

Estudio basado en la literatura sobre hidruros metálicos base Ti-V-Cr en baterías Li-ion

César Augusto Aparicio Uribe

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Oscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Codirector

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2021

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Objetivos	11
1.1 Objetivo General	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. Cuerpo del Trabajo	12
2.1 Fundamentación teórica	12
2.1.1 Metodología	15
2.1.2 Resultados.....	15
3. Conclusiones	43
Referencias Bibliográficas	45
Apéndices.....	52

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Materia prima empleada y proceso de síntesis en aleaciones Ti-V-Cr.	17
Tabla 2. Materia prima más utilizada en síntesis de aleaciones Ti-V-Cr.	20
Tabla 3. Elementos aleantes más utilizados en una aleación Ti-V-Cr, materia prima, condiciones de operación y proceso de síntesis más utilizado.....	21
Tabla 4. Método de inserción de hidrógeno empleado en el proceso de síntesis de una aleación Ti-V-Cr.....	24
Tabla 5. Condiciones de operación: inserción de hidrógeno en una aleación. Ti-V-Cr.....	25
Tabla 6. Efecto de los elementos aleantes en las aleaciones Ti - V - Cr	29
Tabla 7. Desempeño electroquímico de hidruros metálicos en el uso de baterías.....	31

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo desarrollo del proyecto.	16
Figura 2. Ciclos de capacidad de absorción de hidrógeno.	26
Figura 3. Cantidad de hidrógeno desorbido a diferentes temperaturas.	27
Figura 4. Diagrama presión – cantidad de hidrógeno absorbido según suganthamalar.	27
Figura 5. Diagrama presión – cantidad de hidrógeno absorbido según yigang yan 28	28
Figura 6. Comportamiento electroquímico de una aleación compuesta por ti-v-ni-cr.	33
Figura 7. Comportamiento electroquímico de una aleación compuesta $tiv_{2,1-x}cr_xni_{0,3}$ donde (x=0 hasta x= 0.4); (b) % capacidad de descarga normalizada respecto el número de ciclos.	34
Figura 8. (a) comportamiento electroquímico de una aleación compuesta $tiv_{2,1-x}cr_xni_{0,3}$ donde (x=0,4 – 1,0); (b) % velocidad máxima de descarga [% hrd] respecto la corriente de descarga especifica.	35
Figura 9. Capacidad de descarga de la aleación $ti_{0,25}Zr_{0,75}ni_{1,35-x}mn_{0,65}V_x$ a diferentes densidades de corriente [ma/g] (a)100 (b)200 (c)300 37	37
Figura 10. Rendimiento y estabilidad cíclica de la aleación $ti_{0,2}Zr_{0,8}la_xni_{1,2}mn_{0,7}V_{0,12}fe_{0,12}$ (x = 0.01- 0.05) 38	38
Figura 11. Rendimiento de la aleación ab_{2-x} a diferentes densidades de corriente [ma/g] (a)100 (b)300 39	39
Figura 12. Relación capacidad máxima de descarga y cantidad de hidrógeno absorbido en un hidruro metálico a 100 ma/g. 40	40

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A: Glosario de términos usados en las ecuaciones de búsqueda.....	51
Apéndice B: Resultado de las ecuaciones a partir de los parámetros de búsqueda.....	52

Resumen

Título: Estudio basado en la literatura sobre hidruros metálicos base Ti-V-Cr en baterías li-ion.*

Autor: César Augusto Aparicio Uribe**

Palabras Clave: Baterías litio-ion, Síntesis, Hidrógeno, Comportamiento electroquímico.

Descripción:

En este proyecto se realizó un estudio basado en la literatura sobre hidruros metálicos base Ti – V – Cr en baterías Li-ion, se realizó una investigación de diferentes artículos con ayuda de una base de datos suministrada por la Universidad Industrial de Santander para identificar los métodos de síntesis más empleados en aleaciones Ti – V – Cr, así mismo, estos artículos consultados sirvieron como base para encontrar las condiciones de operación necesarias para obtener una aleación que pueda absorber grandes cantidades de hidrógeno y para terminar una vez seleccionadas las condiciones de operación adecuadas se estimó el comportamiento electroquímico que pueda obtener una aleación Ti – V – Cr con ciertos elementos aleantes como Zr y Mn.

En el desarrollo de este proyecto se clasificaron en Microsoft excel diferentes artículos en tablas para identificar las principales características de las aleaciones investigadas según cada objetivo previamente planteado, seguidamente se realizó un análisis detallado y una comparación de los artículos con el fin de determinar los mejores resultados, estos resultados deberían servir como apoyo a posteriores investigaciones experimentales donde se desee sintetizar un hidruro metálico capaz de absorber grandes cantidades de hidrógeno para utilizarlo como ánodo en baterías litio-ion.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos, Doctor en Química. Codirector: Darío Yesid Peña Ballesteros, Doctor en Corrosión

Abstract

Title: Study based on the literature on Ti-V-Cr base metal hydrides in lithium ion batteries *

Author: César Augusto Aparicio Uribe **

Key Words: Lithium-ion batteries, Synthesis, Hydrogen, Electrochemical behavior.

Description:

In this project, a study based on the literature on Ti - V - Cr base metal hydrides in Li-ion batteries was carried out, an investigation of different articles was carried out with the help of a database provided by the Industrial University of Santander to identify the synthesis methods most used in Ti - V - Cr alloys, likewise, these articles consulted served as a basis to find the necessary operating conditions to obtain an alloy that can absorb large amounts of hydrogen and to finish once the operating conditions were selected Suitable electrochemical behavior was estimated that a Ti-V-Cr alloy can obtain with certain alloying elements such as Zr and Mn.

In the development of this project, different articles were classified in Microsoft Excel in tables to identify the main characteristics of the alloys investigated according to each previously set objective, followed by a detailed analysis and comparison of the articles in order to determine the best results. These results should serve as support for further experimental research where it is desired to synthesize a metal hydride capable of absorbing large amounts of hydrogen to use it as an anode in lithium-ion batteries.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos, Doctor in Chemistry. Codirector: Darío Yesid Peña Ballesteros, Doctor in Corrosion.

Introducción

Recientemente, la demanda energética mundial ha ido aumentando, siendo amortiguada principalmente por los combustibles fósiles, como el petróleo, el carbón y el gas natural. Aunque dichos combustibles han suplido nuestras necesidades, también son responsables de una gran parte de la contaminación ambiental en nuestro planeta, causada principalmente por las emisiones de CO₂; Con el aumento del uso de la tecnología nos vemos en la necesidad de obtener más insumos o medios para almacenar grandes cantidades de energía con la menor contaminación posible, ya que se estima que para el año 2050 muchas reservas de dichos combustibles se agotarán (Shafiee S. et al. , 2009).

A raíz de esto se empezó la investigación y desarrollo de energías alternas. Las cuales fueran más amigables con el medio ambiente, más económicas y, sobre todo, en las que se aproveche al máximo la energía que esté disponible (Posso F. et al. , 2002). Según el periódico El País de Madrid, la economía global crece en un 3.4% anual, la urbanización de las pequeñas ciudades, el uso de dispositivos electrónicos, y automóviles eléctricos generará un aumento en la demanda energética mundial de casi el 40% para el año 2040 (Delgado Cristina et al. , 2020) por lo que tener dispositivos de almacenamiento de energía cada vez con mayor capacidad, económicos, seguros y sostenibles se ha convertido en una necesidad. Dispositivos como las baterías de flujo, los supercondensadores o las baterías de litio han servido en aplicaciones, eléctricas, informáticas, automotrices y estáticas, estos han suplido nuestras necesidades, pero debido a la gran demanda venidera es muy probable que las capacidades de estos dispositivos no sean suficientes.

Las baterías de iones de litio se han convertido en uno de los avances de la ciencia más importante de los últimos años, desde su comercialización en los años 90. Su capacidad de almacenamiento ronda los 150 Wh/kg, mucho mayor que las baterías comunes como las de Pb-ácido usadas en la industria automotriz o las de Ni-Cd que tan solo cuentan con una capacidad de almacenamiento de 35Wh/kg (Linden D. et al. , 2002). Las baterías de iones de litio como la de cátodo de LiCoO_2 y ánodo de grafito se basan principalmente en el transporte de los iones a través de un electrolito de un electrodo al otro, intercalando los iones de litio en la estructura (Boluffer T. et al. , 2008). El mecanismo de intercalación no es el único, también existen los electrodos de conversión, este mecanismo se presenta en óxidos, sulfuros, nitruros, fosfuros y fluoruros, pero en este proceso se observan cambios volumétricos que afectan las capacidades del electrodo. Oumellal y colaboradores comprobaron que los hidruros metálicos permitían una absorción de litio proporcional a la cantidad de hidrógeno en el hidruro, como el caso del MgH_2 (Oumellal et al. , 2008).

En este sentido, el presente trabajo busca definir el método de síntesis más empleado a la hora de obtener hidruros metálicos base Ti – V – Cr, así mismo, las condiciones de operación que aseguren la mayor cantidad de hidrógeno absorbido, considerando que, al tener un alto contenido de hidrógeno la aleación, el hidruro metálico formado podrá presentar un desempeño electroquímico apropiado como ánodo en baterías de Li-ion, todo esto para apoyar posteriores investigaciones experimentales.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Definir las condiciones de síntesis de hidruros metálicos con base en la bibliografía, a partir de una aleación base de Ti-V-Cr que presente un desempeño electroquímico apropiado como ánodo en baterías de Li-ion.

1.2 Objetivos Específicos

Definir los métodos más utilizados de síntesis en aleaciones de Ti-V-Cr.

Proponer las mejores condiciones de operación para la síntesis de hidruros metálicos basados en aleaciones de Ti-V-Cr.

Estimar el desempeño electroquímico de hidruros metálicos de aleaciones de Ti-V-Cr con base en la revisión bibliográfica.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Fundamentación teórica

Hidruros metálicos: Almacenar grandes cantidades de energía en pleno desarrollo tecnológico se ha convertido en un desafío, por tanto, es vital encontrar materiales capaces de hacerlo, en los últimos años se ha comprobado que el hidrógeno es capaz de reaccionar con muchas aleaciones o metales puros formando compuestos comúnmente conocidos como hidruros. Estos hidruros son capaces de transformar el hidrógeno absorbido en energía, y, por tanto, se empezaron a emplear como sustitutos de electrodos en baterías (Martins M. et al. , 2008), los hidruros de Mg y Li son los más utilizados debido a su capacidad de almacenamiento de hidrógeno que supera el 2.5 %wt, cabe recalcar que para alcanzar dicha capacidad de almacenamiento es necesario que el material se someta a ciertas condiciones de temperatura y presión, las cuales se encuentran en un rango de 0 a 400 °C y de 0 a 30 atm respectivamente.

Se debe agregar que, además de su capacidad y velocidad para almacenar hidrógeno, los hidruros metálicos son buenos conductores eléctricos, lo que los convierte en materiales muy deseados en aplicaciones electroquímicas, cabe recalcar que los hidruros metálicos son sólidos quebradizos por lo que su uso cíclico afecta su apariencia y propiedades, por ende, actualmente se están investigando las mejores condiciones para sintetizarlos garantizando la estabilidad durante un ciclo de vida largo (Ares R. et al. , 2018), para tener en cuenta, los hidruros metálicos son utilizados en aplicaciones como reductores, desecantes, plaguicidas, colorantes y suplementos, en la actualidad los más usados son LiH, NaH, KH, BeH₂, CaH₂, MgH₂, FeH₃.

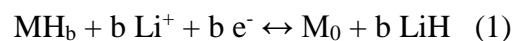
Aleaciones Ti – V – Cr: Las aleaciones de Ti – V – Cr destacan entre las aleaciones metálicas por sus excelentes propiedades físicas y químicas, su baja densidad y resistencia a altas temperaturas los convierte en los materiales idóneos en aplicaciones aeronáuticas y espaciales, son usados básicamente para construir forjados estructurales, discos de ventilación, álabes y palas de turbina, al mismo tiempo, su alta resistencia mecánica promueve su aplicación en sistemas de intercambio térmico presentes en las industrias energética y nuclear, estas aleaciones son más resistentes a las vibraciones, por lo cual los espesores de los intercambiadores pueden ser más delgados, lo que facilita el intercambio de calor, por último su alta resistencia a la corrosión y estabilidad química permite que la mayoría de los medios acuosos neutros y ácidos no afecten las propiedades de la aleación por lo tanto también se han utilizado en aplicaciones de procesos químicos (Lowde et al, 2020).

Dicho lo anterior, las aleaciones Ti – V – Cr se han investigado y se han podido sintetizar a partir de polvos metálicos, soluciones sólidas y minerales de óxido a diferentes temperaturas y concentraciones con el fin de garantizar las mejores propiedades, dando lugar a estructuras tipo FCC, HCP y BCC, siendo esta última la más deseada, ya que le otorga a la aleación excelente estabilidad y el suficiente espacio volumétrico para absorber algún elemento aleante. Por ende, su uso ha ido en aumento y se han considerado como candidatos potenciales para el almacenamiento de hidrógeno (Tsai D. et al. , 2011).

Baterías de Li – ion: Las baterías de litio son celdas galvánicas que se basan principalmente en la diferencia de potencial electroquímico para su funcionamiento, estas aparecieron por primera vez en 1976, pero su uso comercial no empezó hasta el año de 1991.

Gracias a que el litio es el metal con el menor potencial de reducción electroquímico (-3.05 V) tiene tendencia a donar su electrón más externo, por lo tanto, cede electrones a cualquiera lo que lo convierte en un metal muy reactivo. Cuando se carga la batería, los iones de litio se mueven de electrodo a electrodo través del electrolito, durante la descarga, el proceso ocurre de manera opuesta, los iones de litio se separan del cátodo para desplazarse nuevamente al ánodo, esta intercalación de iones de litio es lo que genera la energía en las baterías, generalmente los ánodos de las baterías de litio están fabricados en óxido de litio cobalto, óxido de litio fosfato u óxido de litio manganeso mientras que el cátodo está fabricado generalmente en carbono poroso (Villatoro R. et al. , 2019)..

Gracias a la relación que existe entre la absorción de hidrógeno y la absorción de litio se han utilizado todo tipo de materiales metálicos (binarios, ternarios) en busca de obtener los mejores resultados posibles siguiendo la reacción de conversión propuesta en la ecuación 1. Donde M es el material metálico utilizado, y b el coeficiente que indica la capacidad de absorción de hidrógeno (Cheng Q. et al. , 2018).



Como se puede observar en la reacción de conversión de la ecuación 1, el coeficiente b indica la capacidad del hidruro de almacenar hidrógeno, ahora bien, este coeficiente está relacionado con la capacidad de almacenar iones de Li^+ , por lo que al ocurrir la reacción, el hidrógeno presente en el metal migra hacia el litio formando un nuevo hidruro metálico [b LiH],

por lo que se podría concluir que la reacción de conversión da lugar a una reacción de desplazamiento.

2.1.1 Metodología

El presente estudio ha sido desarrollado mediante varias etapas las cuales aportan un mejor enfoque para comprender las condiciones más eficientes en la obtención de hidruros metálicos base Ti-V-Cr.

1. Búsqueda de información previa.

Durante esta etapa se recopiló información sobre las aleaciones base Ti-V-Cr con ayuda de bases de datos como ScienceDirect, Knovel, Scopus. Suministradas por la Universidad Industrial de Santander

2. Clasificación de información según objetivos

La información previamente recopilada se clasificó en diferentes aspectos, tales como: métodos de síntesis empleados en la obtención de las aleaciones Ti-V-Cr, elementos que se añaden durante su síntesis para mejorar la propiedades físicas y químicas (Nb, Zr, Al, Mn, Fe, Ni, etc.) y los procesos para reducir su tamaño (aleado mecánico, molienda reactiva, molienda de trituración, etc.) teniendo en cuenta las condiciones de temperatura, presión, atmósfera, velocidad y ciclos. En las que se lleva a cabo el proceso.

3. Organización de información clasificada.

Una vez la información está clasificada, se organizó con ayuda de Excel y Mendeley según autor, año y resultados de la investigación.

4. Desarrollo del estudio en cuestión.

A partir de la información analizada, se ha propuesto el método más adecuado para la síntesis de la aleación Ti-V-Cr, teniendo en cuenta los elementos empleados, su estructura, concentración y condiciones a las que se debe realizar el proceso como temperatura, presión, atmósfera.

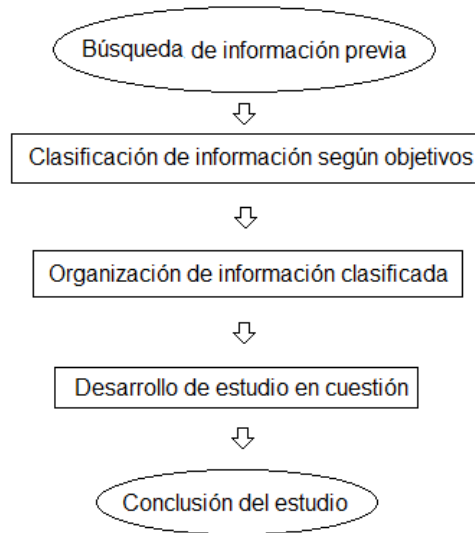
5. Conclusión del estudio.

Al final del estudio se ha estimado el comportamiento de la aleación Ti-V-Cr, teniendo en cuenta la capacidad de absorción de hidrógeno, la estabilidad, la energía de activación y la homogeneidad en la estructura.

En la Figura 1 se puede observar el diagrama de flujo que se ha empleado en el desarrollo de este proyecto.

Figura 1

Diagrama de flujo desarrollo del proyecto.



2.1.2 Resultados

Métodos más utilizados de síntesis en aleaciones de Ti-V-Cr.

En la Tabla 1 se presentan diferentes artículos en los cuales se sintetizaron aleaciones compuestas por Titanio, Vanadio y Cromo (Ti – V – Cr), en estos se evidencia que tipo de materia prima se empleó, el método de síntesis y la estructura obtenida al final del proceso.

N. A. Medvedeva y colaboradores comprobaron que al sintetizar aleaciones Ti – V – Cr, para almacenar hidrógeno, en solución sólida y fusionarlas en un horno de inducción de alta frecuencia se podría obtener una aleación con una estructura final tipo BCC y FCC (Medvedeva N. et al. , 2019), al analizar los resultados se concluyó que este tipo de estructura no es deseada debido a que se pierde estabilidad de la fase BCC dificultando el proceso de absorción y desorción de hidrógeno.

Tabla 1**Materia prima empleada y proceso de síntesis en aleaciones Ti-V-Cr.**

Aleación Ti-V-Cr					
Autor – Año	Artículo	Materia prima	Reducción de tamaño	Síntesis	Estructura Final
Seong-Hyeon Hong – 2013	Synthesis of a Ti –Cr – V alloy by pulsed current assisted reaction	Óxidos de mineral (TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃)	Molienda mecánica	Fusión por arco eléctrico	BCC
Ricardo Floriano – 2016	Mg-based Nanocomposites for Hydrogen Storage Containing Ti-Cr-V Alloys as Additives	Polvos metálicos (alta pureza)	Molienda mecánica	Fusión por arco eléctrico	BCC
N. A. Medvedeva – 2019	Effect of hydrogenation on metal distribution in Ti-V-Cr alloys	Solución Solida	-	Inducción de alta frecuencia	BCC – FCC
Viney Dixit – 2020	Investigation of dehydrogenation of Ti-V-Cr alloy by using in-situ neutron diffraction	Polvos metálicos (alta pureza)	-	Fusión por arco eléctrico	BCC – FCC
Chanchal Ghosh – 2015	Alloy design and microstructural evolution in V-Ti-Cr alloys	Polvos metálicos (alta pureza)	-	Fusión por arco eléctrico	BCC
Kaveh Edalati – 2018	Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys: Investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes	Polvos metálicos (alta pureza)	-	Fusión por arco eléctrico	BCC

Jeong-Hyun Yoo – 2009	Effects of substituting Al for Cr in the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy on its microstructure and hydrogen storage properties	Polvos metálicos (alta pureza)	-	Fusión por arco eléctrico	BCC
Sung-Wook Cho – 2007	Hydrogen absorption–desorption properties of $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy	Polvos metálicos (alta pureza)	-	Fusión por arco eléctrico	BCC
S. Miraglia – 2012	Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y}$ alloys	Polvos metálicos (alta pureza)	Molienda mecánica	Fusión por arco eléctrico	BCC

Por otra parte, Seong-Hyeon Hong y Myoung Youp Song encontraron que al sintetizar una aleación Ti – V – Cr a partir de óxidos de mineral (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3) en un horno de inducción eléctrica, es necesario realizar un calentamiento previo a temperaturas superiores de los 1273 K, para así reducir los óxidos en forma de $CO(g)$ y $CO_2(g)$, cabe recalcar que para que esta reacción se lleve a cabo es fundamental añadir carbono en polvo al molino de bolas durante el proceso de reducción de tamaño de los óxidos (Hong S. et al. , 2012).

Adicionalmente, Ricardo Fiorentino y colaboradores sintetizaron polvos metálicos de Titanio, Vanadio y Cromo en un horno de fusión por arco eléctrico para obtener una aleación capaz de mantenerse estable a temperatura ambiente durante los procesos de absorción y desorción de hidrógeno, por ello para mantener una estructura homogénea refundieron la aleación sintetizada 3

veces, obteniendo una estructura BCC y logrando estabilidad en la misma (Floriano R. et al. , 2016). De manera análoga Viney Dixit sintetizaron polvos metálicos de Ti – V – Cr en un horno de fusión por arco eléctrico, pero en este caso no se realizó una nueva fundición, la aleación obtenida presentó una estructura no homogénea [BCC (89%) – FCC (11%)] afectando la estabilidad de la aleación durante los procesos de desorción de hidrógeno (Dixit V. et al. , 2019).

Comparando los métodos de síntesis de la tabla 1. Se puede afirmar que el método de síntesis por horno de inducción eléctrica es el más usado en los artículos y considerando que es necesario refundir la aleación obtenida para homogeneizarla, hace que el uso de este horno sea el más adecuado debido a los bajos costos de operación, es de esperar que la aleación obtenida independientemente de la aplicación a desarrollar tenga una estructura tipo BCC la cual mejoraría la estabilidad y propiedades de esta.

Como se puede corroborar en las tablas 1 y 2 la materia prima más empleada en los procesos de síntesis de aleaciones Ti – V – Cr son los polvos metálicos de alta pureza ($\# > 99.5$) % principalmente por su fácil adquisición y practicidad, generalmente el tamaño de estos polvos metálicos entregados por el fabricante oscila entre 50 – 500 μm por lo que no es necesario realizar un proceso de reducción de tamaño, esto se pudo observar en las investigaciones realizadas por Jeong-Hyun Yoo, Sung-Wook Cho y colaboradores en las cuales se estudió el comportamiento de una aleación Ti – V – Cr sintetizada a partir de polvos metálicos de alta pureza, a pesar de que estos polvos no contaron con un proceso previo de reducción de tamaño (molienda mecánica) se logró obtener una estructura final homogénea tipo BCC (Yoo J. et al. , 2008). Por otro lado, debido a que la estructura final BCC de los polvos metálicos es muy estable, es necesario realizar un

proceso de precalentamiento entre 373 – 673 kelvin [K] durante 2 horas [h] para asegurar un rendimiento óptimo de dicha aleación (Miraglia D. et al. , 2012), (Ghosh C. et al. , 2015).

Tabla 2.

Materia prima más utilizada en síntesis de aleaciones Ti-V-Cr.

Aleación Ti – V – Cr	
Materia Prima	Cantidad de Artículos
Solución solida	1
Polvos metálicos	7
Óxidos de mineral	1

En ocasiones realizar un proceso de síntesis de una aleación con los elementos fundamentales no es rentable, ya sea por elevados costos o propiedades insuficientes, por lo tanto, es común encontrar elementos aleantes (Zr, Mn, Nb, Fe) en los procesos de síntesis de estas.

Por ello, adicionalmente se realizó una investigación para determinar que procesos de síntesis son utilizados en la obtención de una aleación Ti – V – Cr con elementos aleantes. En la tabla 3 se muestra un compendio de investigaciones con elementos aleantes como Zr, Nb, Mn y Fe.

Viney Dixit, K. Shashikala y colaboradores sintetizaron polvos metálicos de alta pureza en un horno eléctrico de alta frecuencia para obtener aleaciones Ti – V – Cr – Zr, en estas se pudo comprobar que es necesario realizar un precalentamiento, a dicha aleación, para que el proceso ocurra eficientemente y se concluyó que la adición de Zr suprime la separación de fases, por lo tanto, mejora la estabilidad de la aleación (Shashikala K. et al. , 2009). Por otra parte, R. Araujo

y A. Martínez sintetizaron una aleación de Ti – V – Cr agregando Nb, en forma de polvos metálicos y óxidos de mineral respectivamente en hornos eléctricos de alta frecuencia, debido al tamaño de los óxidos de mineral fue necesario realizar un proceso previo de reducción de tamaño, una vez se redujo, está se sometió a un proceso de precalentamiento para mejorar el proceso. Se pudo concluir que el Nb es un estabilizador de la aleación a bajas temperaturas (Martínez A. et al. , 2011), (de Araujo-Silva R. et al. , 2018). Cabe resaltar que Zhao M. y K. Young realizaron el mismo proceso de síntesis adicionando Mn y Fe respectivamente, estos encontraron que el Mn le da estabilidad a la aleación a elevadas temperaturas (durante los ciclos de absorción y desorción de H₂) mientras que Young concluyó que el hierro disminuye la estabilidad de la aleación (Guéguen A. et al. , 2010), (Young K. et al. , 2014).

Tabla 3.

Elementos aleantes más utilizados en una aleación Ti–V–Cr, materia prima, condiciones de operación y proceso de síntesis más utilizado.

Aleación Ti – V – Cr				
Autores – Año	Artículos	Elemento y Materia primas	Condiciones de operación y tamaño	Proceso más utilizado
Viney Dixitab, Lambertvan Eijckc, Jacques Huot – 2020	Investigation of dehydrogenation of Ti–V–Cr alloy by using in-situ neutron diffraction	Zr - Polvos metálicos	Pre – Calentamiento (200 – 400) °C durante 2 h, 100 – 500 μm	- Horno eléctrico
K. Shashikala*, Seemita Banerjee, Asheesh Kumar, M.R. Pai, C.G.S. Pillai - 2009	Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti			

R. de Araujo-Silva, A.M. Neves, L.E.R. Vega, M.R.M. – 2018	Synthesis of β -Ti-Nb alloys from elemental powders by high-energy ball milling and their hydrogenation features	Nb - Polvos metálicos	Pre – Calentamiento (100 – 300) °C durante 2 h, 100 – 500 μ m	- Horno eléctrico
A.Martínez D.S.dos Santos – 2012	Influence of the substitution of V by Nb in the structure and properties of hydrogen absorption/desorption of TiCr _{1.1} V _{0.9} alloy	- Óxido de mineral		
Jian-Yih Wanga,*, Rong-Ruey Jengb, Jo-Kuang Niehb, Shyong Leeb, Sheng-Long Leeb – 2007	Comparing the hydrogen storage alloys—TiCrV and vanadium-rich TiCrMnV	Mn - Polvos metálicos	Pre – Calentamiento (200 – 400) °C durante 2 h, 100 – 500 μ m	- Horno eléctrico
Chai, Y., Zhao, M. – 2005	Recent development of several solid solution hydrogen storage alloy			
A. Guéguen, J.-M. Joubert, M. Latroche – 2011	Influence of the C14 Ti _{35.4} V _{32.3} Fe _{32.3} Laves phase on the hydrogenation properties of the body-centered cubic compound Ti _{24.5} V _{59.3} Fe _{16.2}	Fe - Polvos metálicos	Pre – Calentamiento (100 – 300) °C durante 1 h, 100 – 500 μ m	- Horno eléctrico
K. Young*, T. Ouchi, J. Nei, T. Meng – 2015	Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys			

De la tabla 3 se puede determinar que la materia prima más utilizada independientemente del elemento aleante añadido son los polvos metálicos de alta pureza, así mismo que en el proceso de síntesis en horno eléctrico es el más empleado y, finalmente, es necesario que la aleación

obtenida se someta a un precalentamiento a una temperatura de 673 K durante 2 h asegurando el mejor rendimiento.

Para determinar las condiciones de operación adecuadas en el proceso de síntesis de una aleación Ti – V – Cr, se tomarán como guía los datos mencionados en las tablas 1 y 2, por tanto, en este análisis se escogerán los polvos metálicos de alta pureza como materia prima, al mismo tiempo se seleccionará el horno de inducción eléctrico como lugar para que ocurra el proceso de síntesis.

Condiciones de operación para la síntesis de hidruros metálicos basados en aleaciones de Ti–V-Cr.

Los hidruros metálicos se han transformado en uno de los materiales más importantes de los sistemas de conversión de energía, su capacidad de absorber hidrógeno, almacenarlo para posteriormente recuperarlo, y su relación con la absorción de iones de litio (Li^+), los convierten en los materiales metálicos más deseados en aplicaciones electroquímicas, especialmente como electrodo negativo en las baterías de iones de litio.

En la Tabla 4, se puede observar que independientemente del objetivo planteado por cada artículo el método de inserción de hidrógeno más empleado en la síntesis de aleaciones Ti – V – Cr es el calentamiento con atmósfera controlada, cabe aclarar que este método se caracteriza por una reacción sólido – gas, y consiste principalmente en la disminución del porcentaje de oxígeno presente en una cámara de conservación (Gloves Box) para posteriormente agregar hidrógeno (H_2)

a alta presión, y por tanto, es de esperar que la reacción final de como resultado la formación de un hidruro.

Tabla 4.

Método de inserción de hidrógeno empleado en el proceso de síntesis de una aleación Ti–V–Cr.

Aleación Ti – V – Cr		
Materia prima: Polvos metálicos		Síntesis: Horno eléctrico
Autor – Año	Artículo	Inserción de hidrógeno
Asheesh Kumar – 2012	Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti ₂ CrV alloy	Calentamiento con atmósfera controlada
Chia-Chieh Shen – 2015	Cyclic hydrogenation stability of g-hydrides for Ti ₂₅ V ₃₅ Cr ₄₀ alloys doped with carbon	Calentamiento con atmósfera controlada
Suganthamar Selvaraj – 2018	Study of cyclic performance of V-Ti-Cr alloys employed for hydrogen compressor	Calentamiento con atmósfera controlada
M. Balcerza – 2020	Effect of Cr on the hydrogen storage and electronic properties of BCC alloys: Experimental and first principles study	Calentamiento con atmósfera controlada
Yigang Yan – 2007	The effect of Si on V ₃₀ Ti ₃₅ Cr ₂₅ Fe ₁₀ BCC hydrogen storage alloy	Calentamiento con atmósfera controlada
Chaoling Wu – 2010	Hydrogen storage and cyclic properties of V ₆₀ Ti _(21.4Dx) Cr _(6.6Lx) Fe ₁₂	Calentamiento con atmósfera controlada
Yigang Yan – 2006	Effect of Al on hydrogen storage properties of V ₃₀ Ti ₃₅ Cr ₂₅ Fe ₁₀ alloy	Calentamiento con atmósfera controlada
Thomas Bibienne – 2015	Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr ₇ Ni ₁₀	Calentamiento con atmósfera controlada

En la tabla 5. Se puede observar las condiciones de operación para la inserción de hidrógeno en una aleación Ti – V – Cr según diferentes autores.

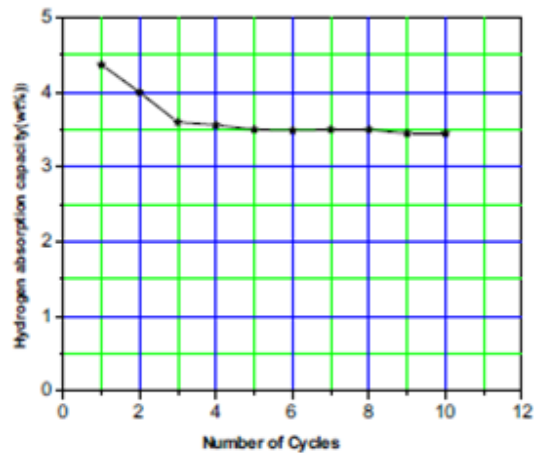
Tabla 5.*Condiciones de operación: Inserción de hidrógeno en una aleación. Ti–V–Cr.*

Inserción de hidrógeno con atmósfera controlada.					
Autor – Año	Aleación	Condiciones de operación			Hidrógeno absorbido [%wt]
		Temperatura [K]	Presión H ₂ [atm]	Tiempo [h]	
Asheesh Kumar – 2012	Ti ₂ CrV	373 – 673	20 – 25	2	3,50
Suganthamalar Selvaraj – 2018	V ₂₀ Ti ₃₂ Cr ₄₈ – V ₄₀ Ti _{21,5} Cr _{38,5}	473	40 – 50	4	2,44 – 2,90
M. Balcerzak – 2020	Ti _{0,5} V _{1,4} Cr _{0,1}	273,15	20 – 30	1	2,90
Yigang Yan – 2007	V ₃₀ Ti ₃₅ Cr ₂₅ Fe ₁₀	673	30 – 40	1	2,60
Chaoling Wu – 2010	V ₆₀ Ti _{22,4} Cr _{5,6} Fe ₁₂	673	30 – 40	1	2,12
Jian-Yih Wanga – 2006	TiCrMnV	673	20 – 30	2	2,10
Thomas Bibienne – 2015	Ti ₄₂ V ₂₁ Cr ₃₇	673	20 – 30	1	2,70
Yungui Chen – 2006	Ti _{0,95} Zr _{0,05} CrV	673	20 – 30	2	2,16

Asheesh Kumar y colaboradores realizaron este proceso durante 2 horas [h] a diferentes muestras variando la temperatura de inserción (373, 473, 573, 673) kelvin [K] y manteniendo la presión constante a 20 atmósferas [atm]. Kumar pudo comprobar que a elevadas temperaturas la aleación puede absorber grandes cantidades de hidrógeno (4.4 wt%) sin embargo durante los ciclos de absorción-desorción esta capacidad de almacenamiento se verá afectada y por lo tanto disminuirá hasta mantenerse constante (3.5 wt%), como se puede observar en la figura 2.

Figura 2.

Ciclos de capacidad de absorción de hidrógeno.



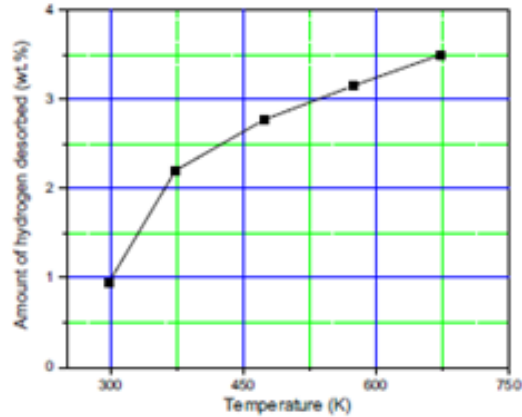
Nota: Adaptado de Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti_2CrV alloy

Así mismo Kumar pudo comprobar que a mayor temperatura de desorción mayor cantidad de hidrógeno se puede liberar, esto se puede observar en la figura 3, en la cual a temperatura ambiente (273 K) el hidruro formado (3.5 wt%) tan solo puede liberar el 1 %wt del hidrógeno absorbido, en cambio a una temperatura de 673 K la aleación es capaz de liberar el hidrógeno en su totalidad garantizando la eficiencia del proceso de absorción-desorción (Kumar A. et al. , 2012).

Por otro lado, Suganthamalar Selvaraj y colaboradores sintetizaron dos aleaciones de Ti – V – Cr con diferentes composiciones durante 4 h a 473 K y aumentando la presión de 20 hasta 50 [atm] (Selvaraj S. et al. , 2018). Suganthamalar pudo concluir que a mayor presión de hidrógeno durante el proceso de síntesis mayor será la cantidad de hidrógeno absorbido, como se muestra en la figura 4. Se puede evidenciar que, a medida que aumentan los ciclos de absorción-desorción la capacidad de hidrógeno absorbido se verá afectada independientemente de su composición.

Figura 3.

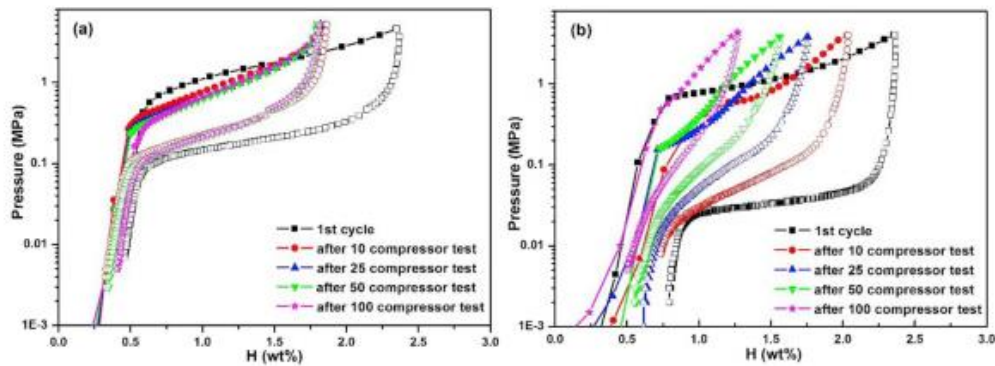
Cantidad de hidrógeno desorbido a diferentes temperaturas.



Nota: Adaptado de Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti_2CrV alloy

Figura 4.

Diagrama Presión – cantidad de hidrógeno absorbido según Suganthamalar.



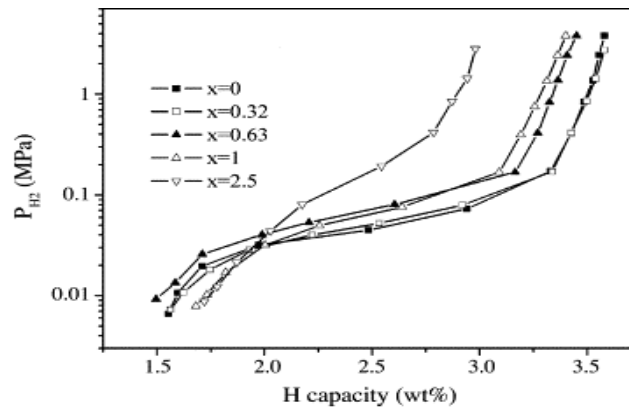
Nota: Adaptado de Study of cyclic performance of V-Ti-Cr alloys employed for hydrogen compressor

Al mismo tiempo Yigang Yan y colaboradores sintetizaron aleaciones de diferentes composiciones, el proceso de síntesis se realizó a 673 K durante 1 h y variando la presión de 30 a 40 atm (Yan Y. et al. 2006). Al igual que Suganthamalar, Yan pudo observar que a medida que

aumenta la presión del proceso la cantidad de hidrógeno absorbido también aumenta, esto se puede verificar en la figura 5. Por tanto, se recomienda que el proceso de síntesis del hidruro metálico debe realizarse a elevada temperatura y presión, alrededor de los 673 K durante 2 h y a una presión de hidrógeno entre 30 – 40 atm, de manera que, la aleación absorba entre 2.9 a 3.5 %wt de hidrógeno.

Figura 5.

Diagrama Presión – cantidad de hidrógeno absorbido según Yigang Yan



Nota: Adaptado de The effect of Si on $V_{30}Ti_{35}Cr_{25}Fe_{10}$ BCC hydrogen storage alloy

En la tabla 6. Se pueden observar el efecto de algunos elementos aleantes (Nb, Al, Mn, Zr, Ni, Fe) comúnmente usados en el proceso de síntesis de aleaciones compuestas por Ti – V – Cr, se sabe que durante los ciclos de absorción – desorción de hidrógeno la aleación disminuirá su capacidad de absorción y su cinética, por ende, es recomendable añadir alguno de estos elementos garantizando los mejores resultados.

Para ilustrar mejor, Shin-ichi Towata y Tatsuo Noritake sintetizaron algunas aleaciones de Ti – V – Cr, con adición de Nb y Fe respectivamente, lograron determinar que el Nb y el Fe son buenos estabilizadores de la aleación a bajas temperaturas, sin embargo, el Fe disminuye la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y por lo tanto su adición no es necesaria (Towata S. et al. , 2012). Por otra parte, Jeong-Hyun Yoo y Liang Hao sintetizaron estas aleaciones con Mn y Ni respectivamente, se pudo comprobar que, si bien estos elementos mejoran las propiedades cíclicas del proceso, el Mn aumenta la capacidad de almacenamiento efectiva de hidrógeno mientras que el Ni disminuye dicha capacidad (Yoo J. et al. , 2009), (Bibienne T. et al. , 2014).

Tabla 6.

Efecto de los elementos aleantes en las aleaciones Ti – V – Cr

Aleación Ti – V – Cr			
Autor – Año	Elemento aleante	Efecto	Cantidad de hidrógeno [%wt]
Shin-ichi Towata – 2013	Nb	Estabilizar la fase BCC a bajas temperaturas y mejorar la cinética de absorción de la aleación (mayor número de ciclos)	2,1
Long Luo – 2019	Al	Mejorar las propiedades cinéticas de absorción de hidrógeno y reducir las propiedades cinéticas de desorción de la aleación.	1,0
Jeong-Hyun Yoo – 2009	Mn	Mejorar la estabilidad y mejorar la capacidad de almacenamiento efectiva de hidrógeno	2,5
K. Shashikala – 2012	Zr	-Altas concentraciones: Disminuir la capacidad de almacenamiento de Hidrógeno (8% < #) -Bajas concentraciones: Mejorar la capacidad de almacenamiento efectiva de hidrógeno	- 2,16 - 2,96

Liang Hao – 2006	Ni	Mejorar la estabilidad durante los ciclos de absorción – desorción y disminuir la capacidad de almacenamiento de Hidrógeno.	1,8
Tatsuo Noritake – 2013	Fe	Estabilizar el proceso de absorción – desorción (mayor número de ciclos) y disminuir la capacidad de almacenamiento de Hidrógeno	1,8

Para terminar, K. Shashikala durante el proceso de síntesis de estas aleaciones añadió Zr en diferentes cantidades para determinar su comportamiento, en estas pruebas Shashikala pudo evidenciar que, si bien el Zr en grandes concentraciones superiores al 8% disminuye la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a valores cercanos del 2% wt, en pequeñas concentraciones estabiliza la aleación durante los ciclos de absorción-desorción y mejora la capacidad de almacenamiento efectiva de hidrógeno.

Desempeño electroquímico de hidruros metálicos de aleaciones de Ti -V – Cr con base en la revisión bibliográfica.

Debido a la insuficiente cantidad de datos encontrados sobre hidruros metálicos base Ti – V – Cr, no es posible estimar un desempeño electroquímico aceptable para el desarrollo de esta investigación, por ende, este apartado se enfocará en el uso de hidruros metálicos de aleaciones similares usados como ánodos de baterías de ion litio.

En la Tabla 7, se pueden observar diferentes artículos en los que se emplearon hidruros metálicos como electrodos en baterías, en estos se pudo determinar la capacidad de descarga [mAh/g] necesaria para que la aleación se estabilice, así mismo los ciclos necesarios y el

comportamiento electroquímico de las mismas, es de esperar que estos datos sirvan como guía para futuras investigaciones sobre hidruros metálicos en baterías.

Tabla 7.

Desempeño electroquímico de hidruros metálicos en el uso de baterías.

Desempeño electroquímico hidruros metálicos				
Autor – Año	Artículo	Composición	Capacidad de descarga [mAh/g]	% máximo de Hidrógeno almacenado
M. Balcerzak – 2020	Effect of Cr on the hydrogen storage and electronic properties of BCC alloys: Experimental and firstprinciples study	$Ti_{0,5}V_{1,4}Ni_{0,1}$ $Ti_{0,5}V_{1,4-x}Ni_{0,1}Cr_x$ ($x=0,1 - 0,4$)	(63 – 53)	2,9
Hiroshi Inoue – 2015	High capacity hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel–metal hydride batteries	$TiV_{2,1-x}Cr_xNi_{0,3}$ ($x=0,4 - 1,0$)	(400 – 120)	-
Hiroshi Inoue – 2012	Charge–discharge performance of Cr-substituted V-based hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel-metal hydride batteries	$TiV_{2,1-x}Cr_xNi_{0,3}$ ($x=0,4 - 1,0$)	(400 – 200)	1,6
ChuBin Wan – 2020	Effects of V substitution and annealing on Zr-based AB2 alloys as anode material of metal hydride batteries	$Ti_{0,25}Zr_{0,75}Ni_{1,35-x}Mn_{0,65}V_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.15$)	(400 – 300)	1,63

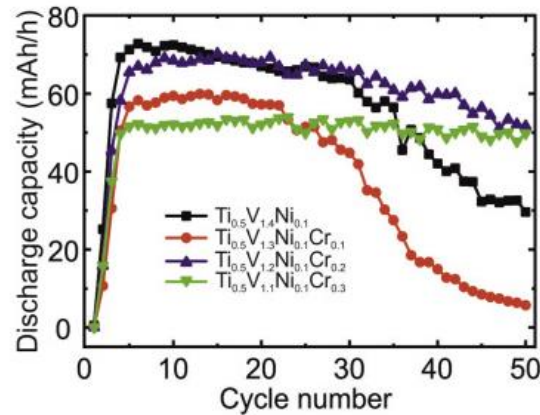
Ika Dewi Wijayanti – 2019	Studies of Zr-based C15 type metal hydride battery anode alloys prepared by rapid solidification	$Ti_{0,15}Zr_{0,85}La_{0,03}Ni_{1,2}$ $Mn_{0,7}V_{0,12}Fe_{0,12}$	(300 – 150)	-
Ika Dewi Wijayanti – 2020	Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes	A = Zr, Ti, La B = Ni, Fe, Mn, V (x = 0; 0.05 y 0.10)	(490 – 420)	2,01
A. Etiemble – 2013	Influence of Pd addition on the electrochemical performance of MgNiTiAl-based metal hydride for NiMH batteries	$Mg_{0,9}Ti_{0,1}NiAl_{0,05}$ $Mg_{0,9}Ti_{0,1}NiAl_{0,05}Pd_{0,1}$	(300 – 120)	-

M. Balcerzak y colaboradores sintetizaron hidruros metálicos compuestos por Ti – V – Ni con adición de Cr, a una densidad de corriente de 40 mA/g lograron comprobar la importancia del Cr durante los procesos de carga y descarga, observaron que este actúa como inhibidor de la oxidación y por consiguiente su uso favorece la estabilidad del ciclaje (Balcerzack M. et al. , 2020).

En la figura 6, se puede observar que a medida que aumentan los ciclos de carga -descarga en los hidruros metálicos su capacidad va disminuyendo. Esto se debe a la formación de una capa superficial de óxido de titanio (TiO_2), como es el caso del $Ti_{0,5}V_{1,4}Ni_{0,1}$ y $Ti_{0,5}V_{1,4-x}Ni_{0,1}Cr_x$, por otra parte, al observar las aleaciones con mayor contenido de Cr se puede verificar como la capacidad de estos se estabiliza a medida que los ciclos van en aumento.

Figura 6.

Comportamiento electroquímico de una aleación compuesta por Ti-V-Ni-Cr.



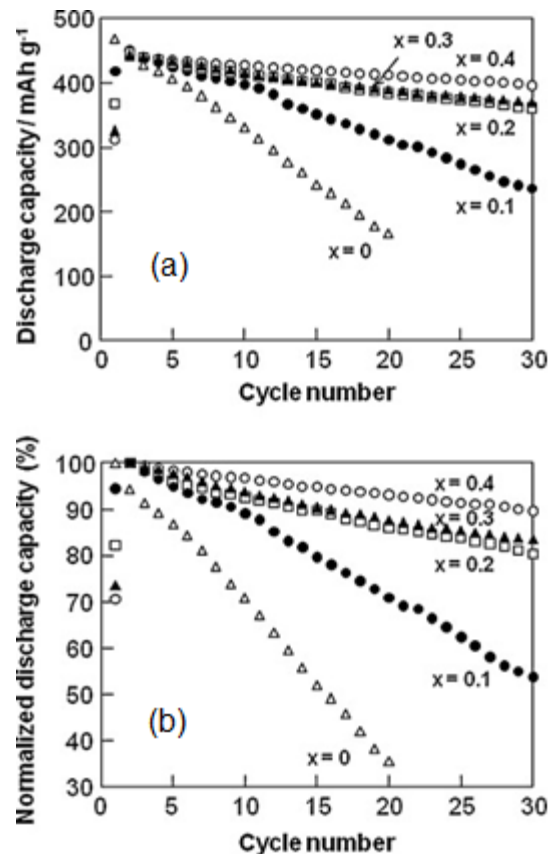
Nota: Adaptado de Effect of Cr on the hydrogen storage and electronic properties of BCC alloys: Experimental and first-principles study

Hiroshi Inoue y colaboradores sintetizaron una aleación semejante con iguales cantidades de cromo, en la figura 7 se puede observar que al igual que Balcerzak, Inoue pudo comprobar que a medida que se añadía cromo, la estabilidad del ciclo iba aumentando gracias a que este limitaba la formación de la capa de óxido superficial permitiendo una mayor durabilidad (500 ciclos) (Inoue H. et al. , 2015). Adicional a esto se pudo determinar que el cromo limita la capacidad máxima de descarga de la aleación por ende no se recomienda utilizarlo en grandes concentraciones ($x < 0,5$).

De igual manera, Hiroshi Inoue y colaboradores sintetizaron aleaciones Ti – V – Ni – Cr en mayores concentraciones y densidades de corriente, en la figura 8.a se puede observar que a medida que se adiciona cromo a la aleación la capacidad máxima de descarga se reduce y la estabilidad del ciclaje aumenta; por otro lado, en la figura 8.b se puede determinar que a mayor corriente de descarga específica el % Velocidad máxima de descarga disminuye.

Figura 7.

Comportamiento electroquímico de una aleación compuesta $TiV_{2,1-x}Cr_xNi_{0,3}$ donde ($x=0$ hasta $x=0.4$); (b) % Capacidad de descarga normalizada respecto el número de ciclos



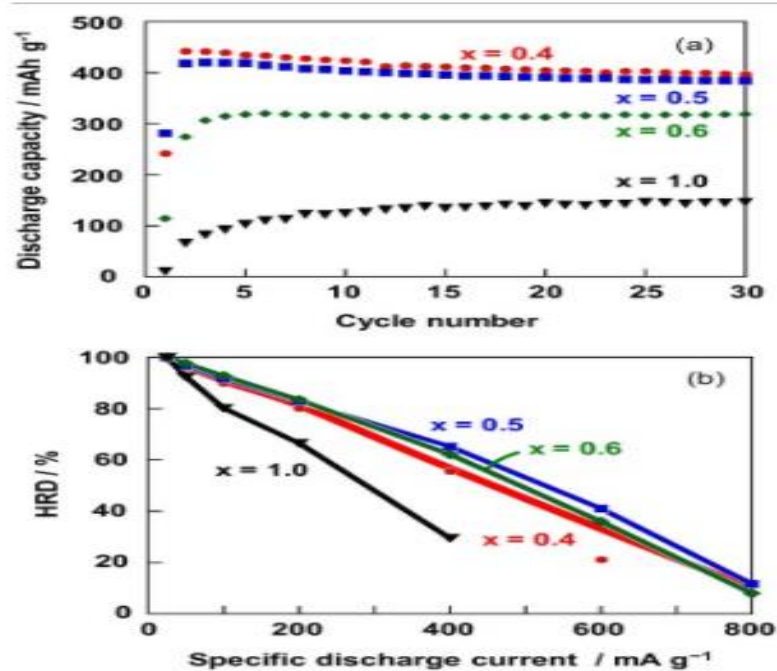
Nota: Adaptado de Charge-discharge performance of Cr-substituted V-based hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel-metal hydride batteries

Al comparar los datos de la figura 8.a y 8.b se puede determinar que la aleación con $x=0.5$ en contenido de cromo mostró los mejores resultados de velocidad máxima de descarga a mayores corrientes de descarga específicas, a su vez presentó una capacidad máxima de descarga cerca de los 400 mAh/g durante 500 ciclos. Adicionalmente, se puede observar que la aleación

con $x = 1.0$ contenido de cromo presentó los peores resultados, ya que no alcanza ni el 50% de la capacidad de descarga específica que se obtuvo con $x = 0.5$. Así mismo, se puede observar que su capacidad máxima de descarga desciende a los 150 mAh/g, esto ocurre porque el exceso de concentración de Cr disminuye la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, debido a que este se sitúa en los sitios intersticiales de la estructura BCC limitando la absorción de este y afectando la capacidad máxima de descarga que pueda obtener la aleación (Inoue H. et al. , 2011).

Figura 8.

(a) Comportamiento electroquímico de una aleación compuesta $TiV_{2,1-x}Cr_xNi_{0,3}$ donde ($x=0,4 - 1,0$); (b) % Velocidad máxima de descarga [% HRD] respecto la corriente de descarga *específica*.



Nota: Adaptado de High capacity hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel–metal hydride batteries

Con el objetivo de obtener mejores propiedades electroquímicas de un hidruro metálico para usarlo como ánodo en baterías Li – ion. ChuBin Wan y colaboradores sintetizaron una

aleación compuesta por Ti – Zr – Mn – Ni – V en la cual la concentración de Níquel disminuía conforme aumentaba la concentración de Vanadio ($\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{Ni}_{1,35-x}\text{Mn}_{0,65}\text{V}_x$ ($x = 0, 0,05, 0,1$ y $0,15$)), una vez sintetizadas las muestras se realizaron las pruebas de comportamiento electroquímico a diferentes densidades de corriente (100, 200, 300) mA/g.

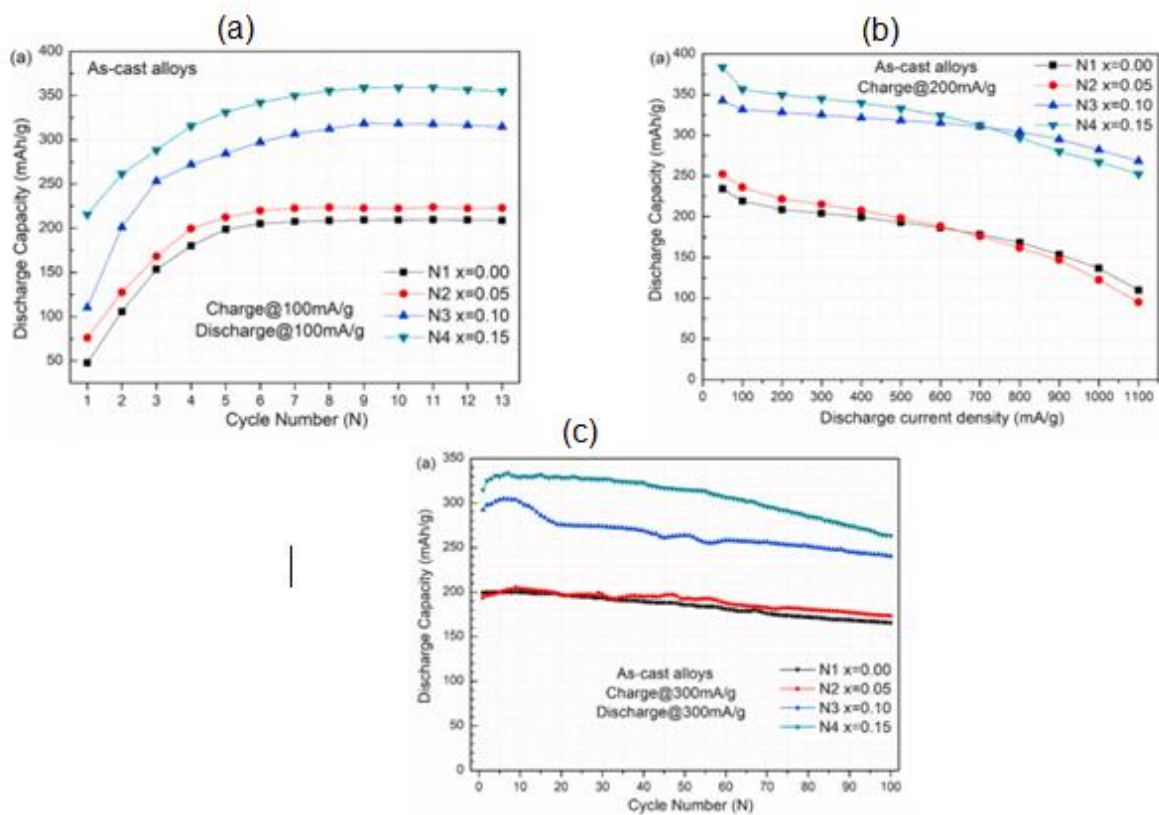
Debido a la presencia de Zr y Mn en el hidruro metálico la aleación sintetizada mostró mejor estabilidad durante los ciclos de carga-descarga, en la figura 9 se puede observar que independientemente de la densidad de corriente aplicada al hidruro metálico, la aleación con mayor contenido de V obtuvo las capacidades de descargas más altas y mayor estabilidad en el ciclaje; sin embargo, al comparar las gráficas a, b y c se puede comprobar que a altos valores de densidad de corriente la capacidad de descarga se reduce (Wan C. et al. , 2019). Adicionalmente, ChuBin Wan sintetizó una nueva aleación compuesta por Ti – V – Ni – Mn – Zr – Fe y La, en esta se aumentó gradualmente la concentración del lantano y mantuvo constante la de los otros elementos ($\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{La}_x\text{Ni}_{1,2}\text{Mn}_{0,7}\text{V}_{0,12}\text{Fe}_{0,12}$ ($x = 0.01-0.05$)).

En la figura 10 se puede observar el rendimiento de la aleación previamente mencionada, en esta se puede observar que la aleación alcanza la capacidad máxima de descarga a cualquier concentración de lantano entre el ciclaje 9 y 10, así mismo se puede evidenciar como la capacidad máxima de descarga de la aleación es variable a medida que aumenta la concentración de La, sin la adición de La, la aleación posee una capacidad máxima de descarga de 310 mAh/g, a valores cercanos al 1% wt la aleación alcanza una capacidad máxima de descarga de aproximadamente 400 mAh/g, pero, a concentraciones entre 3 y 5 %wt de La, la capacidad máxima de descarga ronda los 360 y 300 mAh/g respectivamente, de este modo, se recomienda que la adición de La se realice

en un rango de (1 a 3) %wt en el cual aumentará la capacidad de descarga de la aleación, alcanzando valores hasta de 250 mA/g durante más de 500 ciclos (Balcerzack M. et al. 2020).

Figura 9.

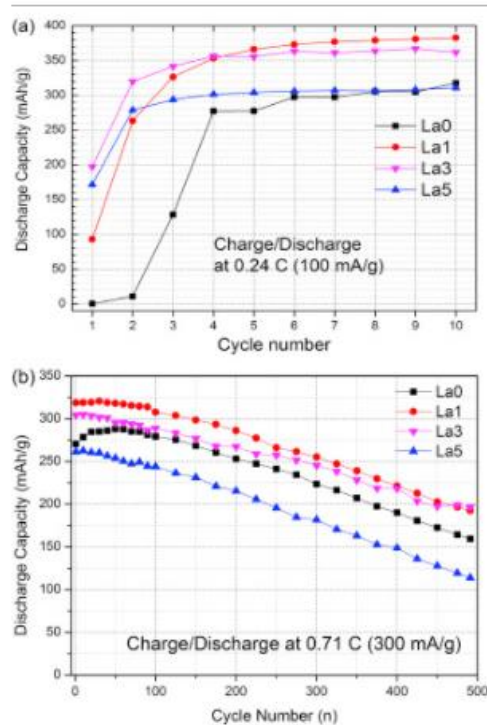
Capacidad de descarga de la aleación $Ti_{0,25}Zr_{0,75}Ni_{1,35-x}Mn_{0,65}V_x$ a diferentes densidades de corriente [mA/g] (a)100 (b)200 (c)300



Nota: Adaptado de Effects of V substitution and annealing on Zr-based AB_2 alloys as anode material of metal hydride batteries

Figura 10.

Rendimiento y estabilidad cíclica de la aleación $Ti_{0.2}Zr_{0.8}La_xNi_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x = 0.01-0.05$)



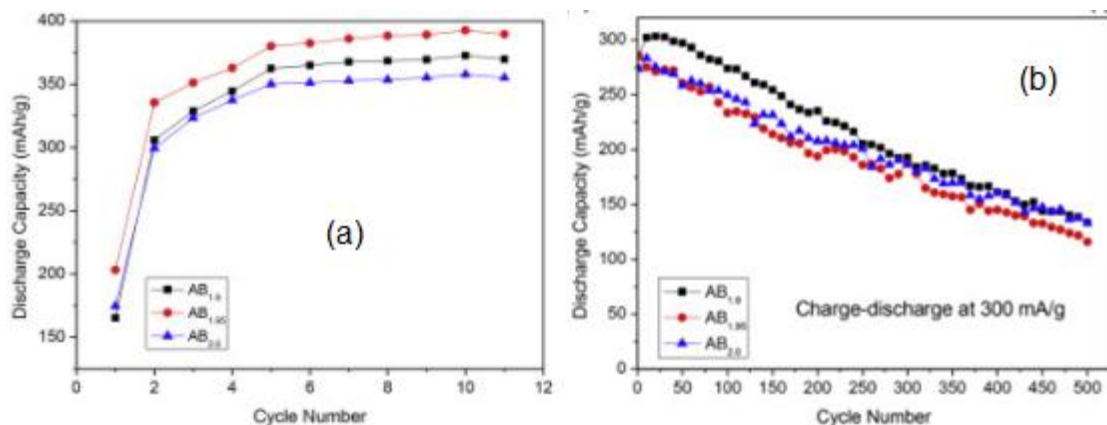
Nota: Adaptado de Electrochemical studies and phase-structural characterization of a highcapacity La-doped AB₂ Laves type alloy and its hydride

Considerando los buenos resultados obtenidos por la investigaciones de ChuBin Wan, Ika Dewi Wijayanti continuo estudiando estos elementos como futuros electrodos en baterías, por lo tanto realizó un estudio electroquímico a diferentes densidades de corriente (100, 300) mA/g, en estas investigaciones mantuvo constante la concentración de Ti, Zr y La, mientras variaba la del Ni, Fe, Mn y V (AB_{2-x} [A = Zr, Ti, La] [B = Ni, Fe, Mn, V] ($x = 0; 0.05$ y 0.10)).

En la figura 11 se pueden observar las capacidades máximas de descarga de las aleaciones AB_2 , $AB_{1.95}$ y $AB_{1.90}$, en estas se pudo evidenciar que la disminución del compuesto B afecta el rendimiento de la aleación, ya que primero aumenta la capacidad máxima de descarga y después disminuye, la aleación $AB_{1.95}$ mostró el mejor rendimiento con un valor máximo de descarga de 390 mAh/g, No obstante la aleación AB_2 mostró la mejor estabilidad cíclica después de 500 ciclos debido a que esta presentaba mayor concentración de elementos Ni, V y Mn los cuales permiten una mejor estabilidad cinética en los ciclos, por otro lado, el Ni y el Fe reducen la capacidad de absorción de hidrógeno de la aleación (cerca del 1.5% wt) y por ello la capacidad de descarga se reduce a 150 mA/g .

Figura 11.

Rendimiento de la aleación AB_{2-x} a diferentes densidades de corriente [mA/g] (a)100 (b)300



Nota: Adaptado de Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes

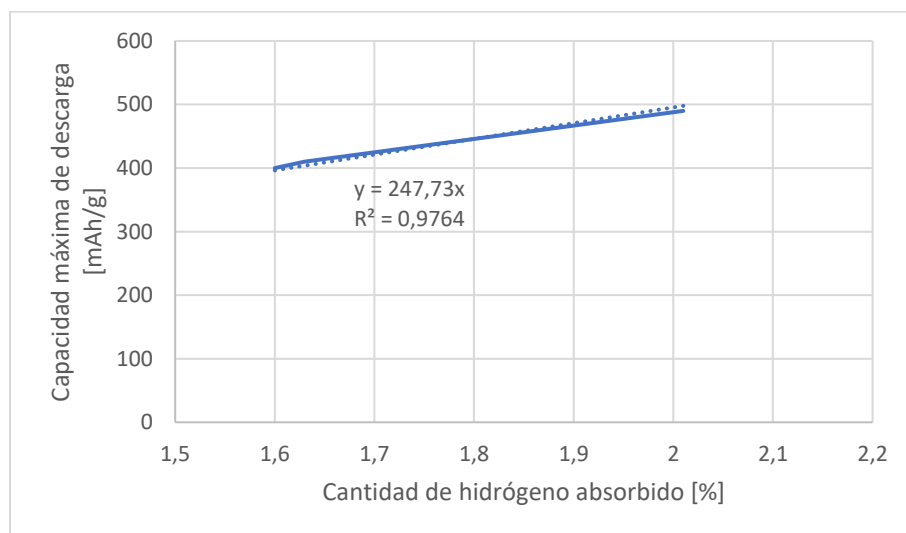
Para obtener información más precisa a la hora de sintetizar un hidruro metálico según los datos de la tabla 7 (tres artículos: Hiroshi Inoue – 2012, ChuBin Wan – 2020, Ika Dewi Wijayanti

– 2020), se realizó una comparación entre la capacidad máxima de descarga y la cantidad de hidrógeno absorbido, dicha comparación se realizó a igual densidad de corriente 100 mA/g.

En la figura 12, se puede evidenciar que existe una relación directamente proporcional entre la cantidad de hidrógeno absorbido y la capacidad máxima de descarga, una aleación que es capaz de absorber alrededor de 1.6 %wt de hidrógeno alcanza valores de casi 400 mAh/g, mientras que una aleación que absorbe un 2%wt de hidrógeno logró obtener una capacidad máxima de descarga de casi 500 mAh/g, por ende, se puede concluir que a mayor % wt de hidrógeno absorbido se obtendrá una mayor capacidad de descarga, por lo tanto, es de esperar que una aleación capaz de absorber mayor cantidad de hidrógeno dará como resultado una capacidad de descarga mucho más alta.

Figura 12.

Relación capacidad máxima de descarga y cantidad de hidrógeno absorbido en un hidruro metálico a 100 mA/g.



Para resumir lo dicho en este estudio hasta aquí, debemos tener en cuenta que, para sintetizar una aleación que tenga un desempeño electroquímico apropiado como ánodo en baterías Li – ion, es necesario obtener un hidruro metálico capaz de absorber grandes cantidades de hidrógeno, por ende, se debe realizar el proceso de síntesis en un horno eléctrico, así mismo, utilizar polvos metálicos como materia prima a ciertas condiciones de temperatura, presión y tiempo, adicionalmente hay que tener presente que la adición de elementos aleantes como Zr, Mn, Fe, Nb son de vital importancia ya que estabilizarán y mejorarán las propiedades del hidruro formado, de manera que, el hidruro obtenga grandes capacidades de descarga [mAh/g] y un ciclo de vida más largo.

3. Conclusiones

Se puede concluir, de acuerdo con la literatura consultada, que para sintetizar aleaciones Ti – V – Cr el tipo de materia prima más utilizada, gracias a su alta pureza y facilidad de obtención, son los polvos metálicos, independientemente si se utilizan o no elementos aleantes. Adicionalmente, se puede concluir que el método más adecuado para sintetizar dichas aleaciones tiene lugar en los hornos eléctricos, así mismo para garantizar la homogeneidad de estas aleaciones es necesario refundirlas mínimo 3 veces, con el fin de obtener una estructura tipo BCC la cual mejoraría la estabilidad y propiedades de la misma. .

Según la literatura consultada para sintetizar un hidruro metálico basado en aleaciones de Ti – V – Cr con la mayor cantidad de hidrógeno, las mejores condiciones de operación son, 673 kelvin [K] con un tiempo de 2 horas [h] y una presión de H₂ entre 30 – 40 atmósferas [atm], ya que estas fueron las que generaron la mayor cantidad de hidrógeno en %wt absorbido, adicionalmente se pudo determinar que la adición de Zr y manganeso Mn en bajas concentraciones estabiliza la aleación durante los ciclos de absorción-desorción y mejora la capacidad de almacenamiento efectiva de hidrógeno.

Con base a la literatura consultada se estima que un hidruro metálico compuesto por Ti – Cr – V – Zr – Mn podría tener una capacidad de descarga superior a los 500 mAh/g a una densidad de corriente de 100 mA/g, así mismo, se espera que esta aleación mantenga su capacidad constante después de los 500 ciclos, por lo tanto se puede suponer que el uso de esta aleación como ánodo de baterías Li – ion arroje resultados satisfactorios, ya que, su composición es similar a la propuesta

por ChuBin Wan $\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Ni}_{1.35-x}\text{Mn}_{0.65}\text{V}_x$ la cual obtuvo una capacidad de descarga de 400 mAh/g y una duración de más de 500 ciclos, cabe aclarar que la presencia de Zr y Mn le permitirá mejorar la estabilidad del proceso de carga-descarga lo que le dará mayor durabilidad y la ausencia de Ni favorecerá a la absorción de hidrógeno lo que le permitirá obtener una mayor capacidad de descarga.

Referencias Bibliográficas

Araujo-Silva, R., Neves, A., Vega, L., Triques, M., Leiva, D., & Kiminami, C. “y”. (2018).
Synthesis of β -Ti-Nb alloys from elemental powders by high-energy ball milling and their
hydrogenation features.

Balcerzak, M., Wagstaffe, M., Robles, R., Pruneda, M. and Noei, H., “y”. (2020). Effect Of Cr
On The Hydrogen Storage And Electronic Properties Of BCC Alloys: Experimental And
First-Principles Study.

Bibienne, T., Razafindramanana, V., Bobet, J. and Huot, J., 2014. Synthesis, Characterization And
Hydrogen Sorption Properties Of A Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr Alloy Doped
With Zr₇Ni₁₀.

Cheng, Q., Sun, D. and Yu, X., “y”. (2018). Metal Hydrides For Lithium-Ion Battery Application:
A Review.

Cristina Delgado, M., (2020). El Mundo Consumirá Un 30% Más De Energía En 2040 Y Se Aleja
De Cumplir El Acuerdo De París.
https://elpais.com/economia/2017/11/14/actualidad/1510661591_352717.html.

D. Linden, T. Reddy, (2002). “Handbook of Batteries”, Tercera edición, McGraw–Hill. New York.

- Dixit, V., van Eijck, L., & Huot, J. “y”. (2019). Investigation of dehydrogenation of Ti–V–Cr alloy by using in-situ neutron diffraction.
- Etiemble, A., Rousselot, S., Guo, W., Idrissi, H. and Roué, L., “y”. (2013). Influence Of Pd Addition On The Electrochemical Performance Of Mg–Ni–Ti–Al-Based Metal Hydride For Ni–MH Batteries.
- Floriano, R., Rodrigo Leiva, D., Guilherme Dessi, J., Cesário, A., & Bottab, W. “y”. (2016). Mg-based Nanocomposites for Hydrogen Storage Containing Ti–Cr–V Alloys as Additives
- Ghosh, C., Basu, J., Ramachandran, D., & Mohandas, E. (2015). Alloy design and microstructural evolution in V–Ti–Cr alloys.
- Guéguen, A., Joubert, J., & Latroche, M. “y”. (2010). Influence of the C14 $Ti_{35.4}V_{32.3}Fe_{32.3}$ Laves phase on the hydrogenation properties of the body-centered cubic compound $Ti_{24.5}V_{59.3}Fe_{16.2}$.
- Hong, S., & Song, M. (2012). Synthesis of a Ti–Cr–V alloy by pulsed current assisted reaction.
- Inoue, H., Kotani, N., Chiku, M. and Higuchi, E. “y”. (2015). High Capacity Hydrogen Storage Alloy Negative Electrodes For Use In Nickel–Metal Hydride Batteries.

- Inoue, H., Koyama, S. and Higuchi, E., “y”. (2011). Charge–Discharge Performance Of Cr-Substituted V-Based Hydrogen Storage Alloy Negative Electrodes For Use In Nickel-Metal Hydride Batteries.
- Kumar, A., Shashikala, K., Banerjee, S., Nuwad, J., Das, P., & Pillai, C. “y”. (2012). Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti_2CrV alloy. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 37(4), 3677-3682.
- Kumar, S., Singh, P., Kojima, Y. and Kain, V., “y”. (2017). Cyclic Hydrogen Storage Properties Of V Ti Cr Al Alloy.
- Luo, L., Li, Y., Zhai, T., Hu, F., Zhao, Z., Bian, X., & Wu, W. “y”. (2019). Microstructure and hydrogen storage properties of $V_{48}Fe_{12}Ti_{15-x}Cr_{25}Al$ ($x=0, 1$) alloys.
- Martínez, A., & dos Santos, D. (2011). Influence of the substitution of V by Nb in the structure and properties of hydrogen absorption/desorption of $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ alloy.
- Martins, M., Peretti, H., Spinadel, E., Zinola, C. and Visintin, A., “y”. (2008). Conversión Y Almacenamiento De Energía Basados En Hidrógeno: Estado Del Arte Y Propuesta De Estrategias En El Mercosur.
- Medvedeva, N., Mironova, A., Skryabina, N., & Fruchart, D. “y”. (2019). Effect of hydrogenation on metal distribution in Ti–V–Cr alloys.

- Miraglia, S., de Rango, P., Rivoirard, S., Fruchart, D., Charbonnier, J., & Skryabina, N. “y”. (2012). Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y}$ alloys.
- Oumellal, Y. Rougier, A., Nazri, G. A., Tarascon, J. M., & Aymard, L. “y”. (2008). Metal hydrides for lithium-ion batteries. *Nature materials*, 7(11), 916-921
- Posso, F. (2002). Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. Parte dos: Sistema energético basado en energías alternativas. *Geo-enseñanza*, 7(1-2), 54-73.
- R. Ares, J., 2018. Almacenamiento De Hidrógeno En Hidruros Metálicos. <https://www.norvento.com/almacenamiento-hidrogeno/>
- R. Villatoro, F., (2019). Premio Nobel De Química 2019: Goodenough, Whittingham Y Yoshino Por Las Baterías De Ión-Litio - La Ciencia De La Mula Francis.
- Selvaraj, S., Jain, A., Kumar, S., Zhang, T., Isobe, S., & Miyaoka, H. et al. (2018). Study of cyclic performance of V-Ti-Cr alloys employed for hydrogen compressor. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 43(5), 2881-2889.
- Shafiee, S., & Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy policy*, 37(1), 181-189.

Shashikala, K., Banerjee, S., Kumar, A., Pai, M., & Pillai, C. “y”. (2009). Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti.

Shen, C., & Li, H. (2015). Cyclic hydrogenation stability of γ -hydrides for Ti₂₅V₃₅Cr₄₀ alloys doped with carbon. *Journal Of Alloys And Compounds*, 648, 534-539.

Towata, S., Noritake, T., Itoh, A., Aoki, M. and Miwa, K. “y”. (2012). Effect Of Partial Niobium And Iron Substitution On Short-Term Cycle Durability Of Hydrogen Storage Ti–Cr–V Alloys.

Towata, S., Noritake, T., Itoh, A., Aoki, M. and Miwa, K., 2013. Cycle Durability Of Ti–Cr–V Alloys Partially Substituted By Nb or Fe.

Tsai, D., Huang, Y., Lin, S., Jung, D., Chang, S. and Shieu, F., “y”. (2011). Structure And Mechanical Properties Of (TiVcr)N Coatings Prepared By Energetic Bombardment Sputtering With Different Nitrogen Flow Ratios.

Wan, C., Denys, R., Lelis, M., Milčius, D. and Yartys, V. “y”. (2019). Electrochemical Studies And Phase-Structural Characterization Of A High-Capacity La-Doped AB₂ Laves Type Alloy And Its Hydride.

- Wang, J., Jeng, R., Nieh, J., Lee, S., Lee, S., & Bor, H. “y”. (2007). Comparing the hydrogen storage alloys—TiCrV and vanadium-rich TiCrMnV. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 32(16), 3959-3964.
- Wijayanti, I., Denys, R., Suwarno, Volodin, A., Lototsky, M., Guzik, M., Nei, J., Young, K., Roven, H. and Yartys, V., “y”. (2020). Hydrides Of Laves Type Ti–Zr Alloys With Enhanced H Storage Capacity As Advanced Metal Hydride Battery Anodes.
- Wu, C., Zheng, X., Chen, Y., Tao, M., Tong, G. and Zhou, J., “y”. (2010). Hydrogen Storage And Cyclic Properties Of $V_{60}Ti_{(21.4+X)}Cr_{(6.6-X)}Fe_{12}$ ($0 \leq X \leq 3$) Alloys.
- Yan, Y., Chen, Y., Liang, H., Zhou, X., Wu, C., Tao, M. and Pang, L., (2006). Hydrogen Storage Properties Of V–Ti–Cr–Fe Alloys.
- Yan, Y., Chen*, Y., Liang, H., Wu, C., Mingjing, T. and Tao, M. “y”. (2006). The effect of Si on $V_{30}Ti_{35}Cr_{25}Fe_{10}$ BCC hydrogen storage alloy
- Yan, Y., Chen*, Y., Liang, H., Wu, C., Mingjing, T. and Tao, M., (2005). Effect of Al on hydrogen storage properties of $V_{30}Ti_{35}Cr_{25}Fe_{10}$ alloy.
- Yoo, J., Shim, G., Park, C., Kim, W., & Cho, S. “y”. (2009). Influence of Mn or Mn plus Fe on the hydrogen storage properties of the Ti-Cr-V alloy.

Yoo, J., Shim, G., Yoon, J., & Cho, S. “y”. (2008). Effects of substituting Al for Cr in the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy on its microstructure and hydrogen storage properties.

Young, K., Ouchi, T., Nei, J., & Meng, T. “y”. (2014). Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys.

Yuqing, Q., Minshou, Z., Xinjian, Z. and Guangyi, C., “y”. (2007). Effect Of Cerium On Microstructure And Electrochemical Performance Of Ti-V-Cr-Ni Electrode Alloy.

Apéndices

Apéndice A: Glosario de términos usados en las ecuaciones de búsqueda según Scopus.

TITLE-ABS-KEY: Este parámetro permite identificar las palabras de interés en los artículos a investigar.

AND: Es un conector predeterminado que se ubica después de cada palabra sirve para darle sentido a la ecuación.

LIMIT TO: Es un conector que se genera automáticamente una vez se han especificado los parámetros de búsqueda.

DOCTYPE: Es un conector que se genera al seleccionar un tipo de documento

Ar: Artículo (Tipo de documento)

Re: Revista científica (Tipo de documento)

LANGUAGE: Es un conector que genera automáticamente al seleccionar un idioma específico para los artículos de interés.

English: Indica que se seleccionó como parámetro de búsqueda el idioma inglés.

Apéndice B: Resultado de las ecuaciones a partir de los parámetros de búsqueda**Ecuación 1** – 30 resultados

TITLE-ABS KEY (synthesis AND titanium, AND vanadium, AND chromium) AND (LIMIT TO (EXACTKEYWORD , "Synthesis")) AND (LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Chromium")) OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Vanadium") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Titanium")) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re"))

Ecuación 2 – 24 resultados

ITILE-ABS KEY (hydrogen AND storage AND in AND titanium AND vanadium AND chromium AND alloy AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re"))) AND (LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Hydrogen Storage") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Titanium Alloys")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English"))

Ecuación 3 – 16 resultados

(TITLE-ABS-KEY (metal AND hydride AND as AND battery AND electrode)) AND (((titanium)) AND (vanadium)) AND (chromium) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re"))