanio como  $TiVCr$  y  $Ti$ : para hidruro  $TiVCrH_x$  y  $TiH_x$ , respectivamente. Para la caracterización del sistema se utilizó el método de difracción de rayos X, antes y después del proceso de hidruración, como proceso complementario se realizó microscopía electrónica de barrido.

## Antecedentes

Debido a la crisis climática el número de investigaciones relacionadas con el uso de hidrógeno se ha incrementado en años recientes. Los autores coinciden que el principal problema del hidrógeno es su almacenamiento (Jastrzębski & Kula, 2021), el número de publicaciones relacionadas al almacenamiento de hidrógeno se ha incrementado de manera exponencial según datos recopilados de *ScienceDirect*, como se muestra en la **Figura 1**.

### Figura 1

*Artículos relacionados al almacenamiento de hidrógeno por año.*



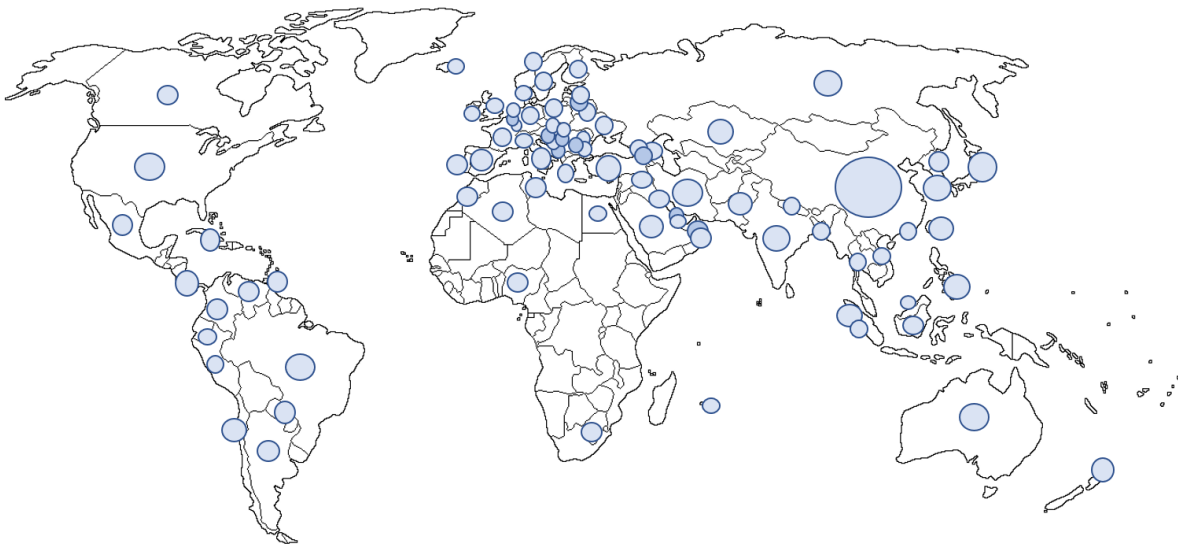
**Datos Tomados de:** ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), 2022)

Desde la década de 1970 se llevan a cabo investigaciones relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno por hidruros metálicos debido a su alta eficiencia, alta densidad de almacenamiento y ser una de las opciones más seguras para cualquier aplicación (Bellosta von

Colbe et al., 2019). Actualmente, uno de los mejores candidatos para el almacenamiento de hidrógeno por hidruros metálicos en aplicaciones móviles son las aleaciones en base Ti, como la aleación Ti-Cr-V con una estructura BCC. Dado que las aleaciones Ti-Cr-V muestran una capacidad de almacenamiento de aproximadamente 3% peso a una temperatura de 373K, se han desarrollado estudios enfocados en adicionar otros elementos, efectos de tratamiento térmico y composición, propiedades cíclicas y efectos sobre la histéresis, mostrando mejoramiento en las propiedades (Zholdayakova et al., 2018). En la **Figura 2** se muestran los países que han desarrollado investigaciones relacionadas con hidruros metálicos, datos tomados de *U.S. Department of Energy* en su página web [WorldWideScience.org](http://WorldWideScience.org).

## Figura 2

*Investigaciones hidruros metálicos por país*



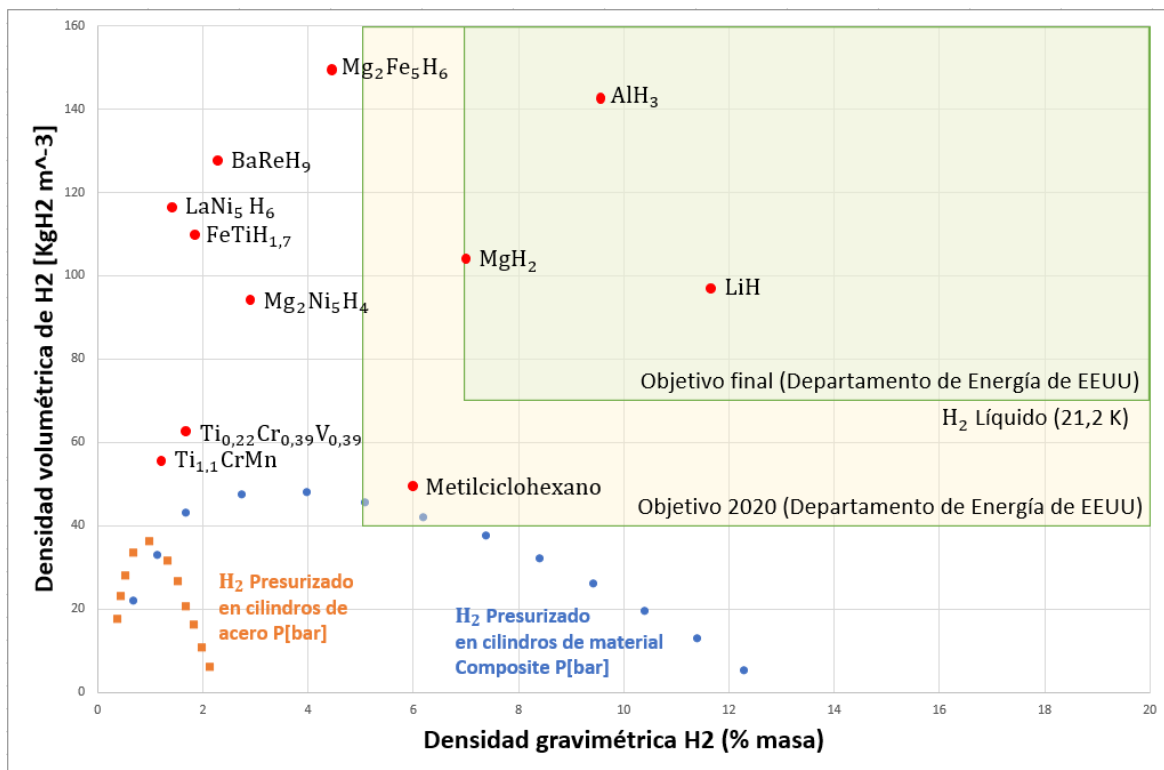
**Datos tomados de:** (WorldWideScience.org, 2022)

Los estudios relacionados coinciden que uno de los factores determinantes en la conformación del hidruro es el tiempo de molienda. Factores como la composición química, la

estructura cristalina, el tamaño de grano pueden ser controlados cambiando el tiempo de molienda con el fin de reconfigurar la capacidad de absorción de hidrógeno (Zholdayakova et al., 2018). En la **Figura 3** se muestran una comparación de diferentes densidades de almacenamiento de hidrógeno, su capacidad volumétrica y gravimétrica de hidrógeno contenido entre hidruros metálicos y los métodos convencionales de almacenamiento.

**Figura 3**

*Porcentaje H<sub>2</sub> volumétrica y gravimétrica en diferentes métodos de almacenamiento.*



*Adaptado de:* (Modi & Aguey-Zinsou, 2021).

## **Planteamiento del Problema**

En vista de la creciente búsqueda por fuentes alternativas de energía a los combustibles fósiles, el hidrógeno surge como una opción viable en el campo de las energías renovables debido a sus características como combustible de emisión cero. El número de investigaciones y desarrollo de tecnologías relacionadas con el uso del hidrógeno se ha incrementado en los años recientes, tanto en aplicaciones móviles como estacionarias (Martínez et al., 2013).

Como respuesta a la creciente demanda de investigaciones relacionadas con el hidrógeno, la Universidad Industrial de Santander y la Universidad de Santander presentaron un proyecto de obtención y almacenamiento de hidrógeno en estado sólido. El objetivo general de este proyecto es caracterizar la estructura termodinámica, cinética y la capacidad de absorción y desorción de hidrógeno de aleaciones en base Ti-V-Cr y Ti-Fe-Cr mediante un conjunto de técnicas experimentales (Ballesteros, 2015), con el fin de proceder con el diseño y construcción de un prototipo de contenedor de hidrógeno para el almacenamiento del mismo en estado sólido.

Para llevar a cabo este proyecto es necesario la construcción de un sistema de almacenamiento de hidrógeno que permita cambiar las condiciones de absorción y desorción, temperatura y presión, cumpliendo con los requerimientos en la toma de datos en tiempo real para futuras investigaciones enfocadas en la hidruración de aleaciones metálicas.

## **Justificación del Problema**

En un mundo cada vez más orientado a la implementación de energías renovables como el hidrógeno, como parte del estudio de los diferentes métodos de almacenamiento del mismo, se hacen relevantes las investigaciones de hidruros metálicos como método de almacenamiento en estado sólido (Sakintuna et al., 2007; Zhang et al., 2021). Con el objetivo de encontrar hidruros que ofrezcan mejor relación costo-beneficio sustentados dentro de la sostenibilidad ambiental, el estudio de las propiedades termodinámicas se hace fundamental en el proceso de conformación de hidruros a partir de aleaciones metálicas. La construcción de un sistema de hidruración con capacidad de recolectar datos de presión y temperatura en tiempo real durante el proceso de hidruración se hace indispensable para cualquier estudio de la cinética de reacción, y en general, estudios referentes al almacenamiento del hidrógeno por este método.

## **Contribución**

El presente trabajo tiene como finalidad dotar al Laboratorio de Investigación en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander de un dispositivo con capacidad de realizar síntesis de hidruros metálicos y experimentación de la cinética de la reacción en los rangos de temperatura de 25°C - 400°C y de presión entre 1 bar a 65 bar, con medición de datos en tiempo real y alta repetibilidad. El sistema permite realizar los primeros experimentos de hidruración en aleaciones metálicas sintetizadas en la ciudad de Bucaramanga. Asimismo, la metodología de diseño y el proceso para la elaboración de experimentos referentes al almacenamiento de hidrógeno mediante hidruros metálicos.

## **Esquema de tesis**

Este documento está estructurado de la siguiente manera, el capítulo 2 muestra una recopilación de los métodos convencionales de almacenamiento de hidrógeno junto a una breve descripción del proceso de hidruración en metales de transición. El capítulo 3 muestra una descripción del sistema de hidruración diseñado como banco de pruebas, sus componentes principales, rangos de operación, funcionamiento de sus partes y especificaciones principales de diseño. Otros procesos utilizados para la síntesis, resguardo y caracterización de las aleaciones son mostrados en este capítulo junto con la referencia de los equipos utilizados. El capítulo 4 describe el proceso experimental desde la síntesis de las aleaciones hasta la obtención de datos, teniendo en cuenta la metodología del proceso y los equipos utilizados. El capítulo final muestra las conclusiones validando el funcionamiento del sistema diseñado para experimentación con hidruros metálicos.

## **1. Objetivos**

### **1.1. Objetivo General**

- Diseñar y construir un sistema de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido usando aleaciones a base Ti-V y Ti-V-Cr como hidruros metálicos.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Diseñar y construir a partir de un estudio bibliográfico un sistema de hidruración para el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido por medio de hidruros metálicos.
- Realizar un estudio teórico de las propiedades termodinámicas, temperaturas y presiones, que determinan la reacción química para el diseño del sistema.
- Sintetizar aleaciones en base Ti-V y Ti-V-Cr por aleado mecánico y caracterizar las aleaciones por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Realizar pruebas de carga del hidrógeno e implementar el sistema de medición de la temperatura y presión para estimar la cinética de la reacción y cantidad de hidrógeno almacenado para aleaciones previamente caracterizadas.

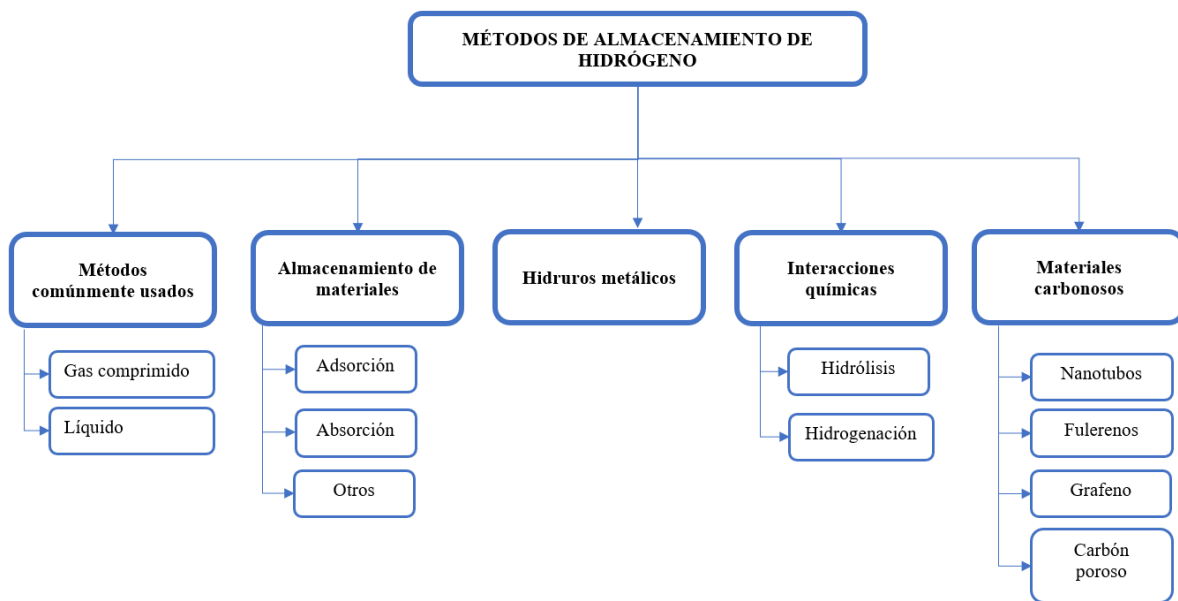
## 2. Marco Teórico

### 2.1 Métodos de Almacenamiento de Hidrógeno

Las posibles formas de almacenamiento de hidrógeno incluyen: almacenamiento físico como gas comprimido o licuado, almacenamiento químico, almacenamiento en hidruros metálicos, almacenamiento en materiales carbonosos etc. (G. Sánchez, 2003). En la **Figura 4** se presenta un resumen de los métodos más comunes para el almacenamiento de hidrógeno.

#### Figura 4

*Resumen de los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno*



*Adaptado de:* (Jastrzębski & Kula, 2021).

Los métodos convencionales como el almacenamiento en estado gaseoso mediante tanques de alta presión, conllevan ciertas complicaciones en términos de diseño, desarrollo, fiabilidad y seguridad, mientras que el almacenamiento por criogenia es menos eficiente termodinámicamente, debido a la energía necesaria para la licuefacción del gas (Vega et al., 2016).

Los métodos de almacenamiento por materiales carbonosos altamente porosos son muy similares al almacenamiento como gas comprimido, excepto que el tanque presurizado está lleno de grafito, esto añade peso extra, sin embargo, permite el almacenamiento de hidrógeno aproximado a la densidad de almacenamiento en estado líquido (Fruchart, 2021; G. Sánchez, 2003). Este tipo de sistemas, en general, requieren de baja temperatura (150-60 k) (G. Sánchez, 2003).

El almacenamiento en nanotubos de carbono se encuentra en investigación, y es otro buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno. Actualmente, poseen una densidad gravimétrica de almacenamiento de 5%. Sin embargo, se espera que el desarrollo de esta tecnología pueda crear tanques de almacenamiento hasta una densidad gravimétrica (DG) de 12% (G. Sánchez, 2003).

El almacenamiento por hidruros metálicos representa la forma más segura de almacenamiento debido a que requiere de bajas presiones, comparado con los otros métodos, y en algunos casos temperaturas de absorción cercanas a la temperatura ambiente (G. Sánchez, 2003). Debido a su alta densidad gravimétrica de almacenamiento son un fuerte candidato para aplicaciones móviles, sin embargo, su implementación aún es bastante costosa (Zhang et al., 2021).

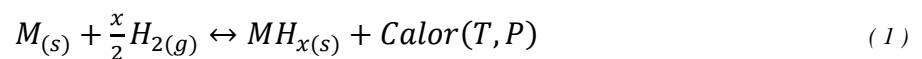
Existen otros métodos como el almacenamiento en microesferas de vidrio zeolitas y composites (resinas compuestas), almacenamiento en hidruros líquidos o en esponja de hierro. Una profundización de estos métodos se encuentra en (G. Sánchez, 2003; Hirscher et al., 2020; Puszkiel, 2012; Tarasov et al., 2022).

## 2.2 Hidruros Metálicos

Ciertos metales y aleaciones metálicas tienen la propiedad de formar hidruros metálicos bajo condiciones moderadas de presión y temperatura como forma de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido (Hariyadi et al., 2022). Esta característica hace de los hidruros metálicos la alternativa más segura comparado con los métodos convencionales de almacenamiento por gas comprimido y líquido criogénico (Facci et al., 2021; Hariyadi et al., 2022; Sakintuna et al., 2007).

### 2.2.1 *Proceso de Hidruración*

Los hidruros se componen de una red cristalina formada por átomos del metal en la cual se encuentran los átomos de hidrógeno (Sakintuna et al., 2007). La reacción química gas-sólido de la formación de los hidruros a partir de un metal que reacciona con el hidrógeno se puede describir como se muestra en la **Ecuación 1** (Puszkiel, 2012):



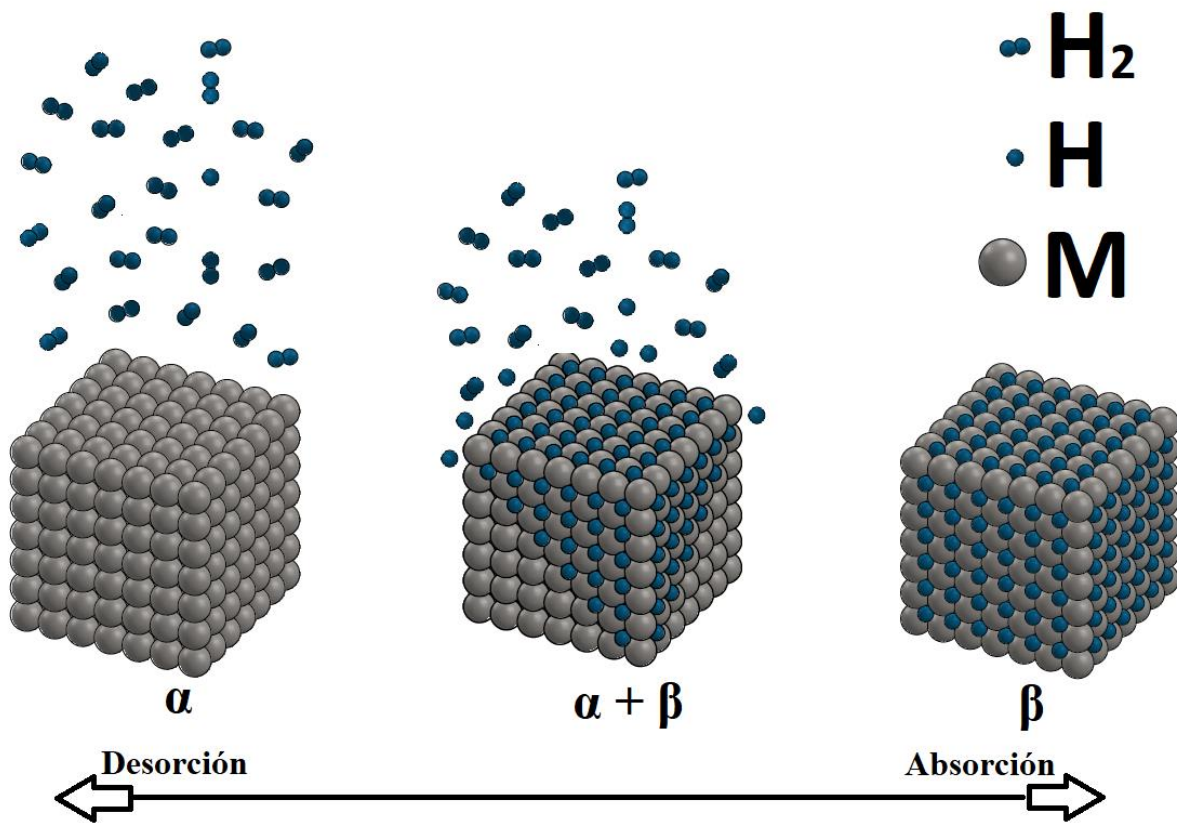
Los subíndices (s) y (g) representan el estado de agregación sólido y gaseoso, respectivamente. La reacción es exotérmica para la formación del hidruro y endotérmica para la descomposición del mismo. Las condiciones de presión y temperatura (T, P) dependen del material formador del hidruro y de la fase del hidruro resultante (Puszkiel, 2012).

El hidrógeno y el metal, usualmente, forman dos diferentes tipos de hidruros, fase- $\alpha$  en la cual solo una parte del hidrógeno es absorbido y una fase- $\beta$  en la cual el hidruro se encuentra

totalmente formado (Sakintuna et al., 2007). En la **Figura 5** se muestra una representación física de la transición de fases durante la formación y descomposición del hidruro.

### Figura 5

*Representación física de la transición de fases durante la absorción y desorción*



*Fases  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a las fases de metal y de hidruro metálico, respectivamente. Adaptado de: (Modi & Aguey-Zinsou, 2021)*

Las diferentes fases que ocurren en el proceso de hidruración se listan a continuación:

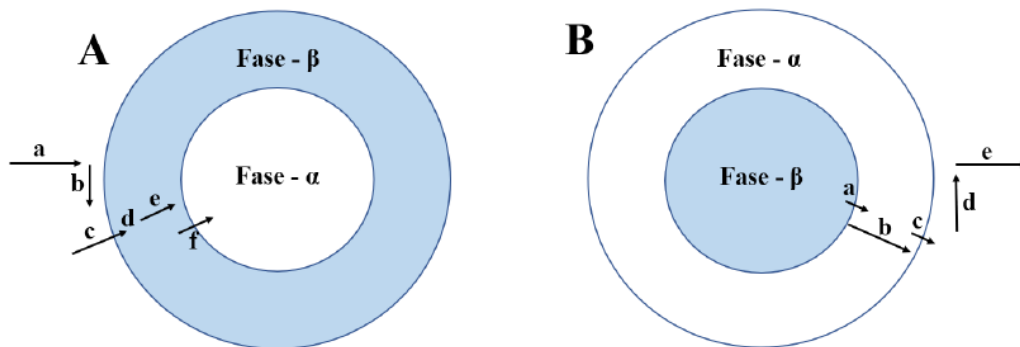
- La molécula de hidrógeno se acerca a la superficie del metal e interacciona con el mismo mediante fuerzas de Van Der Waals (fisorción).

- b. Una vez en la superficie del metal, la molécula de hidrógeno se disocia y los átomos de hidrógeno interactúan formando enlaces químicos con el metal (quimisorción).
- c. Los átomos de hidrógeno atraviesan la superficie del metal (fase- $\alpha$ ).
- d. Formación de la fase de hidruro (fase- $\beta$ ).
- e. Comienza la difusión de los átomos del hidrógeno a través de la capa de hidruro previamente formada (fase- $\beta$ ).
- f. Finalmente, comienzan la nucleación y crecimiento de la fase hidruro con movimiento de la interfase  $\alpha/\beta$ .

El proceso de des-hidruración se da de forma inversa al descrito arriba (Puszkiel, 2012). En la **Figura 6** se muestran esquemas de las etapas que involucran la absorción y desorción del hidrógeno.

**Figura 6***Proceso de hidruración y des-hidruración*

<b>A - Proceso de hidruración</b>	<b>B - Proceso de des-hidruración</b>
<b>a</b> → Fisisorción	<b>a</b> → Descomposición de la fase hidruro con movimiento de la interfase $\alpha / \beta$
<b>b</b> → Quimisorción	<b>b</b> → Difusión a través del metal
<b>c</b> → Penetración en la superficie del metal	<b>c</b> → Egreso a través de la superficie del metal
<b>d</b> → Formación de la fase hidruro	<b>d</b> → Recombinación ( $H + H \rightarrow H_2$ )
<b>e</b> → Difusión a través de la capa de hidruro	<b>e</b> → Liberación del $H_2$
<b>f</b> → Nucleación y crecimiento de la fase hidruro con movimiento de la interfase $\alpha / \beta$	



**A:** Hidruración del material. **B:** Deshidruración del hidruro metálico.

*Tomado de:* (Puszkiel, 2012)

### 2.2.2 Hidruros en Base Titanio

Las aleaciones en base titanio se encuentran entre los materiales más prometedores para el almacenamiento de hidrógeno, debido a su bajo costo energético y a su alta efectividad de almacenamiento. Este tipo de aleaciones permiten realizar el proceso de almacenamiento a temperatura ambiente y logran mantener la misma capacidad de almacenamiento después de varios ciclos de absorción y desorción (Zholdayakova et al., 2018).

Dentro de los distintos tipos de hidruros metálicos disponibles, los hidruros en base Ti son los candidatos más prometedores en razón a su moderada capacidad de almacenamiento, rápida cinética de reacción y fácil activación (Faisal et al., 2021; Takeichi et al., 2002). En general las aleaciones en base titanio poseen una capacidad de absorción superior al 2%, en algunos casos hasta 3% dependiendo de la temperatura (Suwarno & Yartys, 2017), propiedad que comparten los metales y aleaciones con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (Nygård et al., 2020; Takeichi et al., 2002). Este tipo de estructura cristalina posee más espacio intersticial que otro tipo de estructuras como FCC y HCP (Gray & Webb, 2020). Las aleaciones BCC pueden ser fácilmente sintetizadas mediante los métodos de fusión por arco o fusión por inducción o aleado mecánico (Huot et al., 2013). En este trabajo se utilizó el método de molienda mecánica para la síntesis de las aleaciones.

Una de las maneras más efectivas para ajustar la entalpía de formación y el volumen de las celdas es realizar aleaciones con otros elementos, esto permite aumentar considerablemente las capacidades de absorción y desorción (Zholdayakova et al., 2018). Aleaciones como *TiCrV* poseen una capacidad de absorción cercana al 3% peso a una temperatura moderadamente baja de 100°C (Tamura et al., 2003). En este trabajo se analiza la aleación *TiCrV* desde su síntesis por aleado mecánico hasta su hidruración con el objetivo de estudiar la cinética de la reacción.

Diferentes aleaciones en base titanio son mostradas en la **Tabla 1** con sus respectivas propiedades termodinámicas, composición y capacidad de absorción y desorción referentes a la formación de hidruros a temperatura ambiente.

**Tabla 1**

*Propiedades termodinámicas de absorción y desorción para aleaciones en base titanio*

<b>Aleación</b>	<b><math>P_{deshid}(bar)</math> (-50°C→25°C)</b>	<b><math>P_{hid}(bar)</math> (20°C→30°C)</b>	<b>Capacidad gravimétrica [% peso]</b>	<b>Activación requerida</b>
$Ti_{0,5}V_{0,5}Mn$	2 → 4 (-30)	60 (20)	1,8	Si
$Ti_{1,1}CrMn$	2 → 6 (-40)	30 → 110(23)	1,8	-
$Ti_{35}Cr_{34}Mn_{31}$	40(25)	50(25)	1,9	Si
$Ti_{25}Cr_{50}V_{20}Mo_5$	23(25)	85(25)	2,5	Si
$TiCr_{1,9}Mo_{0,1}$	8(-50)	116,5(20)	1,9	Si
$Zr_{0,2}Ti_{0,8}Fe_{1,6}V_{0,4}$	3(-30)	172(20)	1,8	Si
$Ti_{0,32}Cr_{0,43}V_{0,25}$	-	0,1 → 10(30)	3,3	-
$(Ti_{0,85}Zr_{0,15})_{1,1}$	2,7(-30)	-	1,8	Si
$Cr_{0,9}Mo_{0,1}Mn$				
$(Ti_{0,85}Zr_{0,15})_{1,1}$	2,7(30)	-	1,6	Si
$Cr_{0,925}MnFe_{0,075}$				
$Ti_{1,02}Cr_{1,1}Mn_{0,3}Fe_{0,6}$	5,5(-30)	-	1,7	Si

**Fuente:** (Jastrzębski & Kula, 2021).

Aunque el titanio como elemento único no se suele utilizar para el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido debido a su lenta tasa de absorción y desorción sigue siendo un material atractivo por su alta capacidad de almacenamiento. Es posible mejorar cinética de la reacción requiriendo altas temperaturas o el uso de catalizadores (Becker et al., 2015). La capacidad de absorción de hidrógeno para el titanio es de 3.2 %Peso según (Becker et al., 2015).

Trabajos como el desarrollado por (Suwarno & Yartys, 2017) muestran diferentes capacidades de absorción de hidrógeno dependiendo de la temperatura.

- 3.83 %Peso en su primer ciclo de absorción a 850°C.
- 3.0 %Peso a una temperatura de 525°C
- 2.8 %Peso a una temperatura de 475°C

## 2.3 Caracterización de las Propiedades Termodinámicas

Actualmente existen cuatro métodos posibles de caracterización de la cinética de la reacción de hidruración. Para caracterizaciones estacionarias, los métodos utilizados son el método gravimétrico y el método volumétrico y para caracterizaciones dinámicas, el método dieléctrico y el método cromatográfico. El objetivo general de estos métodos es medir la cantidad de hidrógeno absorbida por una muestra de hidruro (Kuziora et al., 2020).

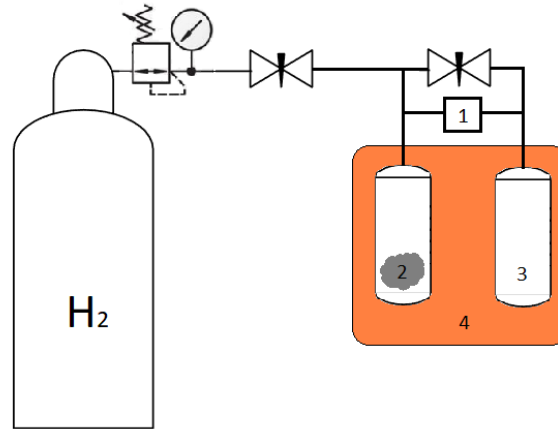
### 2.3.1 Método Volumétrico

Este método es el más comúnmente usado, consiste en la medición de la diferencia de presión entre un recipiente donde sucede la formación del hidruro y un recipiente de iguales características en ausencia del hidruro. La cantidad de hidrógeno absorbida puede calcularse conociendo la diferencia de presión, el volumen del recipiente y la temperatura. La precisión depende de la resolución del transductor de presión.

El método comúnmente usado se le conoce como el método de Sieverts para el estudio de la cinética de la reacción (Puszkiet, 2012). En la **Figura 7** se muestra un esquema de este método adaptado para su implementación con un horno para el calentamiento de los reactores. En este trabajo se utilizó este método para la construcción del dispositivo y el estudio de la cinética de la reacción, con modificaciones para abordar la desorción del hidrógeno.

## Figura 7

### Dispositivo de Sieverts



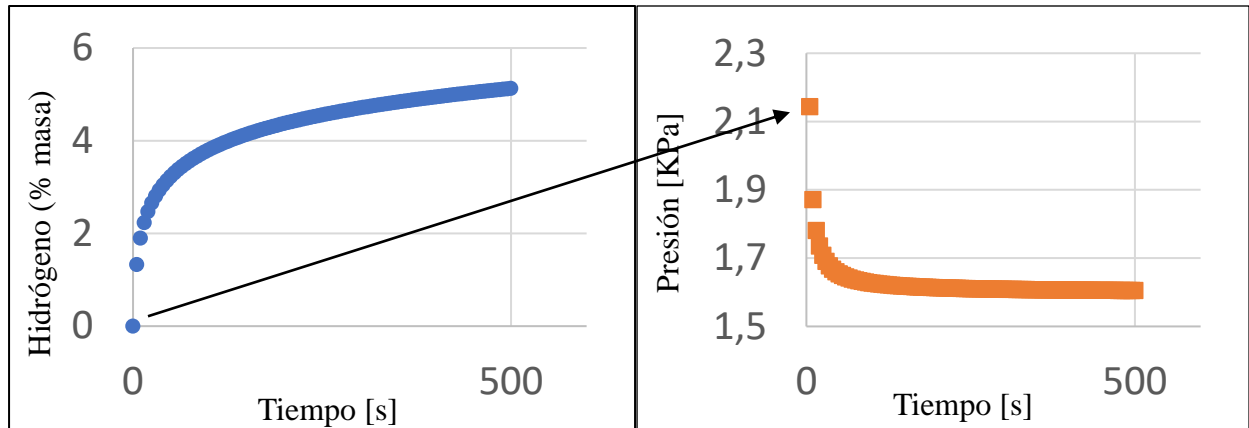
Donde los elementos enumerados en la **Figura 7** corresponden a los siguientes componentes:

1. Medidor de presión diferencial.
2. Reactor con hidruro metálico.
3. Reactor de referencia.
4. Horno

Para realizar un estudio de los parámetros termodinámicos se utilizan las gráficas de composición en función de tiempo, para el método de Sieverts existe una correlación directa entre la variación de tiempo en función de la presión y la composición. En la **Figura 8** se muestra un ejemplo de las curvas de la medición de la cinética de la absorción de hidrógeno para el material 15Mg-Fe a  $350^{\circ}\text{C}$ , llevado a cabo por el método de Sieverts (Puszkiel, 2012).

**Figura 8**

Gráficos de la cinética de la reacción para dispositivo tipo Sieverts



**A:** Porcentaje peso hidrógeno en función del tiempo, **B:** Presión en función del tiempo. Método Sieverts para 15Mg-Fe a 350°C. **Tomado de:** (Puszkziel, 2012).

En aplicaciones donde se controla el flujo se pueden construir las gráficas PCI (Presión-Composición-Isoterma), las cuales muestran cuanto equilibrio existe entre la presión de hidrógeno en estado gaseoso y la cantidad de hidrógeno absorbido o desorbido desde una fase sólida manteniendo la temperatura constante durante la construcción de la curva (Chabane et al., 2016). En la **Figura 8** se muestra un perfil de hidruración para 15Mg-Fe a una temperatura constante de 350°C, otros perfiles de diferentes aleaciones se pueden encontrar en (Martinelli et al., 2018).

### 2.3.2 Método Isobárico

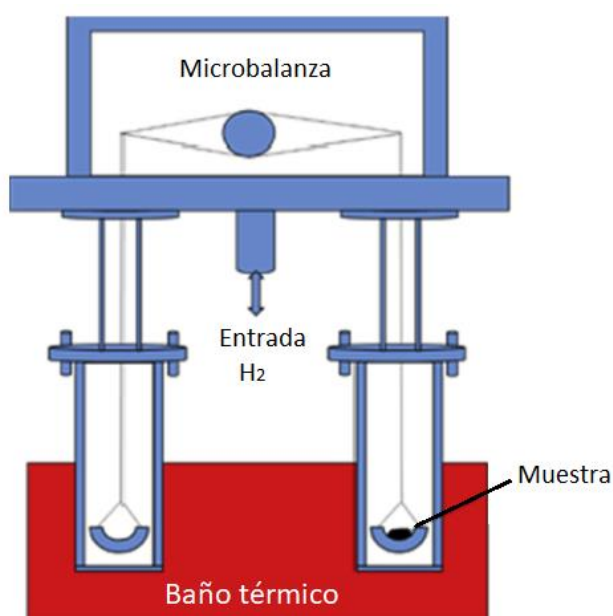
El método isobárico es una variación al método volumétrico donde se mantiene la presión constante del gas ingresando hidrógeno en el sistema, esto requiere de electroválvulas para el ingreso automático del hidrógeno. La medición del gas absorbido se realiza mediante un medidor de flujo. La precisión de este método depende de la precisión del medidor de flujo (Vega, 2009).

### 2.3.3 Método Gravimétrico

Este método consiste en la medición del peso de las muestras durante el proceso de hidruración. Este método suele utilizarse para altas presiones y depende de la precisión de la microbalanza utilizada (Vega, 2009). En la **Figura 9** se ilustra un esquema de este método de caracterización.

#### Figura 9

*Método gravimétrico*



*Adaptado de:* (Chabane et al., 2016).

### 2.3.4 Método Cromatográfico

Este método es usado para caracterizaciones dinámicas, donde la muestra es sometida a un flujo constante de gas, donde se mide continuamente la concentración de hidrógeno a la entrada y la salida. El proceso de hidruración finaliza una vez las concentraciones de hidrógeno a la entrada y la salida son iguales, la medición de las concentraciones de hidrógeno se realiza mediante cromatografía de gases.

### **2.3.5 Método Dieléctrico**

Este método consiste en determinar la densidad de gas a partir de la medición de una constante dieléctrica, comparando dos celdas, una con material absorbente de hidrógeno y otra en ausencia del material (Chabane et al., 2016). Este método requiere de un flujo de corriente y un medidor de capacitancia. Sin embargo, este método requiere de altas presiones para disminuir el error en la obtención de la constante dieléctrica.

## **2.4 Métodos de Caracterización**

### **2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido**

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) es una técnica de análisis superficial, que enfoca sobre una muestra un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico con energías que varían entre 0.1kV y 30kV, siendo posible la obtención de información de morfología, tamaño de partículas o aglomerado de la muestra estudiada, mediante la producción de imágenes de alta resolución de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación (Diana, 2017; Liu & Young, 2016).

El objetivo de esta técnica de caracterización en el presente trabajo es el estudio cualitativo del aglomerado de las muestras, antes y después del proceso de hidruración (Choi & Song, 2020).

### **2.4.2 Difracción de Rayos X**

La difracción por rayos X es una técnica no destructiva, ampliamente usada para la caracterización de materiales microcristalinos. Este método ha sido tradicionalmente aplicado para la identificación de fases, análisis cuantitativos y determinación de imperfecciones estructurales.

Recientemente, es utilizada para la determinación de estructuras cristalinas moderadamente complejas y de propiedades tridimensionales en microestructuras (Loue, 1999).

Por medio de este método es posible caracterizar varios tipos de materiales microcristalinos, tanto orgánicos como inorgánicos, compuestos farmacéuticos, minerales, catalizadores, metales y cerámicos. La cantidad de información depende de la naturaleza y magnitud de las propiedades microestructurales de la muestra como cristalinidad, imperfecciones estructurales y la complejidad de la estructura cristalina (Loue, 1999).

Los perfiles observados de líneas de difracción son distribuciones de intensidades  $I(2\theta)$  definidas por distintos parámetros. El más usado es la medición del ángulo de reflexión ( $\theta$ ), correspondiente a la posición  $2\theta_0$  donde se presenta la máxima intensidad ( $I_0$ ). El valor de la intensidad está relacionado con la distancia entre celdas  $d$  del plano de difracción  $hkl$  y la longitud de onda  $\lambda$  dada por la ley Bragg como se muestra en la **Ecuación 2** (Loue, 1999):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Los datos obtenidos mediante esta técnica pueden ser refinados a través del análisis Rietveld (Wijayanti et al., 2020), el cual permite determinar de manera precisa las estructuras cristalinas de los materiales estudiados. Asimismo, permite evaluar el comportamiento térmico y composicional de la estructura de los materiales (Diana, 2017). En este trabajo se utilizó el método de difracción por rayos X para identificar las fases presentes en las aleaciones y con el fin de determinar la presencia de hidruros en las muestras (Wijayanti et al., 2020).

### **3. Descripción del Sistema**

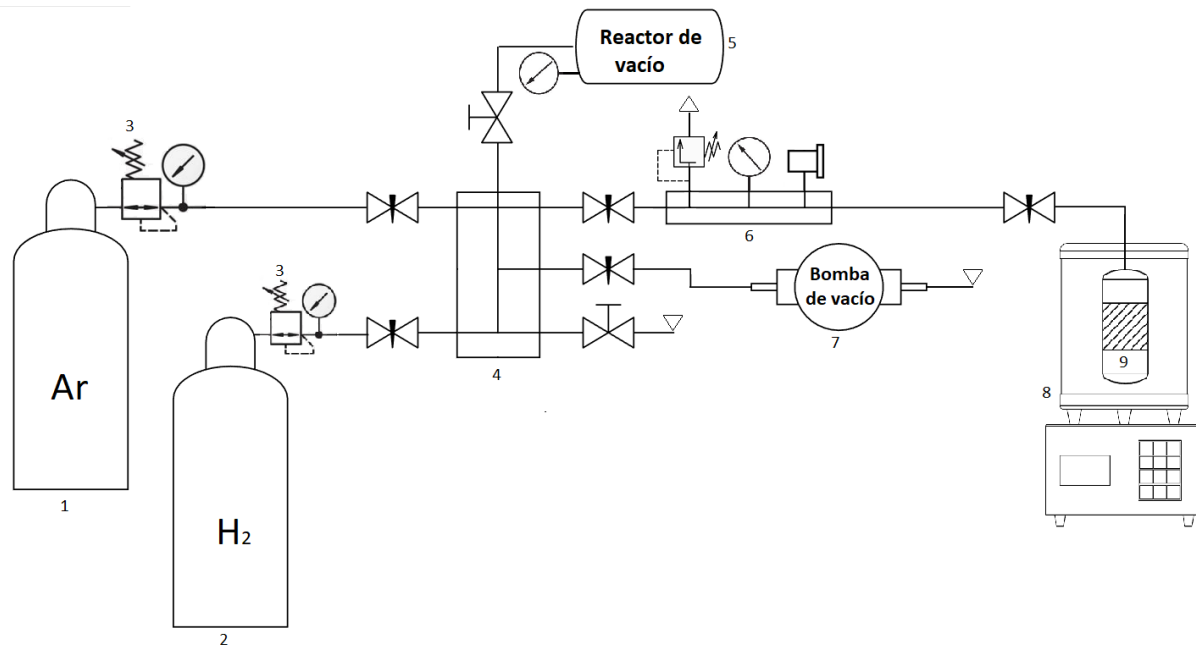
#### **3.1 Criterios de Diseño**

Como parte del proceso de diseño se muestra a continuación un listado de los requerimientos técnicos del sistema para cumplir el objetivo principal; realizar experimentos de hidruración en aleaciones base ti. Teniendo en cuenta la información recopilada sobre las diferentes alternativas de diseño, se obtienen los siguientes criterios:

- Capacidad de realizar experimentos utilizando entre 1 a 100 gramos de aleación.
- Temperaturas de operación máximas de 400°C.
- Precisión del control de temperatura de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .
- Presión de trabajo entre 1 bar hasta 65 bar de hidrógeno.
- Precisión de la medición de la presión  $\pm 0.01$  bar.
- Elaboración de gráficas en tiempo real de la presión y temperatura en función del tiempo.
- Alta repetibilidad, fácil mantenimiento y/o limpieza de las superficies en contacto con las aleaciones.

#### **3.2 Descripción General del Dispositivo**

Todos los componentes en contacto con el hidrógeno son de acero inoxidable, para el caso del reactor se utilizó AISI 316L debido a sus propiedades de resistencia a la temperatura y corrosión como lo sugieren los diseños planteados por (Hirscher et al., 2020; Vega, 2009)

**Figura 10***Esquema general del sistema*

Los elementos listados a continuación corresponden a los componentes enumerados en la

**Figura 10:**

1. Cilindro de argón.
2. Cilindro de hidrógeno.
3. Reguladores de presión (0 bar - 9 bar) argón, (0 bar - 65 bar) hidrógeno.
4. Manifold principal.
5. Reactor de vacío.
6. Manifold de la línea de presión.
7. Bomba de vacío.
8. Horno.
9. Reactor de hidruración.

En la *Figura 11* se puede ver la totalidad del sistema como banco de pruebas para la experimentación y síntesis de hidruros metálicos.

### Figura 11

#### *Banco de pruebas*



### 3.3 Línea de Presión

La línea de presión consta de dos cilindros de argón e hidrógeno (**1** y **2**) ultra puro como fuente de presión como se muestra en la *Figura 10*, cada uno con sus respectivos reguladores (**3**) para establecer la presión inicial deseada. El manifold principal (**4**), de acero inoxidable 304L, tiene como función la distribución del flujo de gas en el sistema dependiendo del proceso en ejecución; purga, activación, hidruración o desorción. Un segundo manifold (**6**), de acero inoxidable 304L, tiene acoplados el transductor de presión (Referencia: Danfoss MBS 3000 060G1107.), un manómetro de presión como indicador visual y la válvula de seguridad

configurada para abrir a una presión de 1000 PSI (68,9 bar). El reactor de hidruración (9) como contenedor de las aleaciones metálicas. Para la selección de los componentes del sistema se tomaron como referencias los diseños mostrados en (Vega, 2009).

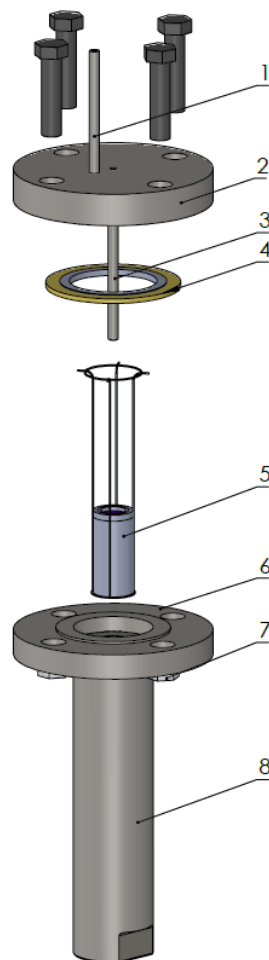
### **3.3.1 Reactor de Hidruración**

Teniendo en cuenta los criterios de diseño, el reactor está conformado por un cuerpo de acero inoxidable AISI 316L, para soportar altas temperaturas y minimizar el efecto de fragilización por hidrógeno. Al cuerpo del reactor se soldó una brida comercial de acero inoxidable la cual se acopla a una brida ciega de iguales dimensiones conformando así la tapa del reactor. Se escogió este sistema frente al sistema convencional de tapa roscada al cuerpo del reactor debido a su facilidad de acople y desacople. Se utilizó un sello espirometálico de grafito por su resistencia a las altas temperaturas.

Para evitar elementos de acople por rosca de presión (NPT), se optó realizar el termopozo directamente en la brida ciega superior como muestra la **Figura 12**, el termopar se introduce en el termopozo sin necesidad de despresurizar el sistema. Para facilidad en la limpieza y extracción de las muestras, se diseñó un porta muestras de acero inoxidable 316 L, donde se depositan las aleaciones de trabajo, se utilizó una malla de acero inoxidable de 400 Mesh para evitar la fuga del polvo metálico durante las pruebas. La canastilla permite el fácil retiro del portamuestras en caliente. El portamuestras con todos sus componentes se muestra en la **Figura 13**.

**Figura 12**

*Vista explosionada del reactor y sus componentes*



En la siguiente lista se describen los componentes enumerados en la **Figura 12**:

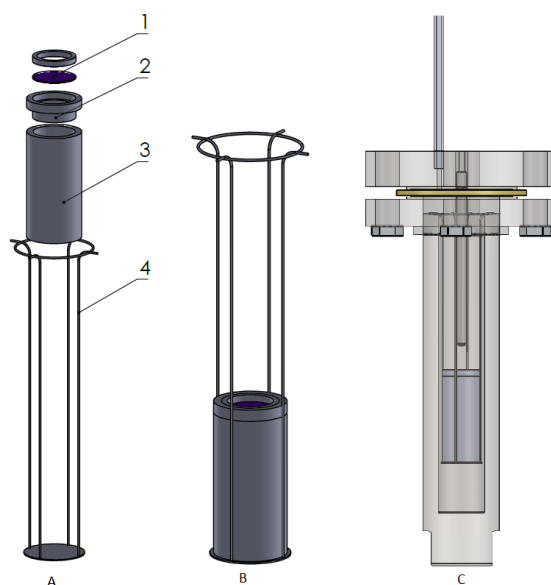
1. Entrada: tubing 1/4 pulgadas soldado a la brida.
2. Brida ciega 1,5 pulgadas inoxidable.
3. Termopozo: tubing 1/4 pulgadas soldado a la brida.
4. Empaque espirometálico de 1,5 pulgadas.
5. Portamuestras.
6. Brida 1,5 pulgadas soldada al cuerpo del reactor.

7. Tuercas inoxidables para tornillos de 1/2 pulgadas, soldadas a la brida.
8. Cuerpo del reactor en acero 316 L.

En la siguiente **Figura 13** se muestra el porta muestras, junto con el acople final de todos los componentes del reactor.

### Figura 13

*Ensamblaje reactor de hidruración*



*A: Vista explosionada del portamuestras, B: Portamuestras, C: Ensamblaje total del reactor de hidruración.*

En la siguiente lista se describen los componentes enumerados en la **Figura 13**:

1. Malla 400 Mesh, acero inoxidable.
2. Tapa roscada del porta muestras acero 316 L.
3. Cuerpo porta muestra en acero 316 L.
4. Canastilla en alambre inoxidable 304 L, base en lámina 1/16 pulgadas 304 L.

### 3.4 Línea de Vacío

La línea de vacío consta de una bomba de vacío (7) de diafragma, referencia Vaccubrand MZ 2C NT, acoplada al manifold principal (4). El reactor de vacío (5) diseñado en acero inoxidable 304 L para un volumen total de 400 ml, el reactor de vacío tiene acoplado un manovacuómetro como referencia visual de la presión en el reactor. El reactor de vacío solo es utilizado para el proceso de desorción. En la **Figura 14** se muestra la bomba de vacío empleada en el sistema.

#### Figura 14

*Bomba de vacío - Vaccubrand MZ 2C NT*



### 3.5 Instrumentación

Se utiliza el transductor de presión, Danfoss MBS 3000 060G1107, para la medición en tiempo real de la presión del sistema. El Termopar tipo J para la medición de la temperatura en el reactor de hidruración. Registrador de datos, Madincos MPR4200 de 4 canales, como elemento de adquisición de datos de los instrumentos de medición. Manovacuómetro y manómetros de las líneas de vacío y presión, respectivamente, como indicadores visuales de la presión para el operario. Un esquema del diseño sistema de control se encuentra en (Chabane et al., 2016). En la

**Figura 15** se muestran el registrador de datos y el transductor de presión. La señal del termopar es tomada por el registrador de datos y por el controlador del horno para la implementación del control del mismo.

### Figura 15

*Registrador de datos y Transductor de presión*

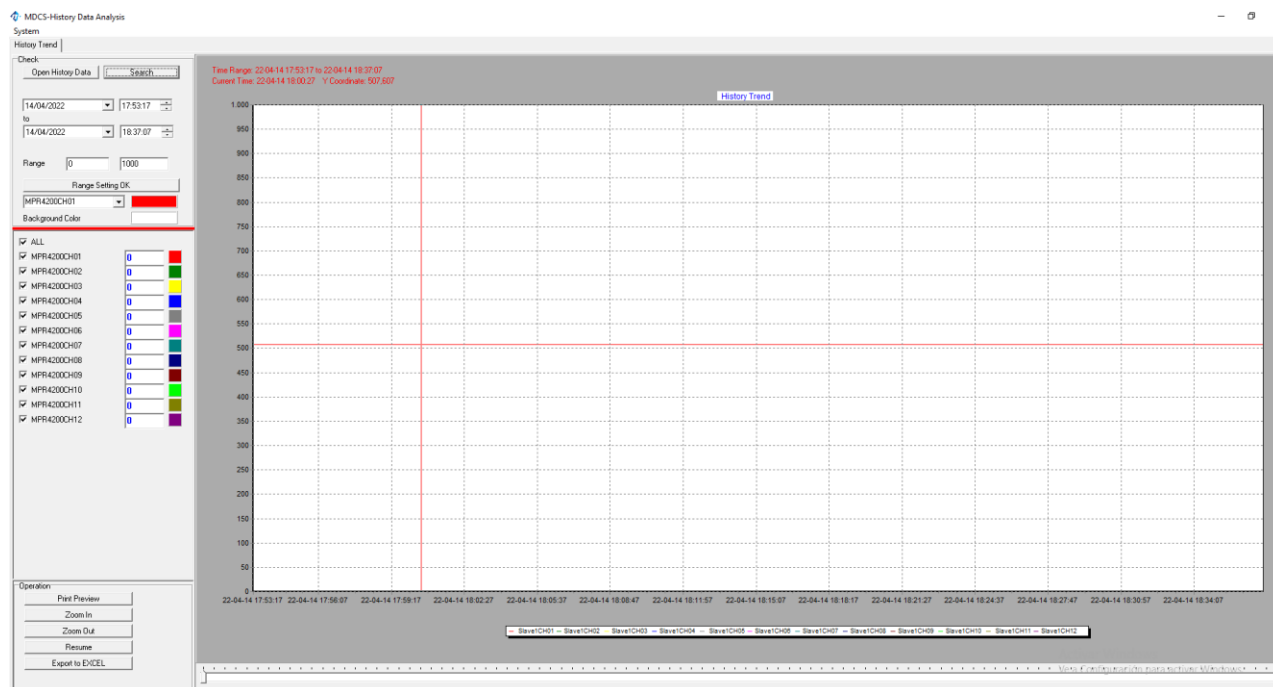


*Registrador de datos - Madincos MPR4200. Transductor de presión - Danfoss MBS 3000 060G1107.*

Se utilizaron los software: MDCS-History Data Analysis (V3.2.0) y MDCS-Real Time Data Monitor(V3.2.0) para la adquisición de datos y generación de gráficas en tiempo real de la presión y temperatura en función del tiempo. Estos softwares fueron proporcionados por la empresa Madincos adjuntos al registrador de datos. En la **Figura 16** se muestra la interfaz del software.

## Figura 16

### Interfaz - MDCS-Real Time Data Monitor(V3.2.0)

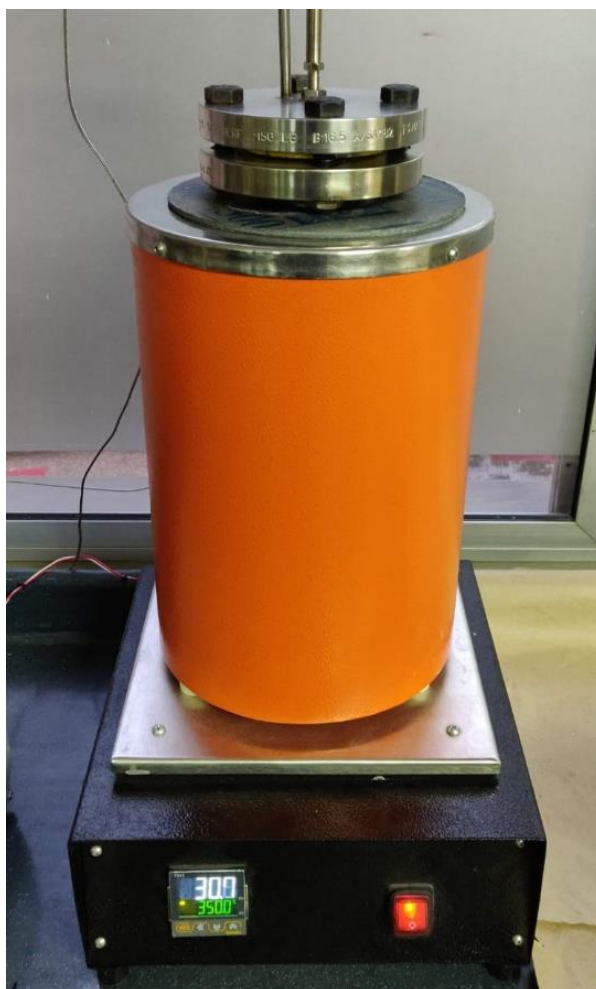


## 3.6 Control

Para el control de la temperatura se optó por un control por rampa de calentamiento en razón a su facilidad de programación y la disminución del excedente de temperatura *overshoot* generados por la alta inercia térmica del sistema. El controlador empleado para este tipo de control es de referencia Autonics TZN4S - 14S. En la **Figura 17** se muestra el reactor de hidruración contenido dentro del horno. En la parte inferior del horno se puede ver el controlador. El horno fue fabricado para las dimensiones del reactor de hidruración.

**Figura 17**

*Horno - Reactor de hidruración*



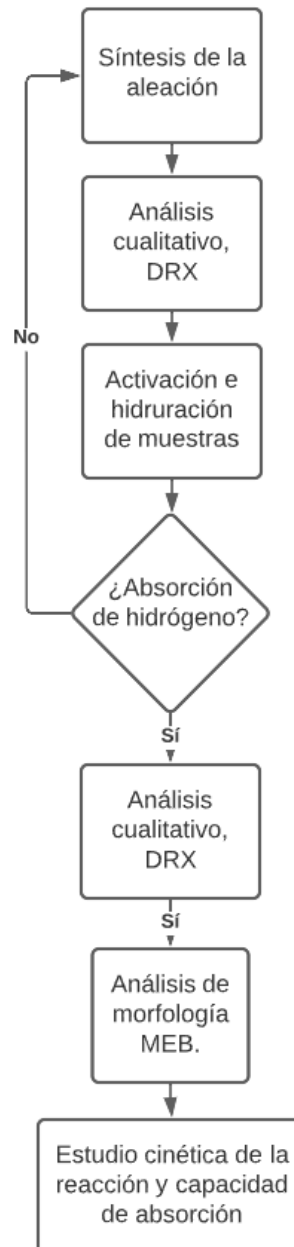
## 4. Desarrollo Experimental

### 4.1 Metodología

En la *Figura 18* se muestra la metodología utilizada para el desarrollo experimental.

#### Figura 18

*Diagrama de flujo del proceso experimental*



## 4.2 Equipos utilizados Según el Proceso

A continuación, se muestran los equipos utilizados para cada uno de los procesos. La descripción del sistema de hidruración fue presentada en el capítulo anterior.

### 4.2.1 Síntesis de la Aleación

Para la síntesis de las aleaciones se utilizó el método de molienda mecánica, este proceso se utilizó para mejorar el efecto de la absorción de hidrógeno. El equipo utilizado es el molino planetario de alta energía - Retch PM100 como se muestra en la *Figura 19*.

#### Figura 19

*Molino planetario - Retch PM100*



#### 4.2.2 Manipulación de las Muestras en Atmósfera Controlada

Para evitar oxidación y cualquier tipo de contaminación posterior a la molienda se utilizó el equipo Retch PM100, posterior al proceso de hidruración, las muestras se resguardaron en una caja de guantes. El equipo utilizado para el resguardo tiene como referencia MBRAUM LABSTAR 10570 como se muestra en la **Figura 20**.

#### Figura 20

*Caja de guantes - MBRAUM LABSTAR 10570*



#### 4.2.3 Difracción por Rayos X

La caracterización de las muestras se realizó antes y después del proceso de hidruración, para esto se empleó el método de difracción de rayos X con el objetivo de identificar las fases presentes en cada muestra y validar la presencia de hidruros metálicos. La configuración utilizada en las pruebas de DRX se muestran a continuación:

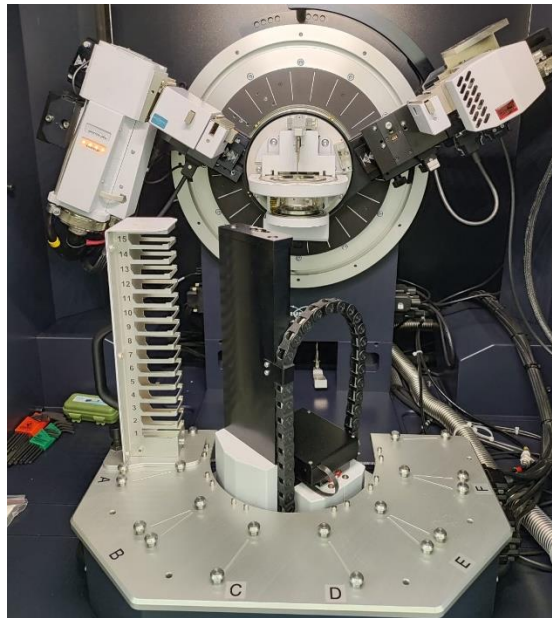
- Potencia: 40kV 40 mA
- Paso:  $0,02035^\circ$  ( $2\theta$ )
- Tiempo por paso (s): 0,6

- Rango de medida:  $2^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ )
- Tiempo de medida: 34 minutos y 52 segundos

En la **Figura 21** se muestra el equipo utilizado para realizar pruebas de difracción de rayos X de referencia D8 ADVANCE.

### **Figura 21**

*Equipo de difracción de rayos X*



*Ref: D8 ADVANCE*

#### **4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido**

Para esta técnica de caracterización, se utilizó el microscopio electrónico de barrido FEG (*Field Emission Gun*) QUANTA FEG 650. En la **Figura 22** se muestra el microscopio utilizado.

Las imágenes fueron tomadas con las siguientes características:

- Alto vacío
- Voltaje de aceleración: 30 kV.

#### **Detector para imágenes:**

- Electrones secundarios (SE): *Everhart Thornley detector ETD.*

- Electrones retro dispersados (BSE): *Back scattered electron detector* (BSED) tipo SSD

**Para análisis químico:**

- Voltaje de aceleración 30 Kv.
- Detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn  $K\alpha$ ) para realizar análisis EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*). Software EDX Genesis. Información semicuantitativa de los elementos químicos.

**Figura 22**

*Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650*



#### **4.3 Pruebas de Hidruración Preliminar Ti V Cr**

Se realizó una prueba preliminar para la muestra compuesta por Ti V Cr con el objetivo de determinar una temperatura aproximada de hidruración como valor de ajuste para las posteriores pruebas experimentales con Ti V Cr

- **Activación:** La muestra fue sometida a una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C durante 90 minutos, una vez alcanzado este valor se mantuvo esta temperatura durante 90 minutos adicionales. En todo el proceso de activación se aplicó el máximo vacío proporcionado por la bomba.
- **Hidruración:** La muestra fue sometida a una rampa de calentamiento de 90 minutos, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 350°C, a una presión inicial de 992 KPa. Una vez la temperatura alcanzó el valor de 350°C se mantuvo esta temperatura por 60 minutos más.
- **Prueba en blanco:** Se realizó una prueba en ausencia de cualquier elemento que pudiera generar una reacción de hidruración al interior del sistema. Esta prueba recrea las mismas condiciones iniciales de presión y temperatura y se somete el sistema al mismo proceso de calentamiento con el fin de obtener una referencia del valor de la presión en función del tiempo.

**Tabla 2**

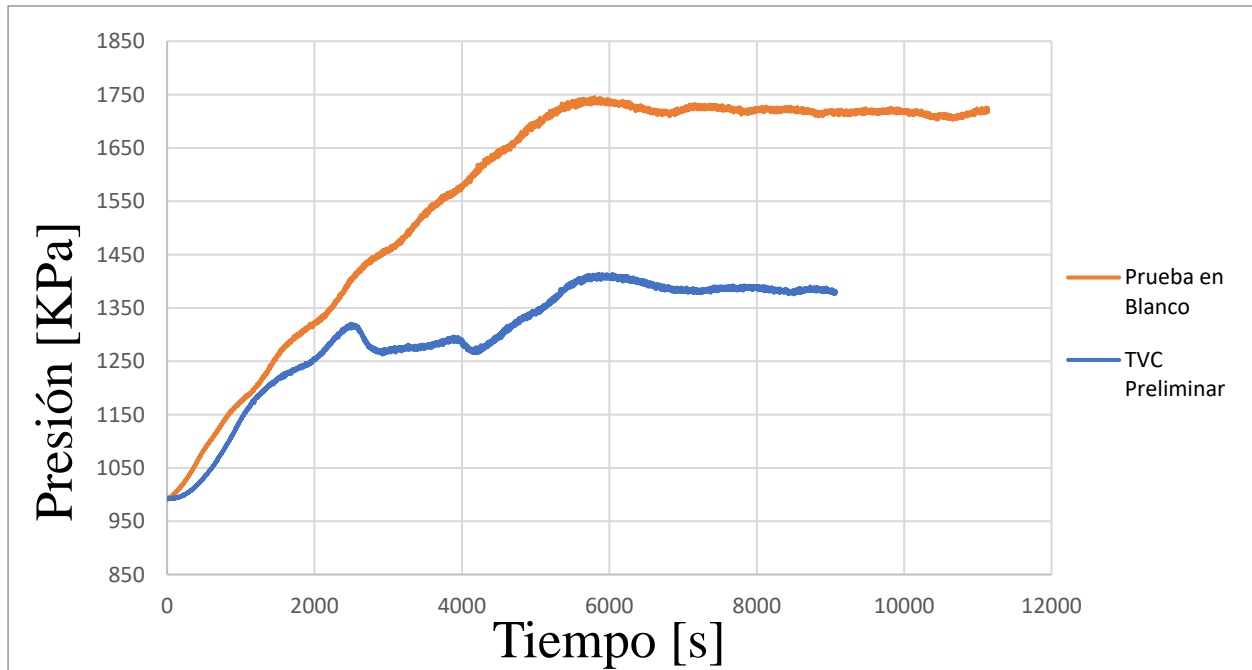
*Propiedades muestra preliminar de TVC preliminar*

	<b>Muestra preliminar</b>
Tiempo de molienda	6 horas
Composición	$Ti_x V_x Cr_x$
Peso inicial	1.607 [gr]
Activación	Si

Los datos obtenidos de la prueba junto con la prueba en blanco se muestran en las **Figuras 23 y 24**.

**Figura 23**

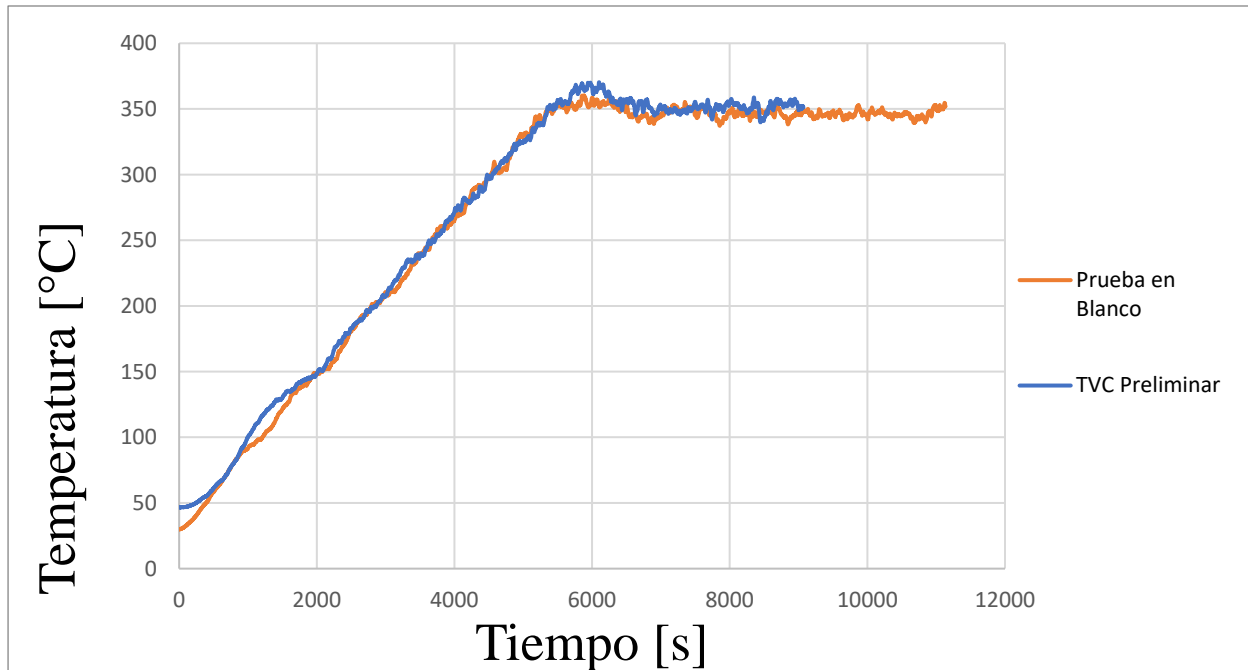
*Resultados: presión vs tiempo TVC preliminar*



Como se puede ver en la **Figura 23** existe un diferencial de presión entre la prueba en blanco y la muestra de aleación metálica, este diferencial es evidencia de la caída de presión debido a la absorción de hidrógeno.

**Figura 24**

*Resultados: temperatura vs tiempo TVC preliminar*



Como se puede ver en la **Figura 24** el valor de la temperatura en el tiempo para ambas pruebas es aproximadamente el mismo. Aunque se esperaba un aumento en la temperatura durante la reacción, no se evidencia una diferencia significativa en la temperatura al momento de generarse la reacción.

#### 4.4 Pruebas de Hidruración Ti V Cr

##### 4.4.1 Prueba de Hidruración

Se realizaron tres pruebas de aleaciones Ti V Cr, cada muestra con diferentes tiempos de molienda mecánica.

- **Activación:** Cada muestra fue sometida a una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C durante 90 minutos, una vez alcanzado este valor de temperatura se

mantuvo esta temperatura por 90 minutos adicionales. En todo el proceso de activación se aplicó el máximo vacío proporcionado por la bomba.

- **Hidruración:** Cada una de las muestras fue sometida a una rampa de calentamiento de 90 minutos, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 250°C, a una presión inicial de 1000 KPa. Una vez la temperatura alcanzó el valor de 250°C se mantuvo esta temperatura por 60 minutos más, 90 minutos para la muestra 3.
- **Prueba en blanco:** Se realizó una prueba sin aleación con las mismas condiciones iniciales de presión, temperatura, y rampa de calentamiento como referencia de la presión en el tiempo. Las propiedades iniciales de cada una de las muestras son mostradas en la **Tabla 3**.

**Tabla 3**

*Propiedades muestras Ti V Cr*

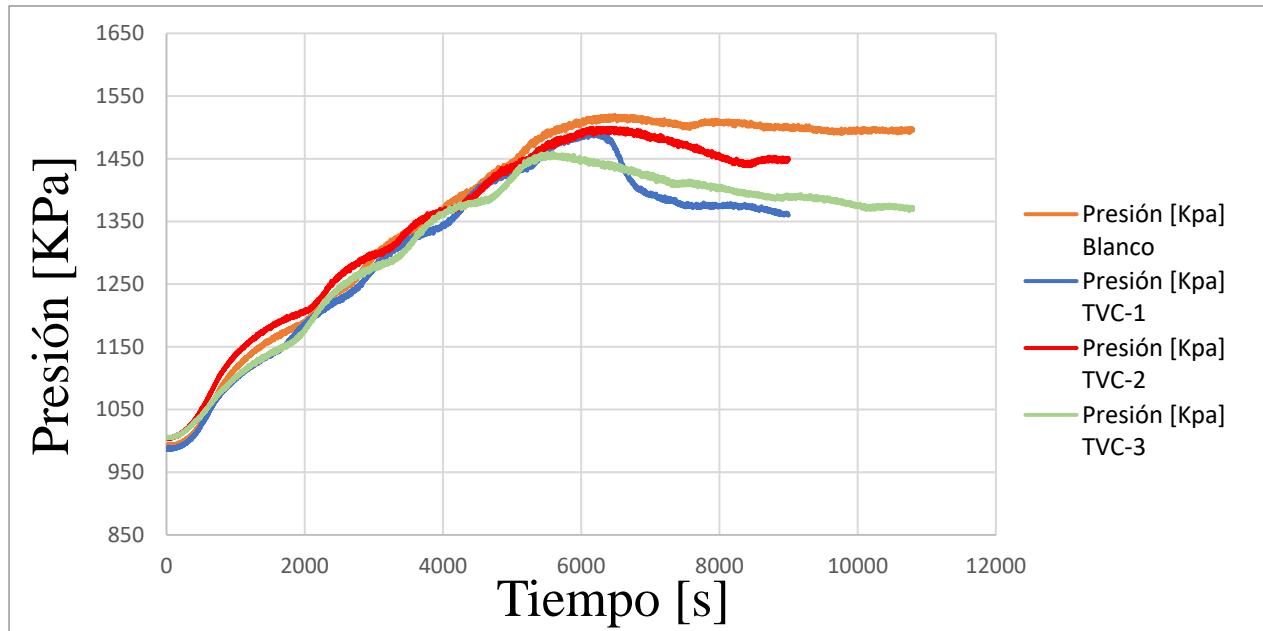
	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Muestra 3</b>
Denominación	TVC-1	TVC-2	TVC-3
Tiempo de molienda	6 horas	3 horas	9 horas
Peso inicial	0.996 [gr]	0.9988 [gr]	1.0041 [gr]
Activación	Si	Si	Si

*Propiedades muestras Ti V Cr, aproximadamente 1 [gr] a diferentes tiempos de molienda.*

Los datos obtenidos de cada una de las pruebas junto con la prueba en blanco se muestran en las **Figuras 25 y 26**.

**Figura 25**

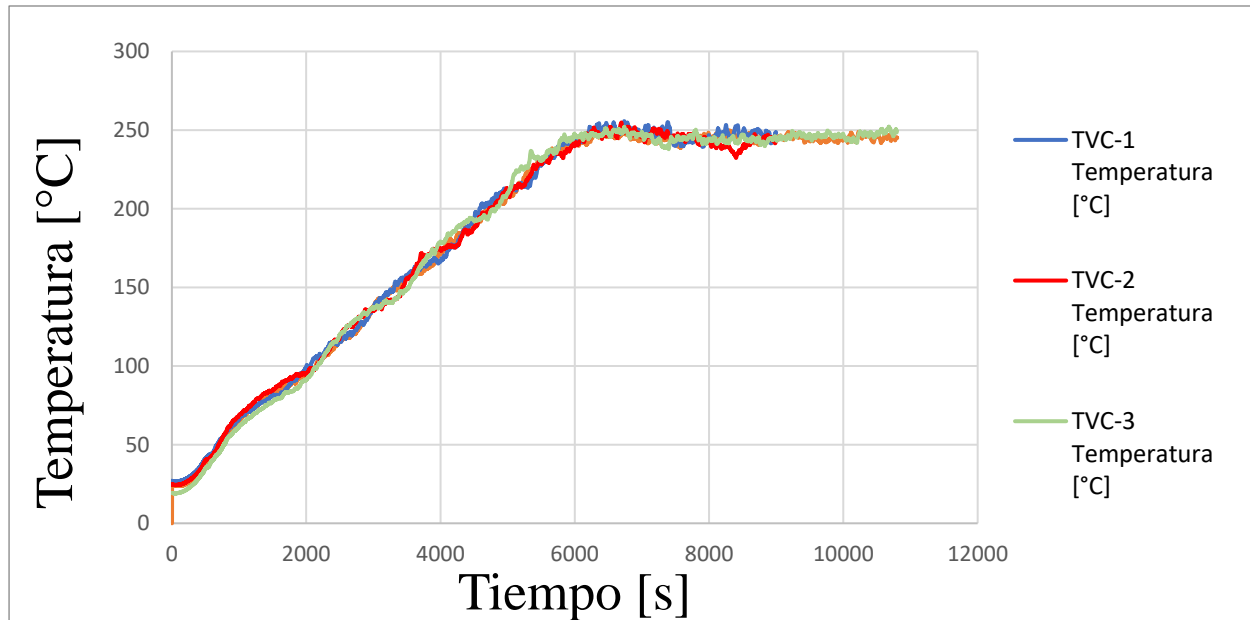
*Resultados: presión vs tiempo TVC-1, 2 y 3*



En la figura **Figura 25** se muestra la presión en función del tiempo de cada una de las pruebas frente a la prueba en blanco. El diferencial existente entre la presión de cada muestra y la presión de la prueba en blanco se debe al hidrógeno absorbido por el material en cada prueba.

**Figura 26**

*Resultados: temperatura vs tiempo TVC-1, 2 y 3*



En la **Figura 26** se muestra la temperatura de cada prueba frente a la temperatura de la prueba en blanco.

Posterior al proceso de hidruración, las muestras se dejaron en una atmósfera de hidrógeno en todo su proceso de enfriamiento, durante 24 horas. Finalmente, fueron retiradas del reactor y se realizó el registro de los pesos finales de cada una de las muestras. Comparando el peso resultante con el peso inicial, es posible obtener el porcentaje en peso que aumentaron las muestras, obteniendo así la masa de hidrógeno absorbida por cada muestra.

**Tabla 4***Absorción de hidrógeno en muestras Ti V Cr*

	<b>Peso inicial [gr]</b>	<b>Peso final [gr]</b>	<b>Hidrógeno absorbido [gr]</b>	<b>Porcentaje peso (%)</b>
<b>TVC-1</b>	0.996	1.0189	0.0223	2.239
<b>TVC-2</b>	0.9988	1.0019	0.0031	0.3104
<b>TVC-3</b>	1.0041	1.0297	0.0256	2.55

*Características finales de las muestras Ti V Cr, previas y posteriores al proceso de hidruración.*

En la **Tabla 4** se pueden observar los pesos correspondientes a cada muestra, la diferencia entre los pesos iniciales y finales se deben a la absorción de hidrógeno por parte de las aleaciones. Aleaciones en base titanio como  $Ti_xV_xCr_x$  son mostradas en el trabajo de (Jastrzębski & Kula, 2021) mostrados en la **Tabla 1**, donde la capacidad de absorción para este tipo de aleaciones varía dependiendo de la composición, los rangos se encuentran entre 1,6 %Peso - 3,3 %Peso (Jastrzębski & Kula, 2021). Sin embargo, como se muestra en la siguiente sección, las pruebas de difracción de rayos X evidencian que no se formó la aleación  $Ti_xV_xCr_x$ . Los elementos Ti, V y Cr se encuentran por separado en el polvo metálico. La síntesis de la aleación aleaciones en base titanio en algunos casos requieren de tiempos superiores a las 100 horas de molienda mecánica, molinos de alta energía pueden disminuir este tiempo considerablemente (Huot et al., 2013). Posiblemente el tiempo de molienda no fue suficiente para sintetizar la aleación.

#### **4.4.2 Difracción de Rayos X**

Los difractogramas visualizados en las **Figuras 27 a 32** presentan las fases en cada una de las muestras, anterior y posteriormente al proceso de hidruración. Las fases presentes en las **Figuras 27, 29 y 31** corresponden a los difractogramas de cada muestra anterior al proceso de hidruración con los elementos Ti, V y Cr por separado, lo que significa que la síntesis de las aleaciones no fue lograda.

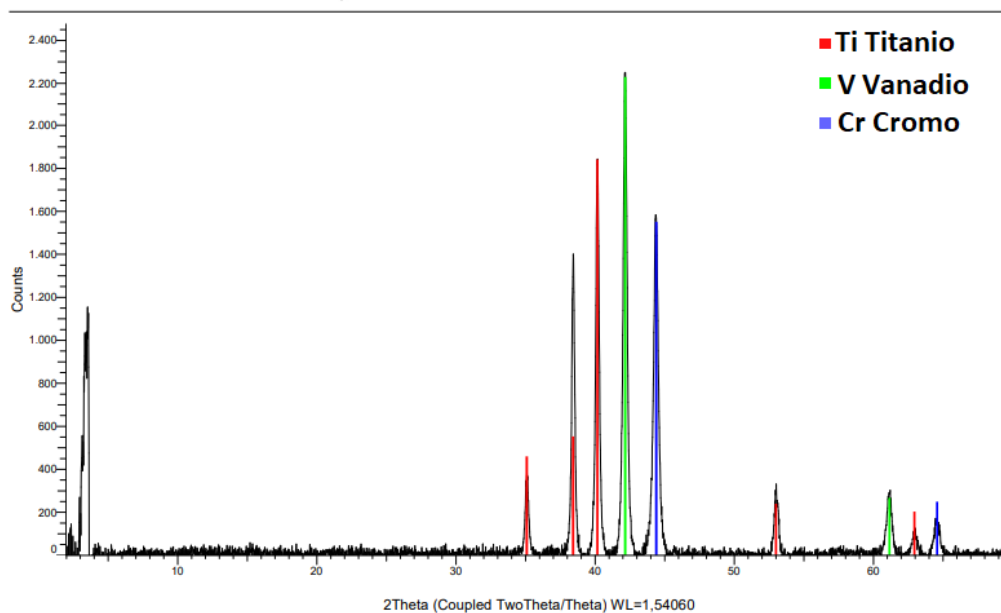
En las *Figuras 28, 30 y 32* se presentan las fases obtenidas posterior al proceso de hidruración para cada muestra. Se sintetizaron hidruros de titanio ( $TiH_2$  y  $Ti_2H$ ) e hidruros de vanadio ( $V_2H$ ). El cromo no reaccionó en ninguna prueba.

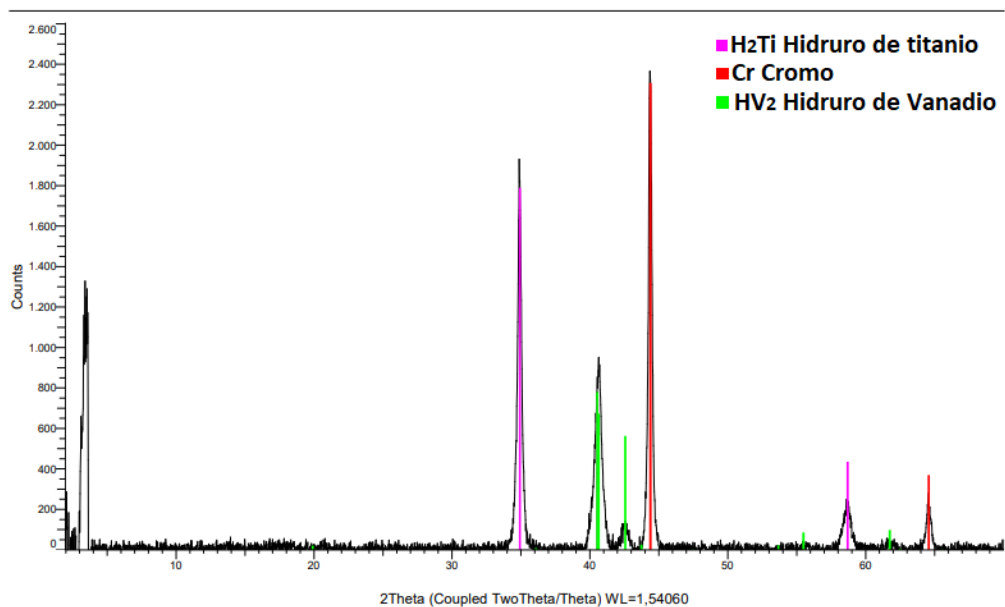
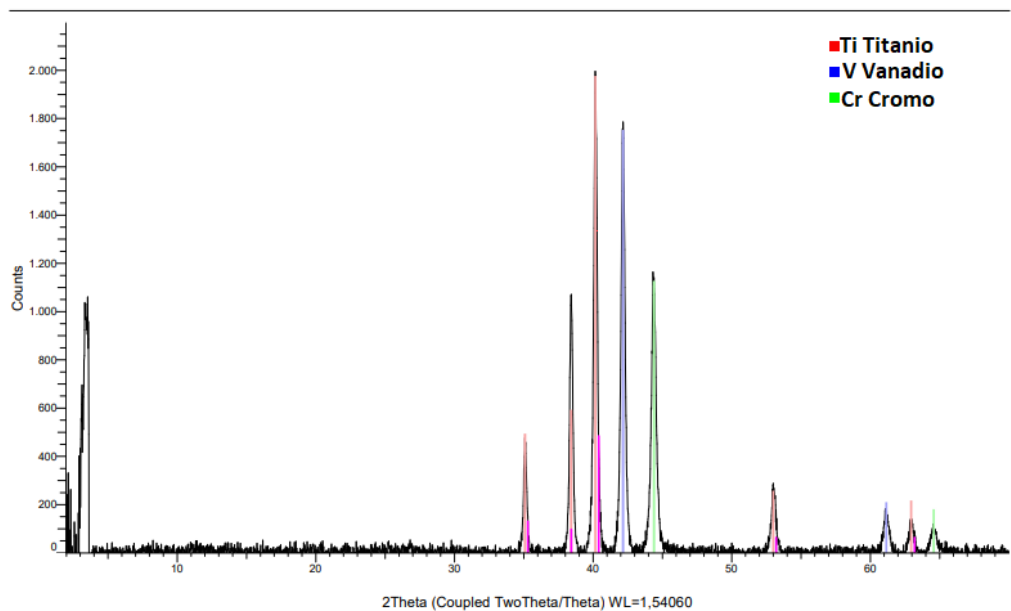
El tiempo de molienda en cada prueba es el factor determinante en las fases obtenidas. La *Figura 30* muestra el difractograma correspondiente a la prueba con menor tiempo de molienda (3 horas) donde se presentó únicamente la fase de hidruro de titanio ( $TiH_2$ ) como hidruro metálico. Asimismo, la prueba con el mayor tiempo de molienda (9 horas) correspondiente a la *Figura 32* presentó diferentes fases de hidruros metálicos como hidruro de titanio e hidruro de vanadio ( $TiH_2$  y  $V_2H$ ).

## Muestra 1

### Figura 27

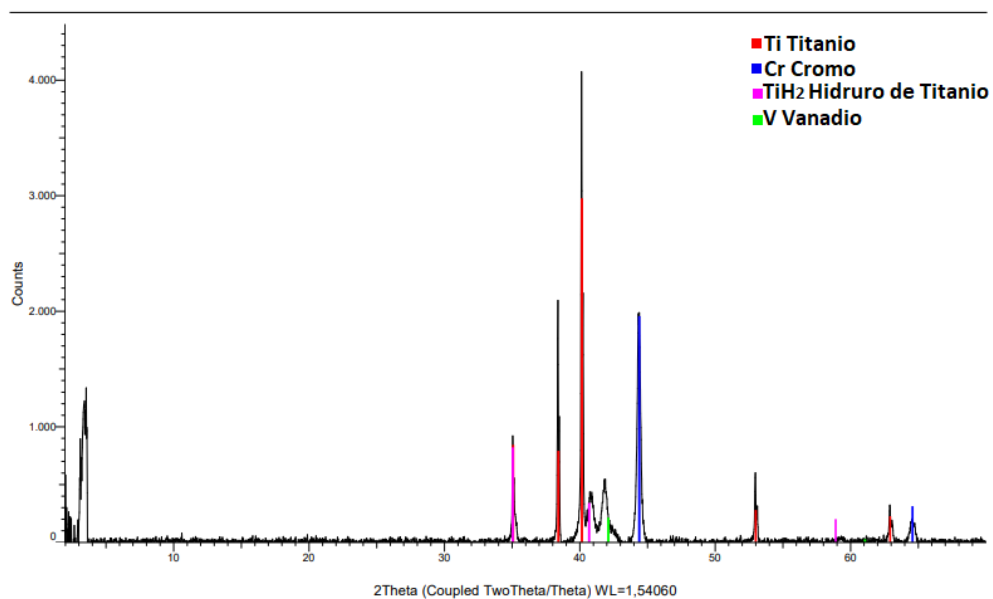
*Difractograma Ti-V-Cr muestra 1*



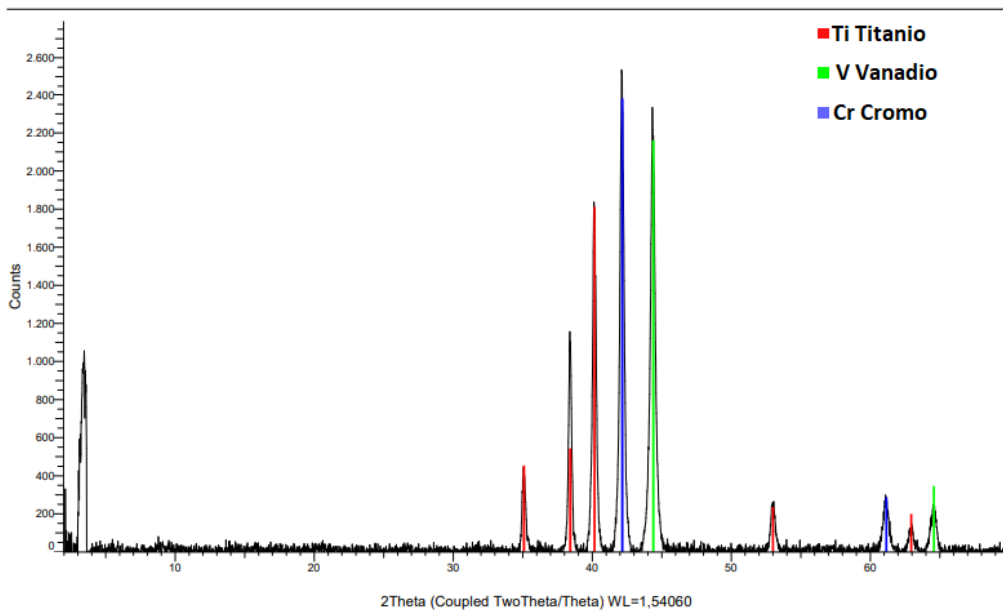
**Figura 28***Difractograma posterior a la hidruración muestra 1***Muestra 2****Figura 29***Difractograma Ti-V-Cr muestra 2*

**Figura 30**

*Difractograma posterior a la hidruración muestra 2*

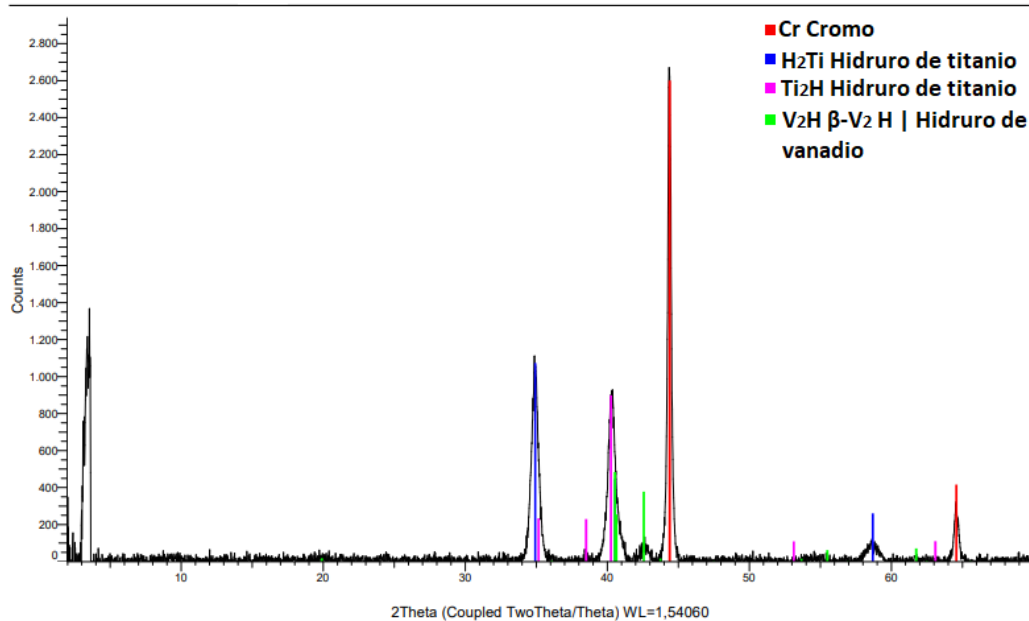
**Muestra 3****Figura 31**

*Difractograma Ti-V-Cr muestra 3*



### Figura 32

*Difractograma posterior a la hidruración muestra 3*



Como se puede observar en las **Figuras 27, 29 y 31** las fases predominantes fueron las de titanio, cromo y vanadio. Para determinar la presencia de una fase  $Ti_xV_xCr_x$  se debe realizar un refinamiento en los datos obtenidos por la prueba de DRX. Según (Zholdayakova et al., 2018) se requiere un mayor tiempo mayor a 50h de molienda para encontrar una mayor presencia de aleación como fase principal, teniendo en cuenta la configuración de la molienda mecánica presentada por el autor. Para encontrar una única fase de aleación con dichas configuraciones se requieren aproximadamente 100 horas de molienda (Zholdayakova et al., 2018).

#### 4.5 Pruebas Preliminares Ti

Se realizaron dos pruebas con titanio comercial (50 mesh = 297  $\mu\text{m}$ ) con la finalidad de encontrar el porcentaje de absorción de hidrógeno en titanio puro, a una presión inicial de 986 KPa durante una curva de calentamiento hasta 200 °C.

- **Activación:** Debido a que las muestras fueron manipuladas en atmósfera controlada en la caja de guantes, se optó por no realizar la activación de las muestras.
- **Hidruración:** Cada una de las muestras fue sometida a una rampa de calentamiento de 90 minutos, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 200°C, a una presión inicial de 986 KPa. Una vez la temperatura alcanzó el valor de 200°C, se mantuvo esta temperatura por 30 minutos más. Las propiedades iniciales de cada muestra se ilustran en la *Tabla 5*.

**Tabla 5**

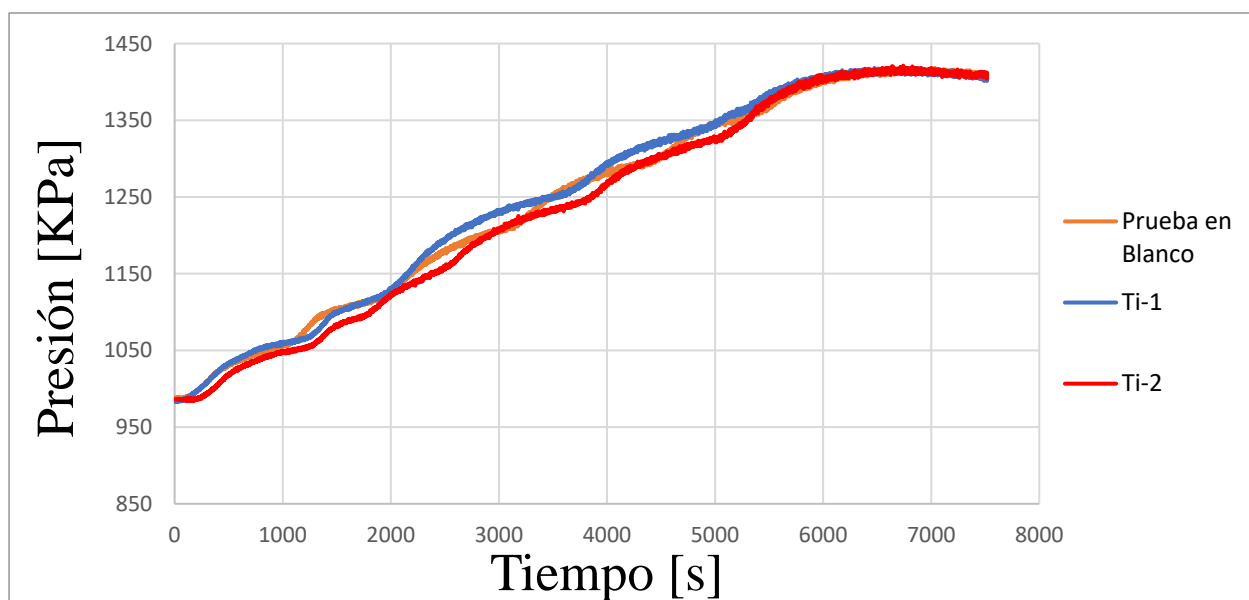
*Características muestras Ti sin activación*

	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>
Denominación	Ti-1	Ti-2
Tamaño de grano	297 $\mu\text{m}$	297 $\mu\text{m}$
Composición	Ti	Ti
Peso inicial	0.9981 [gr]	0.9974 [gr]
Activación	No	No

Los datos obtenidos de cada una de las pruebas junto con la prueba en blanco se muestran las figuras en la *Figura 33*.

**Figura 33**

*Resultados: presión vs tiempo Ti preliminar*



Las muestras de titanio y la prueba en blanco presentan la misma curva de presión en función del tiempo. Debido a la ausencia de un diferencial de presión en las pruebas se puede concluir que no hubo reacción de hidruración.

Los pesos finales de cada una de las muestras se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6**

*Absorción de hidrógeno en muestras Ti*

	Peso inicial [gr]	Peso final [gr]	Hidrógeno absorbido [gr]	Porcentaje peso (%)
<b>Ti-1</b>	0.9981	0.9991	0.001	0.1
<b>Ti-2</b>	0.9974	0.9974	0.0	0.0

*Características finales de las muestras de Ti sin activación, previas y posterior al proceso de hidruración*

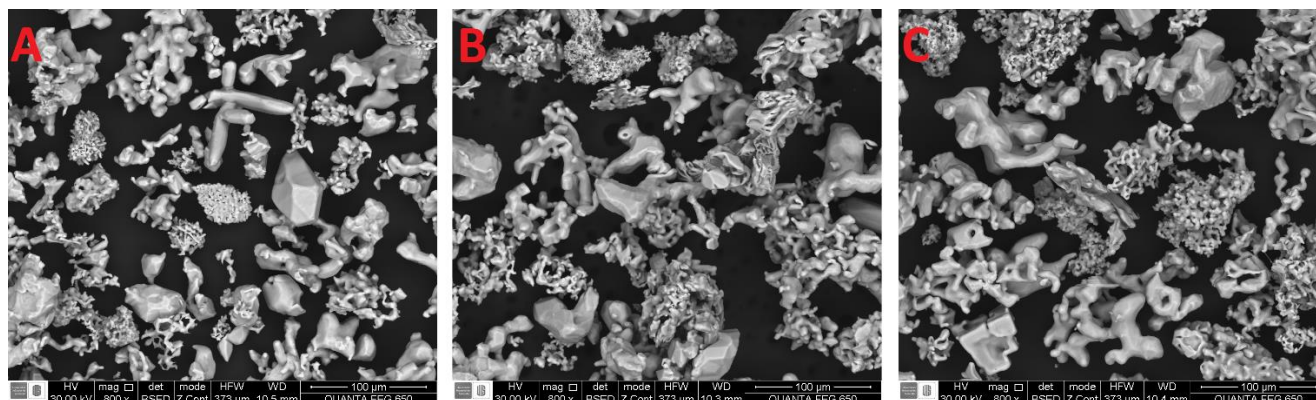
En la **Tabla 6** se puede observar que no hay diferencia apreciable entre los pesos de las muestras antes y después del proceso de hidruración, confirmando así, que no hubo absorción de hidrógeno.

#### 4.6 Microscopía Electrónica de Barrido

Con el objetivo de encontrar cambios en la distribución del aglomerado se realizaron micrografías a las muestras de titanio, antes y después de la hidruración, por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las imágenes de la microscopía se muestran en la **Figura 34**.

#### Figura 34

*Muestras de polvo de titanio anterior y posterior a las pruebas de hidruración*



**A:** polvo de Ti previo a las pruebas de hidruración 100 µm, **B:** Ti-1 100 µm, **C:** Ti-2 100 µm.

En las micrografías mostradas en la **Figura 34** no se observa una diferencia apreciable en el tamaño de grano o aglomeración de las partículas.

#### 4.7 Pruebas de Hidruración Ti

Se optó por realizar nuevas pruebas de hidruración para el titanio puro debido a que las primeras muestras no presentaron ningún cambio. Sin embargo, se realizó el proceso de activación

para estas muestras. Se realizaron dos pruebas más con titanio, bajo 4 horas de molienda para la muestra 1 y 8 horas de molienda para la muestra 2, con diferentes rampas de calentamiento y presiones iniciales.

- **Muestra 1:** se realizó una curva de calentamiento de 90 minutos hasta 250°C, esta temperatura se mantuvo durante una hora, y se realizó una segunda rampa de calentamiento de 90 minutos hasta 350°C. La presión inicial es de 2350 KPa.
- **Muestra 2:** se realizó una curva de calentamiento de 90 minutos hasta 300°C, esta temperatura se mantuvo durante otros 90 minutos. La presión inicial es de 2600 KPa.
- **Activación:** La activación se realizó manteniendo el vacío a una temperatura de 350°C durante 2 horas. Posteriormente, se mantuvo una atmósfera de argón durante el enfriamiento.

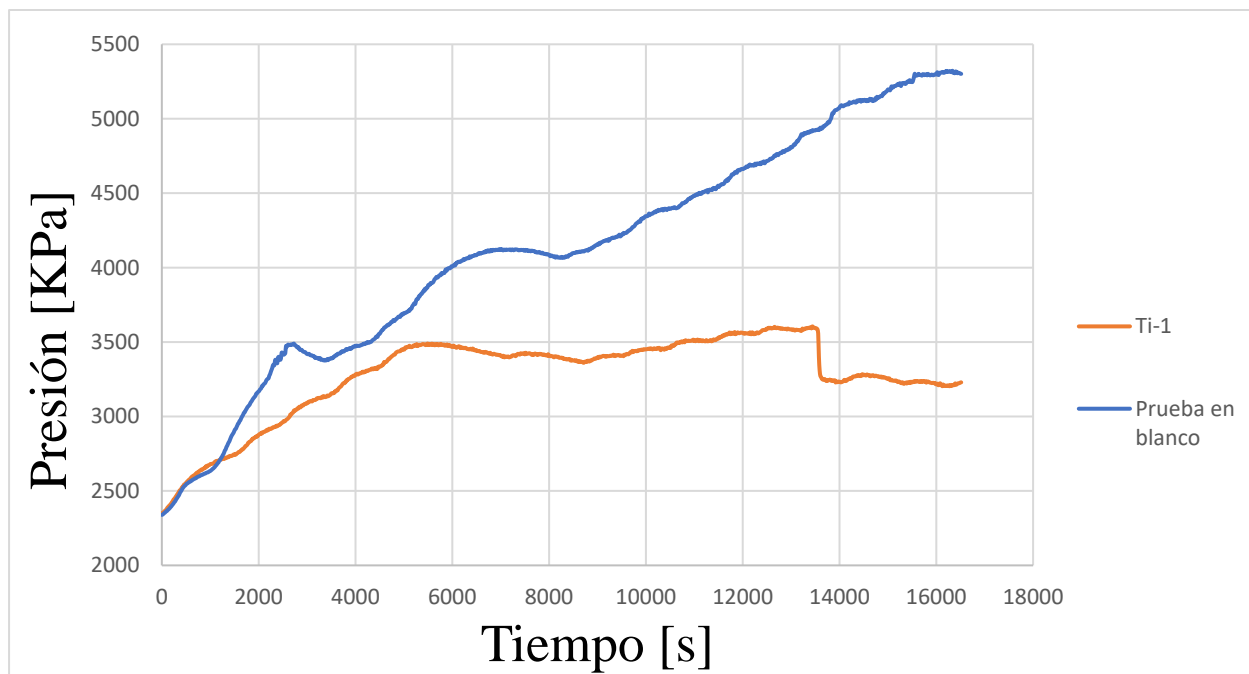
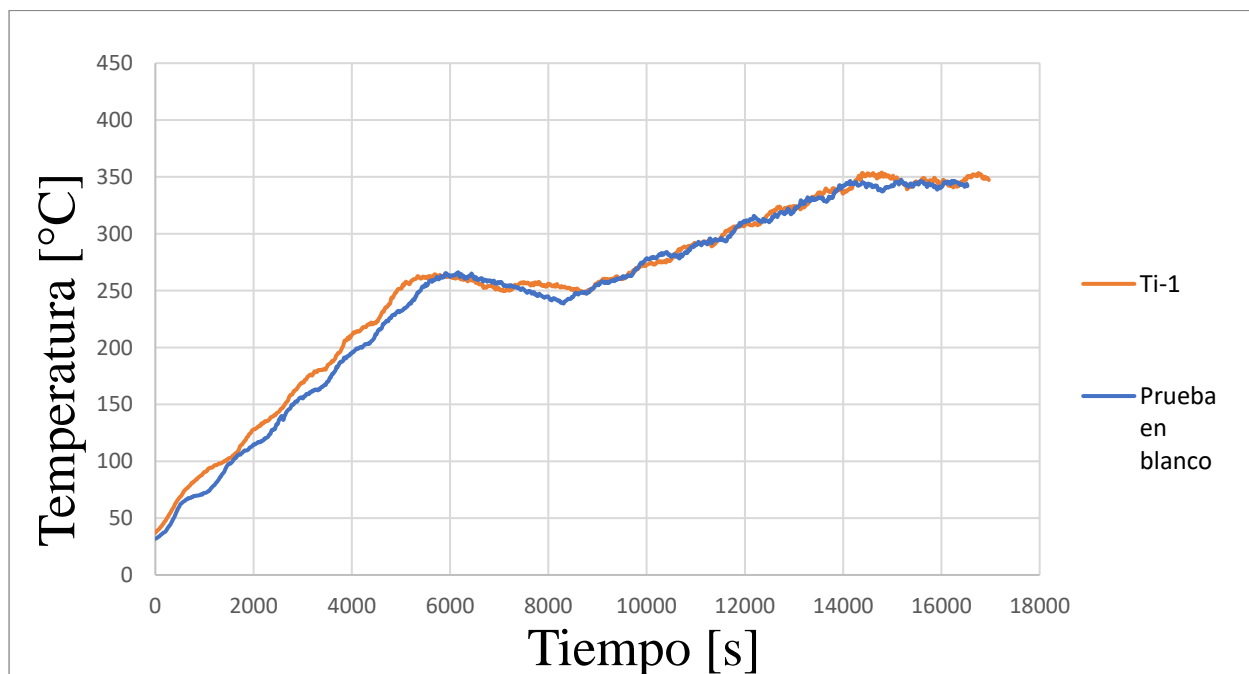
Las características iniciales de las muestras se muestran en la **Tabla 7**:

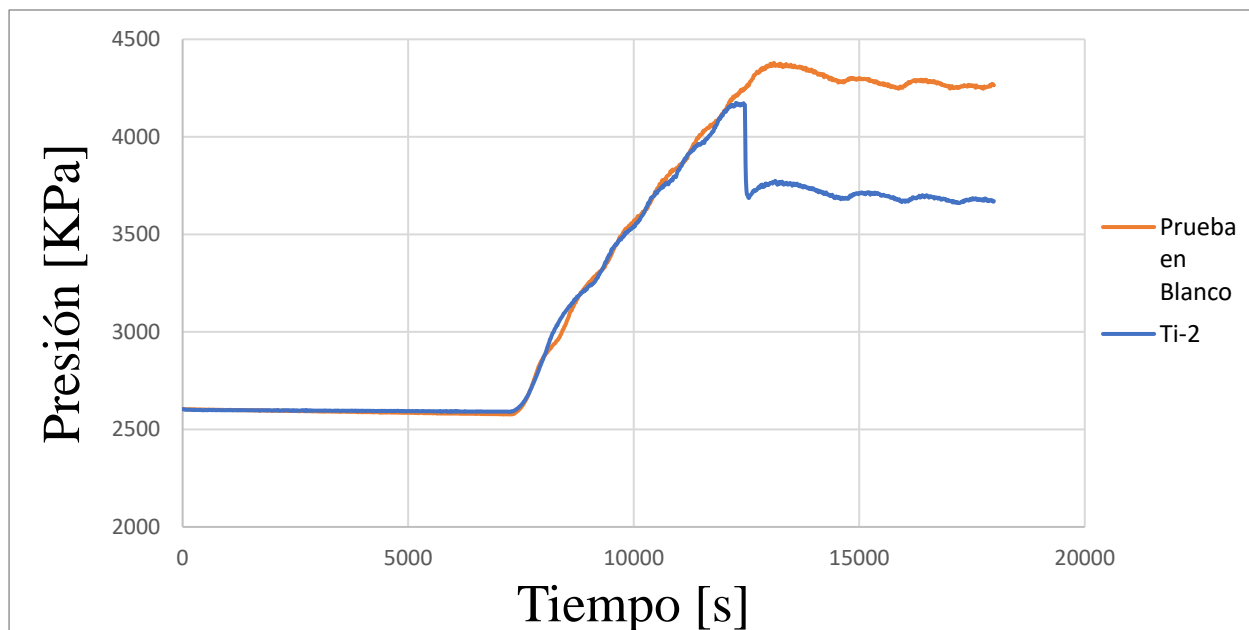
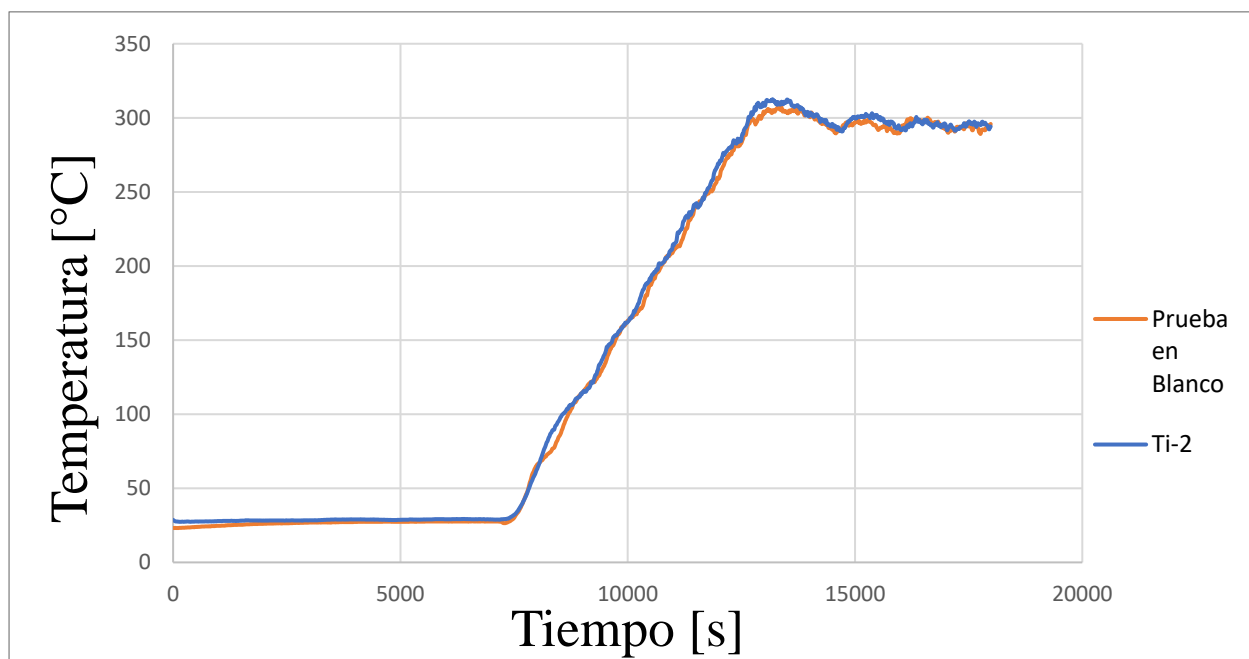
**Tabla 7**

*Absorción de hidrógeno muestras Ti*

	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>
Denominación	Ti-1	Ti-2
Tiempo de molienda	4 horas	8 horas
Composición	Ti	Ti
Peso inicial	1.2016 [gr]	1,4506 [gr]
Activación	Si	Si

Los datos obtenidos de cada una de las pruebas junto con la prueba en blanco respectiva a cada prueba, se muestran en las **Figuras 35 a 38**.

**Figura 35***Resultados: presión vs tiempo Ti-1***Figura 36***Resultados: temperatura vs tiempo Ti-1*

**Figura 37***Resultados: presión vs tiempo Ti-2***Figura 38***Resultados: temperatura vs tiempo Ti-2*

El peso final de cada una de las muestras fue registrado en la **Tabla 8**.

**Tabla 8**

*Absorción de hidrógeno en muestras Ti*

	<b>Peso inicial [gr]</b>	<b>Peso final [gr]</b>	<b>Hidrógeno absorbido [gr]</b>	<b>Porcentaje peso (%)</b>
<b>Ti-1</b>	1.2016	1.2286	0.025	1.69
<b>Ti-2</b>	1.4506	1.49511	0.0449	3.00

*Características finales de las muestras de Ti activadas, previas y posteriores al proceso de hidruración.*

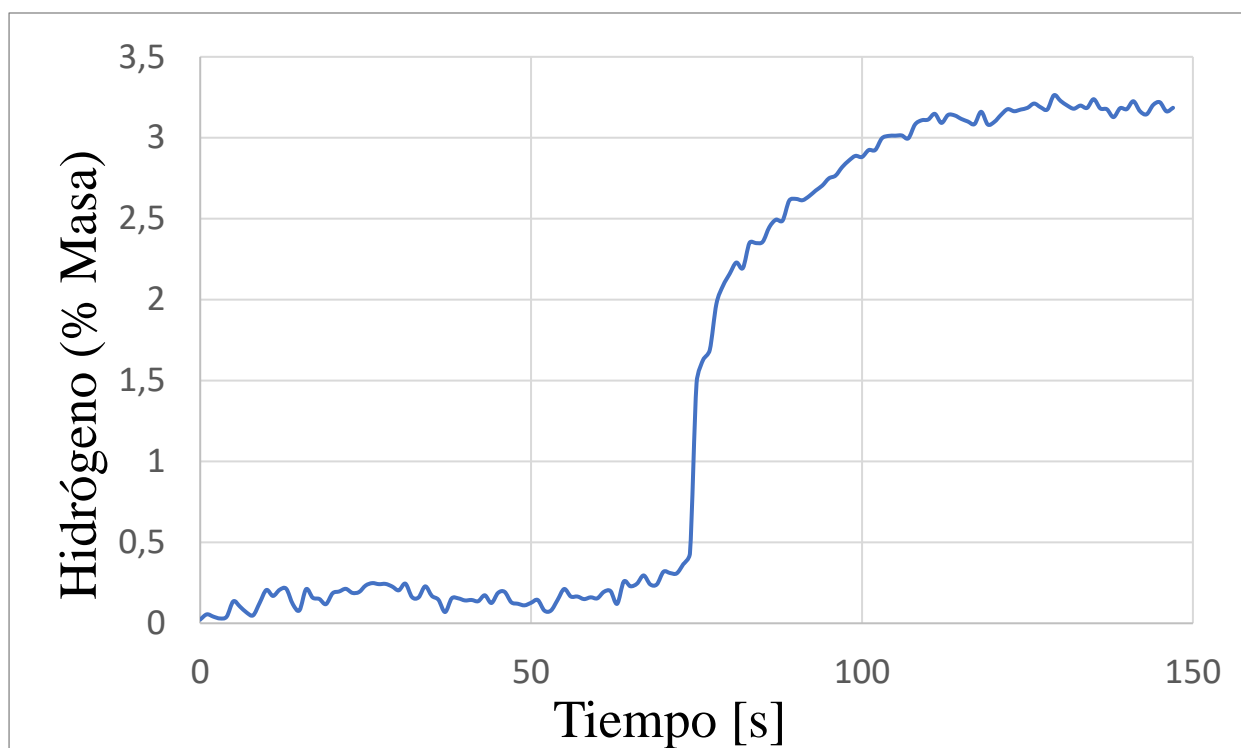
En la **Tabla 8** se puede observar la diferencia de pesos de las muestras debido al hidrógeno absorbido.

#### **4.7.1 Gráficas de la Cinética de la Reacción**

Con los datos obtenidos de la presión y la temperatura en el tiempo durante la reacción de hidruración se efectuaron los cálculos para la obtención de las siguientes gráficas mostradas en las **Figuras 39 y 40** que describen la cinética de la reacción para la muestra Ti-2.

**Figura 39**

*Porcentaje peso hidrógeno en función del tiempo*



*Reacción de hidruración, Ti a 285°C*

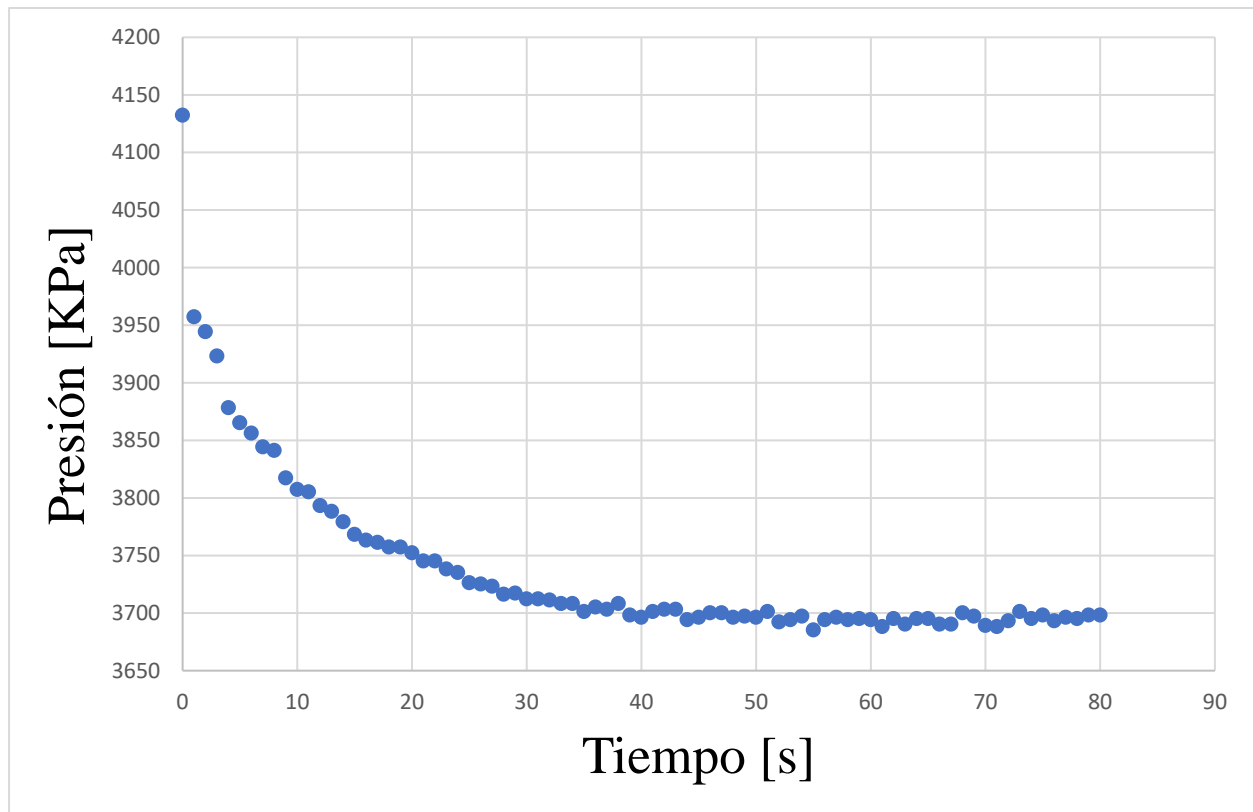
Para el cálculo de la masa de hidrógeno absorbida por la muestra se utilizó la aproximación de Peng-Robinson para gas real, calculando así la masa de hidrógeno en el volumen de control en cada momento de la reacción. El análisis arrojó un resultado de 3.18 %Peso al final de la reacción como se muestra en la **Figura 39**.

Al comparar los resultados tanto por el análisis gravimétrico (3.00 %peso **Tabla 8**) como por el análisis de la reacción (3.18 %Peso) se encontró un error de 6%, tomando como valor real el dato del peso arrojado por el análisis gravimétrico.

Al realizar una comparación con los datos en la literatura relacionados a la absorción de hidrógeno se encuentran datos similares como los arrojados por (Suwarno & Yartys, 2017) de:

- 3.83 %Peso en su primer ciclo de absorción a 850°C.
- 3.0 %Peso a una temperatura de 525°C
- 2.8 %Peso a una temperatura de 475°C

Según (Becker et al., 2015) el valor de absorción para el titanio alcanza un valor de hasta 3.2% Peso. Los resultados para las muestras en este trabajo corresponden a 1.69 %Peso y en el mejor caso 3.00% Peso. Teniendo en cuenta que la hidruración en la primera muestra de titanio (Ti-1 1.69 %Peso) no fue completa según los análisis por DRX, la segunda muestra (Ti-2 3.00%) muestra resultados dentro del rango de absorción encontrado en los trabajos anteriores. Así mismo, la diferencias en los tiempos de absorción y en general a la cinética de la reacción puede deberse a las diferencias en las condiciones y configuración de los experimentos.

**Figura 40***Presión en función del tiempo**Reacción de hidruración, Ti a 280°C*

#### 4.7.2 Difracción de rayos X

La caracterización de las muestras se realizó antes y después del proceso de hidruración, para esto se empleó el método de difracción de rayos X con el objetivo de identificar las fases presentes en cada muestra y validar la presencia de hidruros.

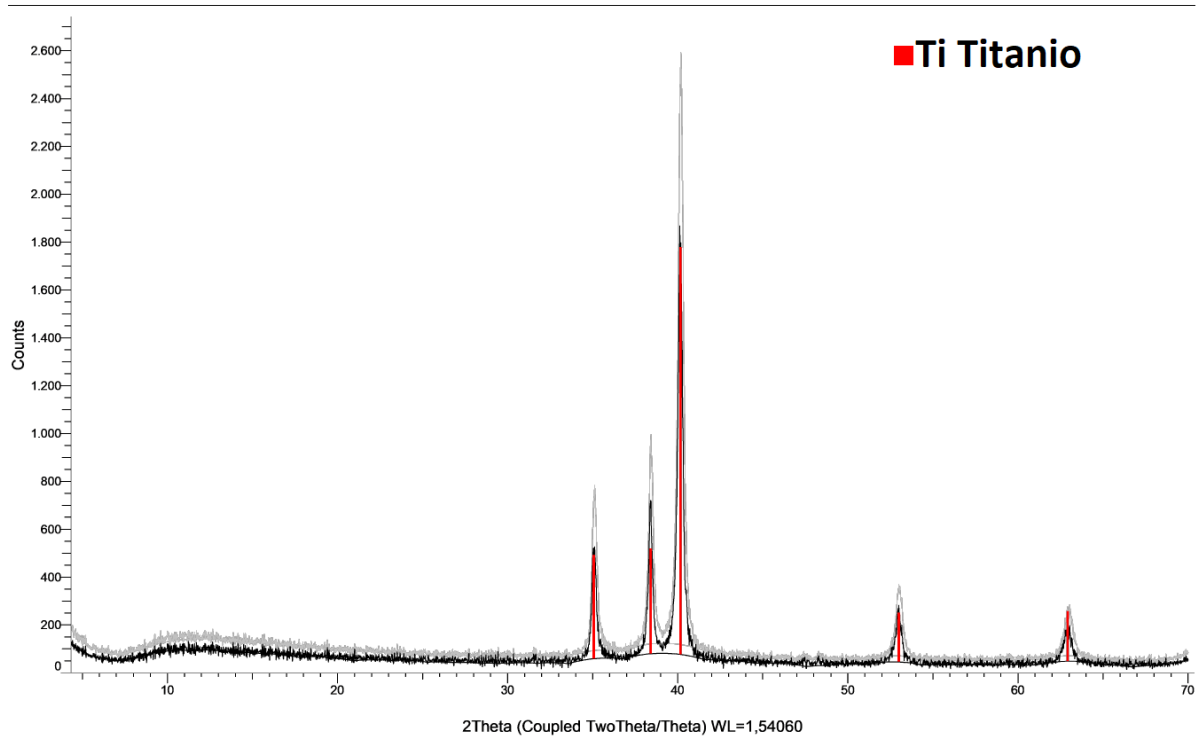
En la **Figura 41** se observa un difractograma de la muestra de titanio bajo 8 horas de molienda anterior al proceso de hidruración. En la **Figura 42** se observa el difractograma correspondiente a la muestra de titanio bajo 4 horas de molienda posteriormente al proceso de

hidruración. Se observa que la hidruración no fue completa debido a la presencia de titanio puro en el difractograma.

En la **Figura 43** se muestra el difractograma de la muestra de titanio bajo 8 horas de molienda posteriormente al proceso de hidruración. Se observa el hidruro de titanio ( $TiH_2$ ) totalmente formado. Este difractograma presenta otros picos de silicio de circonio ( $ZrSi_2$ ) posiblemente debido a contaminación durante el proceso de molienda.

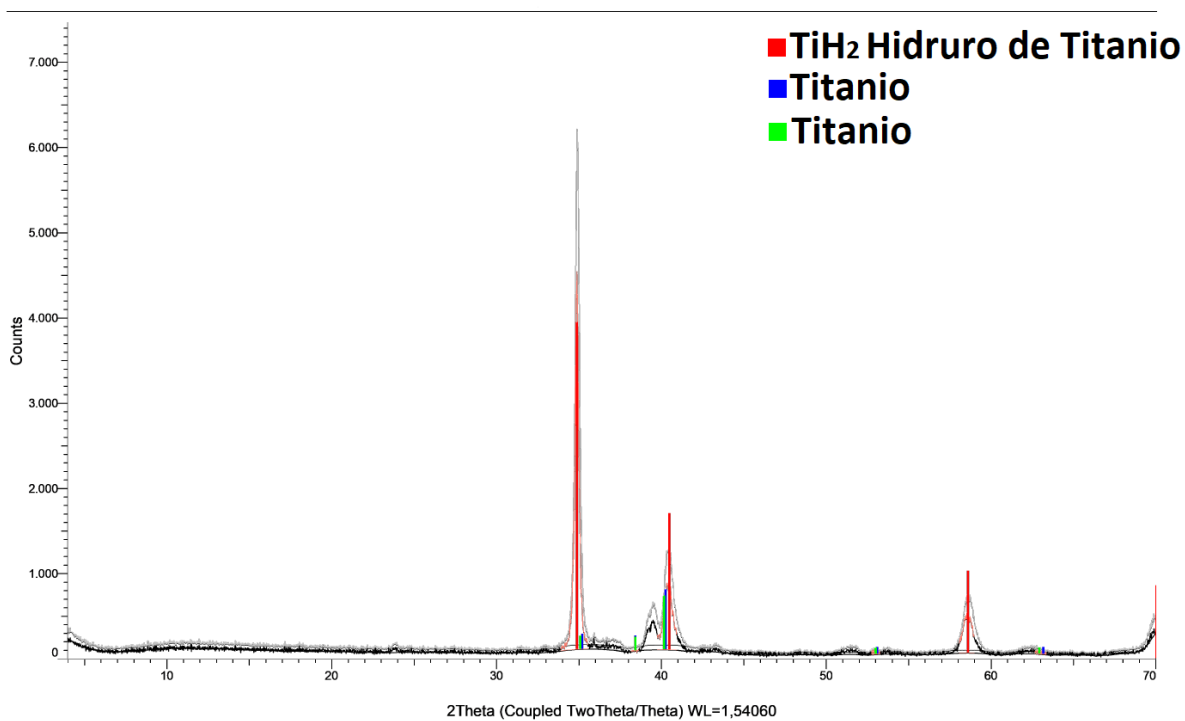
### Figura 41

*Diffractograma Ti 8 horas de molienda anterior a la hidruración*

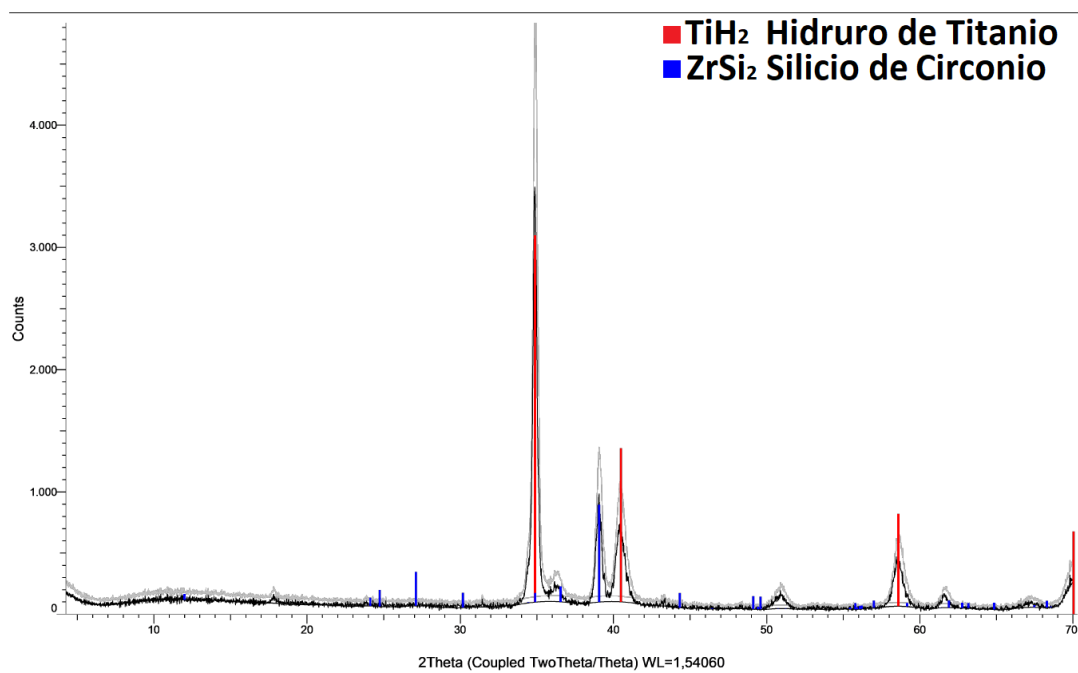


**Figura 42**

*Difractograma (Ti-1 4 horas de molienda) Posterior a la hidruración*

**Figura 43**

*Difractograma (Ti-2 8 horas de molienda) Posterior a la hidruración*

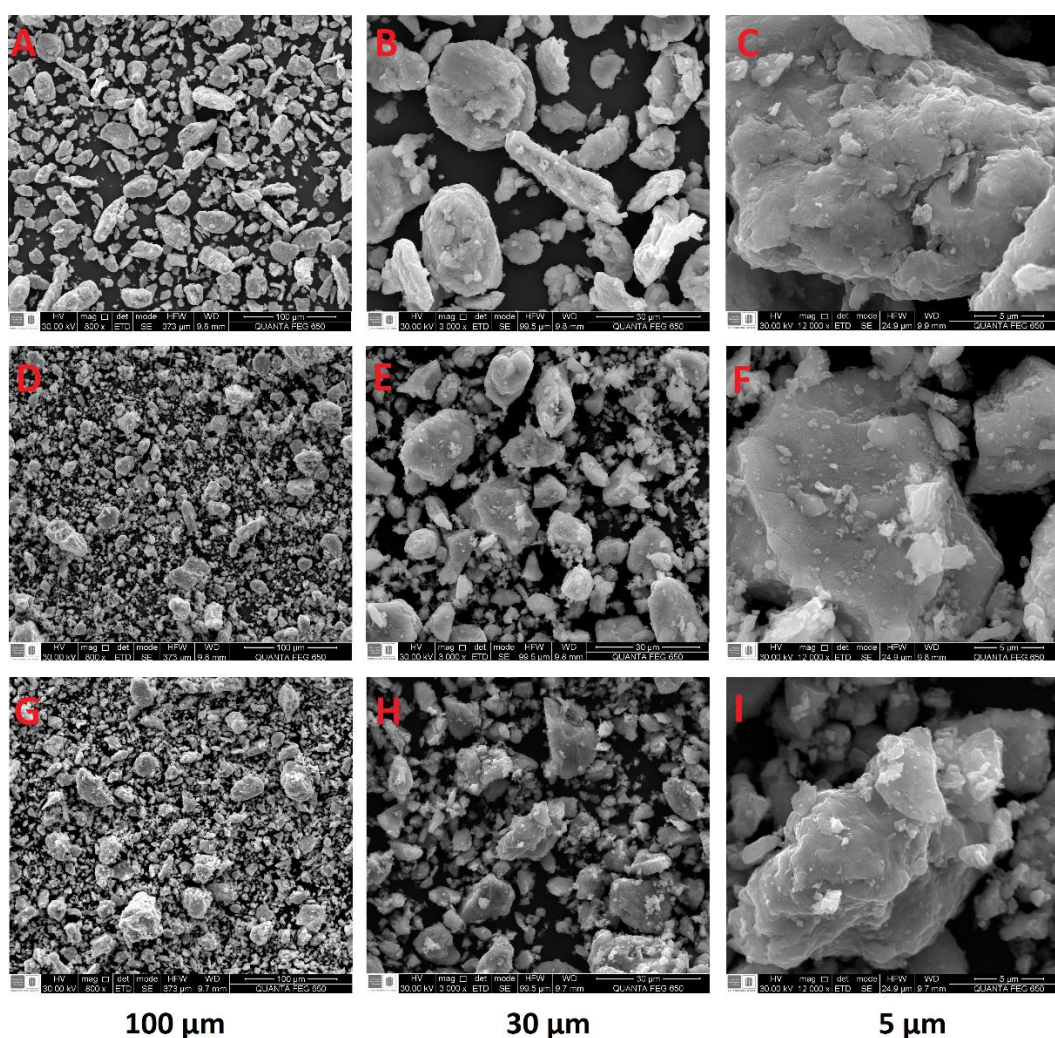


## 4.8 Microscopía Electrónica de Barrido

Con el objetivo de encontrar cambios en la distribución del aglomerado y realizar un análisis cualitativo de la morfología de las muestras se realizaron micrografías a las muestras del polvo de titanio antes y después de la hidruración por medio de la técnica de electrones secundarios. Las imágenes de la microscopía se muestran en la **Figura 44**.

**Figura 44**

*Micrografías muestras de titanio*

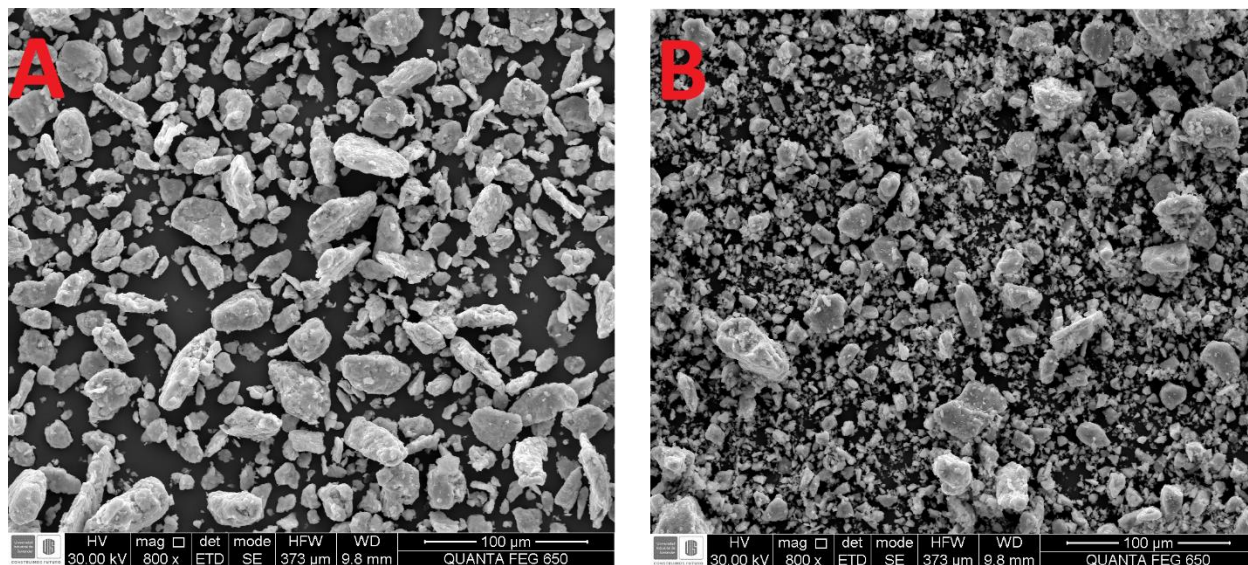


*Micrografías tomadas con electrones secundarios. Muestras de polvo de titanio bajo 8 horas de molienda anterior a las pruebas de hidruración (A, B y C). Muestras de polvo de titanio bajo 4 horas de molienda posterior al proceso de hidruración (D, E y F). Muestras de polvo de titanio bajo 8 horas de molienda posterior al proceso de hidruración (G, H y I).*

Para realizar una comparación cualitativa de las muestras antes y después del proceso de hidruración se hace una profundización en las micrografías A, D y G (zoom 100  $\mu\text{m}$ ) de la **Figura 44**. En las **Figuras 45 y 46** se muestra una comparación de las muestras antes y después del proceso de hidruración donde se observan diferencias en el tamaño de grano y del aglomerado, evidenciando así el proceso de pulverización debido a la reacción de hidruración. Este proceso de pulverización se produce por el rompimiento de las partículas debido a la expansión de generada por el proceso de hidruración (Choi & Song, 2020), de generarse ciclos repetidos de absorción y desorción es posible disminuir el tamaño del aglomerado y mejorar la capacidad de absorción (Puszkiel, 2012).

### Figura 45

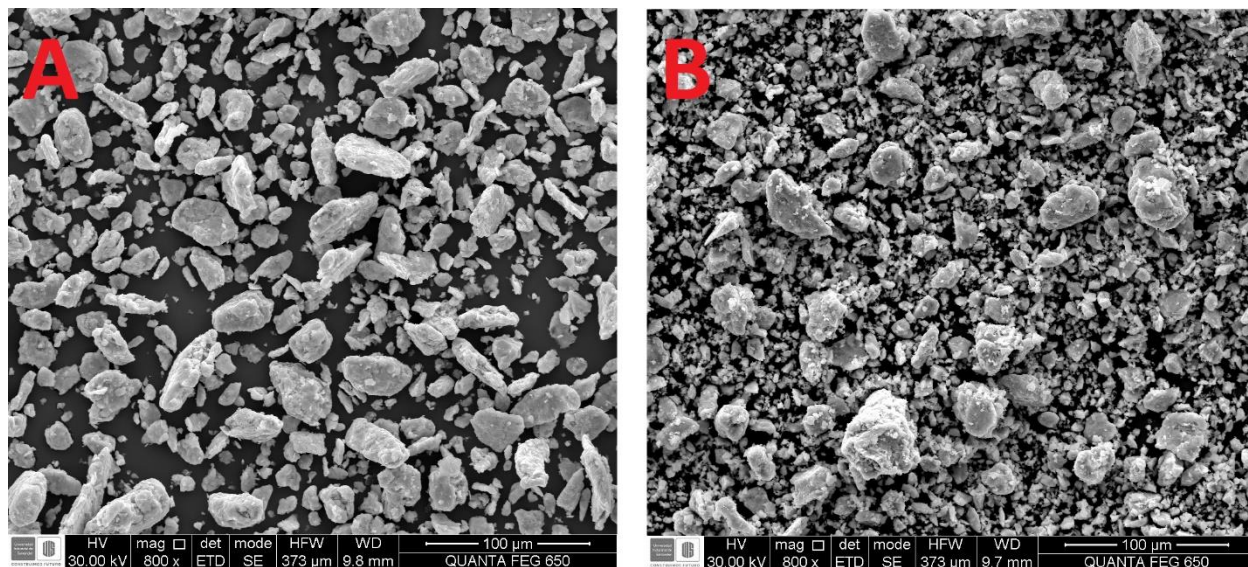
*Micrografías titanio Ti – Ti-1 ( $\text{TiH}_2$ )*



**A:** Muestra de polvo de titanio bajo 8 horas de molienda. **B:** Muestra de polvo de titanio, correspondiente a la muestra Ti-1, posterior al proceso de hidruración.

**Figura 46**

*Micrografías titanio Ti – Ti-2 (TiH<sub>2</sub>)*



*A: Muestra de polvo de titanio bajo 8 horas de molienda. B: Muestra de polvo de titanio, correspondiente a la muestra Ti-2, posterior al proceso de hidruración.*

## 5. Conclusiones

- La metodología implementada para el diseño y construcción del sistema de hidruración fue apropiada para el desarrollo de experimentos con hidruros metálicos a las condiciones termodinámicas planteadas. El sistema fue eficaz en la síntesis de hidruros en base titanio presentando facilidad en la obtención de datos para su posterior análisis. Los datos obtenidos de la cantidad de hidrógeno absorbido para las muestras de titanio corresponden a los encontrados en la literatura.
- La síntesis de las aleaciones *Ti-V* y *Ti-V-Cr* no fue obtenida por el método de aleado mecánico utilizado. Los tiempos de molienda de 9 horas no fueron suficientes para la conformación de la aleación. El resultado obtenido presentó los elementos de titanio, vanadio y cromo como elementos separados en el polvo metálico.
- Para las condiciones de temperatura de 250°C y presión de 1500 KPa en polvo con los elementos *Ti-V-Cr*, el factor determinante en la presencia de las fases y la cantidad de hidrógeno absorbido fue el tiempo de molienda. Mediante el método de difracción de rayos X se encontraron las fases de hidruro  $H_2Ti$ ,  $HV_2$ ,  $TiH_2$ ,  $Ti_2H$ ,  $V_2H$  y  $\beta-V_2H$ . El cromo no presentó hidruración bajo las mismas condiciones en ninguna prueba.
- Las muestras de titanio puro sin activación no presentaron reacción alguna a una temperatura inferior a 280°C. Al realizar la activación y aumentar la temperatura y la presión, la hidruración se presentó a una temperatura aproximada de 295°C. El mayor

porcentaje peso de hidrógeno absorbido (de 3.00% peso) se encontró en titanio puro bajo 8 horas de molienda donde se presentó hidruración completa en la muestra.

- Las micrografías realizadas para las muestras de titanio preliminares no muestran diferencia alguna en la distribución del aglomerado. Sin embargo, para las muestras de titanio, cuya activación fue realizada previamente a la hidruración, se muestra una disminución en el tamaño de las partículas y del aglomerado. Esto se debe probablemente a un proceso de pulverización de las partículas causado por la expansión al generarse la reacción de hidruración.

## Recomendaciones

- Con el objetivo de profundizar en la experimentación con hidruros metálicos con el dispositivo construido se requiere una bomba de vacío de diafragma con mayor capacidad, esto permitiría obtener hidrógeno con mayor pureza durante las pruebas eliminando posibles contaminantes como el aire atmosférico. Con la utilización de la bomba adecuada el proceso de activación aumenta su efectividad y se descartan posibles fuentes de error.
- Para futuras investigaciones se recomienda la utilización de una mayor cantidad de aleación, 100 – 400 gramos. Esto permitiría profundizar en el estudio de las propiedades de la reacción. De no ser posible, se recomienda utilizar un reactor con dimensiones apropiadas a las cantidades de aleación en la experimentación y su conjunta adaptación de los instrumentos de medición.
- Se recomienda complementar el software del sistema de medición para el procesamiento de datos en tiempo real con el objetivo de tener a disposición inmediata el porcentaje de hidrógeno por unidad de masa en las muestras.
- Se recomienda la utilización de un molino con mayor capacidad (molino de alta energía) con el objetivo de disminuir el tiempo de molienda en el proceso de síntesis de las aleaciones. La utilización de otro método como el método de aleado por fundición complementado con la molienda mecánica es otra opción para obtener las aleaciones necesarias.

### **Trabajo a Futuro**

Uno de los objetivos implícitos de este trabajo fue dotar al laboratorio de investigación en corrosión de un equipo con la capacidad de sintetizar hidruros metálicos midiendo las propiedades termodinámicas en tiempo real, con la capacidad de realizar experimentación a nivel macro (100 gr – 400 gr) de muestras para su uso en aplicaciones prácticas de almacenamiento de hidrógeno. Al momento de desarrollo de este trabajo se está llevando a cabo la investigación por el ingeniero metalúrgico José Amézquita titulada “Síntesis de hidruros metálicos en base Ti-V-Cr para almacenamiento de hidrógeno” de la Universidad Industrial de Santander con el dispositivo construido. Este trabajo hace parte de una serie de investigaciones relacionadas con la generación de baterías de hidrógeno para aplicaciones prácticas de baja potencia.

Se espera continuar con la experimentación de hidruros metálicos en base titanio, desde la síntesis de las aleaciones, caracterización, hidruración y posterior patente al determinarse correctamente sus propiedades de absorción y desorción. Así mismo, generar nuevas investigaciones de hidruros que se encuentren en los rangos de temperatura de 25°C – 400°C y presión de hasta 65 bar, junto con la implementación de un protocolo de seguridad para el trabajo con hidrógeno en laboratorio y ampliar así los rangos de operación en los experimentos.

Para investigaciones futuras se espera complementar el dispositivo con la utilización de un controlador de flujo para la generación de curvas PCI en tiempo real y profundizar en los estudios de cinética de la reacción de hidruración. La adaptación de un reactor con las dimensiones adecuadas para la experimentación con bajas cantidades de hidruro permitiría investigar con mayor facilidad los ciclos de absorción y desorción adicionando como tema de investigación la repetibilidad o vida útil de los hidruros.

### Referencias Bibliográficas

- Ballesteros, D. Y. P. (2015). *Proyecto de investigación científica convocatoria nacional para proyectos de investigación en almacenamiento de energía 2015*.
- Becker, F. G., Cleary, M., Team, R. M., Holtermann, H., The, D., Agenda, N., Science, P., Sk, S. K., Hinnebusch, R., Hinnebusch A, R., Rabinovich, I., Olmert, Y., Uld, D. Q. G. L. Q., Ri, W. K. H. U., Lq, V., Frxqwu, W. K. H., Zklfk, E., Edvhg, L. V, Wkh, R. Q., ... ح, فاطمی (2015). Modeling and simulation of high pressure hydrogen tank with dynamic wall. *Syria Studies*, 7(1), 37-72.  
[https://www.researchgate.net/publication/269107473\\_What\\_is\\_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/~reynal/Civilwars\\_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625](https://www.researchgate.net/publication/269107473_What_is_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/~reynal/Civilwars_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625)
- Bellosta von Colbe, J., Ares, J. R., Barale, J., Baricco, M., Buckley, C., Capurso, G., Gallandat, N., Grant, D. M., Guzik, M. N., Jacob, I., Jensen, E. H., Jensen, T., Jepsen, J., Klassen, T., Lototskyy, M. V., Manickam, K., Montone, A., Puzskiel, J., Sartori, S., ... Dornheim, M. (2019). Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15), 7780-7808.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>
- Chabane, D., Harel, F., Djerdir, A., Candusso, D., ElKedim, O., & Fenineche, N. (2016). A new method for the characterization of hydrides hydrogen tanks dedicated to automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(27), 11682-11691.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.048>

- Choi, E., & Song, M. Y. (2020). Hydriding and dehydriding features of a titanium-added magnesium hydride composite. *Medziagotyra*, 26(2), 199-204. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.26.2.22299>
- Diana, B. (2017). Almacenamiento de hidrógeno mediante hidruros metálicos: síntesis y caracterización. En *Universidad de Santander* (Vol. 1, Número 1).
- Facci, A. L., Lauricella, M., Succi, S., Villani, V., & Falcucci, G. (2021). Optimized modeling and design of a pcm-enhanced h<sub>2</sub> storage. *Energies*, 14(6), 1-13. <https://doi.org/10.3390/en14061554>
- Faisal, M., Kim, J. H., Cho, Y. W., Jang, J. Il, Suh, J. Y., Shim, J. H., & Lee, Y. S. (2021). Design of v-substituted tife-based alloy for target pressure range and easy activation. *Materials*, 14(17), 1-13. <https://doi.org/10.3390/ma14174829>
- Fruchart, Daniel. K. Ma. E. Lv. D. Zheng. W. Cui. S. Dong. W. Yang. Z. G. (2021). A First-Principles Study on Titanium-Decorated Adsorbent for Hydrogen Storage. *Energy Storage*, 14(6845), 115-132. <https://doi.org/10.1002/9781118557808.ch5>
- G. Sánchez, M. (2003). *Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno*. 55-68.
- Gray, E. M. A., & Webb, C. J. (2020). Metal-hydride hydrogen compressors for laboratory use. *JPhys Energy*, 2(3). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab9314>
- Hariyadi, A., Suwarno, S., Denys, R. V., von Colbe, J. B., Sætre, T. O., & Yartys, V. (2022). Modeling of the hydrogen sorption kinetics in an AB<sub>2</sub> laves type metal hydride alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162135>
- Hirscher, M., Yartys, V. A., Baricco, M., Bellosta von Colbe, J., Blanchard, D., Bowman, R. C., Broom, D. P., Buckley, C. E., Chang, F., Chen, P., Cho, Y. W., Crivello, J. C., Cuevas, F., David, W. I. F., de Jongh, P. E., Denys, R. V., Dornheim, M., Felderhoff, M., Filinchuk, Y., ... Zlotea, C. (2020). Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and

- future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*, 827. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>
- Huot, J., Ravnsbæk, D. B., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., & Jensen, T. R. (2013). Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Progress in Materials Science*, 58(1), 30-75. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.001>
- Jastrzębski, K., & Kula, P. (2021). Emerging technology for a green, sustainable energy promising materials for hydrogen storage, from nanotubes to graphene—a review. *Materials*, 14(10), 2499-2523. <https://doi.org/10.3390/ma14102499>
- Kuziora, P., Kuncce, I., McCain, S., Adkins, N. J. E., & Polański, M. (2020). The influence of refractory metals on the hydrogen storage characteristics of FeTi-based alloys prepared by suspended droplet alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(41), 21635-21645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.216>
- Liu, Y., Chabane, D., & Elkedim, O. (2021). Intermetallic compounds synthesized by mechanical alloying for solid-state hydrogen storage: A review. *Energies*, 14(18), 5758-5779. <https://doi.org/10.3390/en14185758>
- Liu, Y., & Young, K. H. (2016). Microstructure investigation on metal hydride alloys by electron backscatter diffraction technique. *Batteries*, 2(3), 1-13. <https://doi.org/10.3390/batteries2030026>
- Lototsky, M. V., Tolj, I., Pickering, L., Sita, C., Barbir, F., & Yartys, V. (2017). The use of metal hydrides in fuel cell applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 3-20. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>
- Loue, D. (1999). Powder X-Ray Diffraction , Applications. *Elsevier Ltd*, 3, 1865-1875.
- Martinelli, H., Riglos, V. C., & Puszkiel, J. (2018). Estudio y caracterización del efecto de compuestos con titanio sobre el sistema hidruro Li-B-Mg-H con alta capacidad de

- almacenamiento de hidrógeno. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(2), 1517-1526.  
<https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0459>
- Martínez, A., Barreneche, D., Bellon, D., Plata, D., Latorre, D., Porras, A., & Rincón, L. (2013). Estudio De Factibilidad De La Economía Del Hidrógeno En Colombia. *World Engineering Education Forum*, 1-8.
- Modi, P., & Aguey-Zinsou, K. F. (2021). Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications: A Review. *Frontiers in Energy Research*, 9(April), 1-25.  
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.616115>
- Nygård, M. M., Sørby, M. H., Grimenes, A. A., & Hauback, B. C. (2020). The influence of Fe on the structure and hydrogen sorption properties of Ti-V-based metal hydrides. *Energies*, 13(11), 1-11. <https://doi.org/10.3390/en13112874>
- Puszkiel, J. A. (2012). *Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno*. Universidad Nacional de Cuyo.
- Rönnebro, E. C. E., Whyatt, G., Powell, M., Westman, M., Zheng, F., & Fang, Z. Z. (2015). Metal hydrides for high-temperature power generation. *Energies*, 8(8), 8406-8430.  
<https://doi.org/10.3390/en8088406>
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121-1140.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
- Somo, T. R., Maponya, T. C., Davids, M. W., Hato, M. J., Lototsky, M. V., & Modibane, K. D. (2020). A comprehensive review on hydrogen absorption behaviour of metal alloys prepared through mechanical alloying. *Metals*, 10(5), 1-26. <https://doi.org/10.3390/met10050562>

- Suwarno, S., & Yartys, V. A. (2017). Kinetics of hydrogen absorption and desorption in titanium. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12(3), 312-317. <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.3.810.312-317>
- Syawitri, T. P. (2016). a Review: the Effect of Operating Conditions and Thermal Management on the Performances of Metal Hydride Hydrogen Storage Tank. *Media Mesin: Majalah Teknik Mesin*, 17(2), 38-43. <https://doi.org/10.23917/mesin.v17i2.2882>
- Takeichi, N., Takeshita, H. T., Oishi, T., Kaneko, T., Tanaka, H., Kiyobayashi, T., & Kuriyama, N. (2002). Hydrogenation of body-centered-cubic titanium-chromium alloys prepared by mechanical grinding. *Materials Transactions*, 43(8), 2161-2164. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2161>
- Tamura, T., Kamegawa, A., Takamura, H., & Okada, M. (2003). Hydrogen isotope effects on absorption properties of Ti-Cr-V alloys. *Materials Transactions*, 44(4), 641-644. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.641>
- Tarasov, B. P., Arbuzov, A. A., Volodin, A. A., Fursikov, P. V., Mozhzhuhin, S. A., Lototsky, M. V., & Yartys, V. A. (2022). Metal hydride – Graphene composites for hydrogen based energy storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 896, 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>
- Tarnawski, Z., & Kim-Ngan, N. T. H. (2016). Hydrogen storage characteristics of Ti- and V-based thin films. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(2), 141-146. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.05.003>
- Vega, A. (2009). *Síntesis de FeTi para el almacenamiento de hidrógeno y construcción de un tranque prototipo*. Instituto politécnico nacional.
- Vega, A., Chabane, D., Harel, F., Djerdir, A., Candusso, D., ElKedim, O., & Fenineche, N. (2016). A new method for the characterization of hydrides hydrogen tanks dedicated to automotive

- applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(27), 11682-11691.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.048>
- Wang, C. Y., Tien, H. C., Chyou, S. Der, Huang, N. N., & Wang, S. H. (2011). Hydrogen absorption/desorption in a metal hydride reactor accounting for varied effective thermal conductivity. *Journal of Marine Science and Technology*, 19(2), 168-175.  
<https://doi.org/10.51400/2709-6998.2152>
- Wijayanti, I. D., Denys, R., Suwarno, Volodin, A. A., Lototsky, M. V., Guzik, M. N., Nei, J., Young, K., Roven, H. J., & Yartys, V. (2020). Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154354. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154354>
- Zhang, S., Lee, L. H., Sun, Y., & Liu, Y. (2021). Materials for hydrogen mobile storage applications. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 632(5).  
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/632/5/052087>
- Zholdayakova, S., Gemma, R., Uchida, H. H., Sato, M., & Matsumura, Y. (2018). Mechanical composition control for ti-based hydrogen storage alloys. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 16(June), 298-301. <https://doi.org/10.1380/ejssnt.2018.298>