

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO UTILIZANDO ALEACIONES BASE DE Ti-
Fe-V Y Ti - (Fe-Zr-Mn) - Cr: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA

MARÍA CAROLINA FLÓREZ ARIZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2019

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO UTILIZANDO ALEACIONES BASE DE Ti-
Fe-V Y Ti - (Fe-Zr-Mn) - Cr: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA

MARÍA CAROLINA FLÓREZ ARIZA

Trabajo de grado: proyecto de investigación para optar al título de
Ingeniera Metalúrgica

Director

PhD. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Profesor Titular

Codirector

Dr. ALEJANDRO DAVID MARTÍNEZ AMARÍZ

Profesor Asociado

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

A Dios por acompañarme en cada uno de los momentos más difíciles cuando todo parecía estar derribado.

A mi Mami por ser mi gran amiga, por ser una guerrera, por su amor y apoyo incondicional.

A mi Papito por ser uno de los mejores regalos que me ha dado la vida.

A mi director espiritual Jorgito Tenjo por ser como un Padre, por creer en mí y por sus sabios consejos.

A mis hermanitos por su amor incondicional y por estar siempre dispuestos a apoyarme.

A mis familiares y amigos por ser parte de esta historia.

María Carolina Flórez Ariza.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), por brindarme una formación integra con estándares de alta calidad tanto en conocimientos desde la academia como los principios para una formación humana y social.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por ser un gran profesor que me acogió cordialmente, aportando su idea para el desarrollo de este proyecto, ofreciéndome su apoyo y conocimiento como director, estando siempre dispuesto a resolver inquietudes para el desarrollo de este proyecto.

Al profesor Alejandro David Martínez Amaríz, quien desde su rol de codirector me apporto su apoyo y conocimiento en el desarrollo de este proyecto.

A todos los docentes de la escuela de ingeniería metalúrgica por su entrega y dedicación al compartir sus conocimientos para formarme íntegramente como persona y profesional.

Al técnico Ambrosio Carrillo, por ser una persona excepcional que siempre estuvo dispuesto a ayudar y compartir su experiencia en cada una de las etapas de mi carrera.

A cada uno de los técnicos y laboratoristas por estar siempre dispuestos a colaborar y compartir sus conocimientos y experiencia.

A mis compañeros de carrera, con quienes compartí conocimientos y experiencias, aprendiendo algo grandioso de cada uno de ellos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
2.1 ALEACIÓN Ti-Fe-V	18
2.1.1 Sistema vanadio hidrógeno.....	19
2.1.2 Modelo termodinámico Ti-Fe-V	20
2.1.3 Sistema ternario Ti-Fe-V	20
2.1.4 Caracterización estructural	21
2.1.5 Isotermas de presión – composición.....	23
2.1.6 Propiedades de hidrogenación	26
2.2 ALEACIÓN Ti-(Fe-Zr-Mn)-Cr	28
2.2.1 Modelo termodinámico Ti – Cr – Mn	29
2.2.2 Sistema ternario Ti – Cr – Mn	29
2.2.3 Propiedades Estructurales	31
2.2.4 Isotermas Presión – Composición.....	33
2.2.5 Efecto molino de bolas en las curvas de activación	36
2.2.6 Cálculos termodinámicos	37
2.2.7 Cinética de hidrogenación.....	38

2.3 DISCUSIÓN	39
3. CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	48

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Composición nominal de las aleaciones $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), estructura, composición química y cantidad relativa de las diferentes fases presentes en los materiales. Fuente: [15].....	20
Tabla 2. Propiedades de hidrogenación de los compuestos $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), a $25\text{ }^\circ\text{C}$: capacidades máximas y reversibles, presiones de equilibrio durante la absorción y desorción. Fuente: [16].....	25
Tabla 3. Los valores de las presiones de meseta a $32\text{ }^\circ\text{C}$ y $50\text{ }^\circ\text{C}$ para hidrogenación y deshidrogenación, capacidad máxima de almacenamiento, capacidad de almacenamiento a 15 bar, hidrógeno residual a 1 bar, capacidad de trabajo y tiempo de carga a $32\text{ }^\circ\text{C}$ para aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1). Fuente: [29].....	33
Tabla 4. Los valores de factor de pendiente de meseta, entalpía molar relativa (ΔH_H) y entropía molar relativa (ΔS_H) para el proceso de hidrogenación obtenidos de las mediciones de PCI y DSC para aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1) Fuente: [29].....	33

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Sección isotérmica del sistema Fe – Ti – V calculada a 1473 K, utilizando la descripción termodinámica en comparación con los datos experimentales de Massicot et al. [7]. Tomada de: [17].....	19
Figura 2. Análisis EPMA de la aleación (a) $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$, que muestra una estructura bcc de una sola fase y la aleación (b) $Ti_{0.9}VFe_{0.1}$ que muestra bcc + fases de Laves C14. Tomada de: [2].....	20
Figura 3. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las aleaciones 1, 2 y 3 con composición nominal $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1). Fuente [15].....	21
Figura 4. Isotermas de presión-composición para la aleación $Ti_{1-x}VFe_x$ ($x = 0, 0.05, 0.75, 0.1$ y 0.2), a temperatura ambiente. Fuente: [44].....	22
Figura 5. Isotermas de presión-composición de la aleación $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ a 298 y 373 K. Fuente: [2].....	23
Figura 6. Perfiles de desorción térmica del hidruro $Ti_{0.9}VFe_{0.1}H_{36}$ y el deuterio $Ti_{0.9}VFe_{0.1}D_{36}$. Fuente: [44].....	24
Figura 7. Curvas PCI a 25 ° C para las aleaciones 1 (■), 2 (●) y 3 (▲). Los datos de absorción corresponden a símbolos simples y los datos de desorción a los vacíos. Fuente: [16].....	25
Figura 8. Sección isotérmica de Ti – Cr – Mn calculada a 1273 K. con los puntos experimentales medidos por Gupta. Tomada de: [6].....	28

Figura 9. Sección isotérmica de Ti – Cr – Mn calculada a 1173 K. con los puntos experimentales medidos por Lai. Tomada de: [6].....	28
Figura 10. Micrografía electrónica retrodispersada de la aleación $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$ donde $x = 0, 0.2, 0.4.$, fundida por arco (fila superior) y termotratada (fila inferior). Tomada de: [20].....	29
Figura 11. Patrones de DRX de la aleación $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$ donde $x = 0, 0.2, 0.4.$ Tomada de: [21].....	30
Figura 12. Isotermas de Presión-Composición con hidrogenación y deshidrogenación de la aleación $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ en los rangos de temperatura 32-70 °C. Tomada de: [29].....	31
Figura 13. La variación de la capacidad máxima de almacenamiento, la capacidad de trabajo y la presión de meseta a 32 °C con la cantidad de compuesto no estequiométrico x en las aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1) Fuente: [29].....	32
Figura 14. Curvas de activación de las aleaciones $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$, $x = 0, 0.2, 0.4$ (ac respectivamente) después de la molienda de bolas durante 5, 15, 30 y 60 min. Fuente: [20].....	34
Figura 15. Representación van't Hoff de $\ln P_{H_2}$ versus $1/T$ para el proceso de hidrogenación y deshidrogenación de las aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1). Fuente: [29].....	35
Figura 16. Representación normalizada de la cinética de hidrogenación de la aleación $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ 32 °C en diferentes ciclos. Fuente [29].....	36
Figura 17. La visión de la economía del hidrógeno. Fuente: [14].....	47
Figura 18. Dibujo esquemático de una pila de combustible con electrolito conductor de protones. Fuente: [34].....	49

Figura 19. Dibujo esquemático de recipiente de hidrógeno líquido. Fuente: [35]. .51

Figura 20. Representación esquemática del almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. Fuente: [37].....52

Figura 21. El hidrógeno ocupa sitios octaédricos o tetraédricos en hidruros intersticiales. Fuente: [36].....53

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. EL hidrógeno.....	46
Anexo B. Economía de hidrógeno.....	47
Anexo C. El hidrógeno y las pilas de combustible.....	48
Anexo D. Métodos de almacenamiento de hidrógeno.....	50
Anexo E. Absorción y desorción de hidrógeno.....	54
Anexo F. Metales de transición.....	55

RESUMEN

TÍTULO: ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO UTILIZANDO ALEACIONES BASE DE Ti-Fe-V Y Ti - (Fe-Zr-Mn) - Cr: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA *

AUTORES: Flórez Ariza, María Carolina**

PALABRAS CLAVES: Almacenamiento de hidrogeno, Aleación TiFe, Propiedades de absorción – desorción.

DESCRIPCIÓN: En este proyecto se realiza una revisión bibliográfica del almacenamiento de hidrógeno y su interacción con algunas aleaciones metálicas, en la búsqueda de diferentes perspectivas de innovación energéticas y ambientales, donde las aleaciones estudiadas fueron Ti-Fe-V y Ti- (Fe-Zr-Mn)-Cr. La aleación TiFe ha sido considerada como un candidato potencial utilizado para el almacenamiento de hidrógeno en celdas de combustible, debido a su bajo precio, rápida cinética de absorción / desorción de hidrógeno, baja temperatura de operación, buena reversibilidad y la capacidad relativamente alta de absorción de hidrógeno cerca de las condiciones ambientales. En el desarrollo de este proyecto previamente se realizó una revisión conceptual del hidrógeno como portador ideal de energía incluyendo propiedades fisicoquímicas, economía, métodos de almacenamiento, pilas de combustible y el impacto ambiental. Seguidamente se analizaron en forma general las aleaciones base de Ti-Fe-V y Ti- (Fe-Zr-Mn)-Cr desde el punto de vista termodinámico, cinética de absorción / desorción y de esta manera conocer las propiedades de las aleaciones en cuanto a la microestructura, comportamientos óptimos de almacenamiento y la capacidad de hidrogenación. Luego de conocer las propiedades de estas aleaciones, se propone la elaboración de un análisis crítico del almacenamiento de hidrógeno como un tema clave en la futura economía energética del hidrógeno y su interacción con los comportamientos cinéticos, termodinámicos, capacidad de absorción / desorción y estructura de las aleaciones como avance en el desarrollo de diferentes tipos de materiales eficientes, relativamente económicos y ecológicos. Este análisis se desarrolló con base a resultados reportados en la literatura, finalmente se enunciaron las conclusiones y se realizó el informe final.

*Proyecto de grado: proyecto de investigación

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Dr. Alejandro David Martínez Amaríz

ABSTRACT

TITLE: HYDROGEN STORAGE USING BASE ALLOYS OF Ti-Fe-V AND Ti - (Fe-Zr-Mn) - Cr: A STUDY BASED ON LITERATURE*

AUTHORS: Flórez Ariza, María Carolina **

KEYWORDS: Hydrogen Storage, TiFe Alloy, Degree project, Absorption - Desorption Properties.

DESCRIPTION: This project is develop with the purpose of carry out a literature review of hydrogen storage and the interaction with some metallic alloys, in the search for different perspectives of energy and environmental innovation, the alloys studied are those based on Ti-Fe-V and Ti- (Fe-Zr-Mn) -Cr. The TiFe alloy has been considered as a potential candidate used for storage of hydrogen in fuel cells, due to its low price, rapid hydrogen absorption / desorption kinetics, low operating temperature, good reversibility and relatively high absorption capacity of hydrogen near environmental conditions. In the development of this project, a conceptual review of hydrogen was carried out as an ideal energy carrier, including physicochemical properties, economy, storage methods, fuel cells and environmental impact. Next, the base alloys of Ti-Fe-V and Ti- (Fe-Zr-Mn) -Cr were analyzed from the thermodynamic point of view, absorption kinetics / desorption and in this way to know the properties of the alloys in regarding the microstructure, optimal storage behavior and hydrogenation capacity. After knowing the properties of these alloys, we propose the development of a critical analysis of hydrogen storage as a key issue in the future energy economy of hydrogen and its interaction with kinetic, thermodynamic behavior, absorption / desorption capacity and structure of hydrogen. The alloys as advance in the development of different types of efficient, relatively economic and ecological materials. This analysis is develop based on results reported in the literature, finally the conclusions were enunciated and the final report.

*Degree project: research project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Coadviser: Dr. Alejandro David Martínez Amaríz

INTRODUCCIÓN

El mundo actual, cada día tiene mayores exigencias en cuanto a la energía necesaria para suplir la creciente población y el costoso nivel de vida asumido por la sociedad; la generación de un combustible más seguro, económico, eficiente y amigable con el medio ambiente sería el punto estratégico para satisfacer tales demandas. Con el creciente desarrollo de la industria de energía renovable, investigaciones recientes en ciencia de los materiales han revelado una atención significativa hacia la búsqueda de materiales para los recursos energéticos. En este sentido, el hidrógeno se considera un elemento principal para las fuentes de energía sostenibles en el futuro, debido a su eficiencia, abundancia y respeto al medio ambiente [46]. El almacenamiento de hidrógeno en materiales metálicos ha estado en el foco de atención debido a su alta capacidad de almacenamiento, densidad de energía volumétrica y condiciones de trabajo moderadas [28,10].

La aleación TiFe ha sido considerada como un candidato potencial utilizado para el almacenamiento de hidrógeno en celdas de combustible [40]. Los estudios recientes están centrados en investigar las aleaciones con mejores propiedades en la cinética de activación, reducción en la presión de equilibrio y aumento en la capacidad almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, el enfoque primordial de este proyecto es recopilar información de las aleaciones base de Ti-Fe-V y Ti-(Fe-Zr-Mn)-Cr, específicamente en relación con el análisis del almacenamiento de hidrógeno y de esta forma, contribuir al avance en el estado del conocimiento del proyecto UIS- UDES-COLCIENCIAS, denominado: Almacenamiento de hidrógeno en el estado sólido usando metales de transición. Lo mencionado anteriormente con el propósito de realizar un análisis crítico del almacenamiento de hidrógeno como un tema clave en la futura economía energética del hidrógeno y su interacción con los comportamientos cinéticos, termodinámicos, capacidad de absorción / desorción y estructura de las aleaciones como avance en el desarrollo de diferentes tipos de materiales eficientes, relativamente económicos y ecológicos.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Realizar una revisión bibliográfica de las aleaciones base de Ti-Fe-V y Ti-(Fe-Zr-Mn)-Cr, usadas para el almacenamiento de hidrógeno.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar desde un punto de vista termodinámico, cinético y de la capacidad de absorción / desorción de hidrógeno, las aleaciones base de Ti-Fe-V y Ti-(Fe-Zr-Mn)-Cr.
- Analizar de forma crítica la influencia de la estructura de la aleación, en las propiedades de absorción de hidrógeno.
- Realizar una contribución al avance en el estado del conocimiento del proyecto UIS-UDES-COLCIENCIAS denominado: Almacenamiento de hidrógeno en el estado sólido usando metales de transición, con código interno 9453.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 ALEACIÓN Ti-Fe-V

Las aleaciones de almacenamiento de hidrógeno basadas en Ti-V tienen la ventaja de poseer grandes capacidades a temperatura ambiente y excelentes cinéticas de absorción-desorción de hidrógeno, además, son materiales prometedores para varios campos tales como almacenamiento de hidrógeno, purificación de hidrógeno, compresión de hidrógeno y separación de isótopos de hidrógeno. Para aplicaciones comerciales, existen algunos obstáculos, como el alto costo del vanadio puro, la mala estabilidad del ciclo y la falta de métodos de preparación a gran escala [30]. Para evitar el alto costo del uso de vanadio puro, algunos investigadores han informado que FeV80 (una aleación comercial de ferrovanadio que consiste en alrededor de 80% en peso de vanadio) se podría usar como materia prima para preparar aleaciones de almacenamiento de hidrógeno basadas en Ti-Fe [47]. Las soluciones sólidas basadas en Ti y V con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) se están estudiando ampliamente debido a su alta capacidad de absorción de hidrógeno, del orden de 3% en peso. Nomura y Akiba informaron por primera vez las características de absorción de hidrógeno de las aleaciones de Ti-V [45]. La capacidad de almacenamiento gravimétrico del vanadio es superior al 4% en peso, lo que es aún mejor que las aleaciones AB_2 y AB_5 . El vanadio metálico ha mostrado una alta solubilidad y difusividad del hidrógeno en condiciones de temperatura y presión nominales. Las aleaciones basadas en vanadio bcc se han investigado ampliamente debido a la alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (4% en peso) y la fácil cinética de hidrogenación-deshidrogenación a temperatura normal [22].

Ti presenta una estructura hexagonal a temperatura ambiente, la adición de una pequeña cantidad de un elemento que tiene una estructura bcc, como V, Fe o Mn, da como resultado la formación de una estructura bcc a temperatura ambiente.

Estas aleaciones tienen gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno, sin embargo, presentan desventajas tales como la dificultad en la activación para la absorción de hidrógeno, cinética lenta, histéresis grande, baja durabilidad cíclica y alto costo. Para resolver estos problemas, se han intentado realizar sustituciones en el sitio de Ti y en los sitios de V [33]. La sustitución de Ti o V con elementos como Zr, Cr, Fe o Mn a menudo da como resultado la formación de una fase Laves secundaria además de la fase bcc principal, se encuentra que la fase secundaria es responsable de la fácil activación del material. Estas aleaciones se denominan aleaciones de solución sólida cúbica centrada en el cuerpo relacionada con la fase de ondas. Las propiedades de almacenamiento y la presión de meseta de estas aleaciones se pueden alterar significativamente por sustitución [17]. Desde el punto de vista cinético, las reacciones rápidas con hidrógeno ocurren a temperatura ambiente solo con fases bcc en las que se han agregado pequeñas cantidades de un tercer elemento con un radio atómico un 5% más pequeño que el titanio [32].

2.1.1 Sistema vanadio hidrógeno. La hidrogenación de vanadio se inicia con la formación de una fase de solución sólida que se conoce como fase α . En la fase α , la concentración de hidrógeno es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión de hidrógeno que se conoce como ley de Sievert como se muestra en la ecuación (1):

$$C_H = K_S P^{1/2} \quad (1)$$

donde, C_H es la concentración de hidrógeno, K_S es la constante de Sieverts y P es la presión de hidrógeno. La ecuación (1) sugiere el ingreso de hidrógeno atómico en la matriz de vanadio. Particularmente, el hidrógeno entra como un protón (H^+) y los electrones contribuyen a la energía de Fermi. Por lo tanto, la solubilidad del hidrógeno podría alterarse cambiando la energía de Fermi [5]. El hidrógeno ocupa los sitios tetraédricos y se deslocaliza en condiciones de estrés. Por lo tanto, la aleación con resistencia al estrés podría alterar la solubilidad del hidrógeno [22].

2.1.2 Modelo termodinámico Ti-Fe-V. Las funciones de energía de Gibbs para las fases unitarias de los elementos Ti, Fe, y V se toman de la base de datos SGTE (Scientific Group Thermochemical Data Europe) de elementos puros compilados por Dinsdale [17]. En el sistema Ti – Fe – V, hay cuatro fases de solución: líquido, bcc, fcc y hcp. Sus energías molares de Gibbs se describen mediante la siguiente expresión:

$$G_m^\phi(T) = x_{Fe}G_{Fe}^\phi(T) + x_{Ti}G_{Ti}^\phi(T) + x_VG_V^\phi(T) + RT(x_{Fe}\ln x_{Fe} + x_{Ti}\ln x_{Ti} + x_V\ln x_V) + E G_m^\phi \quad (2)$$

donde x_{Fe} , x_{Ti} , y x_V son las fracciones molares de los elementos puros Ti, Fe y V, respectivamente; $E G_m^\phi$ es el exceso de energía de Gibbs, expresado por el polinomio Redlich-Kister,

$$E G_m^\phi = x_{Fe}x_{Ti}\sum_j {}^j L_{Fe,Ti}^\phi (x_{Fe} - x_{Ti})^j + x_{Ti}x_V\sum_j {}^j L_{Ti,V}^\phi (x_{Ti} - x_V)^j + x_{Fe}x_V\sum_j {}^j L_{Fe,V}^\phi (x_{Fe} - x_V)^j + x_{Fe}x_{Ti}x_V L_{Fe,Ti,V}^\phi \quad (3)$$

Dónde ${}^j L_{Fe,Ti}^\phi$, ${}^j L_{Ti,V}^\phi$, ${}^j L_{Fe,V}^\phi$ son los parámetros de interacción entre los elementos Fe y Ti, Ti y V, y Fe y V, respectivamente, y se toman del sistema binario correspondiente $L_{Fe,Ti,V}^\phi$ es el parámetro de interacción ternario expresado como:

$$L_{Fe,Ti,V}^\phi = x_{Fe}^0 L_{Fe,Ti,V}^\phi + x_{Ti}^1 L_{Fe,Ti,V}^\phi + x_V^2 L_{Fe,Ti,V}^\phi \quad (4)$$

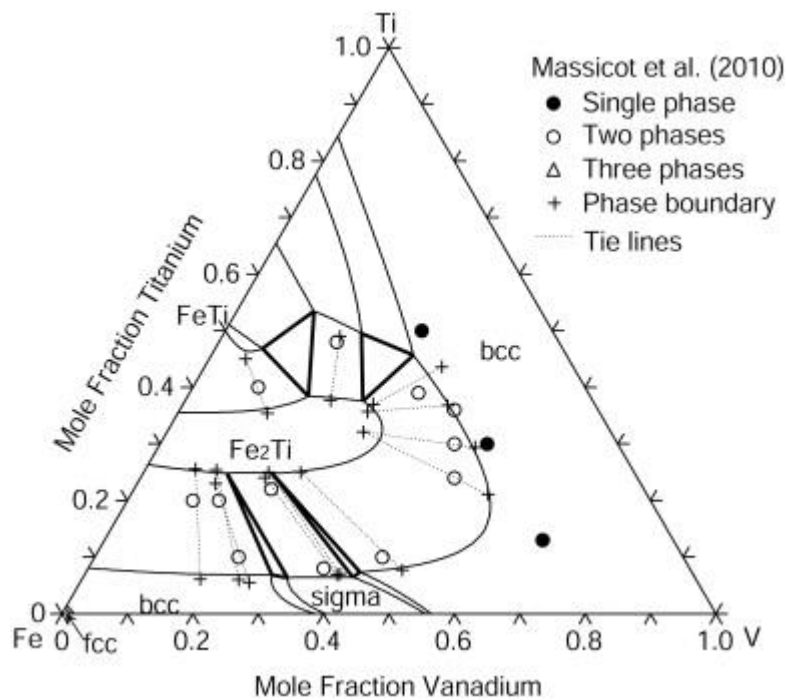
Dónde ${}^j L_{Fe,Ti}^\phi = a_j + b_j T$, son los parámetros a tener en cuenta.

2.1.3 Sistema ternario Ti-Fe-V. Recientemente, las secciones isotérmicas en 1273 y 1473 K fueron determinadas por Massicot et al. [11] utilizando difracción de rayos X en polvo y microanálisis por sonda de electrones.

Massicot recomendó tres secciones isotérmicas completas a 1273, 1073 y 300 K, dos secciones verticales completas en las uniones FeTi–V, Fe_2Ti –V, y la proyección de Liquidus. Posteriormente, Prima y Tretyachenko determinaron la homogeneidad de V en la fase Fe_2Ti [17,32].

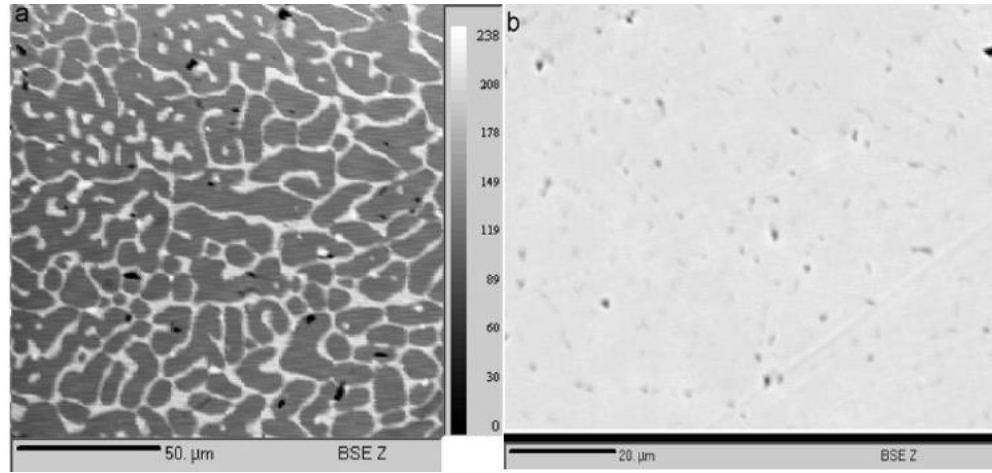
La Fig. 1 representa la sección isotérmica del sistema Fe – Ti – V calculada a 1473 K, en donde se puede identificar las zonas con presencia de una sola fase, dos y tres fases que corresponde a la estructura bcc, sigma, Fe_2Ti y FeTi respectivamente.

Figura 1. Sección isotérmica del sistema Fe – Ti – V calculada a 1473 K, utilizando la descripción termodinámica en comparación con los datos experimentales de Massicot et al. [45]. Tomada de: [17].



2.1.4 Caracterización estructural. El análisis por XRD muestra que $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ contiene principalmente la fase bcc, y el resto de las aleaciones de Ti - V - Fe consisten en una estructura mixta compuesta de una fase bcc y una fase secundaria de Laves C14 [2]. En la Fig. 2 se puede observar la presencia de la fase secundaria, además, se confirma mediante un microanálisis de sonda de electrones (EPMA). La Fig. 2a expone una sola fase en la aleación $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ y la Fig. 7b muestra la red de la fase Laves C14 dentro de la fase bcc de la aleación $Ti_{0.9}VFe_{0.1}$. En este sentido, la aleación bcc cambia de estructura tras la absorción de hidrógeno y el hidruro es una fase cúbica (fcc) centrada en la cara.

Figura 2. Análisis EPMA de la aleación (a) $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$, que muestra una estructura bcc de una sola fase y la aleación (b) $Ti_{0.9}VFe_{0.1}$ que muestra bcc + fases de Laves C14. Tomada de: [2].



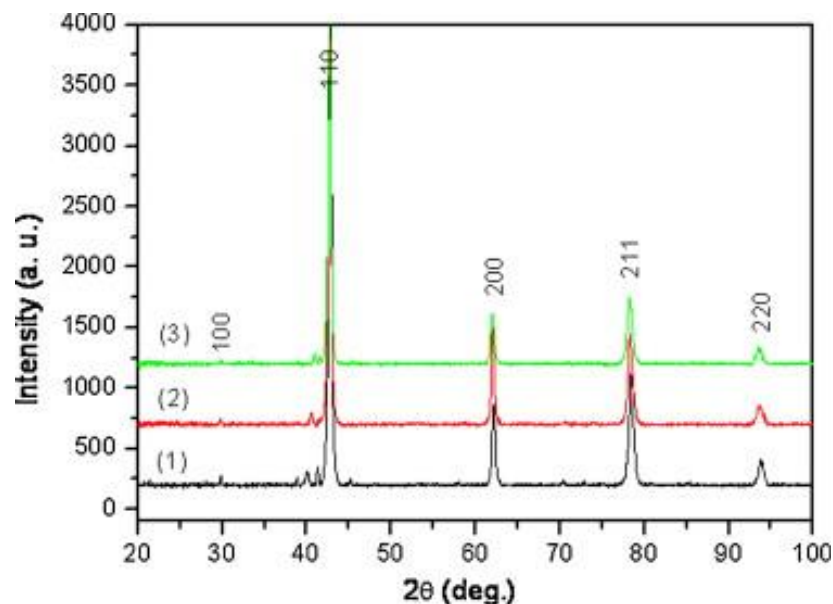
Las muestras estudiadas (1-3) con composición nominal $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), se eligen agregando 0%, 5% y 10% V a $TiFe_{0.9}$. Fundamentalmente consiste en una fase TiFe en la que también se observan fases de Ti y tipo Ti_2Fe (Tabla 1) [15].

Tabla 1. Composición nominal de las aleaciones $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), estructura, composición química y cantidad relativa de las diferentes fases presentes en los materiales. Fuente: [15].

Muestra n°	Composición Nominal	Fase	Tipo de estructura	Fracción	Composición	Parámetros Celulares (Å)
1	$TiFe_{0.9}$	Matriz	CsCl	94.8 (9)	$Ti_{51.4(3)}Fe_{48.6(3)}$	$a = 2.98187$ (7)
		Precipitados tipo Ti	$P6_3/mmc$	2.12 (2)	$Ti_{80.1(4)}Fe_{19.7(4)}$	$a = 2.964$ (2) $c = 4.621$ (4)
		Precipitados tipo Ti_2Fe	Fd-3m	3.06 (2)	$Ti_{66.8(4)}Fe_{32.2(4)}$	$a = 11.321$ (6)
2	$TiFe_{0.9}V_{0.05}$	Matriz	CsCl	95.9 (9)	$Ti_{50.4(4)}Fe_{47.3(5)}V_{2.2(2)}$	$a = 2.9867$ (3)
		Precipitados tipo Ti	$P6_3/mmc$	3.3 (3)	$Ti_{70.3(4)}Fe_{21.9(5)}V_{7.8(2)}$	$a = 2.929$ (2) $c = 4.580$ (5)
		Precipitados tipo Ti_2Fe	Fd-3m	0.84 (1)	$Ti_{61.4(6)}Fe_{33.0(6)}V_{5.6(3)}$	$a = 11.296$ (14)
3	$TiFe_{0.9}V_{0.1}$	Matriz	CsCl	94.6 (9)	$Ti_{48.4(5)}Fe_{47.7(9)}V_{3.9(5)}$	$a = 2.9891$ (2)
		Precipitados tipo Ti	$P6_3/mmc$	3.7 (2)	$Ti_{62.4(4)}Fe_{23.3(8)}V_{14.1(5)}$	$a = 2.898$ (1) $c = 4.597$ (4)
		Precipitados tipo Ti_2Fe	Fd-3m	1.6 (3)	$Ti_{58.2(3)}Fe_{32.9(5)}V_{8.9(3)}$	$a = 11.290$ (9)

En la Fig. 3 se presentan los patrones de PXRd para las muestras 1, 2 y 3. Los picos más intensos pertenecen a la fase cúbica TiFe, sin embargo, se observan picos menores de baja intensidad en la región 39–42 ° además, de la fase principal de tipo TiFe para todas las muestras. Los índices h, k, l , representan la fase principal (TiFe), los picos adicionales podrían ser indexados como estructura de Ti y Ti_2Fe . La presencia de estas fases secundarias es coherente con los resultados informados por Challet et al. [15] quien observó tales precipitados en $TiFe_{0.8}Mn_{0.1}$. Es por esto que la precipitación de tales fases se debe al exceso de Ti utilizado. El refinamiento de Rietveld en los datos de PXRd de las muestras 1, 2 y 3 indica un bajo contenido de estas fases secundarias (<4 % en peso) [15].

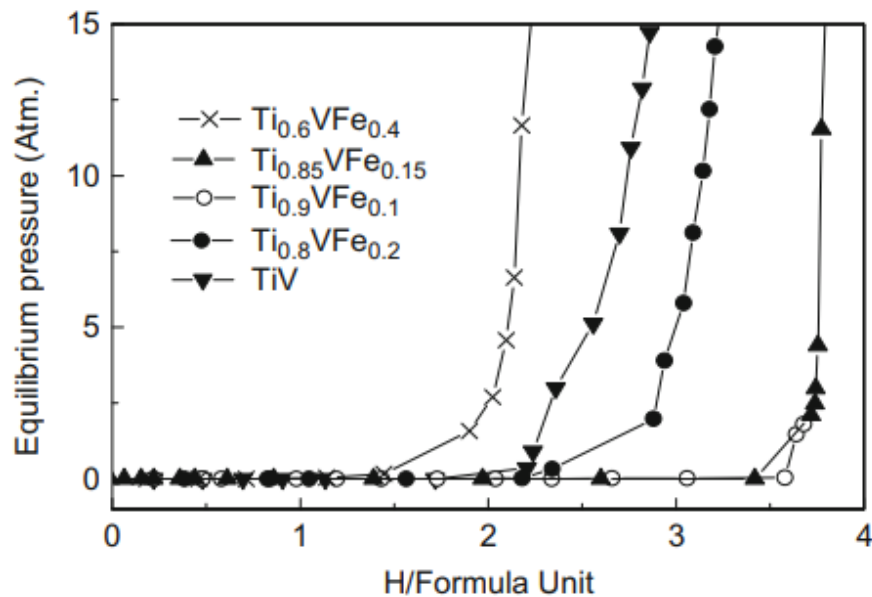
Figura 3. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las aleaciones 1, 2 y 3 con composición nominal $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1). Fuente [15].



2.1.5 Isotermas de presión – composición. Las isotermas de presión - composición para las aleaciones $Ti_{1-x}VFe_x$ ($x = 0, 0.05, 0.75, 0.1$ y 0.2) a temperatura ambiente, se han analizado usando la configuración de Sieverts. En las PCI (Fig. 4), se encuentra que la cinética de la absorción de hidrógeno es rápida y

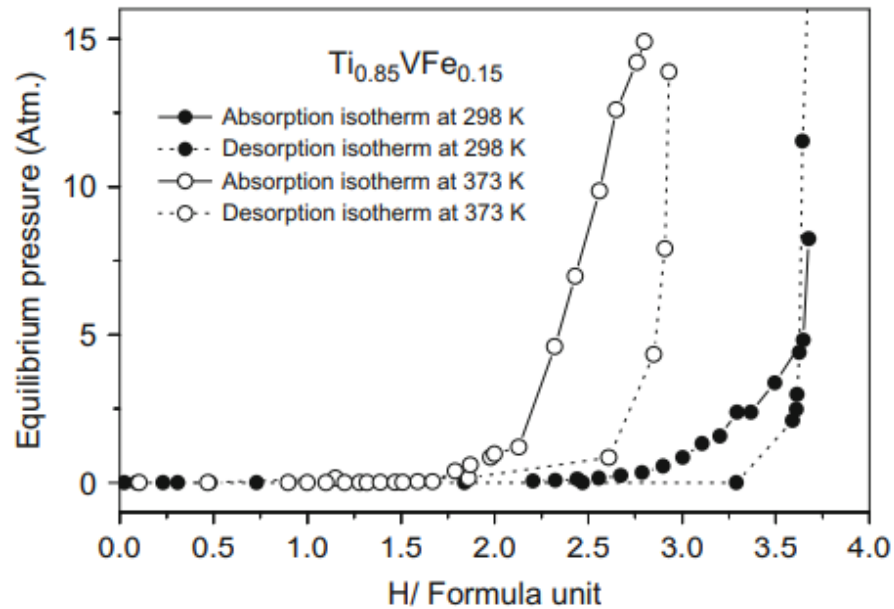
el equilibrio se alcanza en 5 minutos en cada paso. Para las aleaciones estudiadas, se identifica que las regiones de meseta son planas con una presión de meseta inferior a 0,02 atmósfera, lo que indica que estas aleaciones forman hidruros estables. Es interesante observar que, al aumentar el contenido de Fe, el proceso de activación se vuelve más fácil, con el incremento del contenido de Fe, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las aleaciones de Ti-V-Fe aumenta hasta $x=0.15$, después de lo cual disminuye drásticamente [44]. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno para estas muestras es más alta para $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ y se encontró que es de 3,83 átomos de H por unidad de fórmula (3.7% en peso) a temperatura ambiente.

Figura 4. Isotermas de presión-composición para la aleación $Ti_{1-x}VFe_x$ ($x = 0, 0.05, 0.75, 0.1$ y 0.2), a temperatura ambiente. Fuente: [44].



La Fig. 5 presenta las isotermas de absorción y desorción de $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ a 298 K (temperatura ambiente) y 373 K. En la figura se puede observar que las isotermas a mayor temperatura muestran un menor contenido de H en la fase beta.

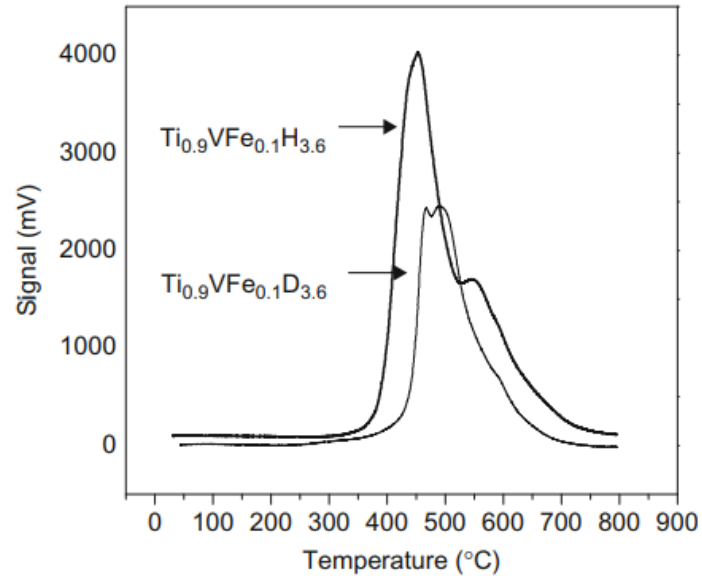
Figura 5. Isotermas de presión-composición de la aleación $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ a 298 y 373 K. Fuente: [2].



Para ilustrar la aplicación de la técnica de desorción programada por temperatura para la caracterización de hidruros, los perfiles de desorción térmica del hidruro y deuterio de $Ti_{0.9}VFe_{0.1}$ se muestran en la Fig. 6. Los perfiles de desorción térmica proporcionan información sobre la temperatura de desorción y la cantidad de hidrógeno desorbido a cualquier temperatura dada [44]. La estabilidad relativa y el número de sitios de desorción de hidrógeno también se pueden obtener con esta técnica. Los picos de desorción para el hidruro y el deuterio se encuentran en 370 y 450 °C, respectivamente.

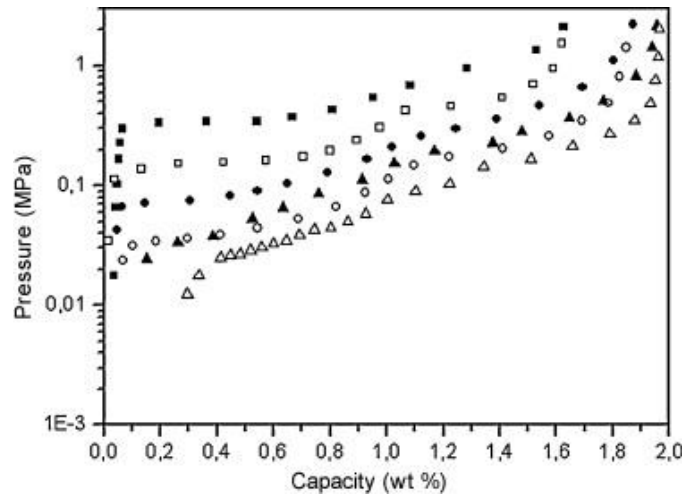
El deuterio de $Ti_{0.9}VFe_{0.1}$ es más estable que el hidruro, debido al efecto isótopo inverso. Las aleaciones que muestran el efecto de los isótopos tendrán una gran diferencia en las presiones de equilibrio de la meseta para diferentes isótopos de hidrógeno, que se pueden usar eficazmente para separar los isótopos de hidrógeno [2].

Figura 6. Perfiles de desorción térmico del hidruro $Ti_{0.9}VFe_{0.1}H_{3.6}$ y el deuterio $Ti_{0.9}VFe_{0.1}D_{3.6}$. Fuente: [44].



2.1.6 Propiedades de hidrogenación. La presencia de Ti y precipitados tipo Ti_2Fe en la matriz TiFe juega un papel importante en el inicio de la absorción de hidrógeno en estos materiales. La aleación $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), en las tres composiciones incluye Ti y precipitados tipo Ti_2Fe que pueden ser fácilmente activados sin ningún tratamiento térmico. La cinética de absorción de las aleaciones $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), fue analizada luego de cinco ciclos de activación, el 90% de la capacidad máxima de absorción se logró después de 72, 59 y 55 s para $TiFe_{0.9}$, $TiFe_{0.9}V_{0.5}$ y $TiFe_{0.9}V_{0.1}$, respectivamente. En este sentido se mejoró la cinética de absorción de las muestras que contienen vanadio [16]. Las curvas PCI de los compuestos $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), se registraron a 25 °C durante la absorción y desorción (Fig. 7). La capacidad de absorción máxima incrementa en función del contenido de vanadio: $TiFe_{0.9}$ absorbe hidrógeno al 1.63 % en peso y el $TiFe_{0.9}V_{0.1}$ absorbe hidrogeno al 1.96 % en peso. Como la afinidad del vanadio por el hidrógeno es mayor que la del hierro, la sustitución parcial del hierro por el vanadio produce un aumento de la capacidad de absorción.

Figura 7. Curvas PCI a 25 °C para las aleaciones 1 (■), 2 (●) y 3 (▲). Los datos de absorción corresponden a símbolos simples y los datos de desorción a los vacíos. Fuente: [16].



Las curvas PCI presentan dos mesetas de equilibrio, donde las presiones de equilibrio disminuyen con la cantidad de vanadio. Lo anterior está de acuerdo con el aumento en los parámetros celulares de la fase TiFe observada por PXRD. La capacidad de la primera meseta se reduce y la pendiente de la segunda meseta aumenta con la cantidad de vanadio (Tabla 2). Para $x = 0.1$, es complicado determinar con precisión la presión de equilibrio de la segunda meseta. Durante la desorción, la diferencia entre las mesetas de equilibrio disminuye con la cantidad de vanadio, esto concuerda con el "efecto de suavizado de la presión" descrito por Mitrokhin [31].

Tabla 2. Propiedades de hidrogenación de los compuestos $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), a 25 °C: capacidades máximas y reversibles, presiones de equilibrio durante la absorción y desorción. Fuente: [16].

Muestra No.	Composición Nominal	Capacidad máxima (%wt)	Capacidad reversible (%wt)	t 90(s)	Presión de equilibrio para absorción (Mpa)			Presión de equilibrio para desorción (Mpa)		
					1er Meseta	2 Meseta	Ln(P2/P1)	1er Meseta	2 Meseta	Ln(P2/P1)
1	$TiFe_{0.9}$	1,62	1,56	72	0,337	0,998	1,086	0,16	0,471	1,08
2	$TiFe_{0.9}V_{0.05}$	1,88	1,6	59	0,076	0,312	1,412	0,037	0,188	1,626
3	$TiFe_{0.9}V_{0.1}$	1,96	1,74	55	0,036	0,036	1,863	0,039	0,145	1,313

2.2 ALEACIÓN Ti-(Fe-Zr-Mn)-Cr

En las últimas décadas, el metal y las aleaciones se han investigado cuidadosamente como materiales de almacenamiento de hidrógeno debido a su reactividad química hacia el gas hidrógeno a temperatura y presión moderadas que conducen a la formación de hidruros metálicos. Recientemente, la mayor parte de la investigación sobre hidruros metálicos se centra en aleaciones base de Ti, Fe, Zr, Mn y Cr. De modo que la velocidad de difusión del hidrógeno es muy alta para los metales de transición [42].

Distintos tipos de familias de hidruros metálicos como AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 y aleaciones BCC, basadas en Mn han sido estudiados previamente. Entre ellos, la aleación basada en AB_2 de tipo Ti-Cr representa uno de los tipos de aleaciones de almacenamiento de hidrógeno más prometedoras debido a sus altas presiones de deshidrogenación, altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno, cinética rápida y fácil activación. Sin embargo, su rendimiento varía considerablemente por el efecto de la composición de la aleación [7].

Las aleaciones de tipo AB basadas en TiFe tienen algunas grandes ventajas por sus capacidades de almacenamiento de hidrógeno relativamente altas a temperatura ambiente y bajo costo de materias primas, sin embargo, son bastante difíciles de activar. Con el fin de mejorar las propiedades integrales de las aleaciones de fase Laves AB_2 de tipo Ti-Mn, se han realizado muchas investigaciones en el diseño de la composición [25].

En una investigación, Shenzhong encontró que al agregar una pequeña cantidad de Manganeso a la aleación TiFe puede mejorar la cinética de activación de la aleación. Además, Nishimiya identificó que al aumentar el contenido de zirconio en la aleación TiFe reduce la presión de equilibrio y aumenta la capacidad de hidrógeno [38]. Todos los estudios muestran que algunos metales de transición tienen un efecto positivo en las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de la aleación TiFe [27].

2.2.1 Modelo termodinámico Ti – Cr – Mn. La función de energía libre de Gibbs para el elemento i ($i = Ti, Cr$ y Mn) en la fase \emptyset ($\emptyset =$ líquido, bcc, fcc, etc.) se describe mediante la ecuación (5), las funciones de energía libre de Gibbs se toman de la compilación SGTE de Dinsdale [23].

$${}^0G_i^\emptyset(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + \frac{E}{T} + \dots \quad (5)$$

En el sistema ternario Ti – Cr – Mn, hay algunas fases de solución existentes, como líquido, bcc, αMn (bcc_a12), βMn (cub_a13), etc. Sus energías libres de Gibbs se describen mediante la siguiente expresión:

$$G^\emptyset = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i^\emptyset + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + {}^E G^\emptyset \quad (6)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i , ${}^0G_i^\emptyset$ es la energía libre de Gibbs del componente puro i con estructura \emptyset , R es la constante de gas y T es la temperatura absoluta. ${}^E G^\emptyset$ es el exceso de energía libre de Gibbs de la fase que se define como:

$${}^E G^\emptyset = \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n x_i x_j \sum_{k=0}^m L_{(i,j)}^k (x_i - x_j)^k + \sum_{i,j,l=1(i \neq j \neq l)}^n x_i x_j x_l \sum_{k=i,j,l} L_k V_k \quad (7)$$

donde el primer término representa los términos de interacción binarios, el segundo representa las interacciones ternarias. $L_{(i,j)}^k$ son parámetros de interacción binarios para el i-j binario y L_k son parámetros de interacción ternarios. V_k Se define como:

$$V_k = x_k + \frac{1 - \sum_{p=i,j,l} x_p}{n}.$$

2.2.2 Sistema ternario Ti – Cr – Mn. El sistema ternario Ti – Cr – Mn se evalúa utilizando los datos experimentales de Gupta y Lai [17], donde los procedimientos de evaluación son los siguientes: en primer lugar, se optimizan los parámetros de interacción ternaria de las fases bcc, αMn , βMn y la fase Laves; luego se optimizan los parámetros de interacción de Cr en $TiMn_3$, $TiMn_4$ y la interacción de Ti en la fase sigma; finalmente, las secciones isotérmicas del sistema Ti – Cr – Mn a 1273 K y 1173 K se calculan respectivamente, como se muestra en la Fig. 8 y Fig. 9 [6].

En 1173 K, los límites calculados de la mayoría de las fases coinciden con el diagrama de fase experimental de Lai, en 1273 K, los límites calculados de α Mn y sigma-H corresponden claramente con el trabajo de Gupta.

Figura 8. Sección isotérmica de Ti – Cr – Mn calculada a 1273 K. con los puntos experimentales medidos por Gupta. Tomada de: [6].

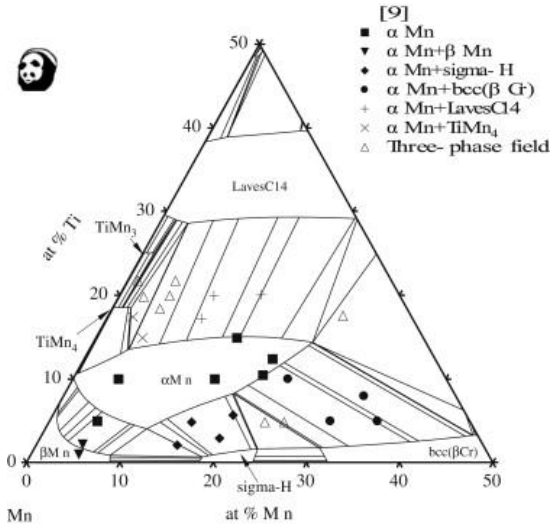
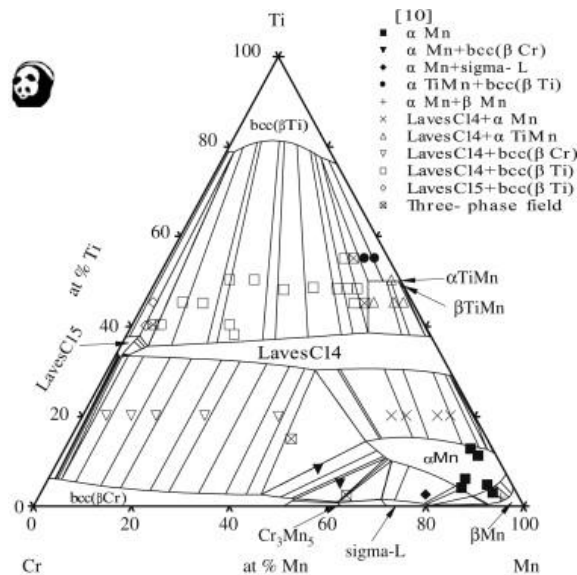


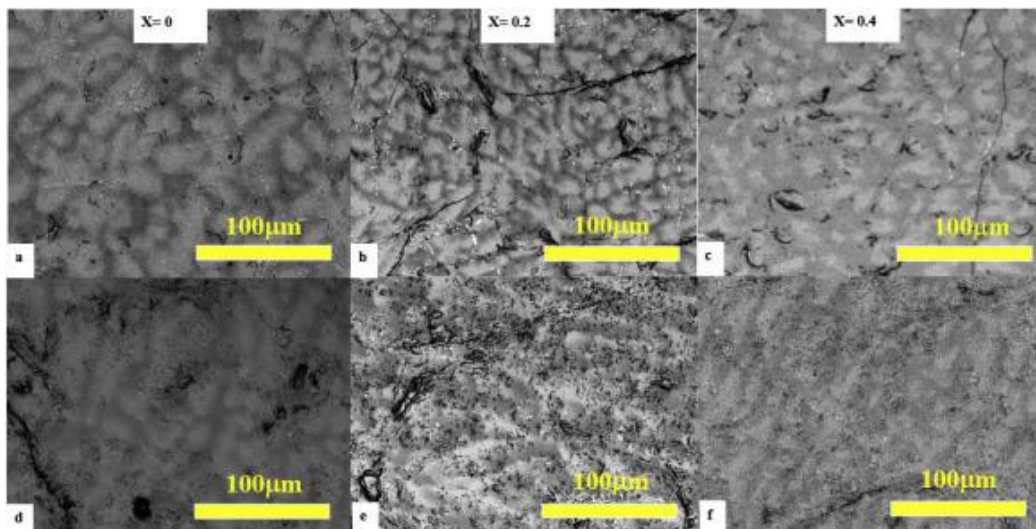
Figura 9. Sección isotérmica de Ti – Cr – Mn calculada a 1173 K. con los puntos experimentales medidos por Lai. Tomada de: [6].



El sistema ternario Ti – Cr - Mn además se puede evaluar mediante el método Calphad utilizando los datos experimentales ternarios en la literatura, posteriormente se calculan las secciones isotérmicas de 1173 K y 1273 K. Se observa que los parámetros termodinámicos están de acuerdo con la mayoría de los resultados experimentales. La región de dos fases, como $\alpha\text{Mn} + \text{bcc} (\beta\text{Cr})$, $\alpha\text{Mn} + \text{sigma-H}$, y $\alpha\text{Mn} + \text{Laves}$ (fases Laves C14), igualmente coincide con los resultados experimentales [23]. Este análisis permite proporcionar el soporte teórico para diseñar el titanio de bajo costo relacionado con el sistema Ti – Cr – Mn [6].

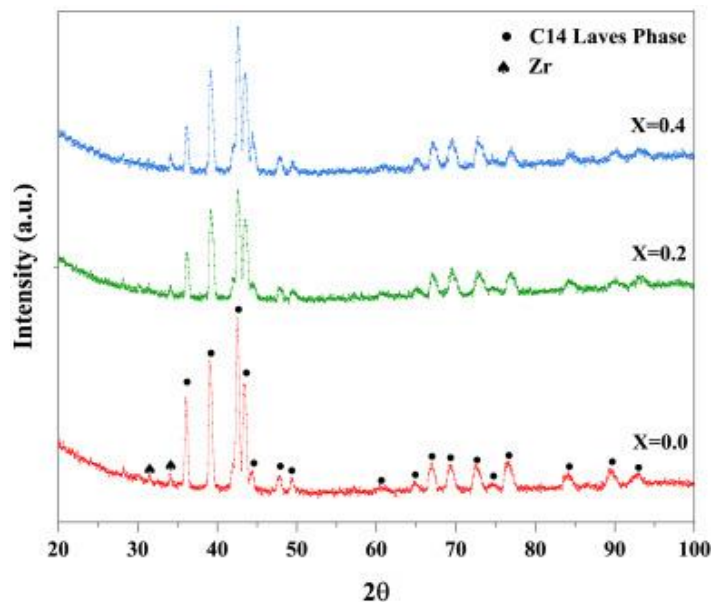
2.2.3 Propiedades Estructurales. Las aleaciones (fundidas por arco y tratadas térmicamente) son del tipo multifase y se constituyen de dos fases Laves C14 y los precipitados de zirconio, a alta temperatura, tienen una estructura de fase cúbica centrada en el cuerpo. Después del tratamiento térmico, la estructura cristalina cambia rápidamente, las dos fases C14 se acercan entre sí en términos de composición química [20].

Figura 10. Micrografía electrónica retrodispersada de la aleación $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_1$ donde $x = 0, 0.2, 0.4.$, fundida por arco (fila superior) y termotratada (fila inferior). Tomada de: [20].



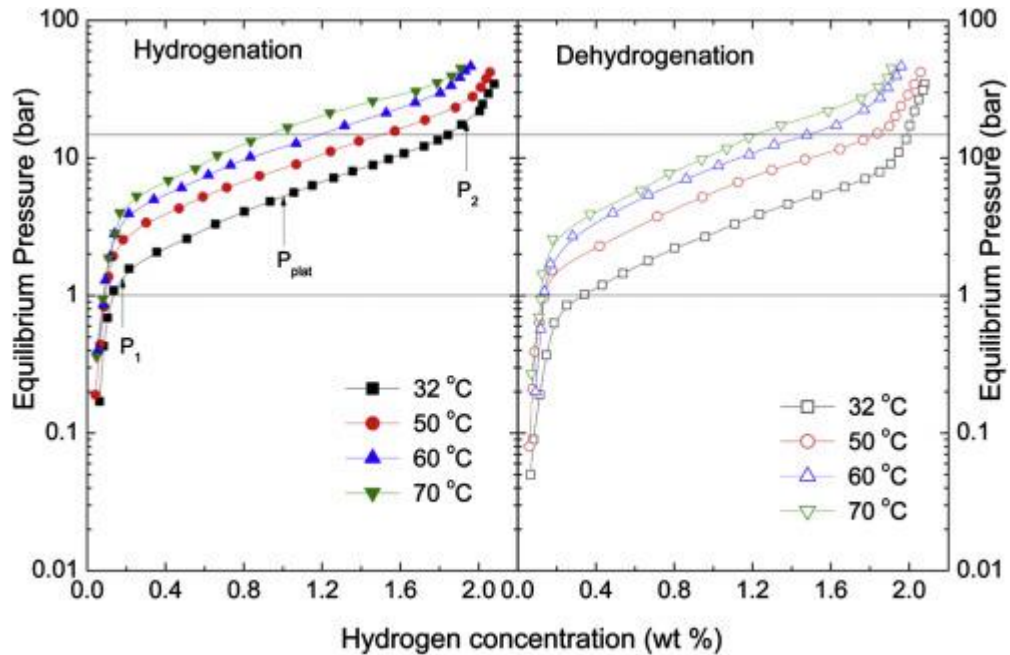
La Fig. 10 presenta la microestructura de las aleaciones fundidas y tratadas térmicamente, los dos tonos de gris señalan las dos estructuras C14. Se puede observar que el tratamiento térmico tuvo efecto para hacer que las dos composiciones de la fase C14 se acercaran una a la otra. En la Fig. 11 se muestra los patrones de difracción de rayos X de la aleación $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$, donde $x = 0, 0.2, 0.4$. Las tres aleaciones presentan la misma estructura cristalina, aunque inicialmente solo parece estar presente una fase, la estructura hexagonal de fase Laves C14, también, aparece una pequeña cantidad de precipitados de zirconio. No obstante, como la investigación con SEM mostró la presencia de dos fases, se han realizado dos refinamientos tipo Rietveld: uno con una sola fase, el otro con dos fases de las mismas estructuras, pero con diferentes parámetros de red y con estequiometrías asociadas a las dos fases grises. Se ha encontrado que el mejor refinamiento fue el que tenía dos fases C14 diferentes en lugar de una sola fase C14. También, se encontró que la fase de zirconio es la fase cúbica centrada en el cuerpo a alta temperatura y no la fase hexagonal a temperatura ambiente [21].

Figura 11. Patrones de DRX de la aleación $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$ donde $x = 0, 0.2, 0.4$. Tomada de: [21].



2.2.4 Isotermas Presión – Composición. La hidrogenación y deshidrogenación de la aleación $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0.05$) se observa en las isotermas de presión–composición en la Fig. 12. Las PCI muestran la existencia de las tres regiones diferentes, las fases α , $\alpha + \beta$ y β . La presión de meseta (P_{plat}) se mide al 1.0% en peso para esta aleación. A partir de estas PCI, se encuentra que la presión de meseta a 32 °C disminuye de 9.4 bar a 2.2 bar, a medida que la cantidad de compuesto no estequiométrico x aumenta de 0 a 0.1. A partir de las mediciones de PCI, se encuentra que la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno es de aproximadamente 2.2% en peso a 35 bar y a 32 °C para $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.1}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ [29].

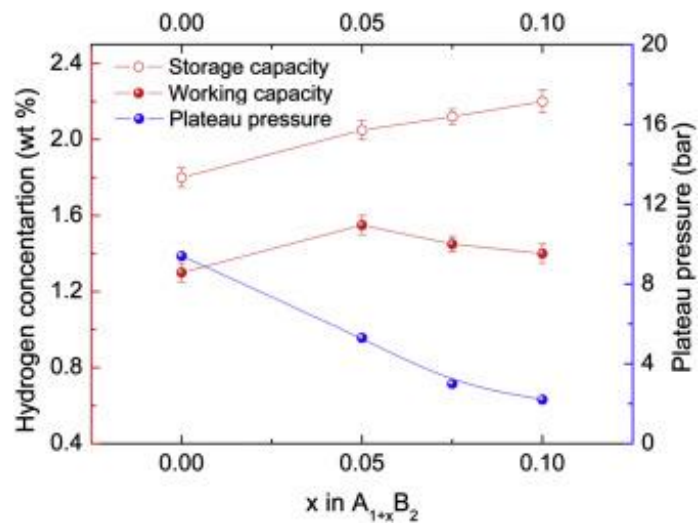
Figura 12. Isotermas de Presión-Composición con hidrogenación y deshidrogenación de la aleación $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ en los rangos de temperatura 32-70 °C. Tomada de: [29].



La capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno de estas aleaciones aumenta del 1,8% al 2,2% en peso a medida que la cantidad de compuesto no estequiométrico aumenta de 0 a 0,1 (Fig. 13). Con la aplicación BioCPV, el electrolizador puede producir gas hidrógeno a una presión máxima de 15 bar. Así que la presión límite de trabajo es de 1 a 15 bar para el proceso de hidrogenación y deshidrogenación para la aplicación estacionaria [29].

La capacidad de trabajo es la cantidad de almacenamiento reversible de hidrógeno utilizable en el rango de presión 1–15 bar. En este sentido, la capacidad de trabajo de estas aleaciones aumenta hasta $x = 0.05$ y luego disminuye aún más (Fig. 13). Se encuentra que la capacidad de trabajo en el rango de presión de 1–15 bar es un máximo de 1.55% en peso a 32 °C para $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$.

Figura 13. La variación de la capacidad máxima de almacenamiento, la capacidad de trabajo y la presión de meseta a 32 °C con la cantidad de compuesto no estequiométrico x en las aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1). Fuente: [29].



Los valores de hidrogenación y deshidrogenación en la presión de meseta a 32 °C y 50 °C, la capacidad máxima de almacenamiento, el hidrógeno residual a 1 bar y la capacidad de trabajo para las aleaciones analizadas se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Los valores de las presiones de meseta a 32 °C y 50 °C para hidrogenación y deshidrogenación, capacidad máxima de almacenamiento, capacidad de almacenamiento a 15 bar, hidrógeno residual a 1 bar, capacidad de trabajo y tiempo de carga a 32 °C para aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1). Fuente: [29].

Aleación	Presión Meseta (bar)		Max. Capacidad almacenamiento (wt%)	Capacidad de almacenamiento a 15 bar	Hidrógeno residual a 1 bar	Capacidad de trabajo (15-1bar)	Tiempo de carga=95% (min)
	32°	50°					
X = 0	9.4 4.8d	16.2 10.5d	1.08	1.4	0.2	1.2	6
X = 0.05	5.3 2.8d	8.2 5.6d	2.05	1.85	0.3	1.55	5
X = 0.075	3.0 1.7d	5.4 3.5d	2.1	2.0	0.55	1.45	5
X = 0.1	2.2 1.4d	4.1 2.4d	2.2	2.1	0.7	1.4	5

d = Deshidrogenación presión meseta

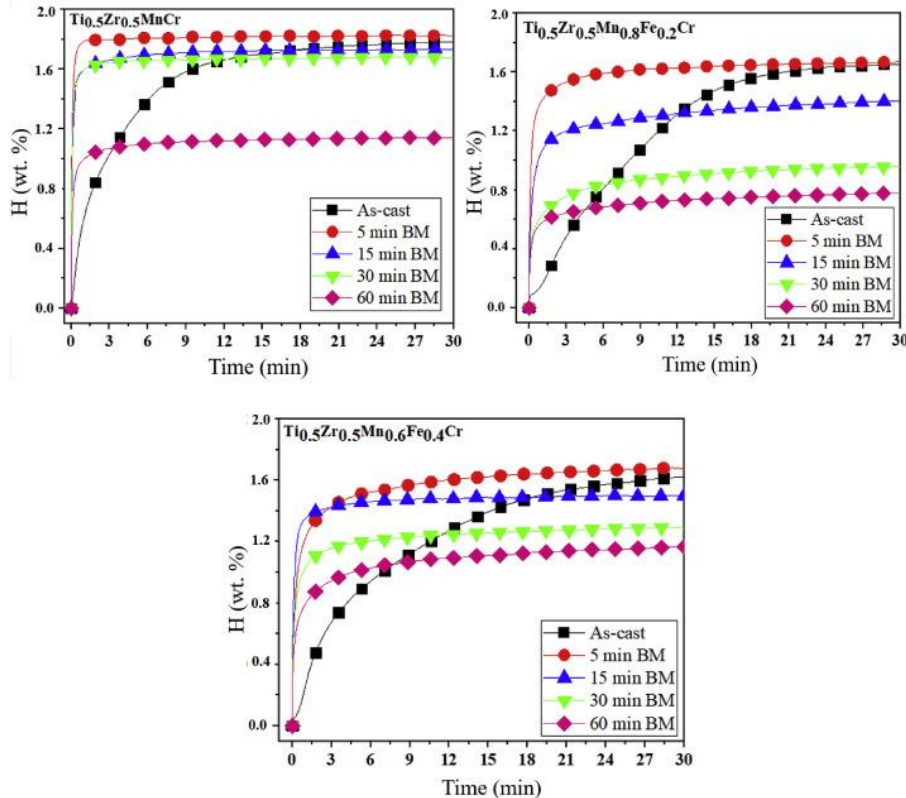
Las isothermas de hidrogenación y deshidrogenación de estas aleaciones muestran la presencia de histéresis y la histéresis disminuye a medida que aumenta la temperatura. Los factores de pendiente de meseta se calculan utilizando $\ln \frac{P_2}{P_1}$, donde P_1 es $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ presión fase de transición y P_2 es $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ presión de transición de fase, se representa en la Fig. 11. El factor de pendiente de meseta disminuye de 2.7 a 1.9 a medida que la cantidad de compuesto no estequiométrico x aumenta de 0 a 0.1 (Tabla 4).

Tabla 4. Los valores de factor de pendiente de meseta, entalpia molar relativa (ΔH_H) y entropía molar relativa (ΔS_H) para el proceso de hidrogenación obtenidos de las mediciones de PCI y DSC para aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1) Fuente: [29].

Aleación	Factor pendiente meseta $\ln (P_2/P_1)$	Medido desde PCI		Medido desde DSL	
		ΔH_H (kJ/mol H ₂)	ΔS_H (J/K/mol H ₂)	ΔH_H (kJ/mol H ₂)	ΔS_H (J/K/mol H ₂)
X = 0	2.7	-23 ± 1	-93 ± 3	-29 ± 2	-100 ± 5
X = 0.05	2.4	-26 ± 2	-98 ± 5	-29 ± 2	-100 ± 4
X = 0.075	2.2	-25 ± 1	-92 ± 3	-26 ± 3	-96 ± 8
X = 0.1	1.9	-28 ± 1	-100 ± 2	-28 ± 1	-99 ± 1

2.2.5 Efecto molino de bolas en las curvas de activación. La Fig. 14 muestra las curvas de hidrogenación de las tres aleaciones $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$, $x = 0, 0.2, 0.4$ antes y después de diferentes tiempos de molienda. Además, se evidencia que, para todas las composiciones, la molienda mejora en gran medida la cinética de hidrogenación. Para todas las aleaciones, el fresado durante 5 minutos incrementa rigurosamente la cinética sin pérdida de capacidad en comparación con la muestra según el modelo. Aunque, sólo después de 15 minutos de tiempo de molienda, la capacidad disminuye, pero la cinética apenas mejora con respecto a las aleaciones molidas 5 minutos. La molienda adicional genera una mayor pérdida de capacidades, la pérdida depende principalmente del tiempo de molienda, pero también de la composición química de la aleación [20].

Figura 14. Curvas de activación de las aleaciones $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$, $x = 0, 0.2, 0.4$ (ac respectivamente) después de la molienda de bolas durante 5, 15, 30 y 60 min. Fuente: [20].

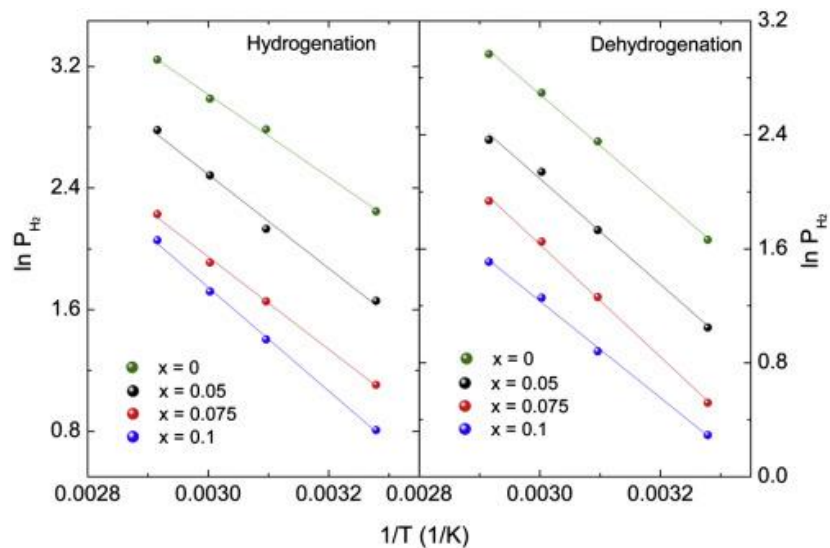


2.2.6 Cálculos termodinámicos. Los parámetros termodinámicos del hidrógeno disuelto en estos hidruros se calculan utilizando la relación de van't Hoff:

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H_H}{RT} - \frac{\Delta S_H}{R} \quad (8)$$

dónde P_{H_2} es la presión de meseta (en bar) a temperatura T , ΔH_H es la entalpía molar relativa del hidrógeno disuelto y ΔS_H es la entropía molar relativa del hidrógeno disuelto. El ΔH_H y el ΔS_H para estos hidruros de aleación se calculan a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica de van't Hoff, respectivamente (Fig. 15). Los valores de ΔH_H y ΔS_H en $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0,05, 0,075$ y $0,1$) están en los rangos de -23 a -28 kJ/mol H_2 y -92 a -100 J/K/mol H_2 para el proceso de hidrogenación y 28 - 32 kJ/mol H_2 y 94 – 112 J/K/mol H_2 para el proceso de deshidrogenación, como se presenta en la Tabla 4 [29].

Figura 15. Representación van't Hoff de $\ln P_{H_2}$ versus $1/T$ para el proceso de hidrogenación y deshidrogenación de las aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1). Fuente: [29].

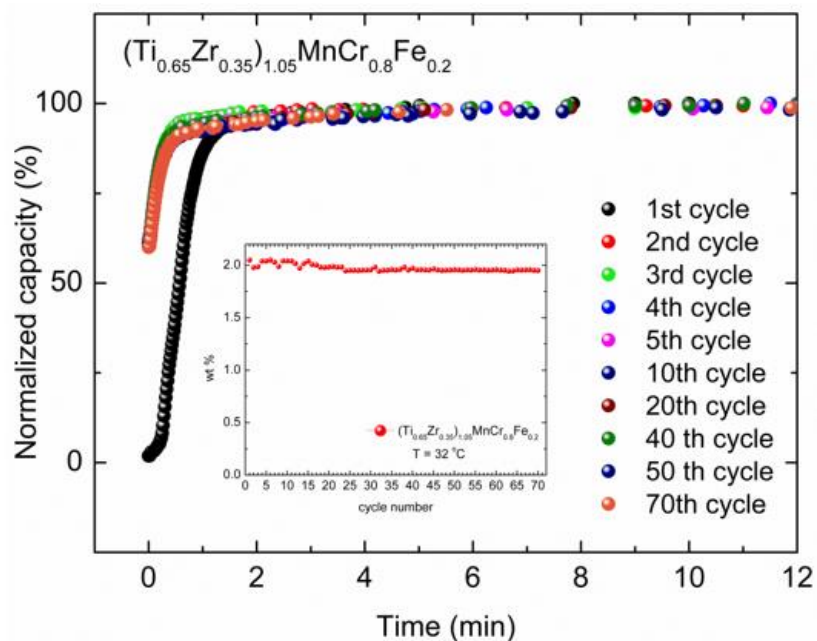


Los valores de ΔH_H y ΔS_H calculados a partir de las mediciones de PCI son comparables con los reportados previamente de -26.7 kJ/mol H_2 y -96.2 J/K/mol H_2 para $Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$ [36], -29 ± 1 kJ/mol H_2 para $Ti_{0.9}Zr_{0.1}V_{0.1}Mn_{1.7}$ [49] y

30.8 kJ/mol H_2 para $Ti_{0.2}Zr_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.7}$ [18]. Los valores de ΔH_H y ΔH_S son diferentes para la hidrogenación y la deshidrogenación, por lo que este efecto de histéresis para estas aleaciones es un comportamiento común y se ha reportado para otros hidruros de aleación [48].

2.2.7 Cinética de hidrogenación. Las mediciones cinéticas de los ciclos de hidrogenación / deshidrogenación isotérmica para $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ se desarrollaron usando el aparato Sieverts. Las cinéticas de hidrogenación se midieron a una presión de H_2 de 35 bar y la deshidrogenación se realizó a 0,01 bar a 32 °C alrededor de 5 min. Las curvas cinéticas de hidrogenación normalizadas de $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ durante 70 ciclos (Fig. 16) muestran que la cinética no se ve afectada con el ciclismo, logrando 95% de la capacidad de almacenamiento dentro de 5 min, aún para el ciclo N° 70. Se encontró que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es del 2,05% en peso durante los primeros 20 ciclos y luego se estabilizaba en el 1,95% en peso (Fig.16) [29].

Figura 16. Representación normalizada de la cinética de hidrogenación de la aleación $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ 32 °C en diferentes ciclos. Fuente [29].



2.3 DISCUSIÓN

El análisis EPMA permitió encontrar principalmente la presencia de una sola fase con estructura bcc, para la aleación $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ y la presencia de una estructura mixta que corresponde con una fase bcc más una segunda conocida como fase de Laves C14 para la aleación $Ti_{0.9}VFe_{0.1}$. Además, respecto a la composición nominal de las aleaciones $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), se logró determinar una fase TiFe en la que se observan precipitados tipo Ti y Ti_2Fe . Con las isotermas de presión - composición de las aleaciones $Ti_{1-x}VFe_x$ ($x = 0, 0.05, 0.75, 0.1$ y 0.2) a temperatura ambiente, se pudo observar que las regiones de meseta son planas con una presión de meseta inferior a 0,02 atmósfera, lo que indica que estas aleaciones forman hidruros estables, adicionalmente se encuentra que la cinética de absorción de hidrógeno es rápida y el equilibrio se alcanza en 5 minutos en cada paso. El aumento del contenido de hierro logra que el proceso de activación se vuelva más fácil y también el aumento de Fe permite que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las aleaciones de Ti-V-Fe aumenta hasta $x=0.15$, después de lo cual disminuye drásticamente. En relación con la absorción y desorción de $Ti_{0.85}VFe_{0.15}$ a 298 K (temperatura ambiente) y 373 K, se pudo observar que las isotermas a mayor temperatura muestran un menor contenido de H en la fase beta. En el análisis de las propiedades de hidrogenación, la cinética de absorción de las aleaciones $TiFe_{0.9}V_x$ ($x = 0, 0.05$ y 0.1), se analizó luego de cinco ciclos de activación, el 90% de la capacidad máxima de absorción se logró después de 72, 59 y 55 s para $TiFe_{0.9}$, $TiFe_{0.9}V_{0.5}$ y $TiFe_{0.9}V_{0.1}$, respectivamente. De esta forma se mejoró la cinética de absorción de las muestras que contienen vanadio. A partir de las curvas PCI a 25 °C se logró evidenciar que la capacidad de absorción máxima incrementa en función del contenido de vanadio: $TiFe_{0.9}$ absorbe hidrógeno al 1.63 % en peso y el $TiFe_{0.9}V_{0.1}$ absorbe hidrogeno al 1.96 % en peso. Las curvas PCI mostraron dos mesetas de equilibrio, las presiones de equilibrio disminuyeron con la cantidad de vanadio, lo cual está de acuerdo con el aumento en los parámetros celulares de la fase TiFe observada por PXRD.

A partir del análisis realizado con DRX se consiguió determinar la estructura cristalina de las aleaciones $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$, ($x = 0, 0.2, 0.4.$), las tres composiciones presentan la misma estructura cristalina, que corresponde a la estructura hexagonal de fase Laves C14, también, aparece una pequeña cantidad de precipitados de zirconio, que a alta temperatura indican una fase cúbica centrada en el cuerpo. Con base en las mediciones de PCI, se encontró que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno aumentó del 1,8% en peso al 2,2% en peso a medida que el compuesto no estequiométrico x aumentó de 0 a 0,1. Lo cual se presenta seguramente por los cambios en el entorno químico de los sitios intersticiales y al tamaño de los sitios intersticiales debido a la introducción del componente no estequiométrico. También, con ayuda de las mediciones de PCI, se encuentra que la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno es de aproximadamente 2.2% en peso a 35 bar y a 32 °C. La capacidad de trabajo de las aleaciones $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.1) aumenta hasta $x = 0.05$ y luego disminuye aún más, se logró una capacidad máxima de trabajo de 1.55% en peso para el rango de presión de 1–15 bar a 32 °C para $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$. La disminución en la capacidad de trabajo para las aleaciones cuando $x = 0.075$ y 0.1 se debe a la presencia de una gran cantidad de hidrógeno residual a 1 bar. El molino de bolas dio como resultado una cinética más rápida después de 5 minutos de molienda, pero también una disminución en la capacidad después de 15 minutos. Es por eso que las cinéticas rápidas obtenidas por molienda con bolas se explican por la reducción del tamaño de cristalito y la creación de límites de grano que actúan como vía de difusión para el hidrógeno. Los valores de ΔH_H y ΔH_S son diferentes para la hidrogenación y la deshidrogenación, por lo que este efecto de histéresis para estas aleaciones es un comportamiento común y se ha reportado para otros hidruros de aleación. Los parámetros termodinámicos calculados a partir de las mediciones PCI presenta una clara coherencia con los valores calculados a partir de las mediciones DSC. Se encontró que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es del 2,05% en peso durante los primeros 20 ciclos y luego se estabilizaba en el 1,95% en peso.

3. CONCLUSIONES

- Se pudo realizar una revisión conceptual del hidrógeno como portador ideal de energía incluyendo propiedades fisicoquímicas, economía, métodos de almacenamiento, pilas de combustible y perspectiva actual del almacenamiento de hidrógeno para el impacto ambiental y social.
- Se evidenció que la capacidad de absorción máxima de hidrógeno aumenta en función del contenido de vanadio, analizando las propiedades de hidrogenación y la cinética de absorción de las aleaciones Ti-Fe-V con diferentes porcentajes en su composición.
- Se pudo identificar las propiedades termodinámicas, cinéticas, capacidad de absorción / desorción de las aleaciones Ti-(Fe-Zr-Mn)-Cr con ayuda de las mediciones de PCI, encontrando que la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno es de aproximadamente 2.2% en peso a 35 bar y a 32 °C.
- Se logró establecer un análisis crítico del almacenamiento de hidrógeno como un tema clave en la futura economía energética y su interacción con los comportamientos cinéticos, termodinámicos, capacidad de absorción / desorción y estructura de las aleaciones como avance en el desarrollo de diferentes tipos de materiales eficientes, relativamente económicos y ecológicos.
- Se consiguió identificar que los estudios recientes en ciencia de materiales han revelado una atención significativa hacia las múltiples investigaciones relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno, que a su vez surgen como una estrategia ambientalmente sostenible, que permite disminuir el uso de energía a partir de combustibles fósiles.

BIBLIOGRAFÍA

1. AKELLA, A. K.; SAINI, R. P. y SHARMA, M. P. Social, economic and environmental impacts of renewable energy systems. *Renewable Energy*, Vol. 34. 2009 p. 390–396.
2. BASAK, Saemita; SHASHIKALA, K.; SENGUPTA, P.; KULSHRESHTHA, S.K. Hydrogen absorption properties of TiVFe alloys: effect of Cr substitution. *International Journal of Hydrogen Energy* 32. 2007 December p. 4973-4977.
3. BROPHY, J. G.; SCHIMMELMANN, A. Hydrogen. In: White W.M. (eds) *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Cham. 2018.
4. CANIL, Dante. Transition Elements. In: White W.M. (eds) *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Cham. 2018.
5. CASTELLS, Xavier Elías; JURADO, Lorena. El hidrógeno y las pilas de combustible. Tratamiento y valorización energética de residuos. Madrid, España. 2012.
6. CHEN, Le Yi; HELI, Chong; WANG, Kun; DONG, He Quan; GANGLU, Xiong; DING, Wei Zhong. Thermodynamic modeling of Ti–Cr–Mn ternary system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2009 December; p. 658-663.
7. CHEN, Zhiwen; XIAO, Xuezhong; CHEN, Lixin; FAN, Xiulin; LIU, Langxia; LI, Shouquan; GE, Hongwei; WANG, Qidong. Development of Ti–Cr–Mn–Fe based alloys with high hydrogen desorption pressures for hybrid hydrogen storage vessel application. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013 September; p. 12803-12810.
8. CLEAVES, HJ. Hidrógeno. En: Gargaud M. et al. (eds) *Encyclopedia of Astrobiology*. Springer. Berlín, Heidelberg. 2015.

9. CRABTREE, George; DRESELHAUS, Mildred y BUCHANANM, Michelle. The hydrogen economy. *Physics Today*. 2004 December; p. 39-45.
10. EFTEKHARI, Ali; FANG, Baizeng. Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017 October; p. 25143-25165.
11. EFTEKHARI, Ali; FANG, Baizeng. Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017 October; p. 25143-25165.
12. FERNANDEZ, Clara; BOLAÑOS, B. Almacenamiento del hidrógeno. *Energética del hidrógeno. Contexto, estado actual y perspectivas del futuro*.
13. FERREIRA APARICIO, Paloma; CONDE, Julio y CHAPARRO, Antonio. Hydrogen storage options for portable fuel-cell systems. *Portable Hydrogen Energy Systems*. 2018 p. 41-50.
14. FRISCHAUF, N. Hydrogen-fueled spacecraft and other space applications of hydrogen. *Compendium of Hydrogen Energy*. 2016 p. 87-107.
15. GUÉGUEN, A.; LATROCHE, M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$ and $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011 May; p. 5562-5566.
16. GUÉGUEN, A.; LATROCHE, M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$ and $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011 May; p. 5562-5566.
17. GUO, Cuiping; LI, Changrong; ZHENG, Xiang; DU, Zhenmin. Thermodynamic modeling of the Fe–Ti–V system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2012 September. p. 155-160.
18. HAN, Weiqun; ZHANG, Guofang; XIAO, Jinsheng; BENÁRD, Pierre; CHAHINE, Richard. Demonstrations and marketing strategies of hydrogen

- fuel cell vehicles in China. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014 August; p. 13859-13872.
19. KREUER, KD. Fuel Cells, Introduction. In: Meyers R.A. (eds) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer, New York, NY. 2012.42
 20. KHAJAVI, Sakine; RAJABI, Mohammad; HUOT, Jacques. Effect of cold rolling and ball milling on first hydrogenation of $Ti_{0.5}Zr_{0.5}(Mn_{1-x}Fe_x)Cr_1$, $x = 0, 0.2, 0.4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019 February; p. 912-920.
 21. KHAJAVI, Sakine; RAJABI, Mohammad; HUOT, Jacques. Crystal structure of as-cast and heat-treated $Ti_{0.5}Zr_{0.5}(Mn_{1-x}Fe_x)Cr_1$, $x=0, 0.2, 0.4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018 October; p. 432-438.
 22. KUMAR, Sanjay; JAIN, Ankur; ICHIKAWA, T.; YOJIMA, Y.; DEY, G.K. Development of vanadium based hydrogen storage material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017 May; p. 791-800.
 23. LAY, H.E. Ternary phase diagram of hydrogen storage alloys: Ti–V–Mn and Ti–Cr–Mn. State-run. Science University. TaiWan, 2007.
 24. LEY, MB.; MEGGOUH, M.; MOURY, R.; PEINECKE, K. y FELDERHOFF, M. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides *Materials*. 2015; p. 5891-5921.
 25. LIU, Peng; XIE, Xiubo; XU, Li; LI, Xingguo; LIU, Tong. Hydrogen storage properties of $(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_{1.05}Mn_{1.2}Cr_{0.6}V_{0.1}M_{0.1}$ ($M=Ni, Fe, Cu$) alloys easily activated at room temperature. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017 December; p. 652-657.
 26. LOTOT, Mykhaylo; TOLJ, Ivan; PICKERING, Lydia; SITA, Cordellia; BARBIR, Frano; YARTYS, Volodymyr. The use of metal hydrides in fuel cells applications. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017 February; p. 3-20.
 27. L.V. Peng; HUOT, Jacques. Hydrogen storage properties of TiFeZr and TiFeZr alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016 December; p. 22128-22133.

28. MANICKAM, Kandavel; GRANT, David; WALKER, Gavin. Optimization of AB2 type alloy composition with superior hydrogen storage properties for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015 December; p. 16288-16296.
29. MANICKAM, Kandavel; GRANT, David; WALKER, Gavin. Optimization of AB2 type alloy composition with superior hydrogen storage properties for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015 December; p. 16288-16296.
30. MAO, Yuan; YANG, Shao; WU, Chaoling; LUO, Linshan; CHEN, Yungui. Preparation of (FeV80) Ti Cr (x=0-4) alloys by the hydride sintering method and their hydrogen storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017 May; p. 533-538.
31. MASSICOT, B.; LATROCHE, M., JOUBERT, J.M. Hydrogenation properties of Fe-Ti-V bcc alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011 January; p. 372-379.
32. MASSICOT, Blaise; JOUBERT, Jean-Marc; LATROCHE Michel. Phase equilibria in the Fe-Ti-V system. *International Journal of Materials Research*. 2010.
33. MIAO, He; GAO, Mingxia; LIU, Yongfeng; ZHU, Dan; PAN, Hongge. An improvement on cycling stability of Ti-Fe-V based hydrogen storage alloys with Co substitution for Ni. *Journal of Power Sources*. 2008 October. p. 627-632.
34. MITSUSHIMA, Shigenori; GOLLAS, Bernhard y HACKER, Viktor. Chapter 1- Introduction. *Fuel Cells and Hydrogen*. 2018; p. 1-13.
35. MITSUSHIMA, Shigenori; HACKER, Viktor. Role of hydrogen energy carriers. *Fuel Cells and Hydrogen*. 2018 p. 243-255.
36. MOLLER, Kasper; JENSEN, Torben; AKIBA, Etsuo; LI, Hai-Wen. Hydrogen: A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017 February; p. 34-40.

37. NIAZ, Saba; MANZOR, Taniya y HUSSAIN PANDITH, Altaf. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015 October; p. 457-469.
38. NISHIMIYA, Nobuyuki; WADA, Tomohiro; MATSUMOTO, Akihiko; TSUTSUMI, Kazuo. Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000 December; p. 53-58.
39. OKADA, M.; KURIIWA, T.; TAMURA, T.; TAKAMURA, H.; KAMEGAWA, A. Ti-V-Cr b.c.c. alloys with high protium content. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002 January; p. 511-516.
40. PENG, L.V. y HUOT, Jacques. Hydrogen storage properties of TiFeZr and TiFeZr alloys. Vol 41. Issue 47. 2016; p. 22128-22133.
41. PRADES, Carlos Alfonso. Hidrógeno hoy: una alternativa energética y ambiental Buenos Aires: Cathedra Jurídica. 2009.
42. RUZ, Priyanka; BENERJEE, Seemita; HALDER, Rumu; KUMAR, Asheesh; SUDARSAN, V. Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution of Ti_{0.43}Zr_{0.07}Cr_{0.25}V_{0.25} alloy upon hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017 April; p. 11482-11492.
43. SAN MIGUEL, G.; DUFOUR, J.; CALLES, J. A. y BOTAS, J. A. La economía del hidrógeno-2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible. Madrid, España. Universidad Rey Juan Carlos. 2012.
44. SHASHIKALA, K. 15- Hydrogen Storage Materials. *Functional Materials*. Mumbai, Bhabha Atomic Reseach Centre. 2012; p. 607-637.
45. SHASHIKALA, K. 15- Hydrogen Storage Materials. *Functional Materials*. Mumbai, Bhabha Atomic Reseach Centre. 2012; p. 607-637.
46. SHEVLIN, S.A. y GUO, Z.X. Density functional theory simulations of complex hydride and carbón based hydrogen storage materials. *Chem. Soc. Rev.*, 38 2009; p. 211-225.
47. ULMER, Ulrich; ASANO, Kohta; PATYK, Andreas; ENOKI, Hirotoishi; NAKAMURA, Yumiko; POHL, Alexander; DITTMAYER, Roland; FICHTNER, Maximilian. Cost reduction possibilities of vanadium-based solid solutions –

- Microstructural, thermodynamic, cyclic and environmental effects of ferrovanadium substitution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015 November; p. 1024-1030.
48. UMEGAKI, Tetsuo; YAN, Jun-Min; ZHANG, Xin-Bo; SHIOYAMA, Hiroshi; KURIYAMA, Nobuhiro; XU, Quiang. Boron and nitrogen- based chemical hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009 March; p. 2303-2311.
49. UZUNOGLU, Mehmet; ALAM, Mohammad. Fuel cells systems for transportations. *Power Electronics Handbook*. 2018 p.1091-1112.
50. ZAFIRAH ABD, Nurul; KHAFIDZ, Khalim; YAAKOB, Zahira; LONG LIM, Kean y NAHIJA, Sharifah. The kinetics of lightweight solid state hydrogen storage materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016 August; p. 13131-13151.
51. ZAFIRAH, N.; KHAFIDZ, K.; YAAKOB, Z.; LONG LIM, K. y TIMMIATI, N. The kinetics of lightweight solid state hydrogen storage materials: A review Vol 41. 2016; p. 13131-13151.
52. ZUTTEL, A.; BORGSCHULTE, A.; SCHLAPBACH, L. Hydrogen as a Future Energy carrier. 2008.

ANEXOS

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Actualmente el hidrógeno puede producir luz y energía, debido a que es uno de los elementos más comunes en el planeta tierra se puede encontrar en el agua, combustibles fósiles y seres vivos, por lo tanto, su combustión no produce gases tóxicos como el dióxido de carbono [1].

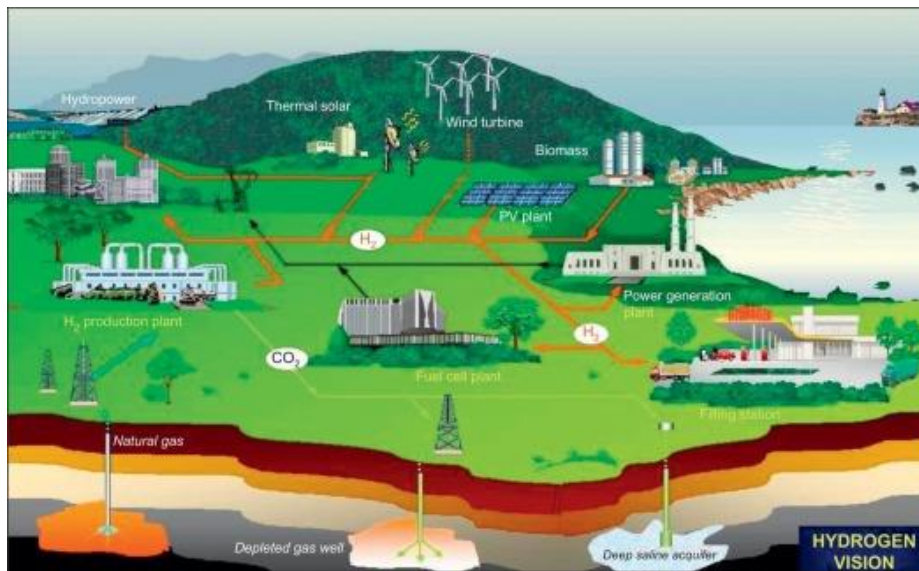
ANEXO A. EL HIDRÓGENO

El hidrógeno se identifica como el elemento químico con mayor abundancia en el universo, siendo el más ligero de la tabla periódica al compararlo con el resto de los gases que componen la atmósfera tiende a subir hasta las capas más altas y escapar al espacio. En condiciones normales de presión y temperatura se comporta como un gas diatómico, inflamable, incoloro e inodoro; corresponde al elemento de número atómico 1 y está representado con el símbolo H [3]. El hidrógeno se encuentra en abundancia en las estrellas y en los planetas gigantes gaseosos; sin embargo, en la atmósfera terrestre se halla tan sólo una fracción de 1 partícula por millón (ppm) en volumen, ya que la molécula H₂ es tan ligera que escapa al espacio exterior [8]. Es cuanto a los principales usos del hidrógeno se destacan: la refinación del petróleo, producción de amoníaco, soldadura, refrigerante en centrales eléctricas y suministro de energía en las pilas de combustible. En el año 1974, cuando una profunda crisis petrolera amenaza con colapsar la generación energética global, el mundo científico comenzó a investigar con serios propósitos fuentes alternativas de combustible. Es así como se plantea, por primera vez, la posibilidad de utilizar el hidrógeno como productor de energía [41]. El hidrógeno como combustible no produce ningún tipo de contaminación solamente libera vapor de agua después de su combustión, al ser reconocido como generador de gran potencia en la relación energía-peso frente a cualquier combustible, el hidrógeno se considera una fuente de energía limpia y renovable.

ANEXO B. ECONOMÍA DE HIDRÓGENO

El concepto "Economía del hidrógeno" hace referencia a la infraestructura que se emplea para proteger los requisitos energéticos de la sociedad, fundamentada en el uso de hidrógeno en reemplazo de los combustibles fósiles. Los costos de producción y transporte de hidrógeno se absorben en el precio de los productos químicos sintetizados [37]. Adicionalmente, el costo del hidrógeno es insignificante mientras los productos finales encuentren mercados y líneas de campo. La infraestructura de la economía del hidrógeno incluye cinco elementos clave: producción, entrega, almacenamiento, conversión y aplicaciones, que se encuentran en diferentes etapas de avance tecnológico [9]. La economía del hidrógeno es fuertemente benéfica para la sociedad debido a que llevará a la creación de nuevas industrias para producir materiales de la mano de grandes cambios en las fuentes de energía de los vehículos, lo cual, finalmente, se vería reflejado con la reducción en los niveles de contaminación [37].

Figura 17. La visión de la economía del hidrógeno. Fuente: [14].



En muy pocos años, por medio de un cambio progresivo, los automóviles no quemarán gasolina o diésel, solo transformarán el hidrógeno en electricidad para alimentar un motor eléctrico de alto rendimiento, siempre y cuando, exista la

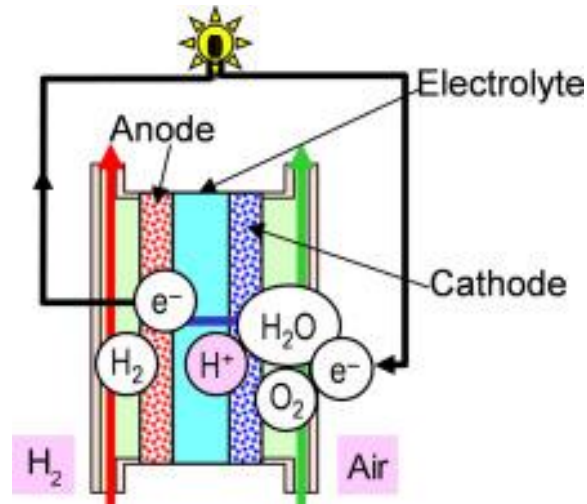
infraestructura para producir, almacenar y distribuir el hidrógeno. Tan pronto suceda, la infraestructura energética del mundo evolucionará de su economía petrolera actual a una "economía de hidrógeno" siguiendo el ejemplo ya establecido por el espacio, como se indica en la figura 17 [14].

En cuanto a las múltiples ventajas de la economía del hidrógeno se destacan: la liberación de agua como subproducto, no derrames de petróleo, eliminación de gases de efecto invernadero y finalmente, una menor dependencia económica de las reservas de petróleo de Oriente Medio [52]. Los problemas asociados con la economía de los combustibles fósiles son muy rigurosos, por el contrario, las ventajas ambientales de la economía del hidrógeno son tan numerosas y potenciales que las naciones, así como los gobiernos de todo el mundo están haciendo admirables esfuerzos para optimizar las perspectivas de la economía del hidrógeno. El hidrógeno es un recurso energético secundario y, por lo tanto, debe estar disponible para las necesidades energéticas de una variedad de fuentes y recursos [37].

ANEXO C. EL HIDRÓGENO Y LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Más que el uso directo del hidrógeno como combustible, la revolución energética que supone la economía del hidrógeno se basa en el uso de este gas por medio de las llamadas pilas de combustible [43]. Las pilas de combustible son dispositivos que convierten electroquímicamente la energía química libre de reactivos gaseosos o líquidos en energía eléctrica de forma continua. Las pilas de combustible funcionan como una batería, con la diferencia de que jamás se descargan puesto que en la medida en que se les supe hidrógeno y oxígeno, se mantendrán produciendo electricidad indefinidamente. Más del 80% de la energía obtenida a partir de combustibles en las pilas de combustible puede ser convertida en electricidad y calor útil, además, pueden operar a la mitad de su capacidad sin disminuir su alta eficiencia en el uso de combustible [19,5].

Figura 18. Dibujo esquemático de una pila de combustible con electrolito conductor de protones. Fuente: [34].



Habitualmente, el hidrógeno es el reactivo del ánodo, o combustible; mientras que el oxígeno es el reactivo del cátodo u oxidante, el producto correspondiente de la reacción del hidrógeno y el oxígeno es el agua. Para permitir una reacción electroquímica, el electrolito debe ser iónicamente conductor. En la Figura 18, se presenta un dibujo esquemático de un sistema electroquímico de hidrógeno-oxígeno con un electrolito conductor de protones. Un sistema de este tipo se conoce normalmente como una celda de combustible, más exactamente como una celda de combustible ácida, porque los ácidos se usan regularmente como electrolitos conductores de protones [34]. El progreso de los sistemas de energía de celdas de combustible portátiles ha cambiado significativamente, durante los últimos años; los prototipos iniciales emplearon fundamentalmente alcoholes como combustible por su alta densidad de energía volumétrica para el almacenamiento. Últimamente, los sistemas alimentados con hidrógeno han abarcado grandes áreas en estas aplicaciones [13]. Existen varios tipos de celdas de combustible disponibles, normalmente se clasifican de acuerdo con su temperatura de funcionamiento y el tipo de electrolito usado. La selección de una celda de combustible adecuada

depende, del uso final y se utilizan diferentes electrocatalizadores para la oxidación del combustible dependiendo de la temperatura de operación [26].

ANEXO D. MÉTODOS DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

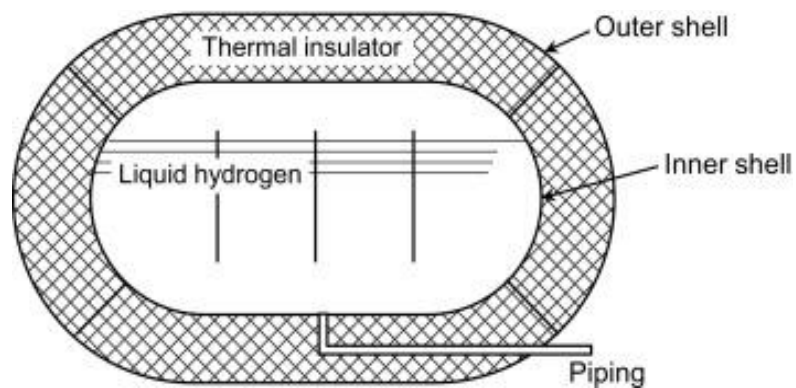
Durante décadas se han buscado soluciones efectivas de almacenamiento de hidrógeno que permitan satisfacer la alta demanda de aplicaciones comerciales para el desarrollo de una energía renovable, eficiente, de bajo costo y confiable. El hidrógeno se almacena convencionalmente como un gas comprimido, un líquido criogénico y en forma de hidruros metálicos, hidruros complejos e hidruros químicos como un método alternativo de almacenamiento en estado sólido [51]. Los materiales ligeros basados en metales para el almacenamiento en estado sólido se caracterizan por la capacidad de almacenar reversiblemente una gran cantidad de hidrógeno. Un recipiente de almacenamiento de hidrógeno de hidruro metálico en estado sólido con características interesantes de operación a baja presión, seguridad y escalabilidad es potencialmente útil para aplicaciones transportables como sistemas compactos portátiles o móviles [24].

D.1 Hidrógeno comprimido. El almacenamiento de hidrógeno en forma de gas comprimido asume grandes retos en las áreas referentes a la baja densidad energética, coste del sistema, resistencia de impacto y empaquetamiento en vehículos [48]. El método de almacenamiento de hidrógeno comprimido es el almacenamiento físico de gas de hidrógeno comprimido en tanques de alta presión (hasta 10,000 libras por pulgada cuadrada) [37]. Este método resulta favorable para propósitos de combustible, debido a que de esta forma se puede almacenar en un espacio más pequeño y simultáneamente conservar su eficacia energética. Cuando se aumenta la presión del gas, mejora la densidad de energía por volumen; aunque la tecnología es simple, el proceso es volumétrico y gravimétricamente ineficiente [37]. El contenido gravimétrico de hidrógeno presurizado e hidrógeno licuado es mucho menor que el de los materiales químicos de almacenamiento, puesto que requieren medidas de aislamiento térmico y mecánico. Los cilindros industriales

para presiones de hasta 15 o 20 MPa están hechos de acero de cromo – molibdeno y se les conoce como tipo I [35].

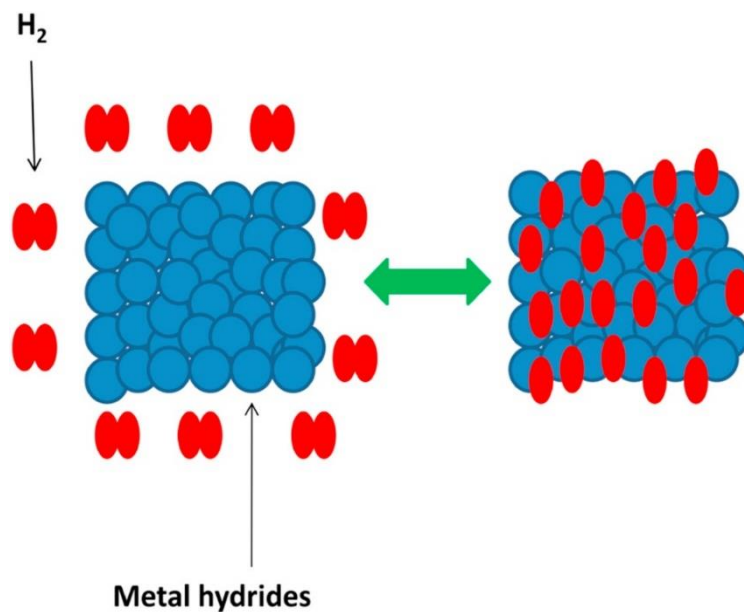
D.2 Hidrógeno líquido. El hidrógeno líquido se obtiene a partir de la licuefacción de este, no es corrosivo e incoloro a 20 K. además, suele representarse con la abreviatura LH_2 y principalmente es usado dentro del ámbito espacial como combustible de las distintas naves. El hidrógeno líquido, que requiere almacenamiento criogénico, se utiliza habitualmente como forma concentrada de almacenamiento de hidrógeno. Los tanques de hidrógeno líquido pueden almacenar 0.070 Kg L^{-1} de hidrógeno líquido en comparación con 0.030 Kg L^{-1} como sucede en el caso de los tanques de gas comprimido [37]. Para el almacenamiento de hidrógeno líquido, se necesitan recipientes aislantes térmicos. Los tanques pueden ser cilindros horizontales con aislamiento al vacío. En cuanto al aislador de vacío, se usa perlita, un mineral natural, súper aislante conformado de aisladores porosos de variadas capas y se emplea un reflector con una película de aluminio. Para un contenedor de hidrógeno líquido, el aislamiento térmico es muy importante, el contenedor tiene una estructura de doble capa tanto la carcasa interior como la exterior están aisladas térmicamente por un vacío de menos de 10^{-2} Pa , como se muestra en la Figura 19 [35].

Figura 19. Dibujo esquemático de recipiente de hidrógeno líquido. Fuente: [35].



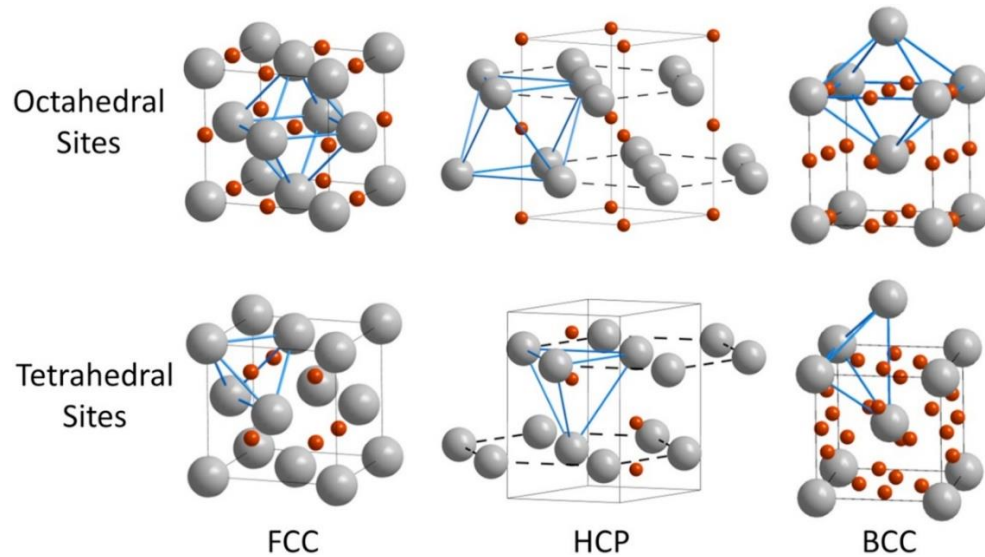
D.3 Hidruros metálicos. El hidrógeno reacciona a temperaturas elevadas con muchos metales de transición y sus aleaciones para formar hidruros. Durante varias décadas, los hidruros metálicos han sido los materiales más prometedores para el almacenamiento del hidrógeno. Los hidruros metálicos son reconocidos por su exclusiva capacidad para absorber hidrógeno y liberarlo más tarde, puede ser a temperatura ambiente o por calentamiento del tanque (Fig. 20).

Figura 20. Representación esquemática del almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. Fuente: [37].



Los hidruros metálicos tienden a unirse fuertemente con el hidrógeno creando una necesidad de altas temperaturas de alrededor de 120–200° C para liberar su contenido de hidrógeno [37]. Los hidruros metálicos tienen una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 5 al 7 % en peso, pero solamente cuando se calientan a una temperatura igual o superior a 2500 °C. Los hidruros metálicos son hidruros intersticiales, en los cuales el hidrógeno ocupa los sitios octaédricos y / o tetraédricos en la estructura metálica, como se muestra en la Fig. 21. La formación de hidruros metálicos dará lugar a una expansión de la red metálica de hasta 20 a 30% en volumen [36].

Figura 21. El hidrógeno ocupa sitios octaédricos o tetraédricos en hidruros intersticiales. Fuente: [36].



En cuanto a las aplicaciones de almacenamiento, los hidruros proveen baja reactividad (alta seguridad) y altas densidades de almacenamiento de hidrógeno, además, se han desarrollado varios tipos de hidruros metálicos con el propósito de aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y mejorar las propiedades termodinámicas y cinéticas [37,36].

D.4 Nuevos métodos actualmente en desarrollo. Los innovadores métodos de almacenamiento de hidrógeno tienen la capacidad de suministrar densidades de energía más elevadas que los métodos tradicionales. Estos métodos contienen el almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono, el almacenamiento en microesferas de vidrio, el almacenamiento a base de boro y el almacenamiento en complejos químicos de polihidruro [49]. De los cuales, la técnica de nanotubos parece ser optimista según los avances recientes en nanotecnología, se espera obtengan una relación de almacenamiento de hidrógeno del 68% [18]. Adicionalmente, otro método innovador de almacenamiento de hidrógeno incluye los materiales de almacenamiento químico a base de boro (como los borohidruros y el amoníaco borano) son compuestos prometedores con elevadas capacidades

de hidrógeno. Sin embargo, estos materiales de almacenamiento de hidrógeno presentan continuos inconvenientes a partir de las limitaciones cinéticas y termodinámicas en la práctica [48]. Además, los costos actuales de estos métodos son extremadamente altos, lo que impide la utilización comercial de estos enfoques [49]. En la actualidad, la investigación sigue avanzando en la búsqueda de materiales que permitan encontrar métodos con alta capacidad del almacenamiento de hidrógeno, bajo costo de inversión, mejoras adicionales en términos de infraestructura, sistemas eficientes y altos niveles de seguridad. Los múltiples estudios relacionados con el almacenamiento de hidrógeno surgen como una estrategia ambientalmente sostenible, que permite disminuir el uso de energía a partir de combustibles fósiles.

ANEXO E. ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE HIDRÓGENO

La absorción corresponde a la transferencia de hidrógeno al interior de la superficie metálica bajo un rango adecuado de presión y temperatura, contrariamente, en la desorción las moléculas de hidrógeno son liberadas desde las diferentes posiciones de la red metálica. La absorción y desorción de hidrógeno en un material de almacenamiento de hidrógeno se controla por medio de la gestión térmica (transferencia de calor) dentro o fuera de las partículas finas de hidruro. Tal situación es particularmente importante en los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en el momento que se demandan grandes volúmenes y una rápida transferencia de gas de hidrógeno, puesto que las tasas de absorción y desorción dependen de la velocidad con la que se absorbe o se elimina la cantidad de calor [50]. Un punto de vista muy general para optimizar la absorción de hidrógeno es usar aleaciones en vez de un solo metal. El uso de una mezcla de metales modifica la estructura estrechamente empaquetada de cierto modo, debido a que el tamaño de los átomos de metal es diferente. Lo cual aumenta el volumen de la red y, por consiguiente, espacios vacíos más grandes entre los átomos de metal, que en efecto son las vías para la difusión del hidrógeno. Los hidruros de metales mixtos (aleaciones) son materiales habituales para el almacenamiento electroquímico de

hidrógeno siendo el componente principal de las baterías de hidruro metálico, que han sido un candidato comercial prometedor para las baterías recargables portátiles durante más de dos décadas [11].

ANEXO F. METALES DE TRANSICIÓN

Los elementos de transición se definen por tener una configuración electrónica de orbitales d o f parcialmente llenos. Como grupo, tienen una diversidad de estados de valencia y son responsables de la variedad de colores y propiedades magnéticas en muchos minerales naturales y vidrios. La naturaleza multivalente de los elementos de transición permite que su distribución en fluidos, gases y minerales en sistemas geológicos naturales sea especialmente sensible a la temperatura y al estado redox [4]. Los elementos de transición de la primera fila son los más abundantes en el sol y la tierra en comparación con los otros dos grupos, siendo el hierro elemento de transición con mayor abundancia en la Tierra. Los estados de valencia para iones de metales de transición pueden variar de $1+$ a $8+$, aunque $2+$ y $3+$ son los estados de valencia más comunes en minerales en condiciones terrestres. Los d-orbitales de los iones de metales de transición pueden dividirse en el nivel de energía, proporcional a la carga en el ion y su estado de coordinación. La solubilidad y la especiación de los metales de transición en los fluidos se ven afectadas por el pH, la presión, la temperatura y la composición [4].