

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE HIDRÓGENO EN UNA ALEACIÓN FABRICADA A
PARTIR DE Ti6Al4V MODIFICADA CON PARTÍCULAS DE CARBONO**

**YEINMY PAOLA MORALES QUIROGA
JUAN PABLO TORRES ALVAREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE HIDRÓGENO EN UNA ALEACIÓN FABRICADA A
PARTIR DE Ti6Al4V MODIFICADA CON PARTÍCULAS DE CARBONO**

**YEINMY PAOLA MORALES QUIROGA
JUAN PABLO TORRES ALVAREZ**

Tesis para optar al título de Ingeniero Metalúrgico.

DIRECTOR:

IVÁN URIBE PÉREZ

M. Sc. A. Ing. Metalúrgico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2008

A Dios, por la vida, la fortaleza y la fe para realizar una de las etapas más importantes y anheladas, además por permitirme compartir esta alegría con los seres más importantes:

A mis abuelitos Timoteo, Zoila, Salvador y Onofre, que con su constancia e incansables ganas de vivir se convirtieron en mi soporte y ejemplo de vida,

A mis padres Salvador y Elsa María, quienes con su amor, esfuerzo, dedicación y entrega forjaron lo que hoy soy. por ser mi ejemplo constante de superación, honestidad, humildad, y responsabilidad, por cada palabra de apoyo cuando sentí caer, por cada beso y abrazo recibido cuando mas los necesite, por ser los mejores padres que Dios me ha podido regalar,

A mis hermanitos Yerson y Tania, por acompañarme en mi crecimiento como persona, por su cariño, compañía, colaboración y apoyo, por ser la luz que ilumina y alegran mi diario vivir.

A mi tío Iván Morales, por ser mi segundo padre, por alegrar mis días aún cuando parecieran estar oscuros, por ser mi consejero y amigo, por dedicarme su tiempo, por ser el ser humano más hermoso que Dios puso en mi camino.

A todas las personas que me acompañaron en el camino hacia este sueño cumplido: Jon Freddy hernandez, Katherine Becerra, Elieth Arismendy, Diana Mantilla, Biviana Ballesteros, Julian Santos, Natalie Duran, Wilmer Eduardo Parra.

.....YEINMY PAOLA

A mi mamá, por estar siempre a mi lado, en todo momento.

*A mi papa, aunque ya no esta, por ser ese ángel que me llenó de fuerzas
cuando mas lo necesitaba.*

*A mi compañera de proyecto, por su incondicional apoyo y confianza para
avanzar en los momentos mas oportunos.*

*y..... a las personas que me apoyaron de forma especial, para culminar este
trabajo y obtener este anhelado triunfo.*

Juan pablo.....

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestros sinceros agradecimientos a las siguientes personas y entidades que colaboraron en la realización de esta investigación:

Al Ingeniero Iván Uribe Pérez, director del proyecto por su colaboración, respaldo, confianza y conocimientos aportados.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC de la Universidad Industrial de Santander y a su director Custodio Vásquez por el apoyo brindado en la realización de las pruebas experimentales .

A todos los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, por compartir su conocimiento.

Al técnico Ambrosio Carrillo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por su colaboración desinteresada a lo largo de la investigación.

A los estudiantes de maestría, Martha Hoyos, Yesid García, Paola Juliana Reyes y Carlos M. Ordóñez, por su orientación y apoyo brindado.

A nuestros amigos de universidad, Elieth Arismendy, Katherine Becerra, Alejandra Caballero, Natalia Rodríguez, Diana Mantilla, Liliana Torres, Luis Francisco Diaz, Cesar Sánchez, por su compañía a lo largo de toda la formación académica.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1 1.1 ECONOMÍA DEL HIDROGENO	3
1.2 ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO	7
1.3 TITANIO Y SUS ALEACIONES	13
1.3.1 Aleaciones de Titanio	14
1.3.2 Aleación Ti6Al4V	17
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
2.1 FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO	20
2.1.1 Composición de los electrodos	20
2.1.2 Preparación de la materia prima	20
2.1.3 Limpieza	21
2.1.4 Molienda mecánica	22
2.1.5 Fabricación de los electrodos	28
2.2 2.2 ELECTRODO DE REFERENCIA	29
2.2.1 Fabricación de Electrodo de Referencia Hg/HgO	31
2.1.2 Calibración de Electrodo de Referencia	32
2.3 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	35
2.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	36
2.4.1 Voltametría cíclica	38
2.4.2 Pulsos galvanostáticos	41
2.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica	44

2.5	CARACTERIZACIÓN POR DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X	46
2.5.1	Análisis químico elemental por fluorescencia de Rayos X	47
2.5.2	Difracción de Rayos X	47
2.6	CARACTERIZACIÓN POR SEM	48
3	3 RESULTADOS Y ANALISIS	50
3.1	DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X	50
3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	56
3.3	VOLTAMETRÍA CÍCLICA	58
3.4	TÉCNICA GALVANOSTÁTICA DE CARGA – DESCARGA	60
3.4.1	Capacidad de carga de las muestras	60
3.4.2	Cinética de absorción y desorción	64
3.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	66
	CONCLUSIONES	71
	RECOMENDACIONES	73
	BIBLIOGRAFÍA	74
	ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Energías específicas teóricas (kWh/ton) y densidades de energía (kWh/m ³) de varios combustibles.	5
Figura 2. Esquema de las distintas vías de producción de hidrógeno.	7
Figura 3. Almacenamiento de hidrogeno formando un hidruro.	9
Figura 4. Diagramas de equilibrio típicos para las aleaciones de titanio: (a) elementos α estabilizantes, (b) elementos β estabilizantes, (c) elementos β eutectoides.	15
Figura 5. Diagrama del desarrollo experimental	19
Figura 6. Fotografía de viruta de Ti6Al4V	21
Figura 7. Diagrama del procedimiento seguido para la limpieza de la viruta.	22
Figura 8. Colisión entre dos medios molidores con la mezcla de polvos.	24
Figura 9. Atritor prototipo usado.	24

Figura 10.	Procedimiento de la molienda mecánica	25
Figura 11.	Descripción del proceso de molienda.	27
Figura 12.	Sistema matriz – punzón	28
Figura 13.	Probetas obtenidas después del proceso de compresión.	29
Figura 14.	Electrodo de referencia Hg/HgO fabricado.	32
Figura 15.	Montaje para la toma del potencial estándar y calibración del electrodo construido de Hg/HgO.	34
Figura 16.	Esquema representativo y montaje de la celda para pruebas electroquímicas.	35
Figura 17.	Equipo Gamry utilizado para realizar las pruebas electroquímicas.	38
Figura 18.	Señal de excitación en VC.	39
Figura 19.	Difractograma de la muestra 1, 4 horas de molienda.	53
Figura 20.	Difractograma de la Muestra 2, 4 horas de molienda y 1 hora de molienda adicional con carbono al 5%.	54
Figura 21.	Difractograma de la Muestra 3, 4 horas de molienda y 1 hora de molienda adicional con carbono al 10%.	55

Figura 22.	Micrografía de los polvos de Ti6Al4V luego de 4 horas de molienda, (a) 1000 aumentos y (b) 2000 aumentos.	57
Figura 23.	Micrografía de los polvos de Ti6Al4V luego de 4 horas de molienda, mas una hora de molienda adicional con carbono al 5%, (a) 5000 aumentos y (b) 10000 aumentos	57
Figura 24.	Micrografía de los polvos de Ti6Al4V luego de 4 horas de molienda, mas una hora adicional de molienda con carbono al 10%, (a) 2000 aumentos y (b) 5000 aumentos.	58
Figura 25.	Voltametría cíclica para las tres muestras.	59
Figura 26.	Capacidad de almacenamiento de la muestra 1, 3 horas de carga y 60mA.	61
Figura 27.	Capacidad de almacenamiento de la muestra 2 (carbono al 5%), 3 horas de carga y 60mA.	61
Figura 28.	Capacidad de almacenamiento de la muestra 3 (carbono al 10%), 3 horas de carga y 60mA.	62
Figura 29.	Comparación de las capacidades de carga de todas las muestras.	64
Figura 30.	Curvas de absorción/desorción de todas las muestras. a) 5 ciclos de voltametría. (b) 15 ciclos de voltametría.	65

Figura 31.	Diagramas de bode superpuestos de las tres muestras.	67
Figura 32.	Diagrama de Nyquist. (a) muestra 1. (b) muestra 2 y (c) muestra 3.	69
Figura 33.	Comparación de diagramas de Nyquist	70

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Capacidad electroquímica de varias aleaciones base VTiNi _x .	12
Tabla 2. Influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material.	17
Tabla 3. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V	18
Tabla 4. Relación entre moliendas de prueba y variables.	26
Tabla 5. Potenciales estándar del ER Hg/HgO con diferentes concentraciones de soluciones de llenado.	30
Tabla 6. Relación de las técnicas electroquímicas a utilizar y su justificación.	38
Tabla 7. Parámetros de programación para la técnica voltametría cíclica.	41
Tabla 8. Parámetros de programación para la técnica voltametría cíclica.	44
Tabla 9. Parámetros de programación para la técnica voltametría cíclica.	46

Tabla 10. Parámetros para la medición por Difracción de Rayos-X.	48
Tabla 11. Concentración de los elementos presentes en los polvos obtenidos para la tercera molienda.	50
Tabla 12. Concentración de los elementos presentes en los polvos obtenidos para la cuarta molienda.	51
Tabla 13. Datos de los picos en el difractograma de la muestra 1.	53
Tabla 14. Datos de los picos en el difractograma de la Muestra 2.	54
Tabla 15. Datos de los picos en el difractograma de Muestra 3.	55
Tabla 16. Toma de medidas de tamaño de partícula.	56

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HIDRÓGENO EN UNA ALEACIÓN FABRICADA A PARTIR DE Ti6Al4V MODIFICADA CON PARTÍCULAS DE CARBONO *.

AUTORES: MORALES, Paola**, TORRES, Juan Pablo**.

PALABRAS CLAVES: molienda de alta energía, almacenamiento de hidrogeno, electroquímica.

DESCRIPCIÓN: Las aleaciones de Titanio tienen una alta afinidad por el hidrogeno lo cual lo hace un material prometedor para su utilización en celdas combustibles. El método electroquímico para almacenamiento de hidrogeno ha empezado a ser usado recientemente para la evaluación de nuevos materiales ya que los resultados pueden utilizarse directamente en la producción de baterías recargables. Adicional al desarrollo de ésta técnica, varias investigaciones han mostrado que la reducción de tamaño de las partículas y la adición de cantidades de carbón mediante molienda de alta energía son efectivas para mejorar el comportamiento adsorptivo de este tipo de material. En este trabajo se obtuvieron polvos compuestos fabricados a partir de viruta de Ti6Al4V con 0%, 5% y 10% de carbono mediante molienda mecánica de Alta energía. Probetas obtenidas por compactación de estos polvos fueron sometidas a ciclado voltamétrico, carga y descarga galvanostática y espectroscopía de Impedancia con el fin de obtener los parámetros de carga de hidrógeno y establecer el comportamiento capacitivo y resistivo en medios alcalinos y acuosos. Además se realizaron pruebas de análisis de difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar caracterizar el material en cuanto a composición y morfología respectivamente. Alcanzando una capacidades satisfactorias teniendo en cuenta que se parte de una aleación con capacidades de almacenamiento nulo o bajo, se obtuvo una capacidad de almacenamiento máximo de hidrógeno de 250 mAh/g para la muestra con 5% de carbono.

*Trabajo de investigación

**Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: M.Sc.A. Ing. Iván Uribe Pérez.

SUMMARY

TITLE: EVALUATION OF THE CAPACITY ELECTROCHEMICAL HYDROGEN STORAGE IN ALLOYS MADE FROM Ti6Al4V SURFACE MODIFIED WITH CARBON PARTICLES*.

AUTHORS: MORALES, Paola**, TORRES, Juan Pablo**.

KEY WORDS: Ball milling, Hydrogen Storage, electrochemical.

DESCRIPTION: Titanium alloys have a high affinity for hydrogen which makes it a promising material for use in fuel cells. The electrochemical method for storing hydrogen has recently begun to be used for evaluating new materials since the results can be used directly in the production of rechargeable batteries. Additional development of this technique, several investigations have shown that reducing particle size and adding quantities of coal through high-energy milling are effective in improving the behaviour adsorptiv of such material. In this study were obtained powder compounds made from chip Ti6Al4V 0%, 5% and 10% of carbon through mechanical milling High energy. Samples obtained by compaction of these powders were subjected to cyclic voltametric, loading and unloading galvanostatic and impedance spectroscopy in order to obtain the parameters of burden and establish hydrogen behavior resistive and capacitive media and aqueous alkali. Further tests were analyses of x-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (SEM) for analysis to characterize the material in terms of composition and morphology respectively. Achieving a satisfactory taking into account capabilities that are part of an alloy with storage capacities zero or low, there was a maximum storage capacity of hydrogen from 250 mAh / g for the sample with 5% carbon.

*Trabajo de investigación.

**Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: M.Sc.A. Ing. Iván Uribe Pérez.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo del mundo moderno está basado en la disponibilidad de energía calorífica para los procesos industriales y de generación de electricidad. Además, la futura disminución de los recursos naturales no renovables más utilizados en la generación energética, la contaminación que producen en la atmósfera terrestre y sus consecuencias como la emisión de gases efecto invernadero, principalmente el CO₂, de gases productores de lluvia ácida, como el NO_x y el SO_x, y de material particulado, obligan a la búsqueda de alternativas para la producción de energía más limpia y económica para suplir las necesidades energéticas de la sociedad.

En este contexto el hidrógeno es una alternativa de energía, el cual reduciría la dependencia que se tiene de los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias renovables, como la electrolisis del agua o la gasificación de la biomasa; adicionalmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible es el agua. En la actualidad se desarrollan sistemas de almacenamiento en tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos; siendo esta última alternativa más factible y sobre la cual se han incrementado los estudios desarrollando materiales que almacenen hidrógeno en forma de hidruros metálicos o intersticiales con el fin de alcanzar un porcentaje en peso de hidrogeno en un volumen reducido superior a los alcanzados en las últimas investigaciones.

La interacción entre el hidrogeno y los materiales es un campo de investigación en creciente desarrollo en el ámbito mundial. A partir de los resultados obtenidos, se ha producido un amplio campo de investigación relacionado con la posibilidad de almacenar grandes cantidades de hidrogeno para luego ser recuperados como

energía. El progreso de esta búsqueda se centra en la comprensión y análisis de las propiedades fisicoquímicas de los materiales que interactúan con el hidrogeno considerada la aplicación fundamental del desarrollo de este proyecto de investigación.

En este contexto se ha demostrado que las aleaciones de Titanio tienen una alta afinidad por el hidrogeno y una capacidad absorción que las hace el material mas prometedor para su utilización como electrodo negativo en celdas combustibles. Comparando el método tradicional de adsorción física, el método electroquímico para almacenamiento de hidrogeno ha sido recientemente utilizado con mayor proporción, y el área de estudios electroquímicos ha comenzado a ser la mas atractiva ya que los resultados pueden utilizarse directamente en la producción de baterías recargables. Adicional a ésta técnica, varias investigaciones demuestran que la reducción de tamaño de las partículas y la creación de nuevas superficies por el proceso de molienda mecánica son efectivas para mejorar el comportamiento de activación y propiedades electroquímicas de éstas aleaciones. Recientemente la molienda mecánica de aleaciones de Titanio con diferentes aditivos ha sido utilizada para el estudio del funcionamiento electroquímico, en base al mejoramiento de la capacidad de descarga electroquímica y los ciclos de vida.

De esta manera el presente proyecto de investigación tiene como interés la preparación, caracterización y evaluación del comportamiento electroquímico de una aleación de Ti6Al4V con partículas de carbón como aditivo para su empleo como material absorbente, y así poder aumentar la posibilidad de contribución en la búsqueda de alternativas que permitan avanzar en el estudio de los materiales almacenadores de hidrogeno en función de su capacidad de almacenamiento.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 ECONOMÍA DEL HIDROGENO

La demanda energética mundial es de unos 12 TW-año, la cual es suplida en un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural y se estima que hacia el año 2050 se requerirán cerca de 30 TW-año^[1,2], lo que indica importantes repercusiones tanto económicas como ambientales.

Desde el punto de vista económico, su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global ^[2].

Por otro lado, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), y por tanto, responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta.

Así, surge la evolución de los combustibles en la historia, en donde el hidrogeno responde a una visión futura de energía abundante, limpia y económica, alimentando las necesidades energéticas mundiales. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser

¹ BISQUERT, Juan. Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. Universidad Jaume. España. 2005

² J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour*, G. San Miguel. La economía del hidrógeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Universidad Rey Juan Carlos.

generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible es agua ^[2].

Aunque en el mundo se están creando centros de investigaciones para desarrollar este sistema energético, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación.

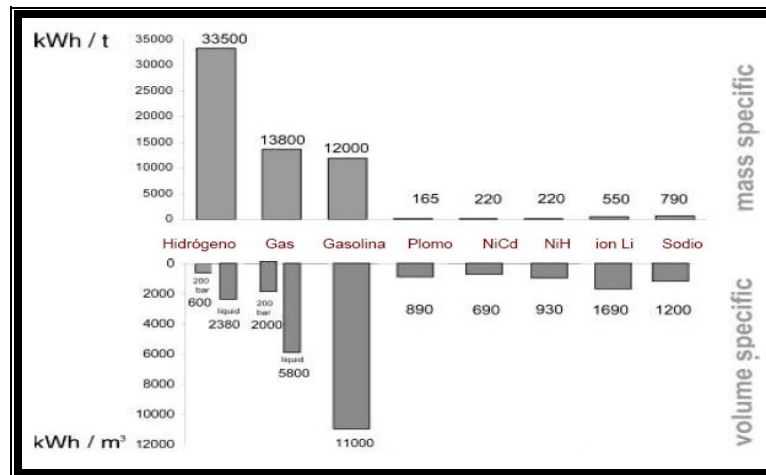
La falta de sistemas de almacenamiento de hidrógeno convenientes (con bajo peso y bajo coste) limita el desarrollo de la economía de hidrógeno ^[1]. El hidrógeno tiene más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier elemento conocido (Figura 1), pero también es el elemento más ligero que existe.

Por lo tanto se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética, siendo el principal problema del almacenamiento reducir este enorme volumen de gas hidrógeno.

De esta manera, para que la economía de hidrógeno evolucione, los consumidores necesitarán tener fácil acceso al hidrógeno, y su almacenamiento será una de las claves. La mejora de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno hará más asequibles los vehículos híbridos, y eventualmente los vehículos de pila de combustible.

La facilidad de almacenamiento de hidrógeno también incrementará notablemente el valor de mercado y el desarrollo de los sistemas de generación de energía limpia, y en particular los sistemas de producción de hidrógeno.

Figura 1. Energías específicas teóricas (kWh/ton) y densidades de energía (kWh/m³) de varios combustibles.



Fuente: Juan Bisquert. 2005

Así mismo, desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay considerar varios aspectos como lo son rentabilidad y desarrollo, del mismo modo la elección de los métodos de producción variará en función de la cantidad deseada y pureza de hidrógeno.

Dentro de los diferentes métodos para producción de hidrógeno se conocen los siguientes:

Electrolisis del agua: La energía eléctrica se utiliza para dividir el agua en hidrógeno y gas oxígeno, $2H_2O + Electricidad \rightarrow 2H_2 + O_2$. Las fuentes de energía renovables de electricidad como la solar, eólica, y la energía hidroeléctrica puede ser utilizados en este proceso ^[3].

La gasificación de biomasa y Pirolisis: La producción de hidrógeno se basa en procesos de digestión y fermentación que generan un gas que luego es reformado

³ . Department of Energy (DOE) by the National Renewable Energy Laboratory. Hydrogen, the fuel for the future. U.S. March 1995.

basado en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono, para obtener finalmente hidrógeno, a partir de materias primas como virutas de madera o desechos orgánicos. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Como la biomasa tiene un mayor contenido en volátiles (70-86% en base seca) que el carbón (hasta un 30%), la primera etapa de pirolisis de la gasificación juega un papel más importante con la biomasa. Se produce el craqueo térmico de la fase gaseosa formada, reduciendo los niveles de alquitrán, que se gasifica en la segunda etapa del proceso mediante reacciones con oxígeno, vapor e hidrógeno. Parte del alquitrán sin convertir puede quemarse para liberar el calor necesario para las reacciones de pirolisis endotérmicas ^[6].

Reformado con vapor de gas natural: El primer paso de este modelo de dos fases es la exposición de gas natural a alta temperatura con vapor en exceso para producir hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El Segundo paso es convertir el monóxido de carbono con vapor de agua en presencia de un catalizador en hidrógeno de alta pureza y dióxido de carbono. La mayoría de El hidrógeno es producido por este proceso ^[4]. La producción de hidrógeno es de aproximadamente 70% -90%.

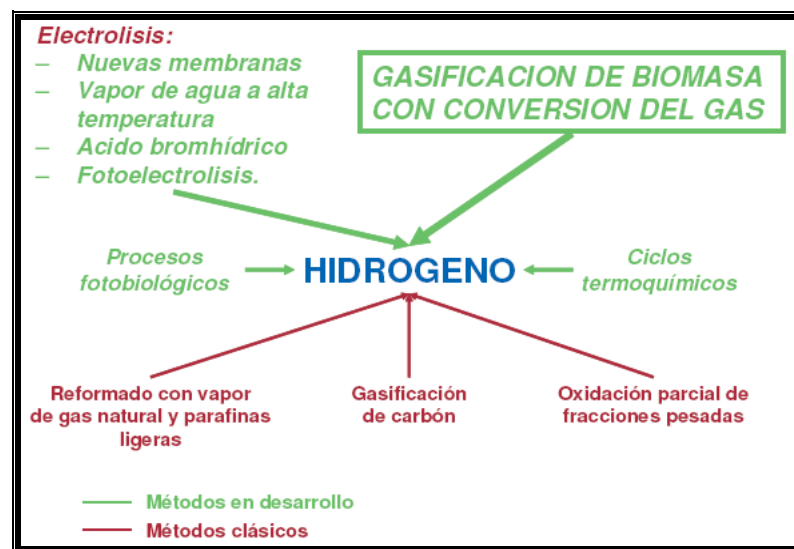
Otros métodos en desarrollo: Ciertas algas y bacterias fotosintéticas pueden producir hidrógeno bajo determinadas condiciones. Los pigmentos en las algas absorben la energía del sol y las enzimas de la célula actúan como catalizadores para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno ^[5]. Otra vía en desarrollo son los ciclos termoquímicos que consisten en una combinación de reacciones químicas a alta temperatura que producen la rotura de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno.

⁴ BRAVO, Juan. Hidrógeno y Pilas de Combustible. Estudio de Prospectiva. Fundación OPTI. Madrid 2006.

⁵ A. Melis y col., 1999; M. L. Ghirardi y col., 2001; M. L. Ghirardi y col., 2002.

La Figura 2 muestra un esquema global de las distintas vías de producción de hidrógeno que se emplean comercialmente en la actualidad y de las áreas de más interés en desarrollo.

Figura 2. Esquema de las distintas vías de producción de hidrógeno.



Fuente: J. A. Botas

Finalmente se tiene que otro aspecto a superar es el de la seguridad ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros sistemas energéticos.

1.2 ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO

El almacenamiento de hidrógeno puede efectuarse mediante tres vías: confinando el hidrógeno en estado gaseoso bajo alta presión, en estado líquido a temperatura criogénicas y, en asociación física o química con otros materiales (hidruros, materiales carbonosos, etc.).

El método de almacenamiento ideal depende de la aplicación buscada, ya que existen incompatibilidades que afectan a unas aplicaciones en mayor medida que a otras como pueden ser el peso del material, el volumen que ocupa, el costo de fabricación y mantenimiento del sistema.

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en éste estado, siendo la vía más simple, el almacenamiento a alta presión. Pero este tipo de almacenamiento (temperatura ambiente y presiones superiores a 20 MPa) requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos, además de plantear cuestiones de seguridad, distribución y carga.

El hidrógeno comprimido presenta una baja densidad volumétrica, lo cual es una desventaja. El proceso de almacenamiento requiere grandes volúmenes y altas presiones y, en menos cuantía, baja densidad gravimétrica. Aunque la relación energía/peso es máxima para el hidrógeno (39,4 Kw/h por Kg y 1 gramo de H₂ ocupa 11 litros a presión atmosférica) el hidrógeno puede ser comprimido para usos químicos a varios cientos de atmósferas y ser almacenado en depósitos de alta presión ^[5]. No obstante el proceso de compresión del hidrógeno en tanques de alta presión requiere energía y el espacio que el gas comprimido ocupa es generalmente muy grande constituyendo importantes desventajas. Esta situación da como resultado una densidad de energía baja y hace que no se pueda elegir como solución definitiva.

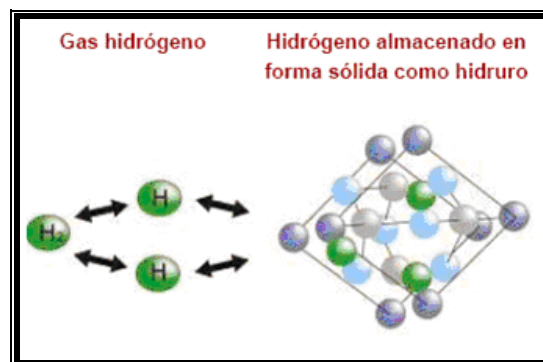
En estado líquido, ésta forma de almacenamiento es particularmente atractiva, pues permite incrementar la masa de hidrógeno con relación al volumen del contenedor y adicionalmente el peso del contenedor es más bajo para igual cantidad de energía almacenada. Se utilizan para su almacenamiento tanques criogénicos que requiere alcanzar temperaturas muy bajas a -252°C a presión atmosférica haciendo inevitable su pérdida por volatilización incluso empleando las

mejores técnicas de aislamiento [5]. Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento y la continua pérdida por evaporación, aproximadamente el 30% de la energía almacenada, hace que esta opción resulte inviable en la práctica, desde el punto de vista económico.

Por otra parte, una de las alternativas para el almacenamiento de hidrogeno es en forma de hidruros metálicos. En los hidruros metálicos el hidrogeno es almacenado de una forma segura en el interior del metal y la cantidad de hidrogeno almacenado por volumen es mayor que cualquier tipo de almacenamiento por medio de gases o líquidos. Las principales dificultades en la actualidad, residen en el peso y el costo de los materiales utilizados para la hidruración/deshidruración.

Los hidruros metálicos se forman por la reacción con el hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica y pudiendo ser desorbido mas tarde gracias a pequeñas variaciones de presión y temperatura. Requieren la disociación de la molécula de hidrógeno H_2 en dos átomos H y el enlace de estos átomos con la red atómica del medio de acumulación. En este sistema los átomos de hidrógeno realmente entran en la red atómica de un medio sólido (Figura 3) y se enlazan formando un nuevo compuesto

Figura 3. Almacenamiento de hidrogeno formando un hidruro.



Fuente: Juan Bisquert. 2005

Algunos hidruros metálicos son capaces de almacenar entre el 5% y el 7% de su propio peso, pero únicamente cuando son calentados a temperaturas de 250° C o superiores.

El porcentaje del gas absorbido respecto al volumen del metal sigue siendo relativamente bajo, pero los hidruros metálicos ofrecen una solución valiosa al almacenamiento del hidrógeno: poseen la ventaja de seguridad en la liberación del hidrógeno a presión constante ^[5].

Una de las características de los hidruros metálicos es su fragilidad y en algunos casos, el aumento de volumen de hasta un 25% respecto del material no hidrurado. Esto hace que en unos pocos ciclos de absorción–desorción se produzca una decrepitación del material transformándose en polvo con tamaño de partículas del orden del micrón, lo cual dificulta el flujo del calor, que es necesario para que el proceso sea cinéticamente eficiente. La velocidad a la que la aleación hidrurada pueda absorber o liberar hidrógeno depende de la transferencia de calor hacia dentro o fuera de la aleación.

Además se entiende que una aleación almacenadora de hidrogeno o un compuesto intermetálico se caracteriza principalmente por ser estables a cambios en su composición, permitiendo el reemplazo de sus componentes y mezclas entre ellos bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, y bajo una atmósfera de hidrogeno para formar hidruros metálicos.

Un compuesto intermetálico consiste de un elemento A que tiene una fuerte afinidad por el hidrógeno, y un elemento B que permite el fácil transporte de hidrogeno a través de la aleación. Los compuestos intermetálicos o aleaciones pueden ser de tres tipos: $AB - AB_2 - AB_5$. El elemento A, será un metal del grupo de las tierras raras para las AB_5 y un metal de transición de bajo numero atómico para las AB_2 , el elemento B, tanto para AB_5 como para AB_2 , puede incluir varios

metales de transición de alto número atómico. Estos compuestos van desde las aleaciones binarias básicas hasta sistemas multicomponentes que presentan un comportamiento que no está descrito exactamente por un sistema pseudo-binario.
[6]

Varios hidruros metálicos han sido desarrollados, pero ninguno de ellos satisface todos estos requisitos. Algunos de los inconvenientes más comunes de los materiales actualmente disponibles son: la relación de hidrógeno-metal es demasiado baja, los metales que se tratan son demasiado costosos y la capacidad de absorción o la liberación de hidrógeno es lenta y sensible a los fenómenos de contaminación

Todo esto ha llevado a que en los últimos años se busquen nuevos materiales o aleaciones que supriman los parámetros que afectan la capacidad de almacenamiento de los hidruros metálicos, la cual no ha sido satisfactoria para la aplicación práctica.

En los últimos años, el estudio de las aleaciones base Ti-V se ha promovido y parece ser un candidato prometedor debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente. Sin embargo se ha reportado que estas aleaciones no pueden descargar electroquímicamente en un electrolito alcalino debido a su pobre actividad electroquímica a temperatura ambiente.^[7,8]

Tsukahara et al^[7,8], fueron los primeros en reportar sobre algunas aleaciones base VTiNi_x con alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (420 mAh/g), en

⁶ DUARTE POVEDA, Gloria Isabel. Físicoquímica de la interacción hidrógeno-compuesto intermetálico AB₂, para baterías secundarias alcalinas. Tesis para optar al título de magíster en ingeniería metalúrgica. 2002

⁷ TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, MISHIMA T, ISOMURA A. Alloys Compounds. 1996

⁸ TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, MISHIMA T, ISOMURA A. Alloys Compounds. 1997

las que una red tridimensional de fase TiNi o fase tipo-Laves se formo provocando una mayor capacidad de descarga. Desde entonces, se han realizados numerosos trabajos sobre las propiedades electroquímicas de aleaciones base Ti-V, como se muestra en la Tabla 1. Sin embargo, La capacidad de descarga para estas aleaciones son aun limitadas y están reportadas en el rango de 380 - 450 mAh /g. A pesar de esto, el rendimiento electroquímico de este tipo de aleaciones, especialmente para las que tienen una sola fase BCC, nunca se ha reportado hasta ahora en la literatura.

X B Yu y col.^[9] en su trabajo “ Electrochemical hydrogen storage in Ti–V-based alloys surface-modified carbon nanoparticles” reportaron que una modificación sobre las aleaciones base Ti-V por molienda mecánica con diferentes aditivos (partículas de carbono) es un método efectivo para el mejoramiento de las propiedades almacenadoras de hidrogeno en este tipo de aleaciones.

Tabla 1. Capacidad electroquímica de aleaciones base VTiNi_x

Alloys	Q _{max} mAh/g	Current (mA/g)		Cutoff potential (V)	Temperature (K)	Reference
		Charge	Discharge			
V ₃ TiNi _{0.56}	420	100	25	-0.7	293	9
V _{2.1} TiNi _{0.5}	393	100	25	-0.7	298	10
V _{0.68} Ti _{0.2} Cr _{0.12}	420	100	30	-0.75	303	11
V ₄ TiNi _{0.65} Co _{0.05} Nb _{0.047} Ta _{0.047}	381	100	40	-0.75	293	12
V _{2.1} TiNi _{0.5} Hf _{0.05}	444	100	25	-0.75	298	13

Fuente: TSUKAHARA M

Además que el compuesto muestra un notable mejoramiento electroquímico en la liberación de hidrogeno con una capacidad de descarga de 930 mAh /g correspondiente a 3,55% en peso del hidrogeno liberado.

⁹ X B Yu, T Dou, Z Wu, B J Xia. Electrochemical hydrogen storage in Ti–V-based alloys surface-modified carbon nanoparticles. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology. 2005.

Aunque no hay un mecanismo acreditado para la absorción de hidrogeno en los materiales, es generalmente aceptado que el incremento de los defectos y la alta área superficial especifica provocados por la molienda mecánica aumentan la capacidad de descarga del compuesto mediante la descomposición en átomos de hidrogeno.

Adicionalmente, las modificaciones superficiales con partículas de carbono, de tamaño nanométrico, sobre aleaciones base Ti-V, provocan una mayor actividad catalítica para la descomposición del hidrogeno y pueden actuar al mismo tiempo como electrocatalizadores y colectores de microcorriente explicando así, la electroquímica de las propiedades cinéticas en cuanto al mejoramiento de liberación de hidrogeno.^[9]

1.3 TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio es un metal relativamente nuevo y costoso de producir, pero sus sorprendentes características favorables como la relación peso/resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión (incluso a temperaturas altas), la biocompatibilidad, la inmunidad, alta tenacidad (la cual es determinada con sus impurezas), disponibilidad de una estructura con una fase a temperaturas bajas (la cual no puede ser tratada térmicamente), valores bajos de modulo de elasticidad y de densidad, han establecido al titanio y sus aleaciones como buenos materiales en el área de la ingeniería.

El titanio posee una excepcional resistencia la corrosión; su alta afinidad por el oxígeno resulta en una capa delgada, pero densa, de oxido que se autoregenera, la cual genera una barrera efectiva contra la corrosión incipiente, además afecta severamente la ductilidad y tenacidad, de tal manera que a mayor concentración de oxigeno, el material es mas tenaz y mas duro.

1.3.1 Aleaciones de Titanio

El titanio es considerado como un metal ligero, el único que presenta polimorfismo; en estado puro su microestructura cristalina es hexagonal compacta y estable (fase α), pasando a ser cúbica e inestable (fase β) a partir de 882°C (Temperatura de transición).^[10] La estructura β es inestable a temperaturas menores a 882°C, descomponiéndose de nuevo en la fase α .

Esta transformación alotrópica del Titanio ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras tipo α , tipo β y tipo $\alpha + \beta$, dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

De esta manera, los elementos aleantes que estabilizan la fase α son aquellos que incrementan la temperatura a la cual la fase α es estable. El diagrama de equilibrio del Titanio con estos aleantes se muestra en la figura 4a^[11]. Los elementos más importantes que se comportan de esta manera son el Aluminio, el Oxígeno, el Carbono y el Nitrógeno.^[12]

Las aleaciones α son las que presentan una estructura hexagonal a temperatura ambiente, presentan poca ductilidad y en ellas el efecto del aleante consiste en aumentar la temperatura de tránsito. El titanio comercialmente puro (CP) se clasifica dentro de estas aleaciones. Los elementos que estabilizan la fase β son los que permiten que sea estable a temperaturas inferiores de la temperatura de β – transus y pueden dividirse en dos grupos.

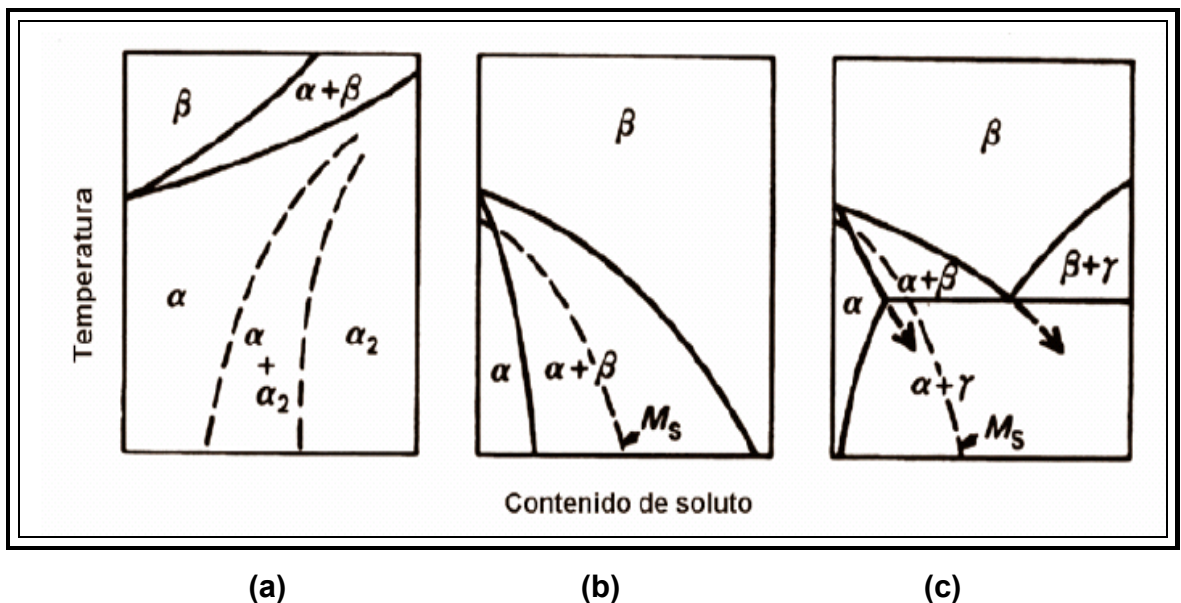
¹⁰ WELSH G., BOYER R. and COLLINS E. W., Material Properties Handbook: Titanium alloys. ASM, Ohio, EE.UU. 1994.

¹¹ MAYKUTH, D. J., HOLDEN, F. C. The effects of Alloying Elements in Titanium. Volume B. Physical and Chemical Properties Deformation and Transformation Characteristics. Ohio, 1961.

¹² Seminario – Fiabilidad de los materiales- Aleaciones de Titanio: propiedades y Aplicaciones.

El primero, sistema β – isomorfos que forman diagramas de equilibrio del tipo de la figura 4.b^[13]. Como elementos estabilizadores de esta fase esta el Molibdeno, el Wolframio, el Vanadio, el Tántalo y el Niobio.

Figura 4. Diagramas de equilibrio típicos para las aleaciones de titanio: (a) elementos α estabilizantes, (b) elementos β estabilizantes, (c) elementos β eutectoides.



Fuente: Maykuth, D. J.

En segundo lugar, sistemas β – eutectoides mostrado en la figura 4c^[16], en la que la fase β se transforma en la fase α y en otra fase intermedia rica en el elemento de aleación, los elementos estabilizadores de este tipo de fase son Cobre, Manganeso, Cromo, Hierro, Cobalto, Níquel e Hidrógeno como elemento intersticial.

Por lo tanto las aleaciones β son aquellas en la que la estructura a temperatura ambiente es cúbica y las aleaciones α/β aquellas aleaciones de titanio en las que

¹³ MAYKUTH, D. J., HOLDEN, F. C. The effects of Alloying Elements in Titanium. Volume B. Physical and Chemical Properties Deformation and Transformation Characteristics. Ohio, 1961.

la estructura del material consiste en una mezcla de fase α y fase β . La aleación Ti6Al4V se clasifica dentro de este grupo.

De esta manera a partir de los diagramas de equilibrio que presenta el titanio con diferentes elementos aleantes estabilizadores se realiza una clasificación según el tipo de fase que muestra la estructura de la aleación a temperatura ambiente.

La fase α presenta poca ductilidad, pero un buen comportamiento a la fluencia, mientras que la fase β tiene una buena resistencia en frío y una buena conformabilidad. Esto es, La adición de diferentes elementos aleantes y la realización de diferentes procesos termoquímicos permiten obtener un amplio rango de aleaciones de titanio con diferentes propiedades. En la tabla 2 se muestra la influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material.^[14]

Así, cuanto mayor es el contenido en Oxígeno, Nitrógeno, Aluminio o Vanadio, mayor es la resistencia y cuanto menor es su contenido mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión.

El aluminio, uno de los elementos aleantes, tiene efecto sobre la temperatura de transformación entre las fases α y β , produciendo un aumento en esta, y el efecto contrario lo produce el Vanadio, disminuyendo esta temperatura.

¹⁴ RODRÍGUEZ D., Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento térmico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis UPC y E.T.S.-E.I.B..

Tabla 2. Influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material.

Elementos α -estabilizantes		Elementos neutros	Elementos β -estabilizantes	
			β -isomorfos	β -eutectoides
Aluminio		Circonio	Molibdeno	Cobre
Galio		Estaño	Volframio	Manganeso
Oxígeno		Silicio	Vanadio	Cromo
Carbono			Tántalo	Hierro
Nitrógeno			Niobio	Cobalto
				Níquel
				Hidrógeno
Tipo de aleación				
α	casi α	$\alpha + \beta$	casi β	β
<p>Densidad \longrightarrow</p> <p>Respuesta al tratamiento térmico \longrightarrow</p> <p>Resistencia a la tracción \longrightarrow</p> <p>Conformabilidad \longrightarrow</p> <p>\longleftarrow Comportamiento a fluencia</p> <p>\longleftarrow Resistencia a la corrosión</p> <p>\longleftarrow Soldabilidad</p>				

Fuente: Rodríguez, D.

1.3.2 Aleación Ti6Al4V

Ésta aleación corresponde a las aleaciones de tipo $\alpha + \beta$. Es un material que tiene una gran afinidad con el oxígeno, formando una capa de óxido impermeable sobre la superficie disminuyendo así la corrosión en la pieza, además es clasificado como un material inerte o bioinerte.

Su microestructura presenta una buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga. El límite elástico mínimo varía entre los 760 y 895 MPa, dependiendo del proceso, tratamiento térmico y composición química

principalmente Oxígeno) del material. La tabla 3 resume las propiedades mecánicas y físicas del Ti6Al4V. ^[15]

Tabla 3. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V

PROPIEDAD	VALOR
Densidad(g/cm ³)	4.42
Rango de fusión (°C ± 15°C)	16.49
Calentamiento específico (J/Kg°C)	560
Resistividad eléctrica volumétrica	170
Conductividad térmica (W/m.K)	7.2
Esfuerzo tensión (MPa)	949
Porcentaje de Elongación	14
Modulo Elástico (GPa)	114
Dureza Rockwell C	36
Ensayos de impacto Charpa, V-Notch (J)	24
Resistencia a la rotura (MPa)	850
Limite elástico (MPa)	795

Fuente: Seminario

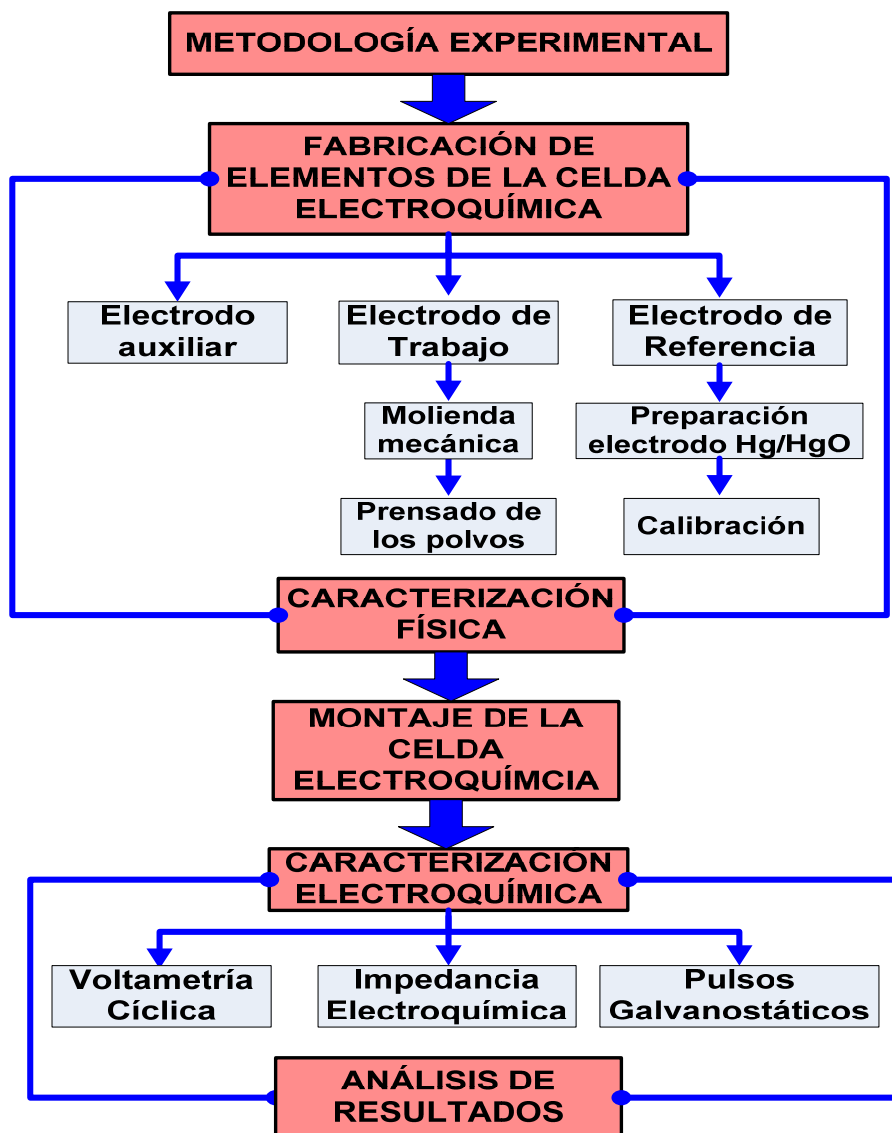
Uno de los problemas que posiblemente presenta esta aleación, es que en algunos estudios recientes, se ha mostrado la posibilidad de que el Vanadio incluido en el Ti6Al4V, pueda ser considerado como un elemento tóxico, alterando de esta manera su estabilidad.

¹⁵ SEMINARIO – Fiabilidad de los materiales- Aleaciones de Titanio: propiedades y Aplicaciones.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental seguida en esta investigación fue la siguiente:

Figura 5. Diagrama del desarrollo experimental.



Fuente: Autores

2.1 FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

La elaboración de los electrodos de trabajo se realizó en cuatro etapas como se muestra a continuación:

2.1.1 Composición de los electrodos

En las últimas investigaciones se ha venido encontrando que las aleaciones de base titanio presentan una buena respuesta al almacenamiento de hidrógeno en forma electroquímica, así mismo, diferentes autores han encontrado que estas aleaciones modificadas superficialmente mejoran el comportamiento adsorptivo. Sin embargo no se han realizado trabajos de investigación sobre aleaciones de este tipo con procesamiento mecánico, por tal motivo se partió de la aleación Ti6Al4V para modificarla mediante molienda de alta energía y adición de carbono, para analizar la variación de la capacidad de almacenamiento.

Para la fabricación de los electrodos de trabajo, se contó con la aleación Ti6Al4V en forma de viruta, proveniente de la fabricación de partes médicas, la cual fue suministrada por la empresa Quirúrgicos S.A. Definiéndose así, tres muestras para las cuales se varió la cantidad de carbono, de la siguiente manera:

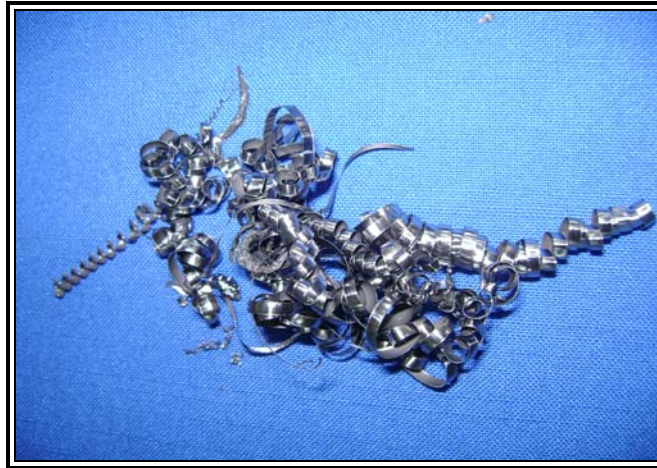
- ❖ Muestra 1: Ti6Al4V + 0% carbono
- ❖ Muestra 2: Ti6Al4V + 5% carbono
- ❖ Muestra 3: Ti6Al4V + 10% carbono

2.1.2 Preparación de la materia prima

Para la fabricación de los electrodos de trabajo se partió de viruta de aleación Ti6Al4V proveniente de la fabricación de partes médicas como materia prima, para este proyecto de investigación.

La viruta se recibió contaminada con aceite, utilizado para lubricación durante el proceso de mecanizado, además con diferentes formas como se muestra en la figura 6.

Figura 6. Fotografía de viruta de Ti6Al4V



Fuente: Autores

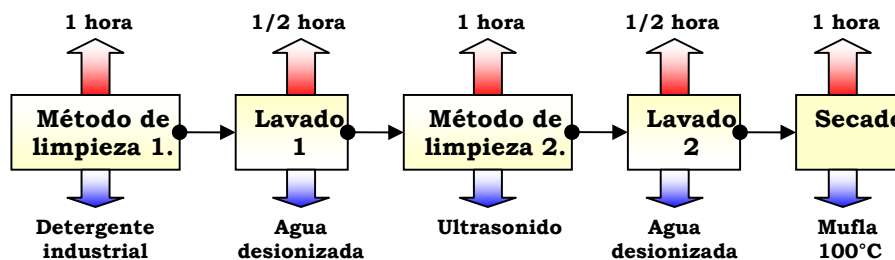
Debido a la apariencia compleja y desordenada de la viruta, se dedujo que posiblemente se enredaría en los ejes del molino, dificultando el proceso de molienda, por tal motivo se cortó de forma manual mediante el uso de tijeras metálicas hasta reducir su tamaño al orden de 5 mm en promedio. Una vez reducido el tamaño de la viruta, se sometió a un proceso de clasificación visual con el fin de garantizar tamaños uniformes.

2.1.3 Limpieza

Para asegurar la remoción completa de sustancias contaminantes que pudieran alterar los resultados de las pruebas a realizar a lo largo de la investigación, la materia prima se sometió a un proceso de limpieza y así remover los residuos grasos.

Los métodos seleccionados según norma ASTM E3 fueron Limpieza con ultrasonido y limpieza con detergente. De este modo, en la figura 7 se muestra el procedimiento que se llevo a cabo para una adecuada limpieza.

Figura 7. Diagrama del procedimiento seguido para la limpieza de la viruta.



Fuente: Autores

El detergente utilizado para este proceso fue detergente industrial, especialmente utilizado para remover compuestos oleosos, la limpieza por ultrasonido se realizó en el Ultrasonic Elma LC-30H del grupo de investigación en corrosión GIC, durante una hora con etanol, una vez concluida cada operación de limpieza se realizó un lavado en agua desionizada y finalmente se sometió a un proceso de secado en mufla a 100 °C durante una hora para secar completamente la viruta.

2.1.4 Molienda mecánica

La molienda mecánica (MM) es un proceso que involucra la deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante. ^[16]

La MM de alta energía es un proceso de optimización de ciertas variables para lograr los productos deseados. Dentro de los parámetros que tienen efecto en la constitución final de los polvos se encuentran: velocidad de molienda, tiempo de

¹⁶ BECERRA, Sandra. Caracterización electroquímica de electrodos de nanofibras de carbono sustentadas en matriz de níquel fabricada por molienda mecánica para su utilización en almacenamiento de hidrógeno. Universidad Industrial De Santander. Escuela De Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales. 2004

molienda, medios de molienda, relación de peso bolas-polvo, atmósfera de molienda y temperatura de molienda^[17].

Durante la molienda mecánica, una gran deformación es introducida dentro de las partículas. Esto se manifiesta por la presencia de una gran variedad de defectos cristalinos, tales como dislocaciones, vacancias, defectos de apilamiento y el incremento del número de límites de grano. La presencia de estos defectos estructurales incrementa la difusividad de elementos solutos dentro de la matriz.

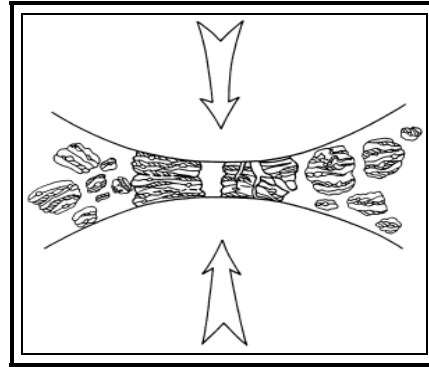
El molino utilizado en esta investigación fue un ATRITOR, molino de bolas con capacidad de desarrollar altas energías; consiste de un recipiente o tambor vertical con una serie de impulsores que se encuentran en ángulos rectos y opuestos unos de otros, que además energizan la carga de bolas, causando una reducción en el tamaño de los polvos debido al impacto entre bolas, entre las bolas y las paredes del recipiente, entre las bolas y el eje agitador y sus impulsores.

El polvo a moler es colocado en un tanque estacionario con el medio de molienda. Esta mezcla es agitada por un eje con brazos, rotando a altas velocidades, esto causa al medio a ejercer tanto fuerzas de impacto como de cizallamiento sobre el material. Durante la molienda con alta energía las partículas de polvo son repetidamente achatadas, fracturadas, resoldadas y siempre que dos bolas de acero colisionan, alguna cantidad de polvo es atrapado entre ellas, como se muestra en la Figura 8.

El prototipo utilizado (Figura 9) fue diseñado y construido en la Universidad Industrial de Santander, impulsado por un motor SIEMENS con capacidad para 8.1 kg, a una velocidad máxima de 1660 rpm y se encuentra en el grupo de investigaciones en corrosión GIC.

¹⁷ SUYANURAYANA, c. Mechanical alloying and milling. Progress in materials science. USA. 2001

Figura 8. Colisión entre dos medios moledores con la mezcla de polvos.



Fuente: Camargo V., J.

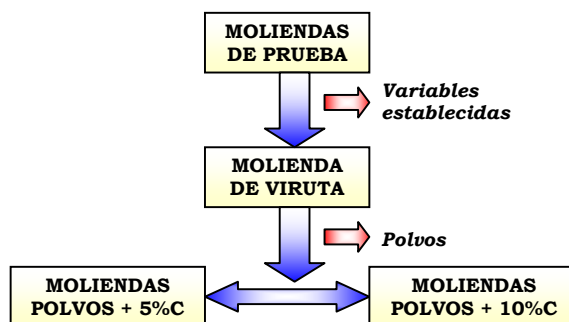
Figura 9. Atritor prototipo usado.



Fuente: Varón 2007.

Esta etapa, la preparación del electrodo de trabajo se llevo a cabo en tres pasos como ilustra la Figura 10.

Figura 10. Procedimiento de la molienda mecánica.



Fuente: Autores

Con el objetivo de establecer las mejores condiciones, fue necesario realizar varias moliendas de prueba en las que se estudiaron diferentes parámetros. Las variables determinadas fueron:

- ❖ Tiempo de molienda
- ❖ Velocidad (rpm)
- ❖ Relación peso carga/peso bolas
- ❖ Medio de molienda
- ❖ Modo de carga

La Tabla 4 relaciona todo el procedimiento realizado con el propósito de encontrar las variables anteriores.

En la molienda 1, se obtuvo una cantidad muy pequeña de polvos con partículas sobre la superficie de coloración amarilla, lo cual se atribuye a la ausencia de un medio de molienda que controle la oxidación del producto, por esta razón se optó por cambiar el medio de molienda a húmeda en Etanol.

Al finalizar la segunda molienda, se encontró que la mayor parte de la viruta quedó en la parte superior, es decir sobre los medios moledores y adicionalmente

enredadas en el eje del molino, ésto se debe posiblemente a un método deficiente de carga, por lo que se estableció que el mejor método es con el molino en funcionamiento.

Tabla 4. Relación entre moliendas de prueba y variables.

Molienda Variables	1	2	3	4	5
Tiempo de Molienda [h]	3	4	4	5	4
Velocidad [Hz]	8	10	10	10	18
Medio de molienda	Seca	Etanol	Etanol	Hexano	Hexano
Modo de carga	inicio	inicio	Funcionando	Funcionando	Funcionando
Peso Viruta [g]	50	36	100	100	100
Peso Bolas [g]	2500	1800	5000	5000	5000

Fuente: Autores

Una vez variado el método de carga, durante la tercera molienda, se obtuvieron polvos pero con bajo rendimiento del molino, cerca del 8%; sin embargo la observación mas importante fue, que la mayoría del polvo obtenido quedo adherido a los medios moledores luego de finalizar la molienda, es decir fue necesario hacer un lavado de las bolas y del cilindro del molino con etanol y además calentar por ocho horas aproximadamente para evaporarlo.

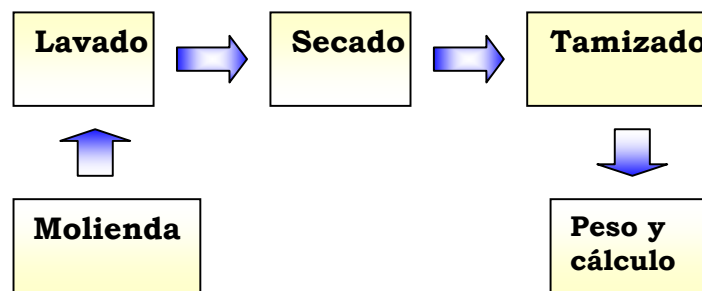
Por lo tanto, se decidió entonces cambiar el medio de molienda a hexano, aumentar el tiempo de molienda y mantener el modo de carga.

Realizada la cuarta molienda los resultados en cuanto al medio húmedo fueron satisfactorios, sin embargo la eficiencia del molino solo incremento dos puntos, variando solo el tamaño de los polvos, pues se obtuvo un producto mas fino.

Para la quinta molienda se aumentó la velocidad, en donde se encontró que era el parámetro más importante, pues hubo un aumento considerable en la eficiencia del molino, cerca de 60%, sin embargo, durante los ensayos de prueba no se encontró un parámetro que favoreciera la homogeneidad en el tamaño de los polvos, siendo necesario llevar a cabo una etapa mas durante el proceso, correspondiente al tamizado, el cual se realizó con el objeto de separar los polvos obtenidos de la viruta remanente o sin moler.

De esta manera se estableció el procedimiento a seguir y se determinaron los valores para cada variable.

Figura 11. Descripción del proceso de molienda.



Fuente: Autores

En definitiva la molienda se realizó a 18 Hz equivalente a 1080 rpm, a temperatura ambiente, y presión atmosférica. Se pesaron muestras de aproximadamente 100 gramos de viruta, utilizando una balanza electrónica con un margen de error de 0.1 mg. Se utilizó como medio de molienda balines de acero inoxidable de 3/16".

Se trabajó con una relación en peso de material de trabajo: medios de molienda de 1:50, es decir un peso de medios moledores de 5000 gramos por cada 100 gramos de material. Se manejó un tiempo constante de 4 horas.

La cantidad final de polvos obtenidos bajo estas condiciones fue de aproximadamente el 52% del peso en viruta alimentada, no se presentaron perdidas considerables en el lavado (<1%), y la viruta remanente se recirculó a la siguiente molienda sucesivamente.

A continuación se realizaron dos moliendas de una hora en las que se combinaron los polvos obtenidos y un porcentaje de carbono de 5 y 10% en peso, valores para los cuales habían sido reportadas las mejores capacidades de almacenamiento para este tipo de materiales, además se utilizó una relación de carga/ bolas de 1:100 y medio de molienda seco.

2.1.5 Fabricación de los electrodos

La fabricación de los electrodos de trabajo se realizó por prensado de los polvos. Este proceso se realizó en una prensa hidráulica, siendo necesario el diseño y fabricación de un sistema de compresión como el mostrado en la Figura 12, denominado sistema matriz-punzón.

Figura 12. Sistema matriz – punzón



Fuente: Autores

El sistema de compactación se fabricó en acero A1 y se sometió a un tratamiento térmico de bonificado para otorgar propiedades mecánicas. Inicialmente se

realizaron pruebas para determinar la presión de compresión o carga ideal para lograr una buena consistencia de las probetas. Se inició el proceso aplicando una carga a partir de 4 toneladas, aumentando cada vez una tonelada más hasta producir rotura en el sistema. Finalmente se estableció como carga ideal un valor de 10 toneladas, ya que mediante esta carga se obtenían probetas consistentes y con una superficie homogénea.

La Figura 13 muestra las probetas fabricadas para los cuales se pesaron en promedio 0.72 g y se sometieron a 10 toneladas durante un tiempo de 45 segundos, obteniéndose finalmente 10 pastillas para cada material de 1.13 cm² de área, utilizadas como electrodo de trabajo en la celda electrolítica.

Figura 13. Probetas obtenidas después del proceso de compresión.



Fuente: Autores

2.2 ELECTRODO DE REFERENCIA (ER)

La medida de la diferencia de potencial entre el espécimen y el electrolito como valor significativo no se puede realizar en forma directa y por eso fue necesario, un electrodo de comparación o referencia (ER), para tener un potencial de referencia comparable y absoluto, el cual determine el potencial de las reacciones que se presenten.

Cuando se trabaja con caracterización electroquímica, para toma de medidas en soluciones electrolíticas altamente alcalinas se recomienda emplear el electrodo de referencia mercurio / óxido de mercurio (Hg/HgO) por su estabilidad con el tiempo, larga vida y reproducibilidad en +/- 0.1 mV.^[18]

Generalmente se usa el potencial de la reacción Hg/HgO en equilibrio, que depende según la tabla 5 de la concentración de la solución de llenado, en donde no se define un potencial constante para este tipo de electrodos en soluciones altamente alcalinas; además estos valores pueden convertirse respecto al potencial del electrodo estándar de hidrogeno o a cualquier otro electrodo estándar de referencia.

Tabla 5. Potenciales estándar del ER Hg/HgO con diferentes concentraciones de soluciones de llenado.

Electrodo de referencia / solución de llenado	Potencial a temperatura ambiente (25°C)	
	Voltios vs. SHE	Voltios vs. SCE
Hg/HgO, NaOH (0.1 M)* **	0.165	-0.076
	0.926	0.685
Hg/HgO, NaOH (1 M)*	0.14	-0.101
Hg/HgO, KOH (20%)***	0.098	-----

* L. Meites, ed., "Handbook of Analytical Chemistry", McGraw Hill, NY (1963) Section 5.

http://www.kimico.info/hanbook/P_oxidacion.htm

** A.J. Bard & L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley, NY (1980)

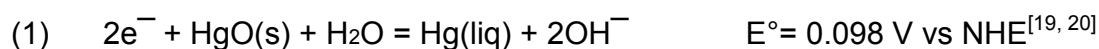
http://www.kimico.info/hanbook/P_oxidacion.htm

*** Mercury Oxide Reference: Electrode Ideal for Battery Development. Koslow Scientific Company. <http://www.koslow.com/meroxide.html>

En la bibliografía consultada, ciertos valores no coinciden para la reacción del electrodo de Hg/HgO a temperatura ambiente, y más aún se presentan

¹⁸ ALS Japan Inc. Electrochemical electrodes & Accessories.
http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html

contradicciones con respecto al potencial de este electrodo de referencia. Por ejemplo, para reacción (1) el valor del potencial es 0.098 V vs NHE, el cual es un valor que difiere con el reportado en la reacción (2) y además el valor de -0.972 V vs NHE^[6]



Como lo anterior no especifica un valor de potencial estable para la reacción del electrodo de referencia Hg/HgO, se decidió realizar la fabricación y calibración del electrodo como se describe a continuación.

2.2.1 Fabricación del Electrodo de Referencia Hg/HgO

En la fabricación de este electrodo se utilizó un tubo de vidrio de aproximadamente de 10 cm de largo y 1,2 cm de diámetro interior, que posee dos salidas laterales, la primera es una salida que termina en capilar, y la segunda, una terminación en Luggin al otro extremo del tubo de vidrio, como muestra la Figura 14.

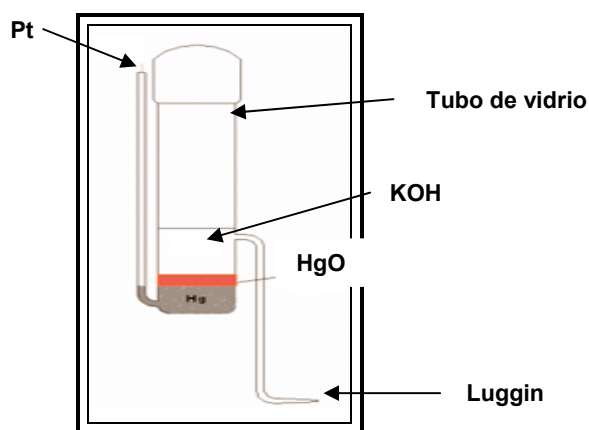
En el interior del tubo de vidrio se agregó una solución de mercurio metálico, sobre el cual se adicionó óxido de mercurio amarillo y se completo con solución de KOH 6M a un nivel por encima del Luggin del electrodo; el extremo superior del electrodo se mantuvo tapado. Así mismo en la salida lateral de forma capilar se introdujo un alambre de platino hasta el fondo del tubo de vidrio en contacto solo con el mercurio metálico, es decir suspendido sobre él, para proporcionar el

¹⁹ BARD, A. J. and FAULKNER, L.R. Electrochemical methods fundamentals and applications. Second Edition. 2001

²⁰ Electrochemical Instruments Group. A review of techniques for electrochemical analysis. Princeton applied research.

contacto eléctrico entre el equipo y el ER ya que la medida de potencial se hace a través de ella.

Figura 14. Electrodo de referencia Hg/HgO fabricado.



Fuente: DUARTE, Gloria Isabel.

También el mercurio metálico formó una interfase bien definida con el óxido de mercurio, que a su vez formó una segunda interfase con la solución de KOH en el interior del tubo principal.

Cuando el electrodo se sumergió en el electrolito, éste subió por la punta del tubo Luggin hasta la capa límite del par redox, de esta manera entró en contacto electroquímico. Naturalmente fue necesario que el electrodo de referencia fuera conectado mediante un Luggin (compuesto de gel agar-agar con solución de KCl) para evitar caídas de potencial causadas por difusión entre las dos soluciones.

2.2.2 Calibración del Electrodo de Referencia

Debido a que no se conoce un procedimiento estándar de calibración del electrodo de Hg/HgO fabricado; se siguió el método utilizado en anteriores proyectos realizados ^[20, 32] con este mismo electrodo, que consiste en verificar la confiabilidad

mediante una prueba electroquímica de medida de potencial con respecto al potencial de generación de hidrógeno y de oxígeno a bajas corrientes.

En este caso se hizo el montaje de una celda electroquímica con el electrodo de trabajo y contraelectrodo de platino, en una solución de KOH con el electrodo de referencia de Hg/HgO construido anteriormente.

Se aplicó una corriente de 5 mA, desprendiendo hidrógeno del electrodo de trabajo y el potencial después del equilibrio con respecto al potencial del electrodo de Hg/HgO es aproximadamente $-0.92 \text{ V} \pm 0.001 \text{ V}$ en equilibrio y del contraelectrodo se desprende oxígeno. ^[19, 20]

Al cambiar la polaridad, se desprende oxígeno del electrodo de trabajo e hidrógeno del electrodo auxiliar y se obtiene una diferencia de potencial entre el potencial de oxígeno vs el potencial para el electrodo de referencia. El potencial medido para este tipo de electrodo es de $+ 0.320 \text{ V}$

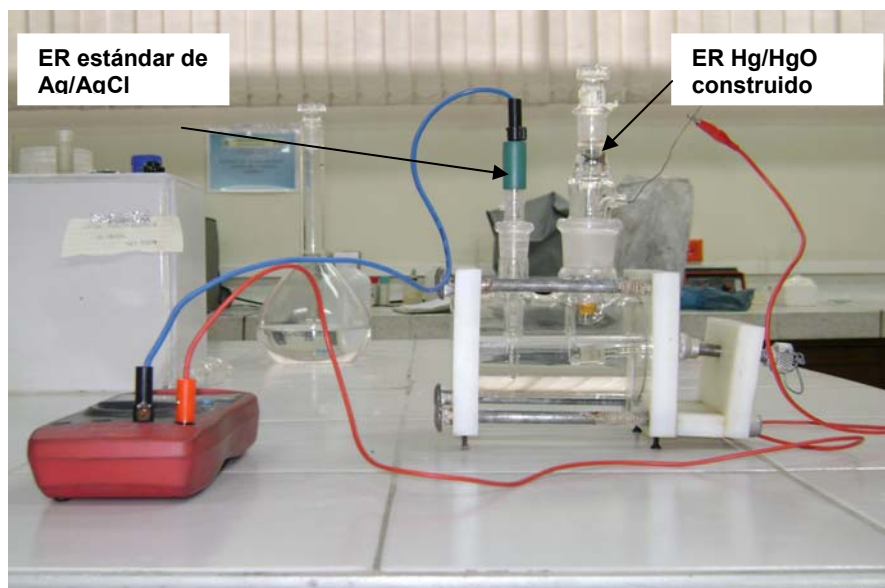
Bajo este procedimiento y con las condiciones establecidas se tomaron valores experimentales para el electrodo construido, los cuales estuvieron en un rango de 0.859 V para la reacción de generación de hidrógeno, sobre el electrodo de trabajo. Así mismo, para el potencial de la reacción oxígeno se obtuvieron valores en un rango de 0.627 V . Resaltando que estos valores conseguidos no concuerdan y no se encuentran en un rango con los valores teóricos reportados anteriormente, es decir que mediante esta prueba el electrodo construido no está reportando un potencial cercano al esperado.

Como los valores experimentales están desfasados significativamente, para garantizar que el electrodo de Hg/HgO funcionara adecuadamente y que además, servía como electrodo de referencia para las pruebas electroquímicas, fue

necesario realizar medidas de diferencia de potencial respecto a otro electrodo de referencia estándar, en este caso Plata / Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

Se tomaron medidas de potencial con un voltiamperímetro en una celda electroquímica, con un electrolito de KOH 6M y el valor promedio reportado fue: 136 mV vs. Plata / Cloruro de Plata (Ag/AgCl) 3M de KCl, para el electrodo construido como se muestra en la Figura 15.

Figura 15. Montaje para la toma del potencial estándar y calibración del electrodo construido de Hg/HgO



Fuente: Autores

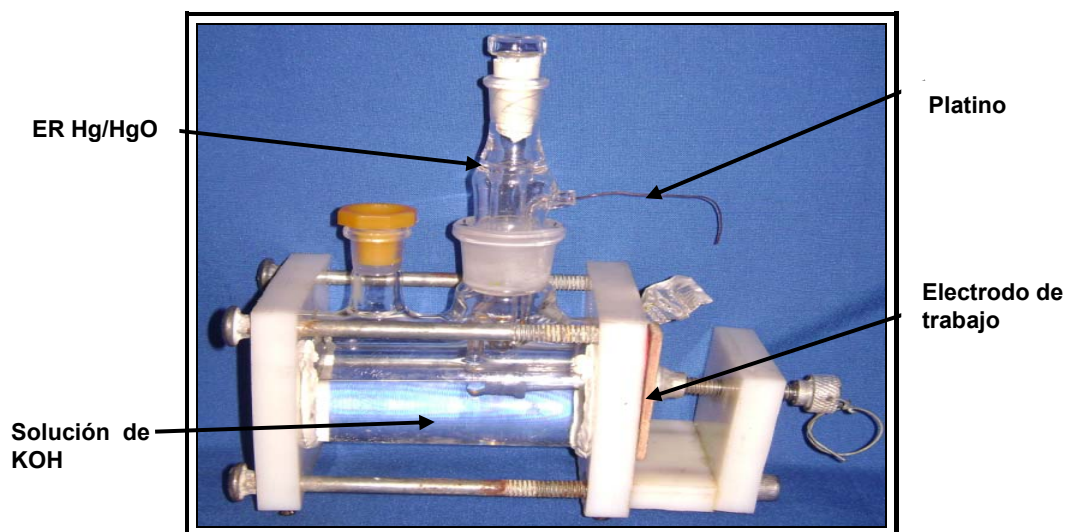
Este valor promedio de potencial obtenido experimentalmente, 0.136 V, se encuentra cercano al valor teórico que es 0.142 V vs Ag/AgCl, equivalente a 0.052 V vs NHE (valor más cercano al reportado para la reacción 1 en las referencias ^[20, 32], calculado a partir de la ecuación de Nernst teniendo en cuenta las condiciones de concentración del electrodo), garantizando así que el electrodo de referencia construido reportara valores confiables en las pruebas electroquímicas a realizar.

La diferencia entre el potencial del electrodo encontrada y la teórica pueden ser atribuidas a la pureza de los reactivos utilizados en la preparación de los electrodos.

2.3 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

El sistema que se utilizó para la realización de las pruebas electroquímicas de carga y descarga de hidrógeno es el mostrado en la Figura 16, comprende una celda horizontal cerrada con electrolito de hidróxido de potasio(KOH) 6M, preparado con KOH grado reactivo y agua destilada, que además de suministrar una conducción iónica positiva, proporciona el hidrógeno a través de la disociación del agua.

Figura 16. Esquema representativo y montaje de la celda para pruebas electroquímicas.



Fuente: Autores

El contraelectrodo o electrodo auxiliar usado fue un tubo de grafito de diámetro 5 mm y una longitud de aproximadamente 15 cm, asegurando un área superior a la del electrodo de trabajo empleado.

Para asegurar el contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el equipo se utilizó una lámina de aluminio de alta pureza. Cada uno de los electrodos se conectó a la interfase electroquímica y el electrolito se mantuvo a temperatura ambiente durante todas las pruebas realizadas.

2.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Dentro de las técnicas electroquímicas mas comunes para la caracterización de materiales almacenadores de hidrógeno se encuentra la voltametría cíclica, pulsos galvanostáticos y espectroscopia de impedancia electroquímica, que se desarrollan en un sistema electroquímico compuesto de tres electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo o electrodo auxiliar y un electrolito.

❖ **Electrodo de Referencia (ER).** Este electrodo se caracteriza por tener un valor de potencial de referencia constante y conocido, invariable con el tiempo y la temperatura, completamente insensible a la composición de la disolución, no contamina la solución de interés, fácil de adquirir y que cumpla con la ecuación de Nerst. Luego, por tanto permite conocer a que potencial ocurre el proceso de reducción u oxidación estudiado.

❖ **Electrodo de Trabajo (ET o EW).** Es el electrodo donde ocurre la reacción de interés. Por tanto, la reacción que va a ser objeto de estudio.

❖ **Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo (CE).** Es un electrodo no polarizable el cual esta acoplado al electrodo de trabajo. Este electrodo participa en la reacción electroquímica exclusivamente como portador de la transferencia de carga.

En cuanto al electrolito las funciones que debe cumplir se encuentran: suministrar

una conducción iónica positiva, suplir el hidrogeno, no corroer los electrodos y económico.

Los tres electrodos se conectan a un Potenciostato (aplicación de un potencial) o a un Galvanostato (aplicación de corriente), instrumentos que controlan el potencial o la corriente del electrodo de trabajo y miden el potencial o la corriente resultante, es decir mediante las anteriores pruebas se puede medir uno o mas de cuatro parámetros, tales como potencial (E), corriente (i), carga (Q) y tiempo (t). La respuesta de un sistema depende del parámetro utilizado como señal de excitación.

En un experimento típico de electroquímica se aplica un potencial al electrodo de trabajo, se mide la corriente resultante y se grafica corriente vs. tiempo. En otro, se varía el potencial y se grafica corriente vs. potencial aplicado.

Para alcanzar los objetivos propuestos en esta investigación se utilizaron técnicas electroquímicas como voltametría cíclica, carga y descarga galvanostática e impedancias para caracterizar la aleación preparada (Tabla 6). El arreglo experimental para los ensayos mencionados consta de una celda electroquímica con sus respectivos electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodo anteriormente mencionados y un equipo potenciostatico GAMRY, el cual posee una interfase con un sistema programable, que permite un control automático de las rutinas y eventos y al mismo tiempo la captura de los datos generados en cada ensayo, como se muestra en la Figura 17.

Tabla 6. Relación de las técnicas electroquímicas a utilizar y su justificación.

PRUEBA	JUSTIFICACIÓN
Voltametría cíclica	Propiedades y características del proceso electroquímico.
Pulsos galvanostáticos	Conocer la capacidad de carga del compuesto a determinados tiempos.
Espectroscopia de impedancia	Medir la oposición al paso de la corriente, que presenta la interfaz electrodo-electrolito.

Fuente: Autores

Figura 17. Equipo Gamry utilizado para realizar las pruebas electroquímicas.



Fuente: Autores

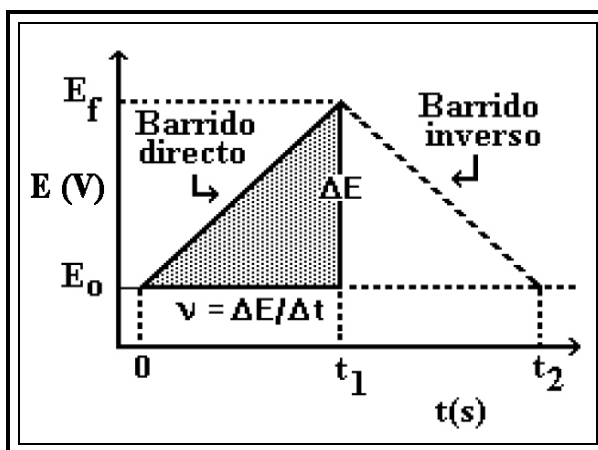
2.4.1 Voltametría cíclica

Es una técnica electroquímica de microelectrolisis, de tipo transitorio (donde el transporte de materia al electrodo se produce por difusión), que se basa en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza.

Estudia los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. Además es ampliamente usada para adquirir información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas, identificación de reacciones en los electrodos, el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, proporciona información sobre la termodinámica de los procesos redox, la cinética de las reacciones, y procesos de absorción.

En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la figura 18. ^[21] Donde el potencial aplicado en el electrodo de trabajo es una rampa de potencial que varia con el tiempo de forma lineal desde E_0 hasta E_f , donde E_0 (E_i) es el potencial inicial, E_f es el potencial final, cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia.

Figura 18. Señal de excitación en VC



Fuente: Practicas de electroanalítica

²¹ ORTIZ R, Reinaldo. Practicas de electroanalítica. Laboratorio de análisis instrumental. Mérida 2003.

Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. ^[22]

Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio. ^[21]

Una gran cantidad de investigadores encuentran útil correr la VC múltiple, porque permite observar los cambios químicos con respecto al tiempo, los productos de reacción formados en la superficie del electrodo y le permite al sistema llegar a un estado estacionario, en lugar de una VC sencilla que únicamente indica los eventos que constituyen la reacción electroquímica en un electrodo.

Inicialmente, se determinó el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo, manteniendo la celda en circuito abierto. Dicho potencial fue -1.2 V vs Hg/HgO. Este parámetro sirvió como referencia en la escogencia de la ventana de potencial a trabajar, para la cual se tomó un voltio por encima (-2,2 V) y un voltio por debajo (+0,2 V) del potencial de equilibrio.

Después del montaje electroquímico de la celda se aplicó un potencial de entrada catódico constante -2,2 V vs Hg/HgO, seguido de una rampa de potencial positiva de 10 mV/s, obteniendo las reacciones de oxidación, luego mediante la aplicación

²² <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria>

de un potencial anódico constante de +0,2 V vs Hg/HgO con la misma velocidad de barrido, pero en sentido negativo, la reacción se revierte al proceso de reducción, regresando al potencial inicial para completar un ciclo de voltametría, obteniendo una curva de Corriente vs Potencial (I vs E), de esta curva se establecieron los límites de potenciales en donde se aprecia el ciclo voltamétrico con sus respectivas características de potencial y corriente. Bajo estas condiciones se trabajaron todas las muestras (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros de programación para la técnica voltametría cíclica.

VARIABLE	VALOR
E inicial (V)	-1,9
Límite 1 (V)	0,2
Límite 2 (V)	-1,9
E final (V)	0,2
Velocidad (mV/s)	10
Corriente	1
Ciclos	5 – 15 – 30 – 50

Fuente: Autores

La finalidad de esta prueba electroquímica fue evaluar cualitativamente las posibles reacciones que suceden en el electrodo de trabajo después de varios ciclos en la ventana de potencial mencionada.

2.4.2 Pulsos galvanostáticos

La técnica galvanostática hace referencia a la técnica de carga/descarga. Es aquella en la que se aplica sobre la interfase metal-solución una corriente constante positiva (catódica) hasta alcanzar carga completa y luego se invierte aplicando una corriente constante negativa (anódica) para determinar la variación electroquímica del potencial como función del tiempo.

La técnica de pulsos galvanostáticos permite llevar a cabo los ciclos de carga/descarga electroquímica de las probetas compactas de polvos de Ti6Al4V, donde el electrodo fabricado se somete a ciclos sucesivos de adsorción/desorción de hidrógeno proporcionado por el electrolito altamente alcalino, con el objetivo de conocer la capacidad de carga a determinados tiempos. Se controla la corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, obteniéndose una respuesta de potencial variable, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia Hg/HgO dependiente del tiempo de carga/descarga.

Después de la aplicación de la corriente de carga, de forma reversible se invierte el sentido de la corriente para la descarga, hasta llegar a un potencial constante de aproximadamente -5 V vs Hg/HgO en donde finaliza el ciclo galvanostático carga/descarga.

Así se obtuvieron curvas de capacidad de almacenamiento vs tiempo de carga o potencial del electrodo vs tiempo, donde se analiza el incremento o disminución de la capacidad de carga y de descarga en función del tiempo, vida al ciclado y tiempo de degradación del electrodo.

Una de los parámetros más importantes en los electrodos es la estabilidad a las pruebas electroquímicas que depende directamente de la corriente aplicada en la carga. Con el fin de determinar las mejores condiciones, se realizaron los ensayos con una amplia variación de corrientes debido a que teóricamente no se conocen valores de corriente para los cuales los electrodos presenten estabilidad.

Se realizaron ensayos preliminares con corrientes de 1, 5, 10, 50, 60 y 70 mA; hasta lograr las mejores condiciones respecto a estos parámetros a través del tiempo. Se encontró que la mejor respuesta de las probetas se dio a las corrientes mas altas, sin embargo se observó que a 70 mA se presentó un deterioro elevado que incluso evitó culminar la prueba, por esta razón se trabajo con 60 mA.

Después de determinar la mejor corriente, el electrodo se cargó sometiéndolo a una corriente positiva constante por tiempos de carga entre 0.5 y 4 horas para cada electrodo, para así determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en mAh/gr, se presume que el tiempo de carga es muy corto pero por limitaciones del equipo, el cual no se puede usar por mas de 8 horas continuas, el tiempo máximo de carga posible es de 3 horas y 2 horas de descarga.

❖ **Estabilidad de los electrodos**

La estabilidad de los electrodos durante las pruebas electroquímicas depende directamente de la corriente de carga aplicada. En general se encontró que los electrodos presentaban una buena estabilidad a la aplicación de corrientes del orden de 1 mA hasta 60 mA y que tenían un comportamiento similar con respecto a la corriente aplicada, sin embargo, los electrodos eran inestables después de mas de 60 mA y presentaban degradación en los primeros ciclos de carga y mucho menos soportaban la descarga.

Por tal razón se decidió trabajar con una corriente de carga de 60 mA, que fue la máxima corriente en donde todos los electrodos presentaban la estabilidad necesaria para repetir varios ciclos. La estabilidad de los electrodos fue probada varias veces para las diferentes muestras, con el fin de evitar estimaciones erróneas.

❖ **Tiempo de carga y descarga**

Para establecer las condiciones tiempo de carga y descarga se realizaron ensayos sobre todas probetas, que arrojó como resultado un comportamiento de estabilidad independientemente de la composición. Sin embargo se encontró un gran limitante con respecto al tiempo del ensayo el cual corresponde al equipo utilizado, ya que por integridad del mismo solo se puede usar un tiempo máximo

de 8 horas, tiempo que se debía repartir entre carga y descarga del material; por esta razón se ensayaron corrientes altas del orden de 60 mA, teniendo en cuenta que, teóricamente, a corrientes de carga mayores, el tiempo para alcanzar una determinada capacidad de carga es menor que a corrientes de carga mas bajas, reduciéndose así, el tiempo total del ensayo.

Adicionalmente, los electrodos eran inestables localmente luego del proceso de carga/descarga continuo durante 6 horas aproximadamente y todas las muestras al final de este tiempo de ensayo desprendieron partículas que se evidenciaban en el fondo de la celda. Ciclos superiores de carga/descarga a 60 aumentaban la proporción de partículas en el fondo disminuyendo obviamente la capacidad de almacenamiento.

Una vez establecidas las variables de trabajo, se aplicó la técnica de carga/descarga electroquímica galvanostática de cada una de las muestras, en donde se determinó la capacidad de carga del material; obteniéndose curvas como las que se muestran en el Anexo 3. Finalmente, las condiciones establecidas para cada una de las muestras se muestran a continuación.

Tabla 8. Parámetros de programación para la técnica voltametría cíclica.

VARIABLE	VALOR
Corriente inicial (mA)	60
Tiempo inicial (s)	10800
Corriente final (mA)	-10
Tiempo final (s)	3600

Fuente: Autores

2.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una

señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) para determinar la respuesta correspondiente.^[23]

Este método proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento y los diversos fenómenos que desarrollan sobre la interfase metal-solución (reacciones electroquímicas, absorción de productos, transporte de materia por difusión, etc.) como una red de elementos en serie o en paralelo de resistores, capacitores e inductores, debido a que el diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar en un amplio intervalo de frecuencia.

Esta técnica se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo y un medio que puede ser o no conductor. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente de desplazamiento, motivada por el comportamiento capacitivo de la interfase y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas, debido a las reacciones electroquímicas entre el electrodo y el electrolito.^[24]

El procedimiento experimental utilizado es el más común, se aplicó una señal de potencial a un electrodo de trabajo y se midió su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, dando como resultado una serie de impedancias correspondientes a cada frecuencia estudiada. Cada una de las tres muestras se cargó previamente con 20 ciclos de voltametría cíclica y posteriormente se sometieron a este ensayo electroquímico bajo las siguientes condiciones.

²³ BASTIDAS, J. FELIU, S. El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. primera parte. Fundamentos teóricos.

²⁴ BASTIDAS, J.M. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid 2204

Tabla 9. Parámetros de programación para la técnica voltametría cíclica.

VARIABLE	VALOR
Frecuencia inicial (Hz)	100000
Frecuencia inicial (Hz)	0,01
Puntos por década	7
Corriente	20
Densidad (g/cm ³)	4,44
Peso (g)	11,88
Área (cm ²)	1,13

Fuente: Autores

2.5 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

La identificación de las fases presentes en la fase sólida y la identificación de materiales se lleva a cabo mediante estudios de difracción de rayos X en un difractómetro. Las aleaciones almacenadas de hidrogeno se componen de varios elementos con el fin de aumentar la capacidad de almacenamiento de carga; por lo que cada cambio en la composición generara una nueva aleación con características particulares. Por esto se hace necesario la caracterización morfológica y microestructural de cada nuevo tipo de compuesto.

Esta técnica tiene como finalidad investigar la estructura y propiedades de los metales y aleaciones en términos de las propiedades fundamentales de los componentes atómicos, suministrando información directa sobre:

- ❖ Tamaño promedio de la celda unitaria
- ❖ Arreglo de los átomos en la celda unitaria.
- ❖ Orientación relativa de las fases coexistentes
- ❖ Mecanismo de cambio de fase.

2.5.1 Análisis químico elemental por fluorescencia de Rayos X

Tipo de muestras: Las muestras fueron homogeneizadas para analizar una porción representativa de cada una de ellas. Cada muestra fue depositada en un portamuestra desechable de polipropileno, provisto con una película polimérica de $C_8H_{10}O_8$.

Instrumentos y Equipos: Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de energía dispersa Shimadzu EDX 800HS. Detector: Estado sólido Si (Li). Fuente de rayos X: Tubo de Rodio. Colimador: 10 mm. Filtro: Ninguno.

Software: La cuantificación de los elementos presentes se realizó empleando el método de los parámetros fundamentales (FP) mediante software DXP-700E.

2.5.2 Difracción de Rayos X

Preparación y Montaje de las muestras: El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral.

Toma de datos de difracción: Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las condiciones mostradas en la Tabla 10.

Análisis por Difracción de Rayos-X: El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Tabla 10. Parámetros para la medición por Difracción de Rayos-X.

Parámetro		Datos
Voltaje		40 (kV)
Corriente		20 (mA)
Rendijas (slits)	DS	1.0°
	RS	0.3 mm
	SS	1.0°
Muestreo		0.02° 2theta
Rango de medición		10-80° 2theta
Radiación		CuK α 1
Monocromador		Grafito
Tipo de barrido		a pasos
Velocidad de barrido		0.5 segundos

Autores

2.6 CARACTERIZACIÓN POR SEM

Actualmente la Microscopía Electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales, utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra. Esta técnica es familiar a la mayoría de los investigadores dedicados a las ciencias físicas, puesto que se ha convertido en una herramienta fundamental dentro de la investigación, principalmente en la microestructura de los materiales.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. En cuanto a la metalúrgica tiene su aplicación en control de calidad y estudio de fatiga de materiales, características texturales y análisis de fractura (fractomecánica) en materiales.

Preparación de las muestras: Las muestras fueron montadas en un portamuestras y después fueron introducidas en un metalizador Denton Vacuum, el cual trabaja por electrodeposición y aplica una capa de oro de 6 a 8 nanómetros para muestras no conductoras de energía.

Al finalizar este proceso las muestras fueron retiradas utilizando unas pinzas para evitar la contaminación, y fueron llevadas al Microscopio Electrónico para el análisis requerido. Para este análisis es necesario realizar un vacío después de cerrada la puerta. El equipo utilizado es un JEOL JSM 5910 LV, el cual trabaja a alto vacío. Este equipo se encuentra ubicado en la Universidad Nacional de Medellín (Antioquia).

3 RESULTADOS Y ANALISIS

Los estudios de la microestructura de la molida de todas las muestras fueron realizados usando Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido SEM.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Esta técnica se realizo con la finalidad de determinar y apreciar si se producía variaciones en la estructura, en la composición química, presencia de amorfos en la muestra y la posible formación de nuevas fases en el proceso de molienda mecánica al que fue sometido el material inicial.

En las Tablas 11 y 12 se muestran los resultados del análisis químico elemental por fluorescencia de Rayos X reportando los datos de concentración de los elementos cuantificados como porcentaje en peso de metal correspondiente, que se realizó a los polvos obtenidos durante la tercera y cuarta molienda de prueba respectivamente, con el propósito de determinar la composición del material.

Tabla 11. Concentración de los elementos presentes en los polvos obtenidos para la tercera molienda.

ELEMENTO	% Peso
Ti	90.177
V	3.396
Fehh	3.337
Al	1.605
Mn	0.077
Cu	0.057
Zn	0.094

Fuente: Autores

Tabla 12. Concentración de los elementos en los polvos obtenidos para la cuarta molienda.

ELEMENTO	% Peso
Ti	90.112
V	3.339
Fe	3.051
Al	1.572
Zn	0.044
Mn	0.035
Cu	0.022

Fuente: Autores

Según los resultados, en las Tablas 11 y 12 para la tercera y cuarta molienda respectivamente, se aprecia que el hierro está presente de manera significativa y con un porcentaje en peso aproximadamente igual en las dos moliendas, lo que se le atribuye al desprendimiento de los cuerpos de molienda como producto de los choques entre ellos y con las paredes del contenedor del molino. Investigadores como H. Miao y col²⁵, V. Yu y col²⁶, mediante la variación del contenido del Hierro, han logrado demostrar que este elemento actúa como catalizador, contribuyendo al mejoramiento de la cinética, aumentando los sitios activos del material y favoreciendo así la absorción de hidrógeno.

De esta manera, los resultados anteriores conducen a establecer las condiciones finales de molienda y a la vez a optar por un medio de molienda con mayor eficiencia en cuanto al control de la atmósfera y con más facilidad de manipulación.

²⁵ H. MIAO, M. GAO, Y. LIU, Y. LIN, J. WANG, H. PAN. Microstructure and electrochemical properties of Ti–V-based multiphase hydrogen storage electrode alloys Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.7}Mn₀.

²⁶ X. YU, Z. YANG, S. FENG, Z. WU, N. XU. Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti–V-based alloy. Int J. Hydrogen Energy, 31. 2006. pp. 1176–81.

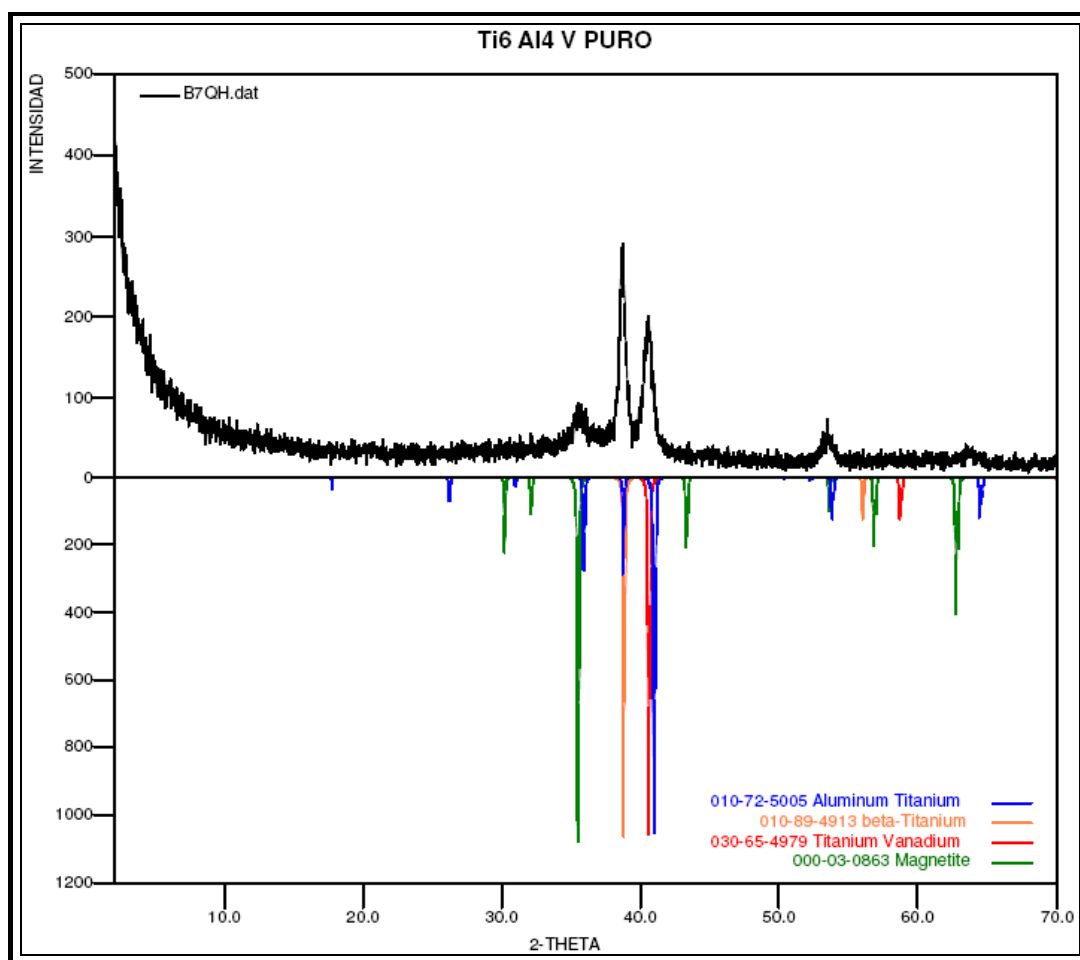
En la Figura 19 se presentan los resultados del análisis por Difracción de Rayos-X de la muestra 1, luego de la molienda mecánica durante 4 horas y bajo un medio de molienda en húmedo, hexano.

A pesar de que se realizó un control de atmósfera con el objeto de prevenir la formación de compuestos indeseables; el análisis del difractograma evidencia la presencia de picos de magnetita con intensidad considerable, como se mencionó anteriormente base en los resultados obtenidos se presume que el origen de la magnetita puede ser atribuido al desprendimiento de hierro proveniente de los cuerpos moledores y su posterior oxidación en presencia de oxígeno. Sin embargo, cabe resaltar que no existe presencia de carburos u otros elementos, como se muestra en la Tabla 13.

En la Figura 20 y 21 se observan los difractogramas obtenidos para las muestras 2 y 3 y en en las Tablas 14 y 15 se reportan los datos de los picos correspondientes a los diferentes compuestos y elementos presentes, luego de haber sometido los polvos obtenidos bajo 4 horas de molienda, a 1 hora de molienda con carbono. De igual manera se detectó la presencia de magnetita y la no formación de carburos u otros compuestos indeseables que pueden alterar el comportamiento y la estabilidad en el registro electroquímico.

En la superposición de los difractogramas no se observó un cambio significativo en la intensidad de señal alguna para todas las muestras y no existe un desplazamiento sobre el eje del ángulo de difracción de los picos característicos, a excepción de las muestras 2 y 3 que muestran una señal adicional de carbono (grafito). También se observa que hay una similar apariencia y posición de los picos, implicando que la estructura de los polvos es esencialmente la misma.

Figura 19. Difractograma de la muestra 1, 4 horas de molienda.



Fuente: Autores

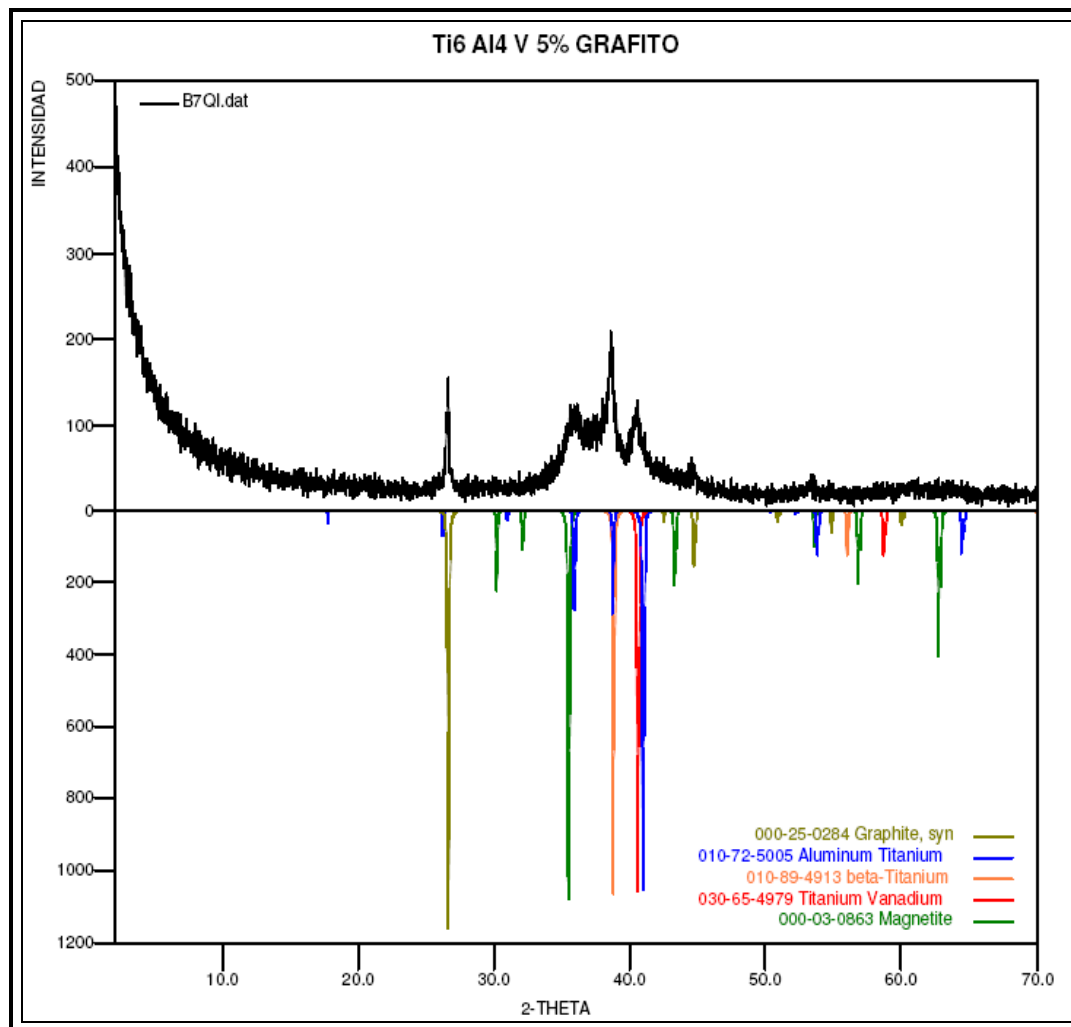
La Tabla 13. Presenta la composición de la muestra analizada después del proceso de molienda mecánica

Tabla 13. Datos de los picos en el difractograma de la muestra 1.

FASE	No. tarjeta	Nombre
Cristalinos	Fe ₃ O ₄	000-03-0863 Magnetita
	TiV	030-65-4979 Titanio vanadio
	Ti	010-89-4913 Beta- Titanio
	AlTi ₃	010-72-5005 Aluminio Titanio

Fuente: Autores

Figura 20. Difractograma de la Muestra 2, 4 horas de molienda y 1 hora de molienda adicional con carbono al 5%.



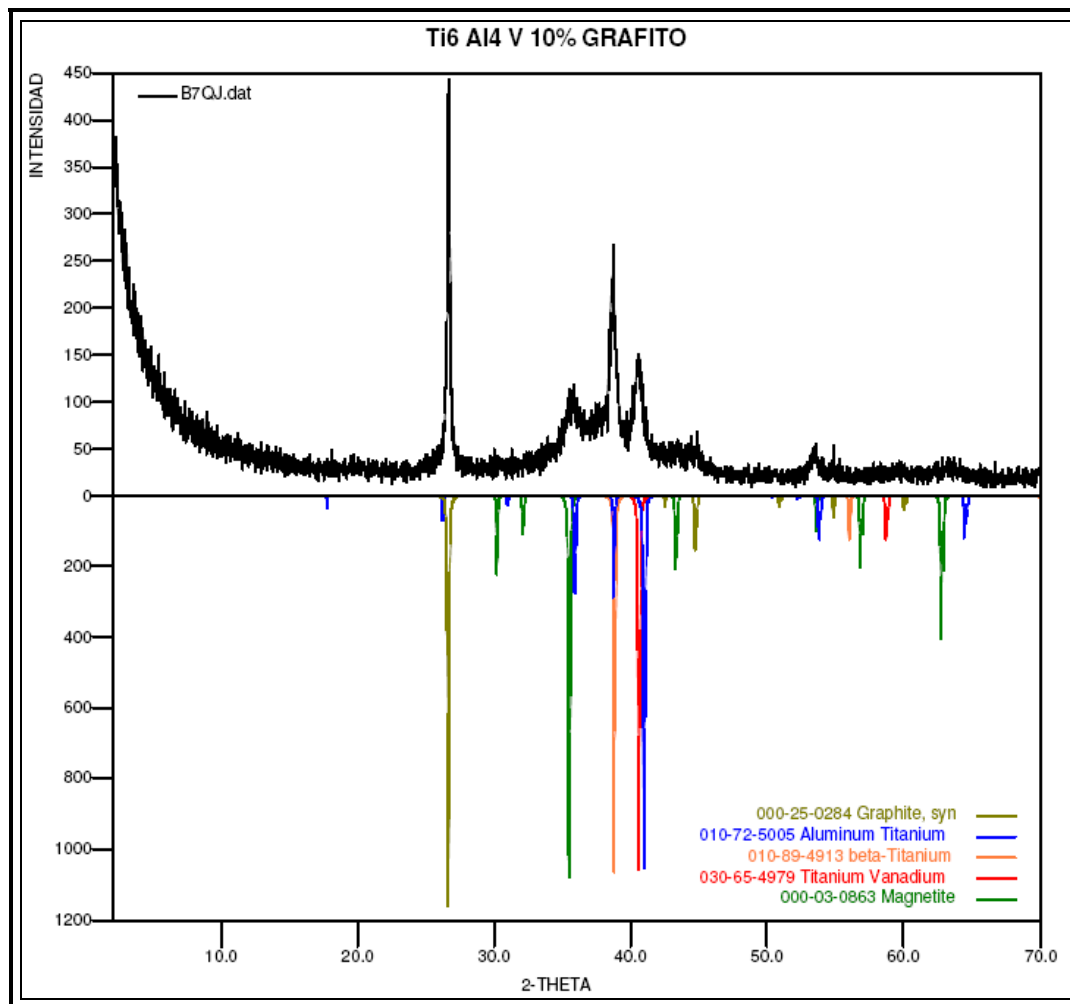
Fuente: Autores

Tabla 14. Datos de los picos en el difractograma de la Muestra 2.

	FASE	No. tarjeta	Nombre
Cristalinos	Fe ₃ O ₄	000-03-0863	Magnetita
	TiV	030-65-4979	Titanio vanadio
	Ti	010-89-4913	Beta- Titanio
	C	000-25-0284	Grafito
	AlTi ₃	010-72-5005	Aluminio Titanio

Fuente: Autores

Figura 21. Difractograma de la Muestra 3, 4 horas de molienda y una hora de molienda adicional con carbono al 10%.



Fuente: Autores

Tabla 15. Datos de los picos en el difractograma de Muestra 3

	FASE	No. tarjeta	Nombre
Cristalinos	Fe ₃ O ₄	000-03-0863	Magnetita
	TiV	030-65-4979	Titanio vanadio
	Ti	010-89-4913	Beta- Titanio
	C	000-25-0284	Grafito
	AlTi ₃	010-72-5005	Aluminio Titanio

Fuente: Autores

La señal adquirida en los difractogramas muestra gran perturbación, indicando una alta amorfización de las muestras como consecuencia del proceso de molienda, lo que teóricamente favorece el comportamiento del material como almacenador de hidrogeno.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para la evaluación cualitativa del material obtenido luego de someterlo a molienda mecánica se utilizo la microscopia electrónica de barrido para observar la morfología de las superficies a diferentes aumentos. Ver anexo 4.

En las figuras 22, 23 y 24 se observa la forma de la superficie de las tres muestras, notando que hubo deformación plástica antes de la fractura como es característica de esta aleación, ya que a 5000 aumentos las partículas se notan aplastadas y achatadas con una forma irregular, por lo que se puede corroborar los resultados de amorficidad que se encontraron en el análisis por DRX.

Adicionalmente se observa una reducción y un variado tamaño de las partículas, con un promedio de aproximadamente 1.52 μm , registrado por la toma de medidas de tamaño de partícula, Tabla 16, en donde se muestra que las partículas tienen un tamaño que van desde 0,84 μm a 3,02 μm .

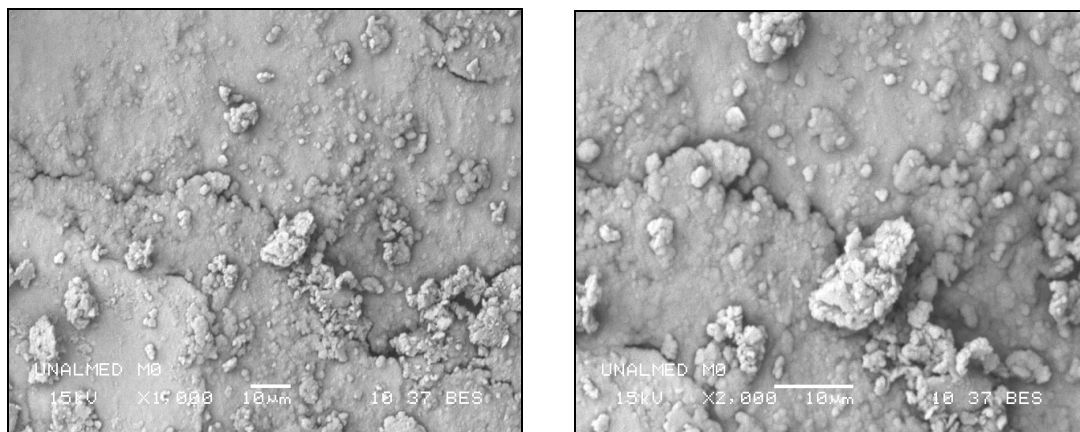
Tabla 16. Toma de medidas de tamaño de partícula.

Medida	Tamaño de partícula (μm)
1	1,23
2	1,65
3	3,02
4	2,13
5	0,98
6	0,84
Promedio	1,52

Fuente: Autores

Comparando las tres muestras obtenidas no se observó ninguna diferencia entre ellas en cuanto a la morfología, debido a que todas las muestras poseen partículas de formas irregulares.

Figura 22. Micrografía de los polvos de Ti6Al4V luego de 4 horas de molienda, (a) 1000 aumentos y (b) 2000 aumentos.

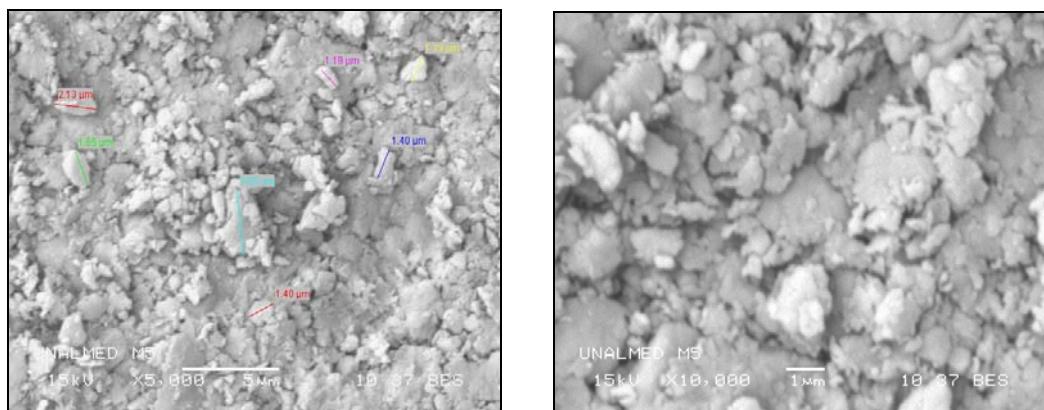


(a)

(b)

Fuente: Autores

Figura 23. Micrografía de los polvos de Ti6Al4V luego de 4 horas de molienda, mas 1 hora de molienda adicional con carbono al 5%, (a) 5000 aumentos y (b) 10000 aumentos

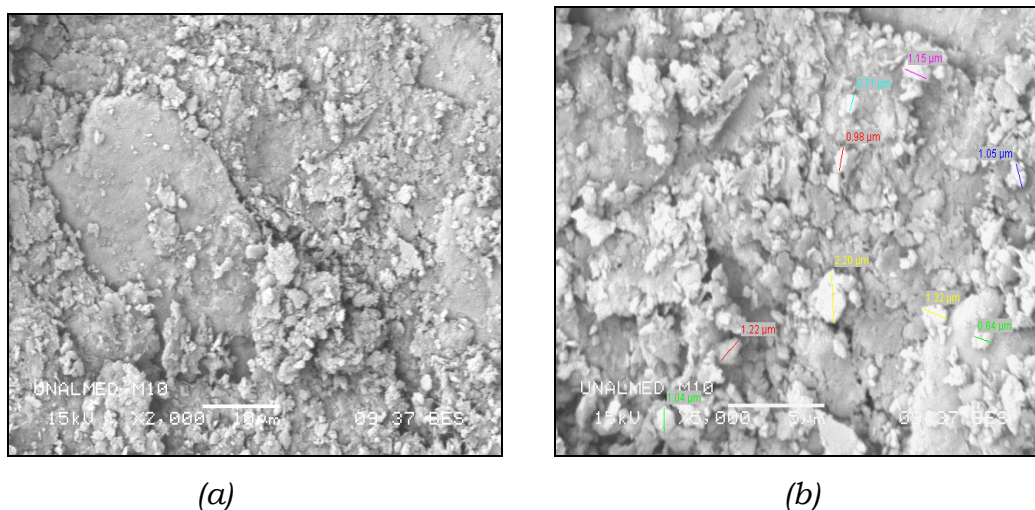


(a)

(b)

Fuente: Autores

Figura 24. Micrografía de los polvos de Ti6Al4V luego de 4 horas de molienda, mas 1 hora adicional de molienda con carbono al 10%, (a) 2000 aumentos y (b) 5000 aumentos.



Fuente: Autores

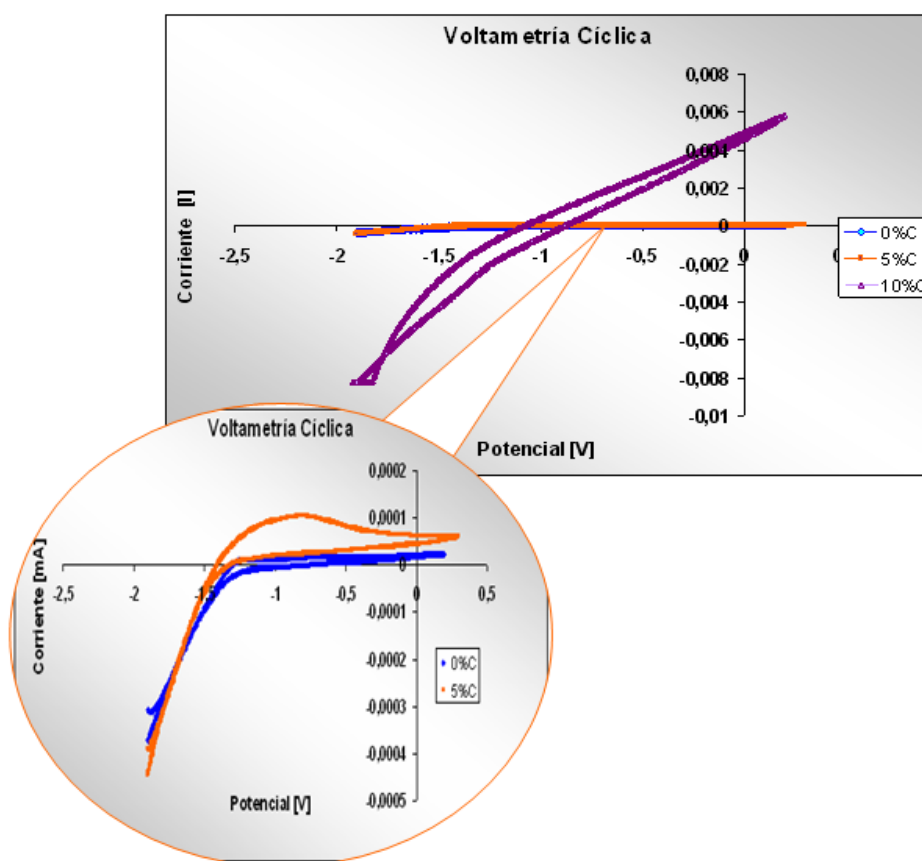
3.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Se realizó VC con la finalidad de determinar cualitativamente las posibles reacciones, la estabilidad después de varios ciclos y la reversibilidad de las reacciones en todos los electrodos fabricados. De esta manera se analizó el comportamiento de las tres muestras, bajo una ventana de potencial de -1,9 a +0.2 V vs Hg/HgO como se muestra en la Figura 25 la cual es la comparación de los comportamientos de los tres electrodos fabricados, en el ciclo numero 50 de voltametría cíclica, obtenidos bajo temperatura ambiente.

Haciendo una comparación en los voltagramas, a medida que los ciclos de voltametría incrementaban para cada una de las muestras, se observó claramente que se presentaba desde el ciclo numero 1 hasta el ciclo numero 50 el mismo comportamiento en la ventana de potencial establecida para esta prueba, es decir que no hay un corrimiento apreciable tanto de la zona anódica como de la zona

catódica a través de todos los ciclos y que cada electrodo diferente no necesito una gran cantidad de ciclos para activarse, inverso a esto, desde los primeros ciclos ya presentaban una rápida activación. Ver anexo 1. En donde se reportan los voltagramas para cada muestra estudiada.

Figura 25. Voltametría cíclica para las tres muestras.



Fuente: Autores

En el barrido anódico (-1,9 a +0.2V) para todas las muestras, no se observa formación de picos o señales que indiquen posibles reacciones, de igual manera en la zona catódica, durante todo el barrido en la ventana de potencial establecida no hay cambio alguno.

Según la bibliografía consultada, para que una reacción electroquímica sea reversible la voltametría cíclica debe tener ciertas características bien definidas. Observando los voltagramas obtenidos no se aprecian la formación de picos por lo que no se puede establecer una separación de potenciales entre ellos; adicionalmente, la posición del pico de voltaje no presenta alteración con la velocidad de registro del potencial y el radio del pico de corriente no se puede establecer. De lo anterior se deduce que el sistema no es reversible, es decir que las reacciones posibles que se están presentando en el barrido anódico de la ventana de potencial establecida son irreversibles, lo cual se corrobora con el análisis de los diagrama de la técnica de carga/descarga.

3.4 TÉCNICA GALVANOSTÁTICA CARGA-DESCARGA

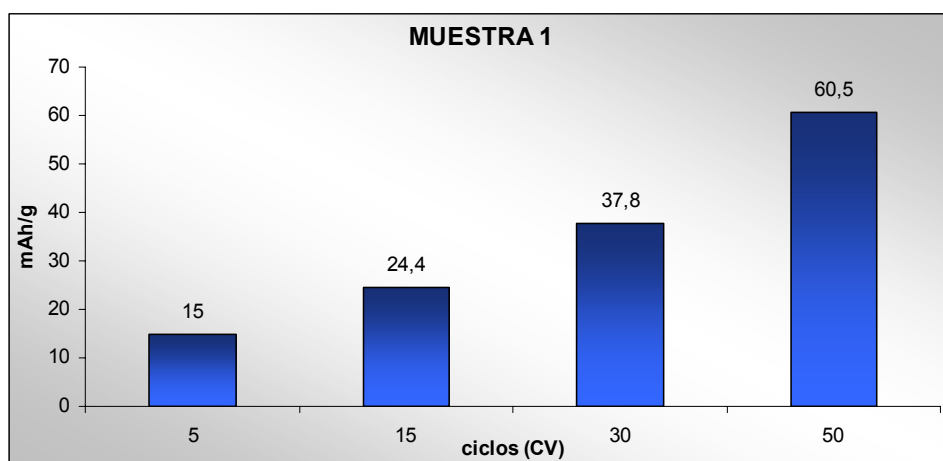
3.4.1 Capacidad de carga de las muestras

Como se había mencionado anteriormente, esta técnica tiene la finalidad de determinar y evaluar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las muestras, por lo tanto, se cuantificó en las tres muestras la capacidad calculando el producto entre la corriente en miliamperios y el tiempo de descarga en horas y dividiendo este resultado por la masa del material adsorbente ($C_{alm} = mA \cdot h/g$).

Durante un proceso de activación de un compuesto intermetálico se rompen las capas superficiales de óxidos permitiendo el incremento en la velocidad de incorporación de hidrógeno en la red cristalina.^[10] Este proceso se desarrolla a través de la aplicación de ciclos sucesivos de carga/descarga, sin embargo, se implementó la técnica de voltametría cíclica mediante la cual se aceleran los procesos de hidruración/deshidruración por el barrido de un potencial catódico hasta un potencial anódico.

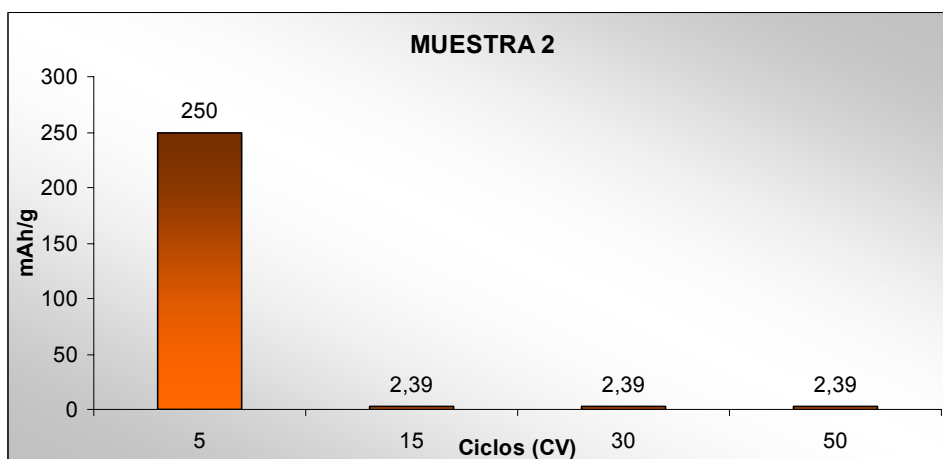
En las Figuras 26, 27 y 28 se presentan los valores de capacidad de almacenamiento obtenidos para cada muestra en función de los ciclos de voltametría aplicados.

Figura 26. Capacidad de almacenamiento de la muestra 1, 3 horas de carga y 60mA.



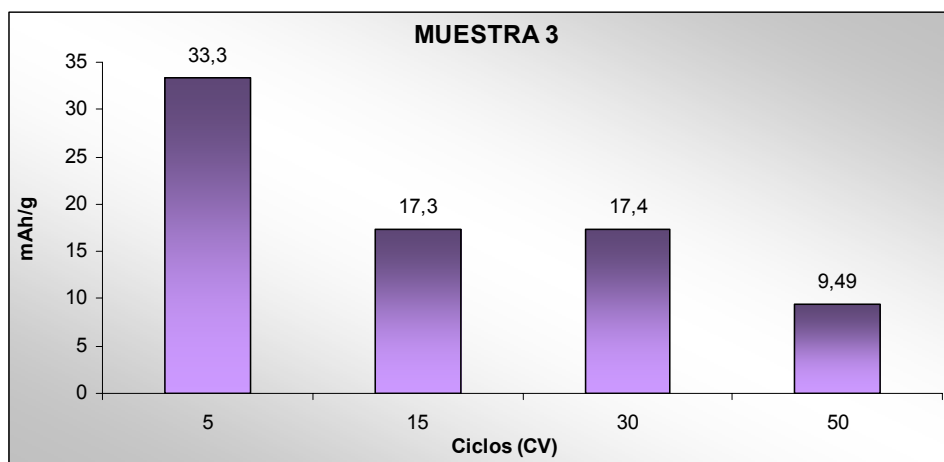
Fuente: Autores

Figura 27. Capacidad de almacenamiento de la muestra 2 (carbono al 5%), 3 horas de carga y 60mA.



Fuente: Autores

Figura 28. Capacidad de almacenamiento de la muestra 3 (carbono al 10%), 3 horas de carga y 60mA.



Fuente: Autores

Dentro de los principales aspectos a destacar en los resultados obtenidos, esta la variación irregular de capacidades de almacenamiento de hidrógeno obtenidas, la cual es debido a la diferencia en el contenido de carbono agregado a las muestras y el efecto de este sobre la matriz de los polvos.

En la Figura 26 se observa que al aumentar los ciclos de voltametría se presenta una activación de la aleación aumentando así la capacidad de almacenamiento de hidrógeno al aumentar el número de ciclos, sin embargo, este efecto solo se observó en esta muestra, que no presenta adición de carbono.

En la Figura 27 se reporta la máxima y mayor capacidad de almacenamiento presentada por la muestra 2 con Carbono al 5%, de 250 mAh/g, en comparación con los resultados de muestra 1 y 3 a tan solo 5 ciclos de voltametría, es decir tiene una alta velocidad de activación por encima de las otras dos muestras, pero luego de 5 ciclos presenta una caída rápida con el incremento de ciclos de carga/descarga disminuyendo el almacenamiento de hidrógeno en su estructura y luego permanece constante después de 15 ciclos hasta el final, además se

observa que una vez cargado y descargado la capacidad de almacenamiento queda totalmente reducida a 2,39 mAh/g.

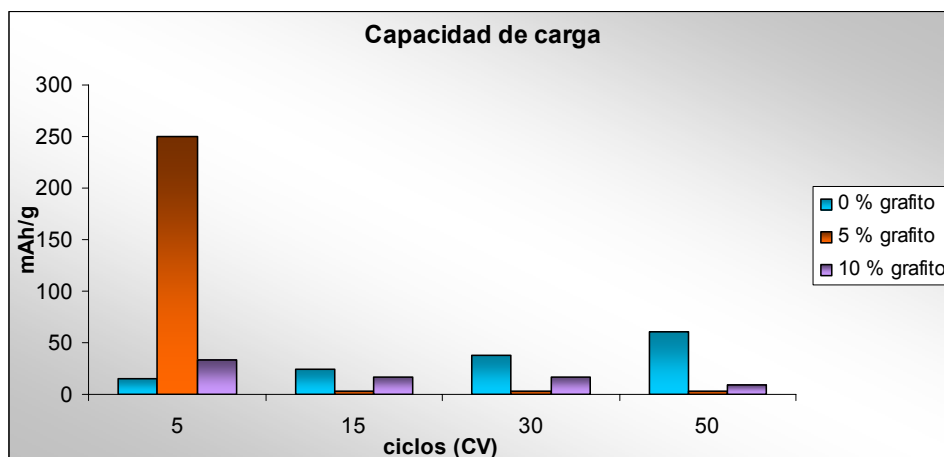
De otro lado para la muestra 3, carbono al 10%, la capacidad de carga con respecto al número de ciclos disminuye gradualmente desde el ciclo número 5, y presenta las más bajas características cinéticas durante los primeros ciclos evidenciado por la menor capacidad de carga en comparación con las otras muestras. Para esta muestra se favorece el almacenamiento de hidrógeno en su estructura cristalina pero hasta el quinto ciclo, aumentando el doble con respecto a la muestra 1.

Según el autor X. B. Yu ^[9] en su trabajo “Electrochemical hydrogen storage in Ti–V-based alloys surface-modified with carbon nanoparticles” una aleación de base Ti modificada con carbón aumenta su capacidad de almacenamiento al aumentar los ciclos, de acuerdo a esto se esperaría que este comportamiento se reflejara en las muestras 2 y 3, sin embargo, en las pruebas realizadas se encontró que no se cumple a través todo el ciclado para las muestras modificadas con carbono debido a que se presenta un comportamiento muy irregular. Caso contrario para la muestra 3, este porcentaje de carbono presente tiende a disminuir la capacidad gradualmente con respecto al número de ciclos.

Según el análisis anterior y la Figura 29, el carbono no favorece el comportamiento de adsorción y desorción para esta aleación, ya que tan solo aumenta la capacidad en el quinto ciclo y después presenta una disminución de la capacidad al aumentar el número de ciclos en comparación con la muestra en ausencia de carbono. Es decir se esperaba que el carbono según la investigación bibliográfica realizada favoreciera el fenómeno de almacenamiento y activación de la aleación, pero según los resultados, los porcentajes de carbono agregados a la muestra de polvos inicial no demuestran una diferencia notable a la hora de hacer un análisis

del efecto de este sobre la capacidad electroquímica en el almacenamiento de hidrógeno.

Figura 29. Comparación de las capacidades de carga de todas las muestras.



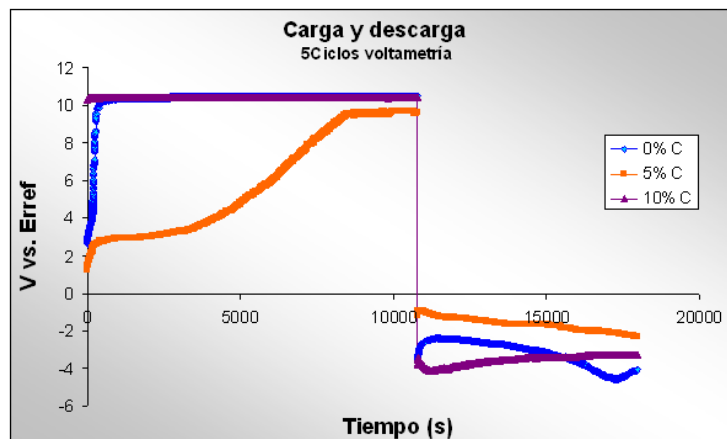
Fuente: Autores

Sin embargo, se resalta que en la muestra 2 hay un comportamiento particular en el que se obtienen resultados en cuanto a capacidad de almacenamiento significativos (250 mAh/g), pero se acelera la degradación del electrodo por los procesos de corrosión intrínsecos producto del contacto del electrolito con las partículas de la aleación.

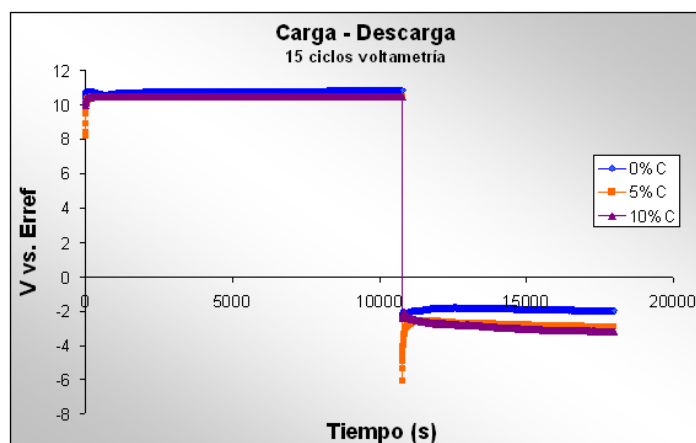
3.4.2 Cinética de Adsorción y Desorción

En la Figura 30 se observan las curvas de carga/descarga galvanostática obtenida para cada una de las muestras luego de haber aplicado 5 y 15 ciclos de voltametría respectivamente. Se escogió el rango entre 5 y 15 ciclos debido a que se presentan los cambios mas significativos en cuanto a los potenciales de carga y el resto de ciclos se muestran en el anexo 3.

Figura 30. Curvas de adsorción/desorción de todas las muestras. (a) 5 ciclos de voltametría. (b) 15 ciclos de voltametría.



(a)



(b)

Fuente: Autores

En el quinto ciclo, durante los procesos de carga los electrodos mantienen el potencial en un rango entre 1,2 y 10,5 V Vs. Hg/HgO logrando el menor potencial para el proceso carga de la muestra 2, con 5%C, esto indica un menor sobrepotencial entre el final de la carga e inicio del proceso de descarga y posiblemente una mayor reversibilidad de las reacciones que se reflejó mediante la mayor capacidad de almacenamiento de esta muestra.

Durante el proceso de carga y descarga, en el ciclo numero 15 de voltametría, el potencial para las tres muestras se mantiene casi constante durante el tiempo como se muestra en la Figura 30 (b), así mismo este sobrepotencial constante produce una baja capacidad de carga y una baja reversibilidad de las reacciones, mostrado en la Figura 29.

Para la muestra 3, con carbono al 10%, el potencial durante el proceso de carga y descarga se mantiene aproximadamente constante sin llegar a serlo tanto para 5 ciclos como para 15 ciclos de voltametría, e indica que presenta una cinética lenta a través de todo el tiempo de ensayo y una disminución drástica de la capacidad de almacenamiento lo que se relaciona muy bien con la capacidad de carga a través de todo el ciclado. Cabe resaltar que presenta el mayor sobrepotencial y la menor cinética de las tres muestras.

La caída de la región lineal de potencial se relaciona para todas las muestras con los procesos de corrosión de la aleación y en donde a cada ciclo se presenta mas finamente dividida y es mas susceptible al ataque químico por el electrolito, generando una perdida de material con una reducción de la capacidad de absorción de hidrogeno.

Durante la etapa de desorción, se encontró que los electrodos tienen un comportamiento similar para todos los ciclos de voltametría, mostrando un tiempo de descarga igual pero a diferente potencial, lo que indica que el sobrepotencial de reacción de oxidación del hidrógeno disminuye a medida que el electrodo esta siendo ciclado y que durante la descarga el potencial se hace menos negativo.

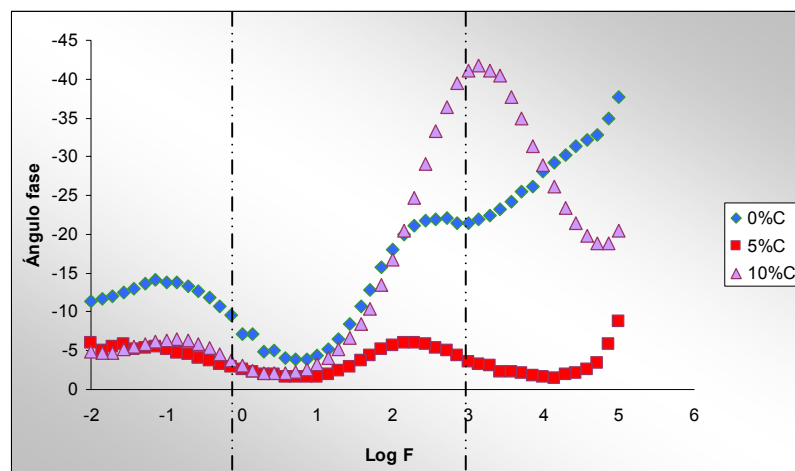
3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

El método de impedancia proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de

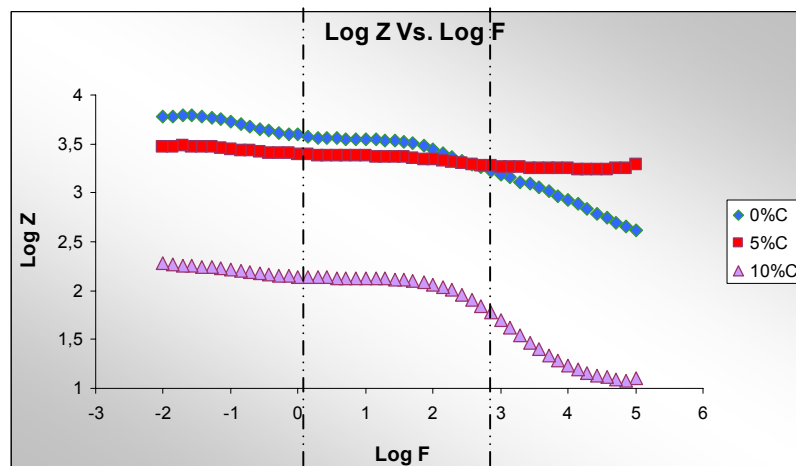
elementos resistivos y capacitivos, sin embargo esta técnica recientemente ha empezado a ser utilizada para el análisis de sistemas de almacenamiento de hidrogeno.

En las figuras 31 (a) y (b) se presentan los diagramas de bode en los que se relaciona el ángulo de fase versus la frecuencia de cada una de las tres muestras analizadas.

Figura 31. Diagramas de bode superpuestos de las tres muestras.



(a)



(b)

Fuente: Autores

Para el correspondiente análisis se dividió el diagrama en tres zonas como sigue:

- ❖ **Altas frecuencias:** En el rango [1.000-100.000 Hz] se aprecia que para las muestras 2 y 3 con carbono al 5 y 10% respectivamente, hay presencia de una capa o zonas porosas reflejado en las curvas como una constante de tiempo, es decir, el efecto de la adición del carbono a elevadas frecuencias proporciona porosidad a la aleación.
- ❖ **Medianas frecuencias:** En el rango [1 -1.000 Hz] las muestras 1 y 2 que corresponden a una aleación sin modificar y con carbono al 5% respectivamente, se observa la aparición de una capa por el cambio de pendiente de la línea del ángulo de fase, con un ángulo bajo lo que significa poca estabilidad de la capa.
- ❖ **Bajas frecuencias:** En el rango [0.01 - 1 Hz], Se aprecia un proceso difusivo o inductivo el cual se corrobora con el análisis del diagrama de Nyquist de la Figura 32. Además no se observa dispersión de los puntos en Log modulo vs. frecuencia por ende no hay procesos de adsorción presentes.

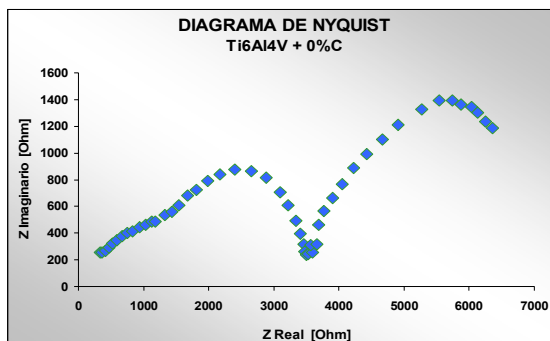
De esta manera, cuando se forman capas porosas sobre la superficie de la aleación, la corrosión puede ocurrir relativamente a alta velocidad, contribuyendo con la degradación de los electrodos y afectando el comportamiento frente a la capacidad de almacenamiento de hidrogeno, haciéndolo mas deficiente.

Similarmente se observa un ángulo de fase de valor bajo, lo que significa que el proceso no es tan capacitivo o que esta asociado a los procesos de transferencia de masa y carga.

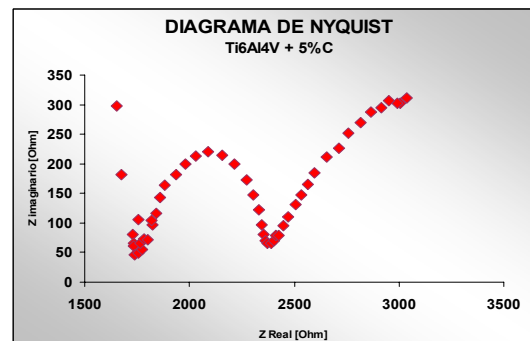
Por otra parte, el diagrama de Nyquist grafica la parte imaginaria del módulo, Z'' , en función de su parte real, Z' (Figura 32), en las tres muestras investigadas, se pudo apreciar semicírculos a alta frecuencia y una pendiente a bajas frecuencias.

El semicírculo que se presenta en la región de altas frecuencias es atribuido a la resistencia de la aleación y una relación de la capacitancia de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo, mientras que el segundo semicírculo a frecuencias intermedias es atribuido a la adsorción y por último la línea con una inclinación de 45° conocida como la impedancia de Warburg en las zonas de frecuencias bajas presentada para las muestras con presencia de carbono, es causada por la difusión de hidrogeno en la aleación, confirmado el proceso difusivo indicado en el diagrama de Bode.

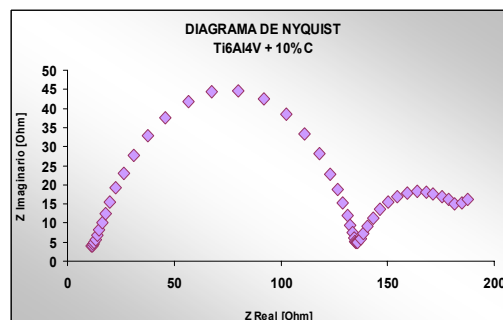
Figura 32. Diagrama de Nyquist. (a) muestra 1. (b) muestra 2 y (c) muestra 3.



(a)



(b)



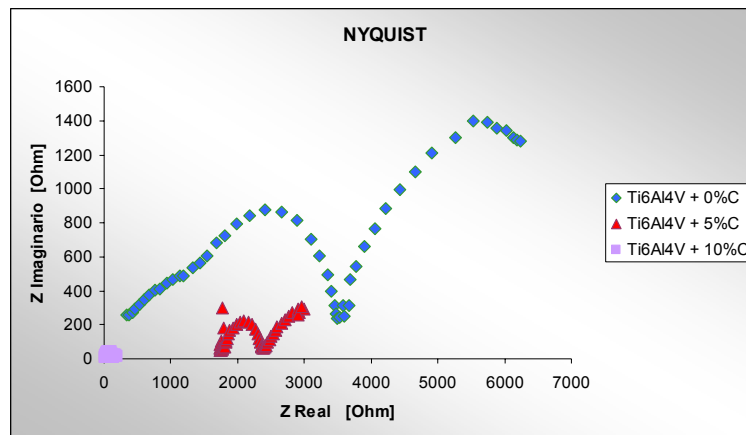
(c)

Fuente: Autores

De acuerdo a la figura 32 (c) se puede observar que la muestra 3, carbono al 10%, tuvo menor resistencia a la transferencia de masa y por ende la menor impedancia eléctrica aumentando la actividad y conductividad eléctrica, dando como resultado una menor resistencia para el almacenamiento de hidrogeno.

En la siguiente figura se presenta la comparación de los diagramas de Nyquist de todas las muestras, en donde se evidencia una disminución de los valores de impedancia al aumentar el porcentaje de carbono en las muestras.

Figura 33. Comparación de diagramas de Nyquist.



Fuente: Autores

Un semicírculo inclinado como se aprecia para las muestras 1 y 2, sobre el plano complejo es asociado con dispersión, el cual puede ser atribuido a campos eléctricos no uniformes en la interfaz electrodo-solución, debido a la rugosidad de la superficie del electrodo.

CONCLUSIONES

Los resultados del análisis por Difracción de Rayos-X de las muestras obtenidas determinaron que se presentó la formación de una fase nueva, magnetita, y que hay una alta amorfización debido al proceso de molienda mecánica al que fue sometido el material inicial, otorgándole al material más sitios disponibles para que se realice el proceso de absorción de hidrógeno.

Mediante análisis por microscopía electrónica de barrido se comprobó que no hay diferencia de morfología entre las muestras obtenidas empleando un tiempo de molienda mecánica de 4 horas y que se obtuvo una reducción de tamaño de partícula promedio del orden de 1,52 μm , posiblemente aumentando el área superficial.

A partir de los ensayos de voltametría cíclica se determinó que los electrodos tienen un comportamiento altamente activo desde los primeros ciclos, aunque no mostraron un notable efecto potenciocinético que permitiera detectar el desplazamiento de los ciclos hacia corrientes más positivas que indicaran un aumento en la capacidad de adsorción del material y que permitiera establecer cualitativamente las posibles reacciones de los procesos electroquímicos presentes.

La variación de la velocidad de activación y la máxima capacidad varían con la concentración de carbono. En los polvos modificados con carbono se observa un aumento en la capacidad en los primeros ciclos comparado con la muestra sin modificar, pero que luego disminuye a través del ciclaje haciéndose despreciable. Así, la velocidad de activación, medida por el número de ciclos voltamétricos necesarios para alcanzar la carga máxima, disminuye con la concentración de carbono.

La capacidad de almacenamiento máxima alcanzada fue de 250 mAh/g por los polvos modificados con 5%C en el quinto ciclo de voltametría, es decir con este contenido de carbono se mejora la capacidad de adsorción/desorción de hidrógeno pero en los primeros ciclos, ya que luego es desfavorable a tal grado que contribuye al fenómeno de degradación del electrodo. Por ende el carbono presente en las muestras desfavorece la activación de las muestras, disminuye la vida al ciclado y retarda la reversibilidad de las reacciones presentes luego de cierto número de ciclos, contrario a lo encontrado en la bibliografía consultada.

El electrodo de polvo sin carbono es el único que muestra un buen comportamiento durante todo el número de ciclos de carga/descarga, es decir el efecto de la molienda mecánica, proporciona al electrodo un aumento en las propiedades de estabilidad a tal punto que favorece la resistencia al deterioro y degradación después de varios ciclos de voltametría y pulsos galvanostáticos aun cuando se aplicaron corrientes del orden de 60 mA. Los electrodos de polvo de Ti6Al4V con carbono presente tuvieron una degradación localizada

Con el desarrollo de esta investigación se pudo hacer un aporte importante que pretende contribuir y motivar a otros investigadores a dirigir esfuerzos para la instauración de la economía del Hidrogeno en Colombia.

RECOMENDACIONES

De los resultados y conclusiones obtenidas en esta investigación se recomienda trabajar con menores porcentajes de carbono para poder determinar cual sería la proporción adecuada de este y un menor número de ciclos voltamétricos para observar propiedades cinéticas en cuanto a velocidad de activación y para poder establecer las características termodinámicas en cuanto a la reversibilidad del proceso.

Caracterizar electroquímicamente los electrodos obtenidos por molienda mecánica con carbón activado, para realizar un estudio más amplio de la activación física teniendo en cuenta la variación de los tiempos y temperaturas de activación, con el propósito de determinar su efecto sobre la porosidad del material, las propiedades de adsorción y desorción de hidrógeno, vida al ciclado y estabilidad en las pruebas.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. BISQUERT, Juan. Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. Universidad Jaume. España. 2005
- [2]. J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour*, G. San Miguel. La economía del hidrógeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Universidad Rey Juan Carlos.
- [3]. Department of Energy (DOE) by the National Renewable Energy Laboratory. Hydrogen, the fuel for the future. U,S. March 1995.
- [4]. BRAVO, Juan. Hidrógeno y Pilas de Combustible. Estudio de Prospectiva. Fundación OPTI. Madrid 2006.
- [5]. A. Melis y col, 1999; M. L. Ghirardi y col., 2001; M. L. Ghirardi y col., 2002.
- [6]. DUARTE POVEDA, Gloria Isabel. Fisicoquímica de la interacción hidrogeno-compuesto intermetálico AB_2 , para baterías secundarias alcalinas. Tesis para optar al título de magíster en ingeniería metalúrgica. 2002
- [7]. TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, MISHIMA T, ISOMURA A. Alloys Compounds. 1996
- [8]. TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, MISHIMA T, ISOMURA A . Alloys Compounds. 1997

- [9]. X B Yu, T Dou, Z Wu, B J Xia. Electrochemical hydrogen storage in Ti–V-based alloys surface- modified carbon nanoparticles. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology. 2005.
- [10]. WELSH G., BOYER R. and COLLINS E. W., Material Properties Handbook: Titanium alloys. ASM, Ohio, EE.UU. 1994.
- [11]. MAYKUTH, D. J., HOLDEN, F. C. The effects of Alloying Elements in Titanium. Volume B. Physical and Chemical Properties Deformation and Transformation Characteristics. Ohio, 1961.
- [12]. Seminario – Fiabilidad de los materiales- Aleaciones de Titanio: propiedades y Aplicaciones.
- [13]. MAYKUTH, D. J., HOLDEN, F. C. The effects of Alloying Elements in Titanium. Volume B. Physical and Chemical Properties Deformation and Transformation Characteristics. Ohio, 1961.
- [14]. RODRÍGUEZ D., Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento térmico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis UPC y E.T.S.-E.I.B.
- [15]. SEMINARIO – Fiabilidad de los materiales- Aleaciones de Titanio: propiedades y Aplicaciones.
- [16]. BECERRA, Sandra. Caracterización electroquímica de electrodos de nanofibras de carbono sustentadas en matriz de níquel fabricada por molienda mecánica para su utilización en almacenamiento de hidrógeno. Universidad Industrial De Santander. Escuela De Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales. 2004
- [17]. SUYANURAYANA, c. Mechanical alloying and milling. Progress in materials science. USA. 2001
- [18]. ALS Japan Inc. Electrochemical electrodes & Accessories.

- [19]. http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html
- [20]. BARD, A. J. and FAULKNER, L.R. Electrochemical methods fundamentals and applications. Second Edition. 2001
- [21]. Electrochemical Instruments Group. A review of techniques for electrochemical analysis. Princeton applied research.
- [22]. ORTIZ R, Reinaldo. Practicas de electroanalítica. Laboratorio de análisis instrumental. Mérida 2003.
- [23]. <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria>
- [24]. BASTIDAS, J. FELIU, S. El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. primera parte. Fundamentos teóricos.
- [25]. BASTIDAS, J.M. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid 2204
- [26]. H. MIAO, M. GAO, Y. LIU, Y. LIN, J. WANG, H. PAN. Microstructure and electrochemical properties of Ti–V-based multiphase hydrogen storage electrode alloys Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.7}Mn₀.
- [27]. X. YU, Z. YANG, S. FENG, Z. WU, N. XU. Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti–V-based alloy. Int J. Hydrogen Energy, 31. 2006. pp. 1176–81.
- [28] URIBE PEREZ, Iván. Almacenamiento en materiales compuestos; carbón activado-metal, como aporte a la implementación de la economía del hidrogeno en Colombia. Bucaramanga, Santander. 2005.
- [29] KYOUNG IL MOON, KYUNG SUB LEE. Compressive deformation behaviour of nanocrystalline Al-5 at.% Ti alloys prepared by reactive ball milling

in H and ultra high-pressure hot pressing. Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea. 2001

[30] YUNFENG Zhu, HONGGE Pan, MINGXIA Gao, YONGFENG Liu, Rui Li. Degradation mechanisms of Ti–V-based multiphase hydrogen storage alloy electrode. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Republic of China. 2003

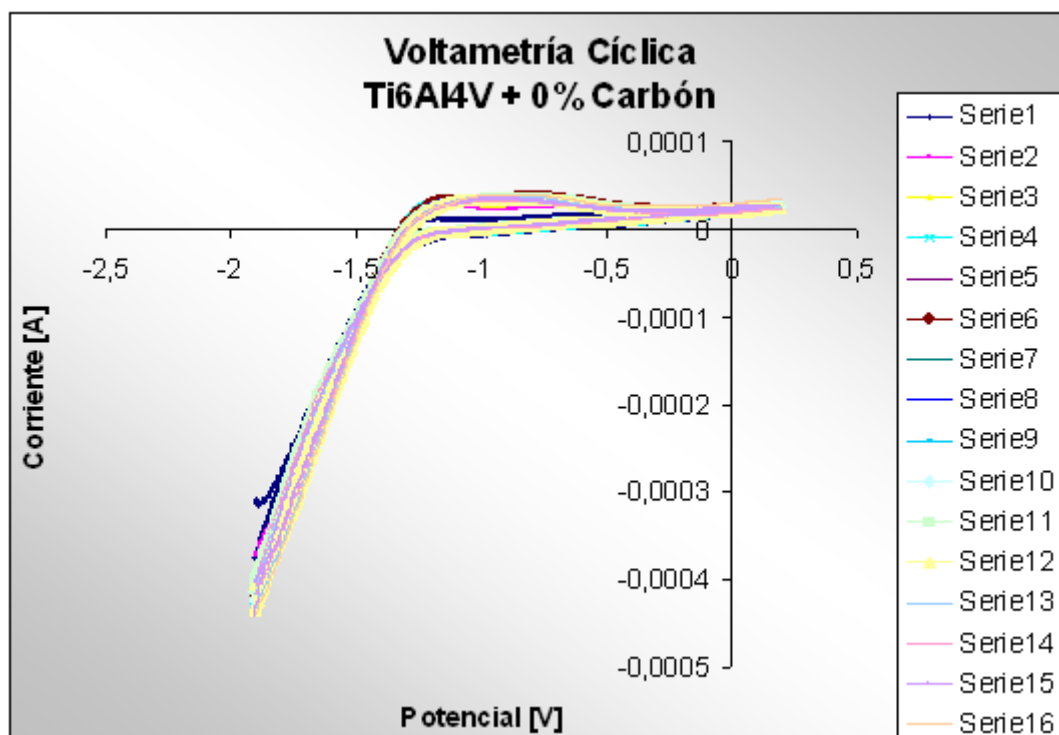
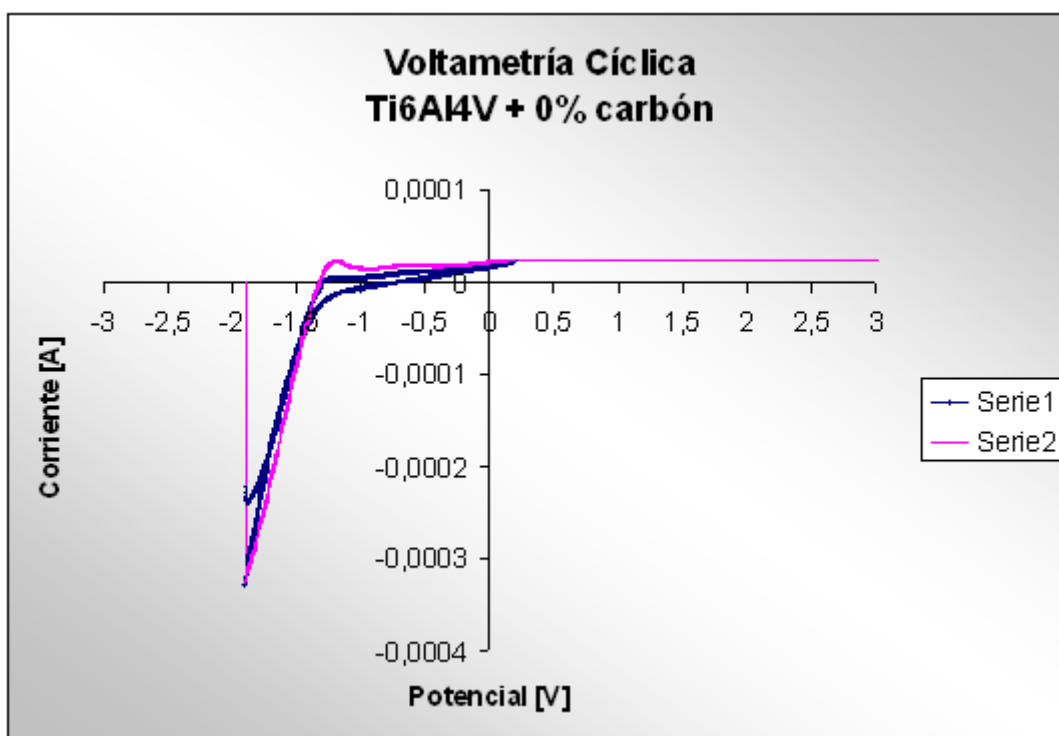
[31] HONGGE Pan, YUNFENG Zhu, MINGXIA Gao, YONGFENG Liu y Col. XRD study of the hydrogenation and dehydrogenation process of the two different phase components in a Ti–V-based multiphase hydrogen storage electrode alloy. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, China. 2003

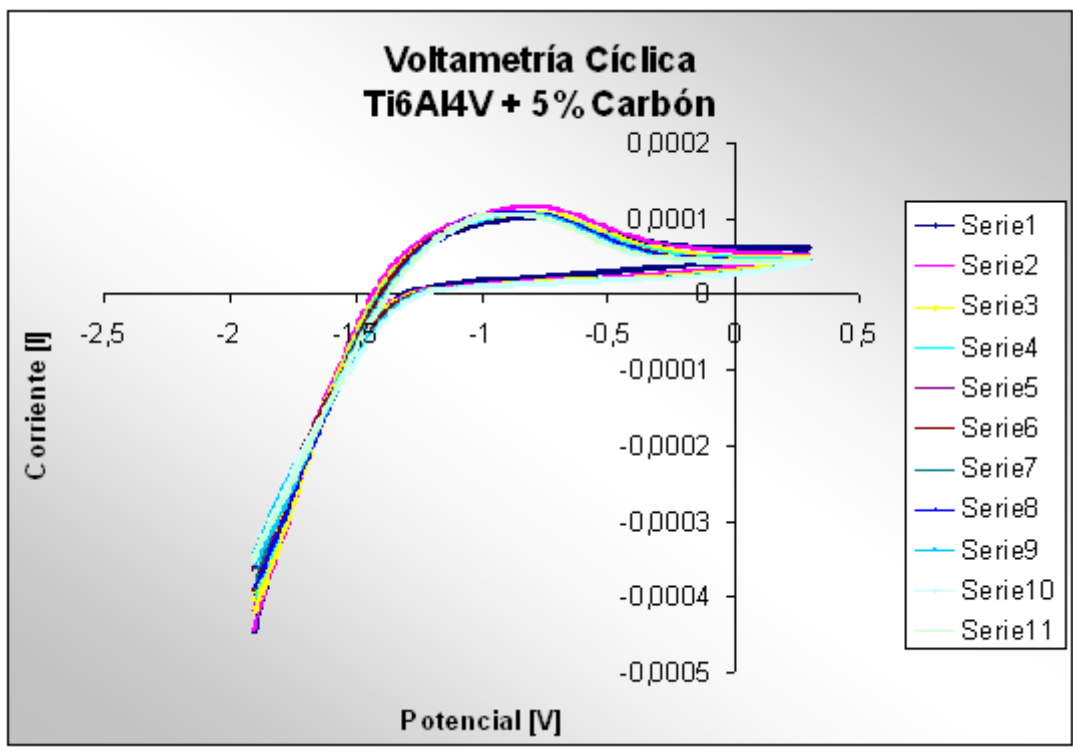
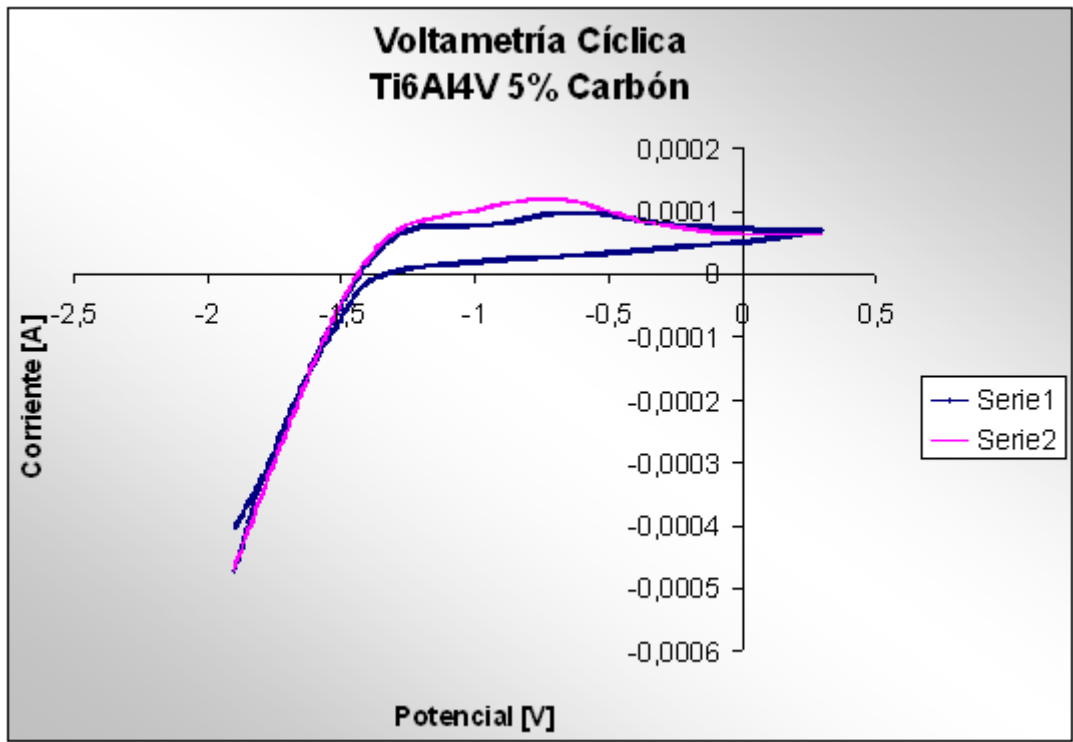
[32] AKITO takasakia, K.F. keltonb. Hydrogen storage inTi-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying. Department of Mechanical Engineering, Shibaura Institute of Technology, Fukasaku, Saitama, Saitama. Japan. 2005.

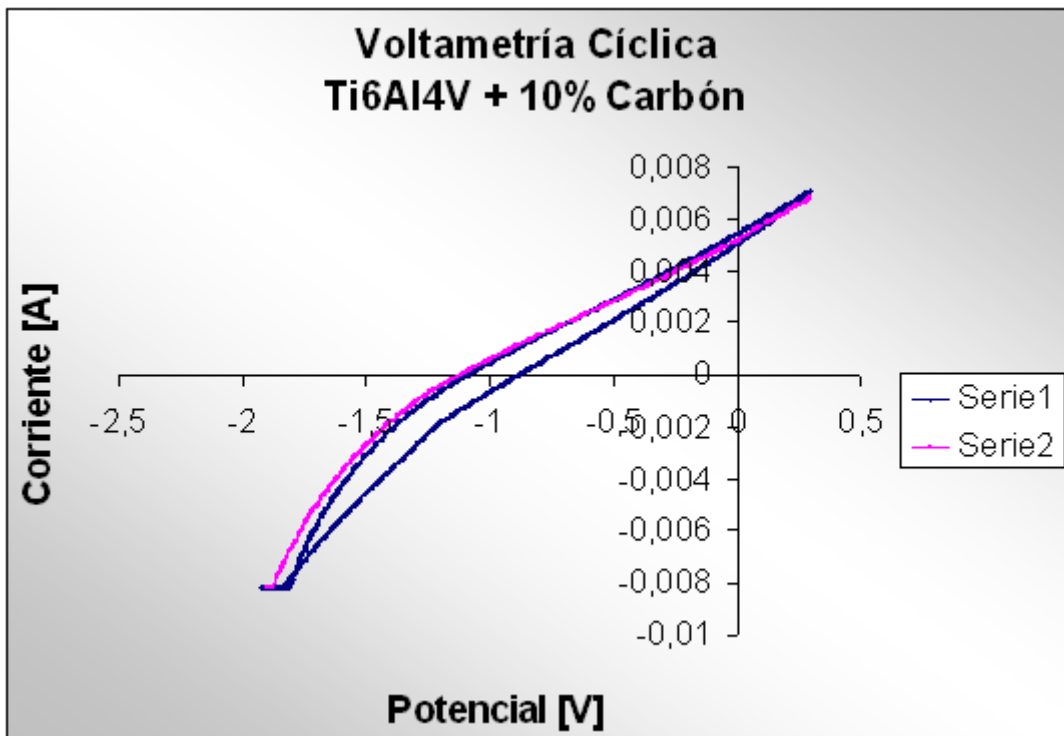
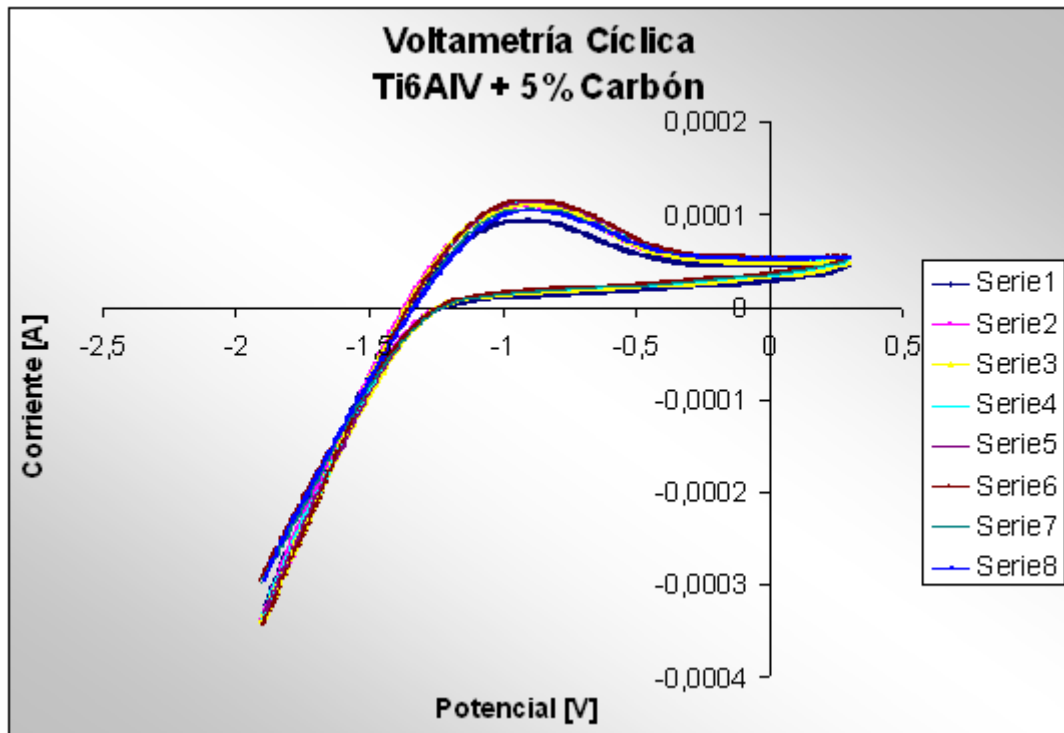
[33] CAMARGO VARGAS, Jorge Eduardo. Elaboración de las aleaciones de bronce – alumina, cobre – zinc y su caracterización física mediante la técnica de aleado mecánico. Tesis de grado. 2004.

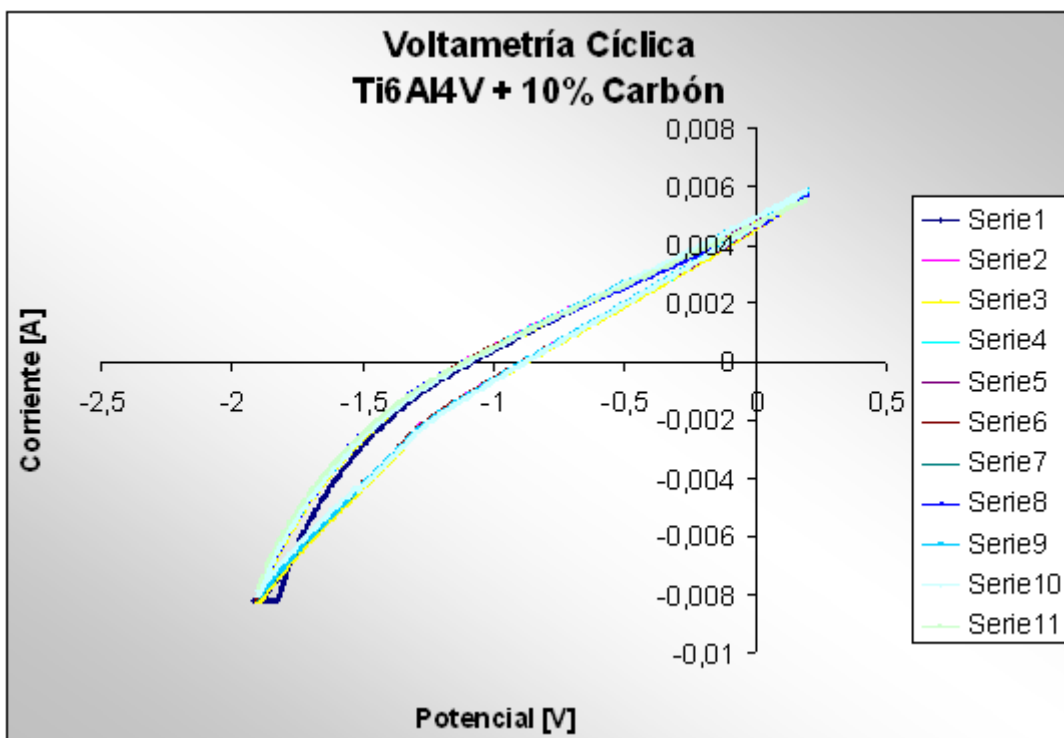
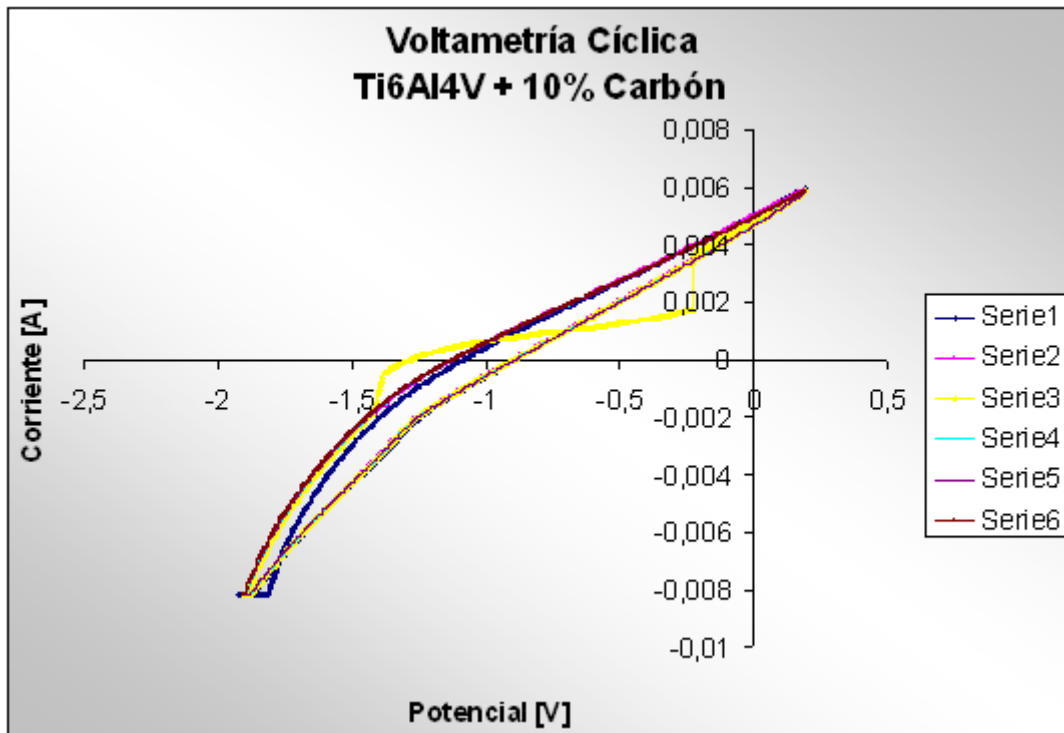
ANEXO 1

PRUEBAS DE VOLTAMETRÍA CÍCLICA



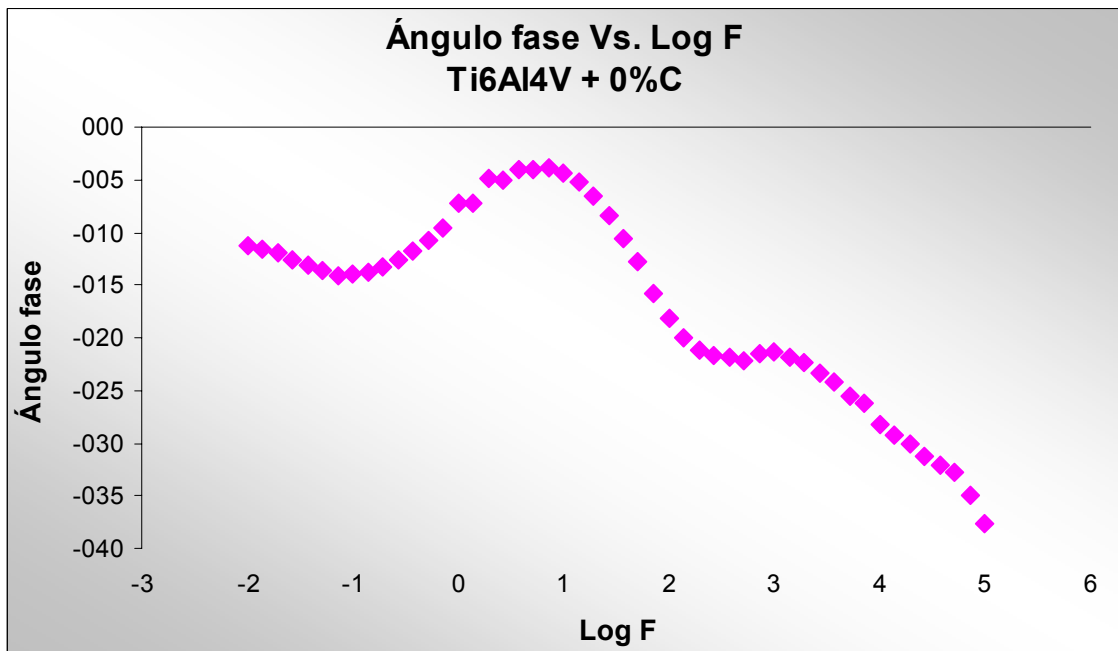
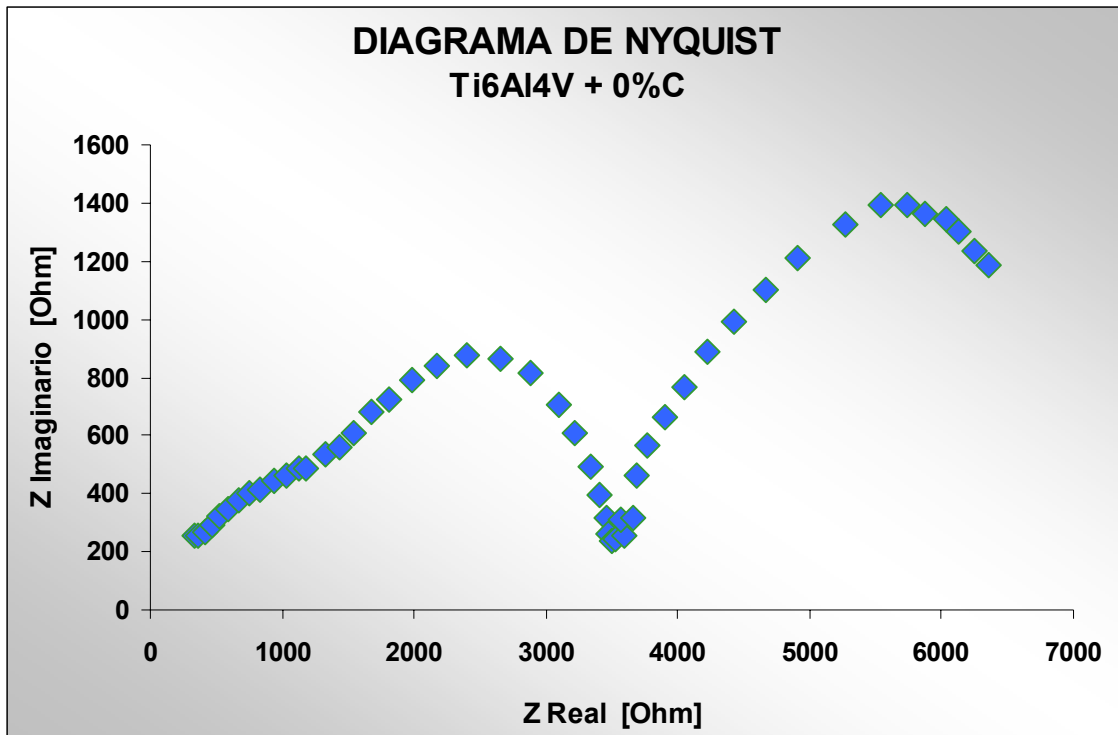


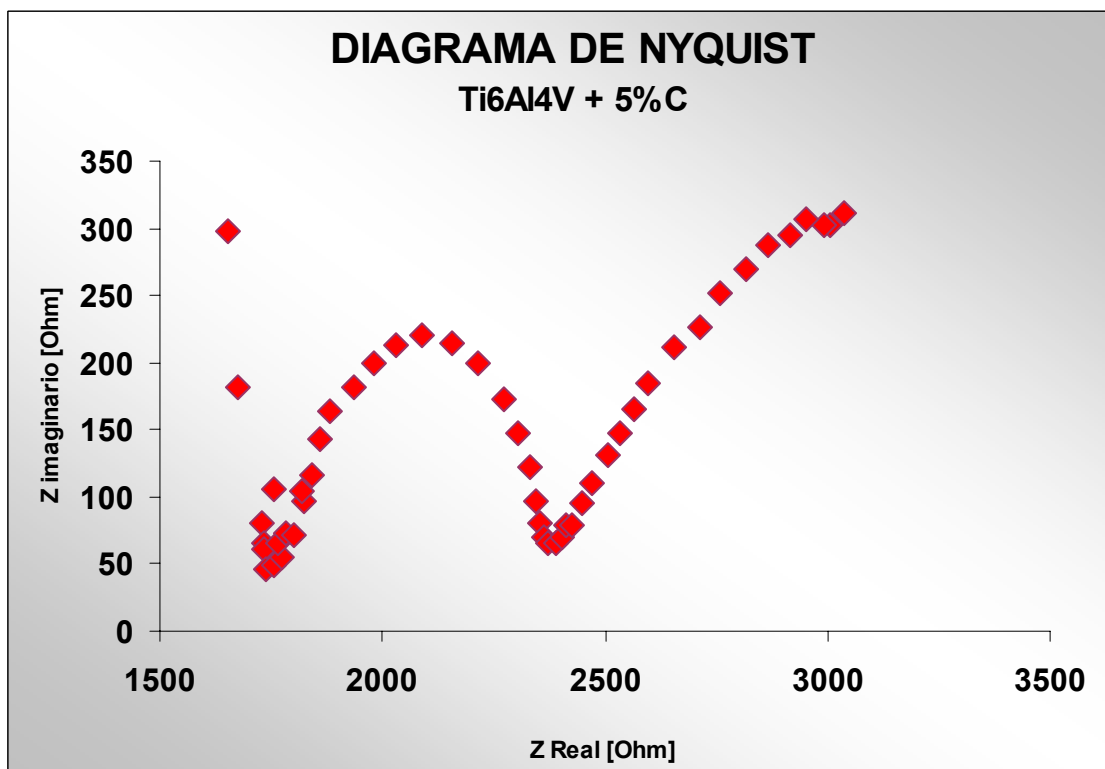
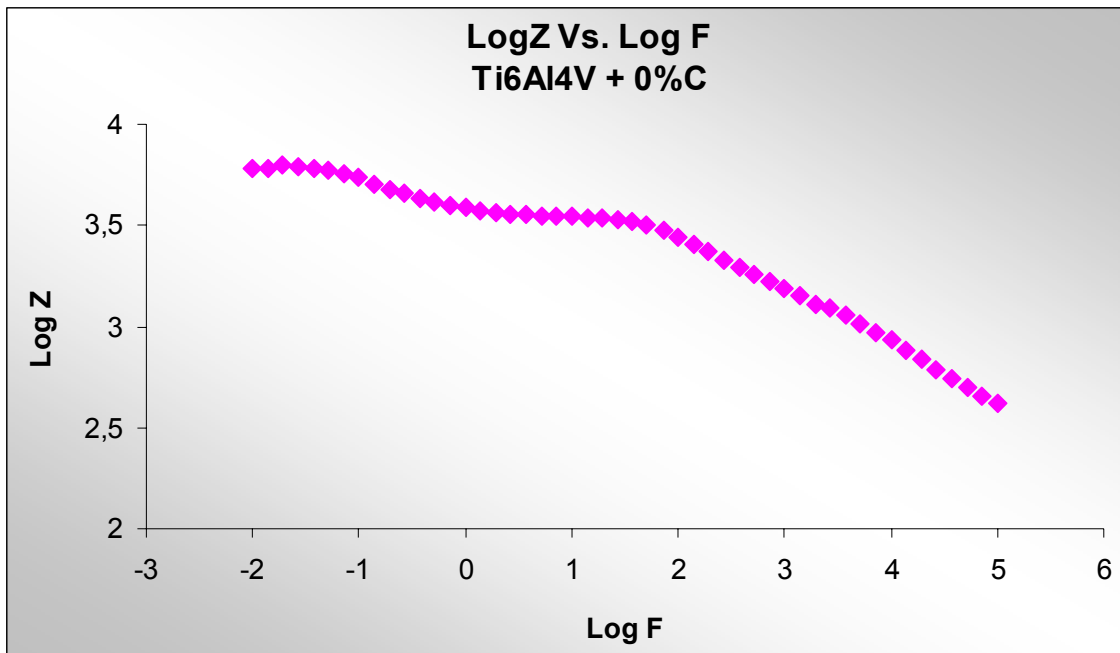


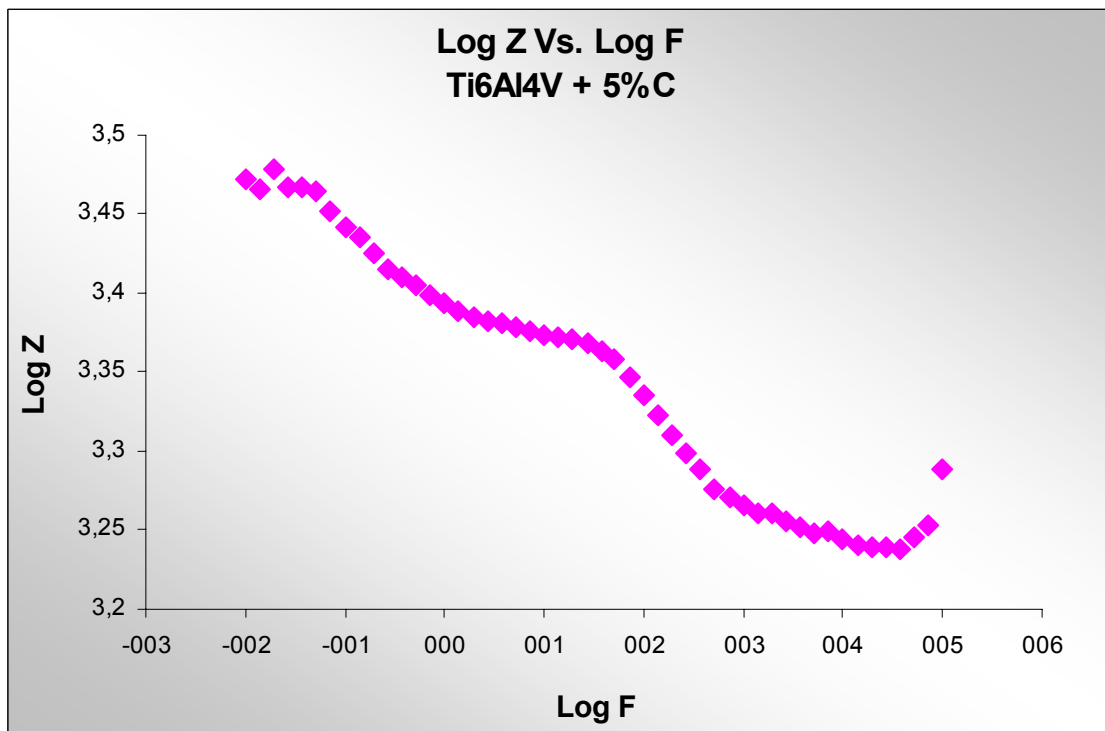
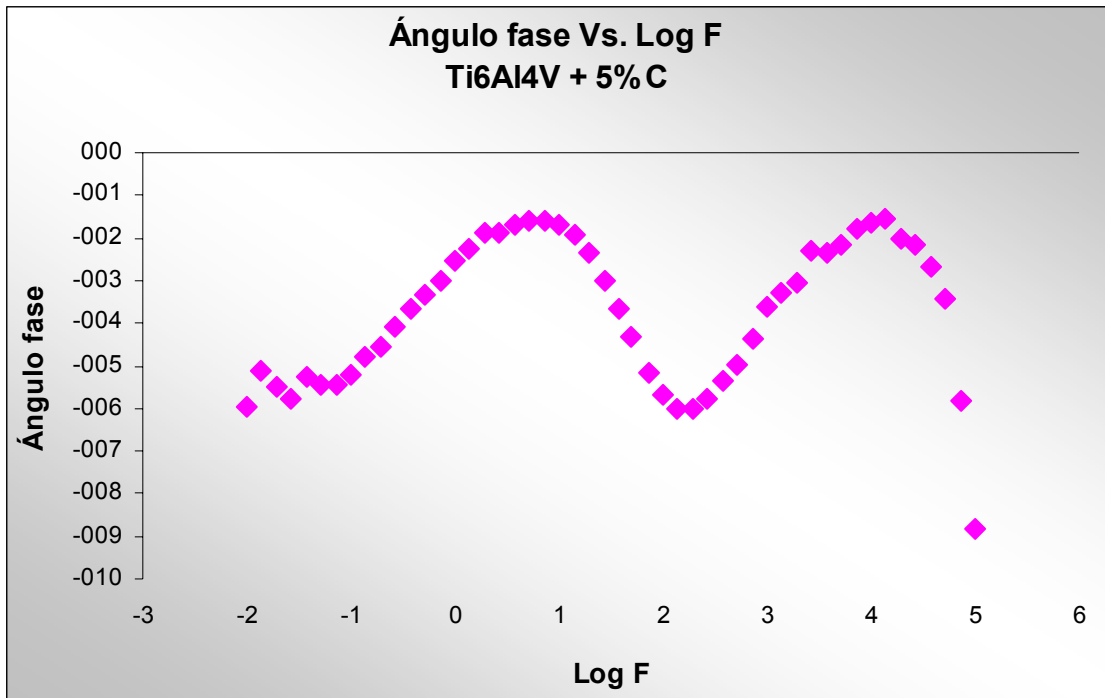


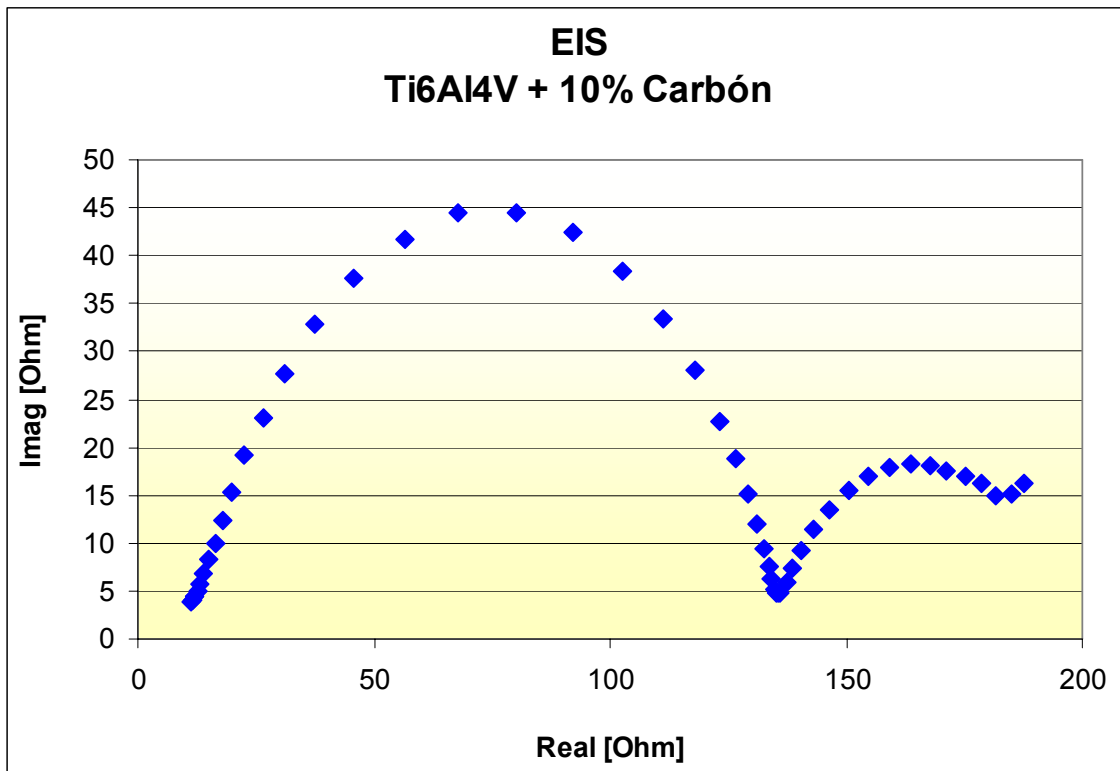
ANEXO 2

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA



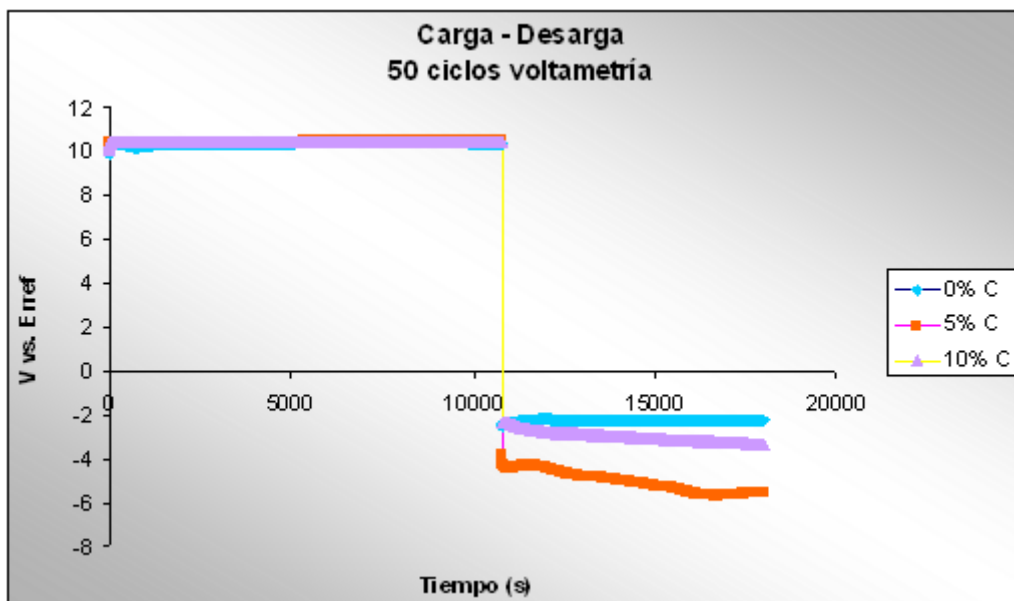
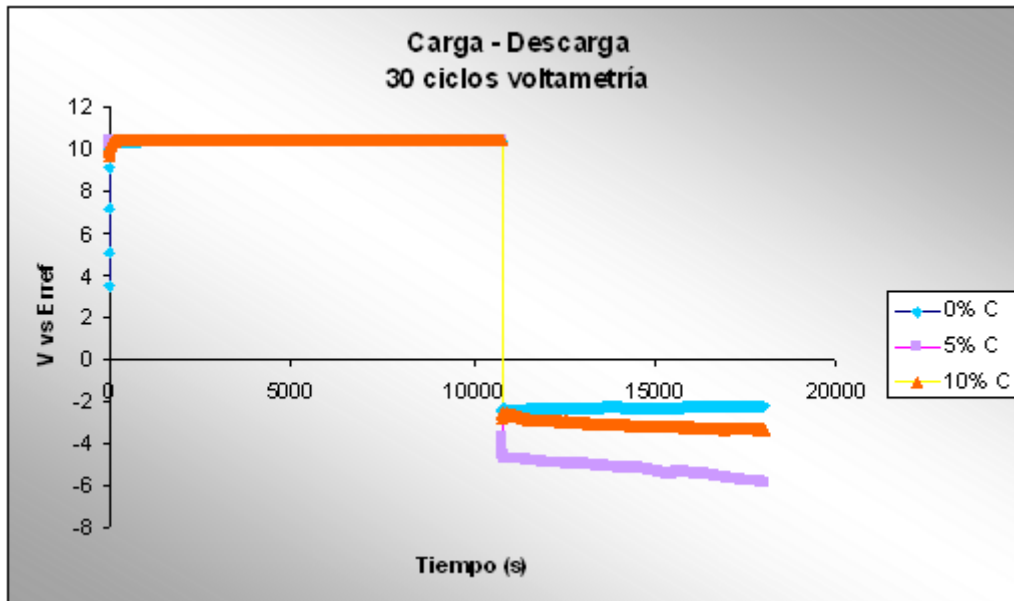






ANEXO 3

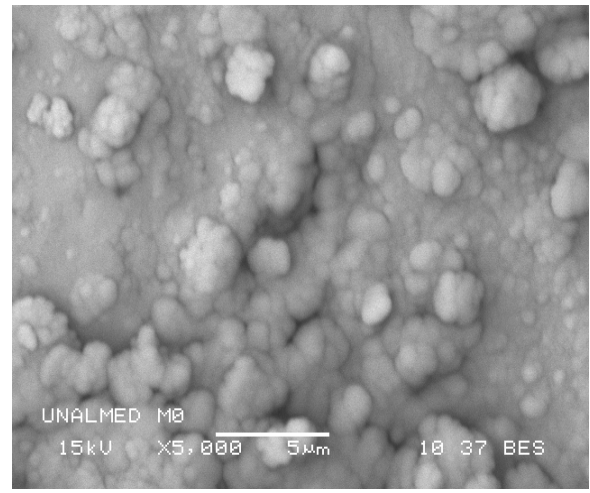
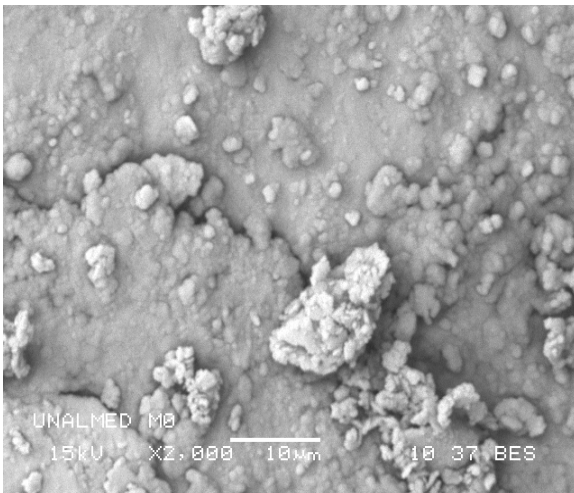
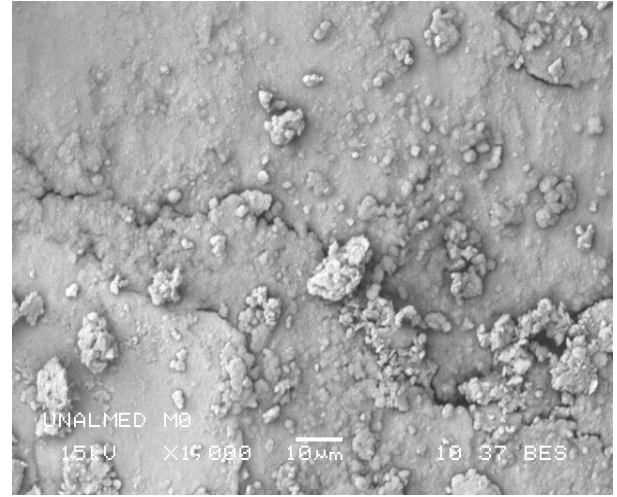
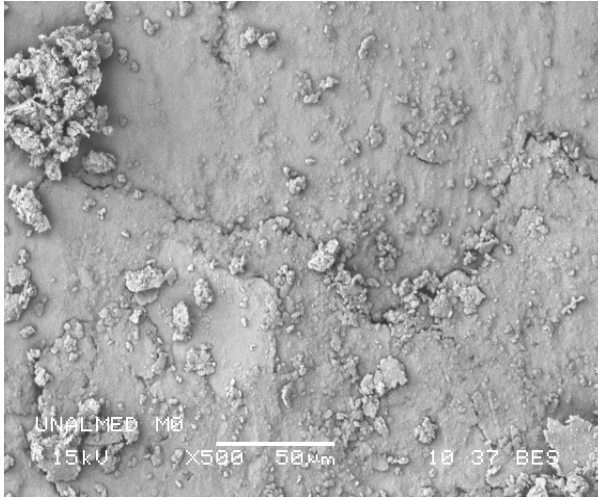
PULSOS GALVANOSTÁTICOS



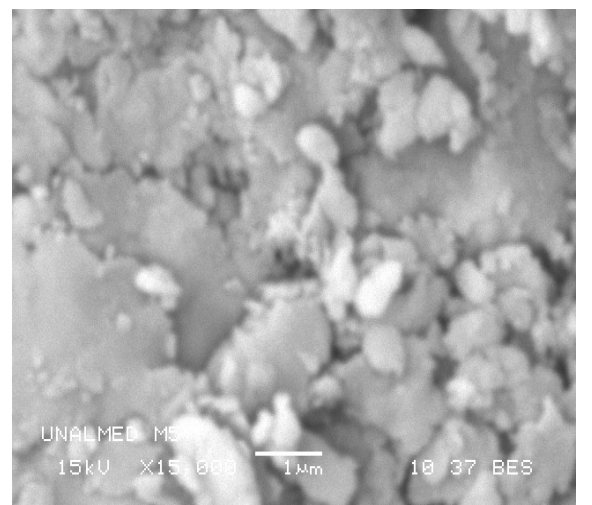
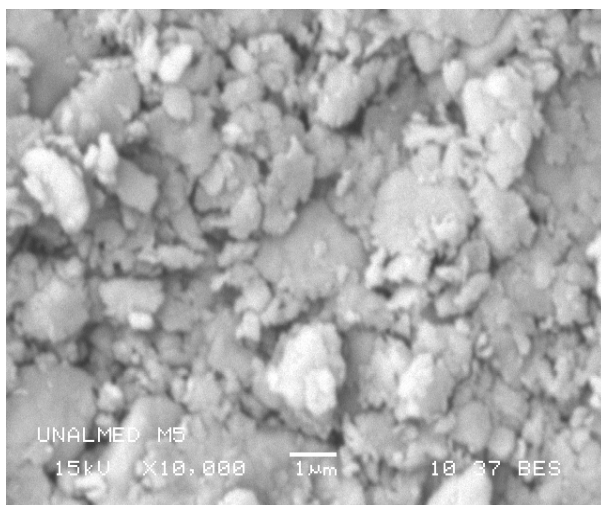
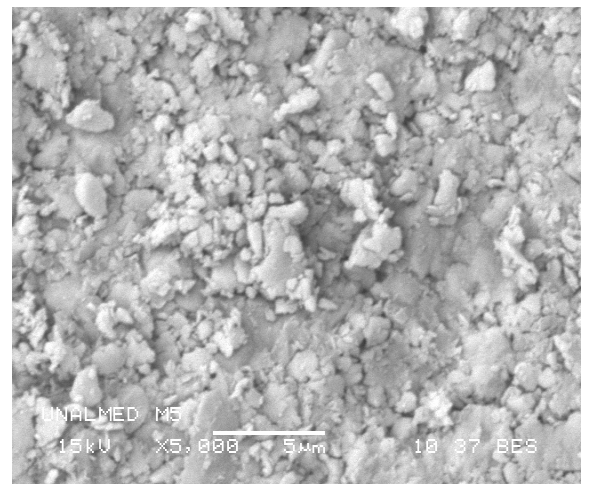
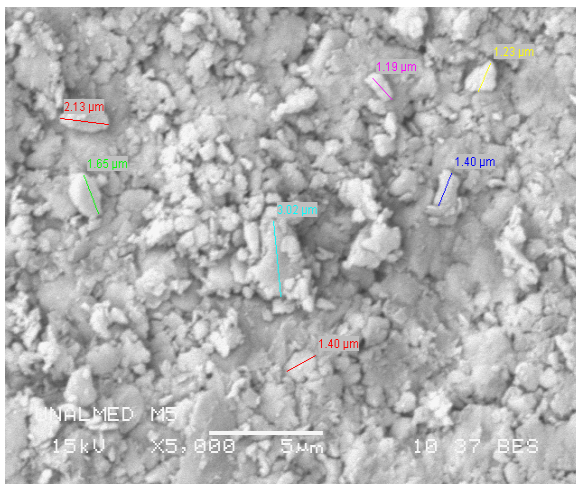
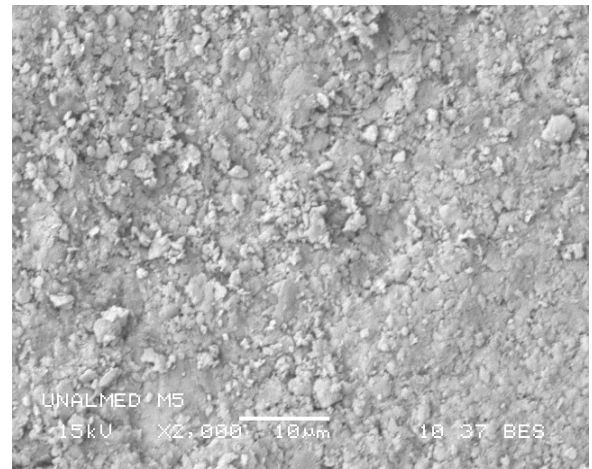
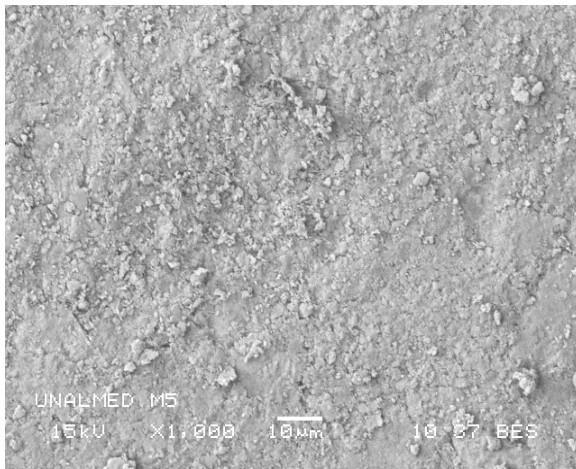
ANEXO 4

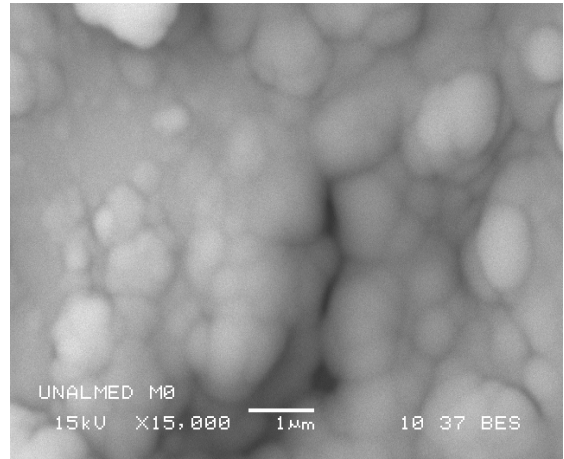
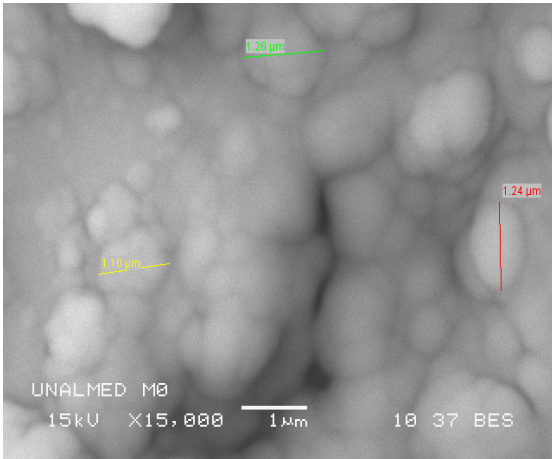
SEM

Ti6Al4V + 0% grafito



Ti6Al4V + 5% grafito





Ti6Al4V + 10% grafito

