



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE ELECTRODOS
Y PROTOTIPOS DE BATERÍAS RECARGABLES**

Rita Mariangeles Humana

Director

Dr. Arnaldo Visintin

Co-directora

Dra. Elida Beatriz Castro

– 2013 –

A mis Padres, Hermanas y Hermano.

Agradecimientos

El desarrollo de ésta tesis ha sido posible gracias a la colaboración directa o indirecta de personas e instituciones, es por esto que deseo expresar mi agradecimiento.

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores Arnaldo Visintin y Beatriz Castro (Q.P.D.) quienes me hicieron sentir desde el principio como un miembro más del equipo de trabajo, por todo el apoyo, la paciencia y la infinidad de conocimientos brindados a lo largo de estos años.

Al Dr. Jorge Thomas, por su colaboración en la lectura de la tesis, por su apoyo e interminable paciencia durante mi formación.

Al Dr. Fabricio Ruiz por brindarme su tiempo y conocimiento durante mi estadía en el Centro Atómico Bariloche.

A la Dra. Silvia Real por su acompañamiento y colaboración en muchas de las tareas necesarias para la elaboración de ésta tesis.

A los investigadores, becarios y personal en general del INIFTA, especialmente a la gente del cuarto piso, por su colaboración en distintas actividades y por brindarme su amistad.

Al INIFTA en general, por brindarme un espacio para desarrollar la mayor parte de los ensayos de mi tesis.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), Universidad Nacional de Catamarca (UNCa) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por financiar mi Doctorado.

A la Universidad Nacional de La Plata, por brindar educación gratuita y de calidad.

A la Lic. Beatriz Lopez, profesora de fisicoquímica de la UNCa, quien me alentó para que continúe mi doctorado y gracias a su apoyo hoy estoy en esta instancia.

A la Ing. Mercedes Flores y a la Lic. Dorita Galarza, mis jefas en la Universidad de Catamarca, por su apoyo incondicional.

A los chicos del taller de tango con quienes hemos compartidos hermosas jornadas, por hacer que mi estadía en esta ciudad sea más agradable y divertida.

A Ayelen Volk, quién comenzó siendo mi vecina de piso y con quien hoy tenemos una hermosa amistad, por su apoyo y acompañamiento.

A Exequiel Barrionuevo por su amistad y colaboración en la edición de imágenes.

A mis amigas de la UNCa: Claudia, Cecy, Nancy A., Ely, Mika, Erika y Nancy C. con quienes comparto grandes momentos, gracias por su apoyo incondicional y su amistad sincera.

A las *chicas*: Jackie, Silvina, Mariela, Yeimi, Juliana, Angela y Julie, con quienes comparto profundas charlas en los almuerzos. Gracias por su amistad, apoyo y acompañamiento a lo largo de estos años.

Mi mayor reconocimiento a mi familia, principalmente a mis padres Sara y Hector, por todo su amor, trabajo y sacrificio durante estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí.

A mis hermanos: Alicia, Tere, Lucia, Jessi y Tony, quienes son mi apoyo incondicional y siempre están con sus palabras de aliento, el abrazo sincero y la paciencia infinita.

A toda mi extensa familia: abuela, sobrino, tíos y primos, por estar siempre acompañándome.

Por último, gracias a todos los amigos que he ido encontrando en el camino de la vida y quienes de uno u otra forma me acompañaron en este recorrido.

Publicaciones y Presentaciones en congresos y jornadas

Los avances, desarrollos y resultados obtenidos en esta tesis fueron presentados en diferentes reuniones científicas, congresos nacionales e internacionales y revistas científicas. A continuación se nombra las publicaciones producidas:

Revistas:

- ❖ R.M. HUMANA, J.E. THOMAS, F. RUIZ, E.B. CASTRO, A. VISINTIN, “Caracterización Electroquímica de Aleaciones usadas en Electroodos Metal Hidruro”. Revista Científica de Educación 6 (2011) 22 27-37. ISSN: 1668-2009
- ❖ R.M. HUMANA, J.E. THOMAS, F. RUIZ, S.G. REAL, E.B. CASTRO, A. VISINTIN. “Electrochemical behavior of metal hydride electrode with different particle size”. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 14966 – 14971.
- ❖ J.E. THOMAS, R.M. HUMANA, S.G. REAL, R.H. MILOCCO, E.B. CASTRO. “Design and optimization of single particle electrodes for the kinetic analysis of hydrogen evolution and absorption on hydrogen storage alloys” International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 10165-10171.
- ❖ R.M. HUMANA, J.E. THOMAS, F. RUIZ, S.G. REAL, E.B. CASTRO, A. VISINTIN; “Electrodos de hidruro metálico con diferentes tamaños de partículas”; Tecnología y Ciencia, 20 (2012) 24-29.
- ❖ E.B. CASTRO, J.E. THOMAS, R.M. HUMANA, S.G. REAL, R.H. MILOCCO, A. VISINTIN; “Diseño de electrodos de partícula única para la determinación de parámetros cinéticos electroquímicos en aleaciones almacenadoras hidrógeno”; Tecnología y Ciencia, 20 (2012) 13-23.
- ❖ F. RUIZ; P. MARTÍNEZ; E.B. CASTRO; R.M. HUMANA; H. PERETTI; A. VISINTIN, “Effect of Electrolyte Concentration on the electrochemical properties of an AB5 type alloy, for Ni/MH batteries ”, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 240-245.

Congresos y jornadas:

- ❖ HUMANA, RITA; THOMAS JORGE; CASTRO, BEATRIZ; VISINTIN ARNALDO. “Efecto del tamaño de las partículas de aleaciones tipo AB5 usadas en electrodos para baterías alcalinas recargables”. Segundas Jornadas Universitarias de Ciencias Exactas y Naturales, JUCEN – Química 2009. . *Con referato, CD-ROM de Resúmenes: ISBN 978-987-661-029-2*
- ❖ HUMANA, RITA; CASTRO, BEATRIZ; VISINTIN ARNALDO. “Caracterización de electrodos porosos de metal hidruro”. Primera reunión del proyecto PAE 36985

(Producción, Purificación y Aplicaciones del Hidrógeno como Combustible y Vector de Energía).

- ❖ HUMANA, RITA; CASTRO, BEATRIZ; VISINTIN ARNALDO “Efecto del tamaño de las partículas en el comportamiento electroquímico de electrodos de hidruro metálico”. Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Concepción del Uruguay, agosto de 2010. *Con referato, CD-ROM de trabajos*
- ❖ HUMANA, RITA; RUIZ, FABRICIO; CASTRO, ELIDA BEATRIZ; VISINTIN, ARNALDO. “Caracterización electroquímica de aleaciones usadas en electrodos metal hidruro”. V Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida – Línea Científica. . *Con referato, Libro de resúmenes: ISBN 978-950-746-187-3. CD-ROM de Resúmenes: ISBN 978-950-746-188-0*
- ❖ CASTRO, ELIDA BEATRIZ; THOMAS, JORGE ENRIQUE; HUMANA, RITA; VISINTIN, ARNALDO “Estudio cinético del proceso de hidruración electroquímico, empleando un electrodo de una sola partícula, de aleación tipo AB_5 ”. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. *Con Referato*
- ❖ CASTRO, E. B., THOMAS J.E., HUMANA R.M., REAL S. G., MILOCCO, R. H. Y VISINTIN A “Optimización y diseño de electrodos de partícula única de aleaciones formadoras de hidruro: determinación de parámetros cinéticos electroquímicos”. HYFUSEN 2011. *Con referato, CD-ROM de Resúmenes: ISBN 978-987-1323-23-4*
- ❖ HUMANA R. M., THOMAS J. E., RUIZ F., REAL S. G., CASTRO E. B. Y VISINTIN A. “Comportamiento electroquímico de electrodos de hidruro metálico con diferentes tamaños de partículas”. HYFUSEN 2011. *Con referato, CD-ROM de Resúmenes: ISBN 978-987-1323-23-4*
- ❖ R.M. HUMANA, J.E. THOMAS, F. RUIZ, H.A. PERETTI, E.B. CASTRO, A. VISINTIN. “Síntesis y caracterización de materiales mixtos a partir de aleaciones AB_2 y AB_5 ”. XX congreso de la SIBAE 2012. *Con referato. CD-ROM de Resúmenes.*

Índice

Publicaciones y Presentaciones en congresos y jornadas	v
Lista de Símbolos y abreviaturas	x
Capítulo 1. Introducción general	1
1. Introducción.....	2
1.1 El Hidrógeno como vector energético	2
1.2 Métodos de almacenamiento	7
1.3 Compuestos intermetálicos.....	16
1.3.1 Aleaciones del tipo AB ₅ y AB ₂	17
1.3.2 Proceso de hidruración	21
1.3.2.1 Mecanismo gaseoso.....	21
1.3.2.2 Mecanismo electroquímico.....	24
1.4 Generalidades sobre baterías	26
1.4.1 Clasificación de baterías.....	32
1.4.2 Baterías níquel-hidruro metálico	33
1.4.2.1 Reacciones de carga-descarga	35
1.4.2.2 Capacidad teórica y estado de carga (SOC)	39
1.5 Objetivos generales de la tesis.....	41
Capítulo 2. Materiales y Métodos	42
2.1 Síntesis de aleaciones formadoras de hidruro.....	43
2.2 Técnicas de caracterización física	46
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	46
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	47
2.2.3 Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDE)	49
2.3. Preparación de muestras.	49
2.3.1 Preparación de las aleaciones	49
2.3.2 Preparación del carbón teflonado	50
2.4 Preparación de los electrodos	50
2.4.1 Preparación de electrodos en pastillas.....	50
2.4.2 Preparación de electrodos de partícula única	51

2.5 Descripción de la celda electroquímica.....	52
2.6 Caracterización electroquímica de las aleaciones	54
2.6.1 Voltamperometría cíclica	55
2.6.2 Ciclado de carga - descarga.....	57
2.6.3 Descarga a distintos regímenes de corriente.....	59
2.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	59
2.7. Molienda mecánica.....	63
Capítulo 3. Modelo fisicoquímico.....	65
3.1 Introducción.....	66
3.2 Desarrollo teórico	66
3.2.1 Modelo dinámico del electrodo de hidruro metálico.....	66
3.2.2 Morfología del electrodo MH.....	67
3.2.3 Ecuaciones gobernantes.....	69
3.2.4 Derivación teórica de la función impedancia Z_p	76
Capítulo 4. Comportamiento electroquímico de electrodos de hidruro metálico con diferentes tamaños de partículas.....	83
4.1 Introducción.....	84
4.2 Experimental.....	84
4.2.1 Preparación de electrodos.....	84
4.3 Resultados y discusión	86
4.4 Conclusiones.....	97
Capítulo 5. Determinación de parámetros cinéticos electroquímicos en electrodos de partícula única, para aleaciones almacenadoras de hidrógeno.....	98
5.1. Introducción.....	99
5.2. Procedimiento experimental	101
5.3. Resultados y discusión	102
5.4. Conclusiones.....	111
Capítulo 6. Síntesis y caracterización de materiales mixtos a partir de aleaciones AB_2 y AB_5.....	113
6.1. Introducción.....	114
6.2. Procedimiento experimental	114
6.3. Resultados y discusión	116

6.3.1 Caracterización metalúrgica	116
6.3.2 Caracterización electroquímica	120
6.4. Conclusiones.....	129
Capítulo 7. Prototipo de Batería de Ni-MH.	131
7.1. Introducción.....	132
7.2. Procedimiento experimental.....	132
7.3. Resultados y discusión	134
7.3.1 Prototipo con cátodo comercial y ánodo sintetizado.....	134
7.3.2 Prototipo con ánodo y cátodo sintetizados en el laboratorio.....	141
7.4. Conclusiones.....	146
Capítulo 8. Conclusiones Generales.....	147
Anexo. Rutina de ajuste para datos de EIE	152
Rutinas para el electrodo con aleación AB ₅	153
Rutinas para el electrodo con aleación AB ₂	154
Rutinas para el microelectrodo con aleación AB ₂	156
Rutinas para el microelectrodo con aleación AB ₅	158
Rutinas para el electrodo con compuestos mixtos.....	159
Referencias Bibliográficas	162

Lista de símbolos y abreviaturas

MH	Hidruro Metálico
Mm	Mischmetal
Lm	Mischmetal rico en lantano
P	Presión
*S	Sitio activo de la superficie metálica
*i	Sitio intersticial en el interior del metal
T	Temperatura
ΔH	Cambio en la Entalpía
ΔS	Cambio en la Entropía
ΔG	Cambio en la Energía Libre de Gibbs
ΔE_{ENH}	Diferencia de potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno
X_0	Concentración fraccionaria de hidrógeno en la superficie del metal
C_H	Concentración de hidrógeno dentro del metal
η_a	Sobrepotencial de activación
η_c	Sobrepotencial de concentración
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico
HEV	vehículos eléctricos híbridos
Q_t	Capacidad teórica específica
M_a	Peso molecular de la aleación
Q_{max}	Capacidad carga específica máxima
t	Tiempo
m_a	Masa de material activo
Q	Capacidad disponible en la batería
V	Volumen del horno
λ	Longitud de onda de los rayos X
d	Distancia entre los planos de la red cristalina
θ_d	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
i_{pa}	Corriente de pico anódica
i_{pc}	Corriente de pico catódica

V_c	Potencial de corte
C_d	Capacidad de descarga
I_d	Corriente de descarga
t_d	Tiempo que dura la descarga
Z_r	Componente real de la impedancia
Z_i	Componente imaginaria de la impedancia
R_i	Resistencia interna o del solvente
$C\%$	Capacidad de descarga en valores relativos porcentuales
R_t	Resistencia de transferencia de carga
k_2	Constante cinética de la reacción de Heyrotsky
V_e	Volumen del electrodo
SOC	Estado de carga
R_a	Radio promedio
Φ	Potenciales
i	corriente por unidad de área
l	Líquido
s	Sólido
L	Espesor del electrodo
E_T	Potencial de trabajo
i_T	Corriente de trabajo
ε	Porosidad
c	Concentración de KOH
t	Tiempo
D_H	Coefficiente de difusión de H
$t_.$	Número de transporte del anión (OH) ⁻
F	Constante de Faraday
i_e	Densidad de corriente en el electrolito
i_{cdl}	Corriente de carga de la doble capa eléctrica
A_i	Área de interfase total por unidad de volumen
A_a	Área activa por unidad de volumen del electrodo
i_T	Densidad de corriente total

i_s	Densidad de corriente en el sólido
i_e	Densidad de corriente en el electrolito
f	Coefficiente de actividad de la sal en el electrolito
t_+	Número de transporte de los cationes K^+
c_o	Concentración del solvente
κ	Conductividad específica del electrolito
κ_0	Conductividad del electrolito
σ	Conductividad específica del sólido
i_f	Densidad de corriente farádica
v_i	Velocidades de las reacciones
k_i	Constantes cinéticas de los i pasos
θ	Grado de cubrimiento de la superficie
α	Coefficiente de transferencia de carga
β	Coefficiente de simetría
x	Concentración de hidrógeno en la aleación
E_{ref}^{eq}	Potencial de equilibrio en un estado de referencia
E_{ocp}	Potencial de equilibrio del sistema
γ	Número de electrones transferidos en las etapas previas a la etapa lenta
r	Factor de reacción
ν	Número estequiométrico
i_{ref}^o	Corriente de intercambio para el estado de referencia
J_H	Flujo (mol/s cm^2)
R_i	Resistencia del electrolito en la celda
Z_p	Impedancia de la estructura porosa
A_p	Área geométrica expuesta
Z_i	Impedancia de la interfase entre el sólido/líquido por unidad de volumen de electrodo
Z_{dl}	Impedancia de la doble capa eléctrica
Z_F	Impedancia de la reacción farádica
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área interfacial

ω	Frecuencia angular
Z_f	Impedancia faradéica por unidad de área interfacial
f_c	Frecuencia característica
C_H^s	Concentración de H_{ab} dentro del metal
C_{max}	Máxima concentración de H_{ab} .
Γ_{Had}^{max}	Concentración máxima de átomos de H adsorbidos en la superficie.
K_{eq}	Constante de equilibrio de la etapa HAR
J_p	Función costo
E_r	Potenciales de reposo

Capítulo 1

Introducción general

Contenido

1. Introducción.....	2
1.1 El Hidrógeno como vector energético.....	2
1.2 Métodos de almacenamiento.....	7
1.3 Compuestos intermetálicos.....	16
1.3.1 Aleaciones del tipo AB ₅ y AB ₂	17
1.3.2 Proceso de hidruración.....	21
1.3.2.1 Mecanismo gaseoso.....	21
1.3.2.2 Mecanismo electroquímico.....	24
1.4 Generalidades sobre baterías.....	26
1.4.1 Clasificación de baterías.....	32
1.4.2 Baterías níquel-hidruro metálico.....	33
1.4.2.1 Reacciones de carga-descarga.....	35
1.4.2.2 Capacidad teórica y estado de carga (SOC).....	39
1.5 Objetivos generales de la tesis.....	41

1. Introducción

1.1. Hidrógeno como vector energético

Con el pasar del tiempo, el ser humano ha ido dependiendo cada vez más de los recursos energéticos. Para el hombre moderno, es impensable la vida sin iluminación, calefacción, refrigeración y transporte. Esta dependencia energética, se ha convertido en un exceso, específicamente de combustibles fósiles, y sabemos que éstos son recursos no renovables y que su extinción puede ser más próxima de lo que imaginamos. Actualmente el mundo consume cada día más energía y la mayor parte de esta energía es producida a partir de fuentes no renovables [1].

La visible mejora en la calidad de vida de los países industrializados, mayores consumistas, hace que los países en vías de desarrollo, quieran seguir su modelo. Es por ello que, la mayor parte de la estructura de oferta de energía primaria, está basada en petróleo y gas en casi el 90% a nivel mundial.

Expertos de la industria petrolera, estiman que las reservas actuales sólo servirán para cubrir las necesidades de los próximos años. Tanto la futura disminución de los recursos naturales no renovables más utilizados en la generación energética como la contaminación que ellos producen en la atmósfera terrestre y sus consecuencias derivadas con efectos profundamente nocivos para la salud humana, como por ejemplo el incremento en las emisiones de gases efecto invernadero que da como resultado, un aumento del calentamiento global. Por tal motivo, se recomienda disminuir la dependencia del combustible fósil. Esto ha hecho que se plantee la necesidad de su sustitución en el mediano plazo por otras fuentes de energía y que incremente el interés en la investigación de combustibles y energías alternativas. La opción más atractiva que se analiza actualmente es reemplazar un sistema energético basado en combustibles fósiles por un sistema que contemple al hidrógeno como medio de transporte de energía, tanto por la factibilidad técnica de dicho reemplazo como por la característica renovable y no contaminante de este último.

Para que este reemplazo sea posible a corto plazo hay que resolver algunos aspectos técnicos involucrados en cada una de las etapas asociadas al empleo del hidrógeno: la generación, el almacenamiento, transporte, y el diseño de los dispositivos que lo aprovechen como combustible.

La economía del hidrógeno es un sistema que utiliza al hidrógeno como un medio de transporte de energía en el ciclo de abastecimiento energético. El término evoca una visión del aprovechamiento energético en el futuro, que es sustentable y amigable con el medio ambiente. Esa visión sigue la tendencia histórica que apunta al empleo de fuentes energéticas que produzcan cada vez menos carbono como subproducto. La madera constituyó una fuente de energía primaria durante varios milenios pero su supremacía fue suplantada por la del carbón a fines del siglo XIX porque el carbón posee mayor densidad de energía. La utilización del petróleo como combustible aumentó durante el siglo XX, superando al carbón como fuente de energía global en la década de 1960. Luego se incrementó la importancia del uso del gas natural. Esta progresión de fuentes de energía ha sido acompañada por una reducción del volumen de dióxido de carbono [CO₂] producido para liberar una determinada cantidad de energía en forma de trabajo o calor. Una de las razones de la disminución de esta proporción es la reducción de la relación atómica carbono-hidrógeno (C/H) en la fuente de combustible predominante [2].

El hidrógeno molecular no existe naturalmente en altas concentraciones; es sólo un 0,00005% del aire [2]. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas diatómico “H₂” incoloro, inodoro, insípido y altamente inflamable. Aunque es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, en nuestro planeta no se encuentra en estado libre ni en grandes acumulaciones en los estratos geológicos. Sino que se presenta formando compuestos orgánicos unidos al carbono o formando agua unida con el oxígeno. Esto significa que el hidrógeno no es un recurso natural o una fuente de energía primaria como si lo son el gas natural, el petróleo y el carbón, sino un portador de energía que se debe producir a partir de fuentes primarias. Constituye un medio de transmisión de la energía desde las fuentes de combustible primarias hasta los usuarios, por lo que es llamado “vector energético”.

Al igual que la energía eléctrica, el hidrógeno debe ser producido y transportado, aunque posee un atributo adicional que lo hace más atractivo que la electricidad para ciertas aplicaciones: puede almacenarse para ser utilizado con posterioridad. Esta particularidad es la que le confiere su utilidad para la impulsión de vehículos y otros dispositivos portátiles.

Los enormes beneficios obtenibles en la economía y en el cuidado del medio ambiente son los motivos fundamentales para justificar el esfuerzo que se realiza en los países desarrollados invirtiendo tiempo, conocimiento y recurso económico para el desarrollo de

materiales, procesos y dispositivos que contribuyan al empleo del hidrógeno como vector energético limpio.

El potencial del hidrógeno como vector energético es interesante, ya sea para aplicaciones estacionarias como móviles. Entre las ventajas del hidrógeno se puede mencionar que el subproducto principal de su combustión es vapor de agua, y que su universalización podría permitir un sistema de producción, almacenamiento y consumo de la energía descentralizado [3].

La función de un vector energético es almacenar la energía para luego entregarla y en el caso del hidrógeno este presenta varias formas de ser utilizado para la generación de energía, puede ser aplicado en combustión directa en motores o turbinas térmicas, también es posible de utilizarlo en mezclas con otros combustibles o se puede obtener energía eléctrica directamente por medio de su combustión con oxígeno o aire en las celdas de combustible [4].

El gas hidrógeno al estar compuesto del elemento químico más liviano posee una muy alta densidad de energía gravimétrica cercana a los 142 MJ/kg casi tres veces mayor a los 47 MJ/kg de los hidrocarburos líquidos [5]. La baja densidad de energía volumétrica es una desventaja para el uso directo del hidrógeno en aplicaciones móviles; por ello que se realizan investigaciones con el fin de encontrar soluciones a este inconveniente. Dubois *et al.* realizan una descripción de los avances en los métodos de obtención, almacenamiento y usos del hidrógeno [6].

Para aplicaciones en vehículos se necesitan equipos de almacenamiento seguros, compactos, livianos y económicos. Un auto optimizado para la movilidad consume cerca de 24 kg de gasolina en un motor de combustión para recorrer una distancia de 400 km; para recorrer la misma distancia se necesitan consumir 8 kg de hidrógeno en un motor de combustión interna o solamente 4 kg de hidrógeno si el auto funciona con celdas combustible, pero a presión atmosférica esos 4 kg de hidrógeno ocuparían alrededor de 45 m³ lo que elimina la posibilidad de almacenarlo en estado gaseoso a bajas presiones para aplicaciones móviles [5,7]

En la Tabla I. se puede apreciar los valores de energía específica y densidad de energía para varios combustibles. El hidrógeno exhibe altas densidades de energía gravimétrica (relación energía/peso) comparado con otros combustibles. Contrariamente, siendo el hidrógeno un gas, y además, el más liviano de los elementos, su relación energía/volumen es la mínima [8].

	Combustible	Energía específica (kWhkg ⁻¹)	Densidad de Energía (kWhl ⁻¹)
	Hidrógeno (l) (20 K)	33,33	2,359
	Hidrógeno (g) (150 atm)	33,33	0.4490
Gases (CNPT)	Hidrógeno	33,33	0,002993
	Metano	11,39	0,00997
	Gas Natural (82 - 93 % CH ₄)	10,6 - 13,1	0,0088 – 0,0104
	Etano	14,42	0,02024
	Propano	12,88	0,02589
	Butano	12,7	0,03439
Líquidos	Gasolina	≈ 12,0	≈ 8,8
	Benceno	11.75	10,33
	Etanol	8,251	6,510
	Metanol	5,47	4,44
	Amoníaco (l)	5,706	3,41
Sólidos	Carbón	8,717	≈ (15 - 20)
	Madera	4,756	≈ (2,8 - 5,6)

Tabla 1.1. Densidades y energía específica de varios combustibles

El hidrógeno es un vector energético limpio que se puede producir por diferentes métodos, cada método presenta sus ventajas y desventajas en cuanto a rendimiento, costos o facilidades.

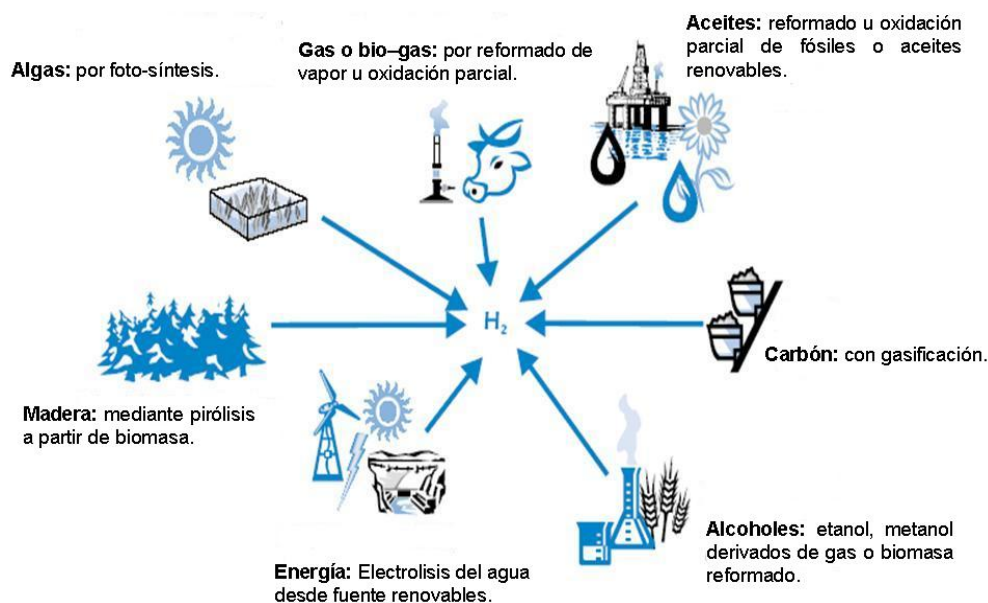


Figura 1.1. Diferentes métodos de obtención de Hidrógeno.

En la *Figura 1.1* se observan las diferentes vías que se pueden utilizar para la producción de hidrógeno, pero las más comunes son:

- Procesos químicos: reformado del gas natural o la gasificación del carbón.
- Electrólisis del agua a partir de fuentes de energía primaria (eólica, solar, hidráulica, etc.)
- Producción biológica: por fermentación de la materia orgánica o fotosíntesis por medio de algas.

Uno de los retos de los científicos que trabajan en diferentes disciplinas es resolver un problema crucial como es la instauración de fuentes alternativas de energía. En este sentido, el hidrógeno representa una alternativa viable a corto plazo para poder reemplazar al petróleo como vector de energía. Así, se ha de cimentar una nueva era energética que tendrá su alcance inmediato en una base económico-social fundamentada en la economía de hidrógeno.

La energía eléctrica es la forma de energía más utilizada actualmente debido a que, entre otras causas, su transformación en otras formas de energía, por ejemplo mecánica o térmica, es muy simple y se puede lograr con alto rendimiento. Sin embargo, el uso de energía eléctrica en aplicaciones móviles tales como el transporte vehicular es muy escaso comparado con el uso de energía proveniente de combustible fósiles, esto es debido principalmente a que el almacenamiento de energía eléctrica se realiza en forma de energía química mediante el uso de baterías pesadas y voluminosas, dos parámetros muy importantes en aplicaciones móviles. Los combustibles fósiles por el contrario, contienen gran densidad de energía, tanto gravimétrica como volumétrica, lo cual ha motivado que la industria automotriz se haya desarrollado casi exclusivamente en torno a ellos.

Existen muchas formas de almacenar energía, en el caso de la energía eléctrica la manera más común es por medio de baterías. En este caso la energía eléctrica es transformada en energía química para luego volver a transformar esa energía química a en energía eléctrica durante el consumo. El hidrógeno tiene el mismo principio de funcionamiento, este se puede generar de manera electrolítica a partir del agua por medio de un electrolizador, almacenarlo y luego oxidarlo en una celda combustible para obtener nuevamente energía eléctrica y en algunos casos calor útil. Resaltando que durante todo el proceso solo se consumió y generó agua sin otro tipo de residuos.

1.2. Métodos de almacenamiento

Debido a su baja densidad, el hidrógeno es un gas difícil de almacenar. El almacenamiento de hidrógeno debe tener como características la seguridad y capacidad en el almacenamiento, esto último sobre todo si se quiere tener una autonomía de desplazamiento comparable a la obtenida con los combustibles convencionales.

No obstante, existe una gran variedad de posibilidades para su almacenamiento de forma que puede seleccionarse la técnica más adecuada para cada aplicación. La dificultad del almacenamiento del hidrógeno es tal que su uso en algunas aplicaciones, como las móviles, queda limitado por desarrollo de sistemas de almacenamiento convenientes en términos de peso, volumen y costo.

Se han planteado numerosas alternativas para solucionar la problemática de la baja densidad de energía volumétrica pero no todas son eficientes o económicamente viables. Los métodos de almacenamiento podrían clasificarse según si el hidrógeno almacenado se encuentra puro o en un compuesto [9] o también por el estado en el que se encuentra el mismo (gaseoso, líquido o sólido). Aunque cada método de almacenamiento tiene sus propiedades deseables, en la mayoría de los casos no satisfacen todos los requerimientos del transporte, costo, seguridad, eficiencia energética, tamaño y peso.

1.2.1. Almacenamiento de H_2 gaseoso

La forma más convencional de almacenamiento del hidrógeno gas es a presión en tanques o cilindros de acero que han demostrado su capacidad de operar a presiones de 300 bar (30 MPa). Se llenan a presiones menores que 200 bar, en la mayoría de los países tiene un contenido de hidrógeno del orden del 1,2% de la masa del cilindro. Para que el tanque de combustible de un vehículo tipo automóvil posea un tamaño razonable, así como una autonomía de 300 a 500 Km, las presiones involucradas deberían ser del orden de 800 atmósferas. De acuerdo con la bibliografía, se han fabricado cilindros de nuevos compuestos livianos que soportan presiones de hasta 800 bar, de modo que el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg/m³, casi la mitad que la del hidrógeno en forma líquida en el punto de evaporación normal [10]. A medida que se vacía el contenedor, la presión de salida disminuye paulatinamente desde el valor máximo a cero, lo cual hace necesario el uso de un regulador de presión. Conjuntamente con el riesgo de llevar a bordo tan altas presiones, se

suma otra desventaja que está asociada a la energía requerida para comprimir el gas, que en la actualidad, gracias al avance en la tecnología de los compresores, se ha podido bajar al orden del 12% de la energía contenida en el hidrógeno. No obstante, la densidad relativamente baja del hidrógeno almacenado, sumado a las altas presiones involucradas en el sistema, constituyen importantes desventajas que se asocian en desmedro de este método de almacenamiento.

Para almacenar el hidrógeno se debe entregar energía al sistema en el trabajo de compresión elevando la temperatura de todos los componentes (compresor, tuberías y tanques) durante el proceso de llenado del tanque. Para que todo el proceso se realice sin grandes elevaciones de temperaturas los equipos suelen ser refrigerados por sistemas externos consumiendo aún más energía.

El hidrógeno tiene una tendencia a absorberse y disociarse en las superficies de los materiales, el hidrógeno atómico difunde hacia el interior del material causando la fragilización del mismo. Los materiales adecuados para aplicaciones de hidrógeno gaseoso a altas presiones son principalmente el acero inoxidable austenítico y las aleaciones de aluminio. Como se mencionó anteriormente los recipientes de presión disponibles comercialmente están hechos de acero. Estos son llamados contenedores Tipo I y ofrecen buenas propiedades respecto a la seguridad y fuerza, pero poseen un peso elevado. Están disponibles con volúmenes netos de 2,5 a 50 litros y las presiones varían de 200 a 300 bar, como estos sistemas son muy pesados las densidades de energía alcanzan alrededor de 0,4 kWh/kg. Para reducir el peso los contenedores de acero han sido reemplazados por contenedores de materiales compuestos. Una capa interior de metal (acero o aluminio) delgada garantiza el confinamiento del gas. La estabilidad viene dada por una malla parcial (Tipo II) o total (Tipo III) de fibras de carbono. En los contenedores de Tipo IV, las capas internas también se hacen de material sintético. Los contenedores compuestos son más ligeros pero también más caros, por la creciente demanda de fibras de carbono. Para aplicaciones de automoción, los tanques de tipo III y tipo IV serían los más recomendables. Las densidades de energía son considerablemente más altas y llegan a 0,055 kgH₂/kg o 1,833 kWh/kg y 0,026 kgH₂/lt o 0,867 kWh/lt [9].

A continuación se muestra el esquema de un tanque que comercializa la empresa QUANTUM.

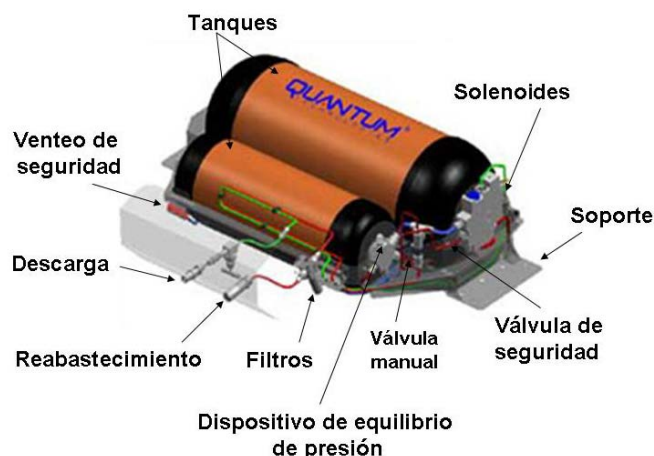


Figura 1.2. Esquema de un tanque de almacenamiento de hidrógeno gaseoso.

1.2.2. Almacenamiento de H_2 líquido

El hidrógeno líquido o hidrógeno criogénico, se obtiene a partir de la licuación del mismo. La licuación es el proceso de pasar un gas a líquido por medio de modificar sus condiciones de presión y temperatura. El hidrógeno fue primero licuado por J. Dewar en 1898. En comparación con los gases comprimidos, la densidad de los gases licuados es considerablemente mayor. Por otra parte, la licuefacción, almacenamiento y manipulación de los líquidos criogénicos hirviendo requieren de una entrada de energía así como complejos sistemas de depósitos y de infraestructura. Los sistemas de almacenamiento son contenedores sofisticados con regulación de presión y aislamiento al vacío, *Figura 1.3*.

Esta forma de almacenamiento es particularmente atractiva, pues permite incrementar la masa de hidrógeno con relación al volumen del contenedor. Se almacena a presión atmosférica en tanques criogénicos a -252°C . Como principal ventaja el hidrógeno líquido ofrece su densidad energética por unidad de volumen (muy superior a la del hidrógeno gas) incluso a relativamente bajas presiones.

El proceso de licuación utiliza una combinación de compresores, intercambiadores de calor y válvulas de expansión para lograr el enfriamiento necesario. Debido a la baja temperatura crítica del hidrógeno (-241°C), sólo puede almacenarse en forma líquida en sistemas abiertos para evitar una fuerte sobrepresión. Por lo tanto, la transferencia de calor a través de las paredes del contenedor produce una pérdida de hidrógeno por evaporación. Esta pérdida es función del tamaño, la forma y el aislamiento térmico del recipiente. También es

proporcional a la relación superficie/volumen, por lo cual la velocidad de evaporación disminuye al aumentar el tamaño del contenedor. Para recipientes térmicos tipo *Dewar* esféricos de doble pared con aislamiento de vacío, las pérdidas por evaporación por día son de 0,4% para los tanques cuyo volumen es de 50 m³, 0,2% para los de 100 m³ y 0,06% para los de 20.000 m³ [10].

El gran consumo de energía para la licuefacción y la continua pérdida por evaporación limita los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido para ser usados en aplicaciones donde el costo del hidrógeno no es importante y el gas es consumido en un corto tiempo, como por ejemplo en aplicaciones aéreas o espaciales.

Sin embargo, también presenta importantes desventajas aunque su uso en el sector automoción ya haya sido probado por algunos fabricantes como BMW. Aproximadamente, en el proceso de licuación del hidrógeno se pierde del 30 al 40% de la energía. Además, existen pérdidas por evaporación en los periodos en los que no se utiliza el sistema y resulta imprescindible usar contenedores criogénicos altamente aislados

Las eficiencias reales actuales para la licuefacción se encuentran cercanas al 30%, lo que significa que alrededor del 20% a 30% del contenido de energía del hidrógeno es necesaria para su licuefacción. Durante el proceso, en primer lugar, el hidrógeno, se comprime a unos 30 bar. A continuación el gas se enfría con nitrógeno líquido hasta unos 80 K. Entre 80 K y 30 K de hidrógeno se enfría por turbinas de expansión, donde el hidrógeno es comprimido, enfriado y expandido. La última parte del proceso de refrigeración de 30 K a 20 K es realizada por válvulas de Joule-Thomson.

Durante la compresión y almacenamiento las pérdidas totales pueden variar de 20% a 100%. Las pérdidas de volumen de llenado y las pérdidas por caída de presión son relativamente pequeñas, la contribución más grande es la pérdida a través de la entrada de calor al sistema. Si se reduce la presión y se sobre enfría el hidrógeno líquido, este consumirá una cantidad de calor adicional para llegar a un equilibrio termodinámico sin evaporarse y de este modo se reducen al mínimo las pérdidas.

Los tanques de almacenamiento de hidrógeno líquido para aplicaciones móviles requieren sistemas de control e ingeniería altamente sofisticados. La transferencia de calor en el tanque a través de la conducción, convección y radiación debe reducirse al mínimo. Por lo tanto, los tanques especialmente aislados se componen de un recipiente interior y un contenedor exterior con una capa aislante de vacío entre ellos. La capa de vacío debe inhibir la

conducción y la convección de calor. El espacio evacuado entre los contenedores se rellena con aislamiento multicapa compuesto de varias capas de papel de aluminio, alternando con fibra de vidrio para evitar la radiación de calor. Sin embargo, debido a que la entrada de calor es inevitable, el hidrógeno se evapora en el contenedor que conlleva a un aumento en la presión.

Los contenedores de hidrógeno líquido, por tanto, siempre deben estar equipados con un sistema de alivio de presión adecuado y válvulas de seguridad. Las pérdidas por evaporación en las instalaciones de depósito actuales están en entre 0,3% y 3% por día, aunque las instalaciones de tanques más grandes tienen una ventaja como resultado de su menor superficie en relación de volumen.

Como se mencionó anteriormente para evitar la fragilización de los materiales y la difusión del hidrógeno, se deben elegir los materiales adecuados como acero inoxidable y aleaciones de aluminio. El acero inoxidable austenítico usado comúnmente para dichos tanques conserva su excelente plasticidad incluso a muy baja temperatura. Aparte de los sistemas de tanques cilíndricos, los de formas planas ayudan a utilizar el volumen en aplicaciones automotrices.

Las densidades energéticas obtenidas actualmente en sistemas de tanque de hidrógeno líquido alcanzan los 0,06 kg H₂/kg o 2 kWh/kg y 0,04 kgH₂/dm⁻³ o 1,2 kWh/dm⁻³. El sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido para el primer vehículo a hidrógeno en serie pequeña con motor de combustión interna, el BMW Hydrogen 7, fue construido por MAGNA STEYR. El sistema de depósito de unos 9 kg de hidrógeno tiene un volumen de alrededor de 170 lt y un peso de alrededor de 150 kg, lo que permite una autonomía máxima de unos 250 km [9].

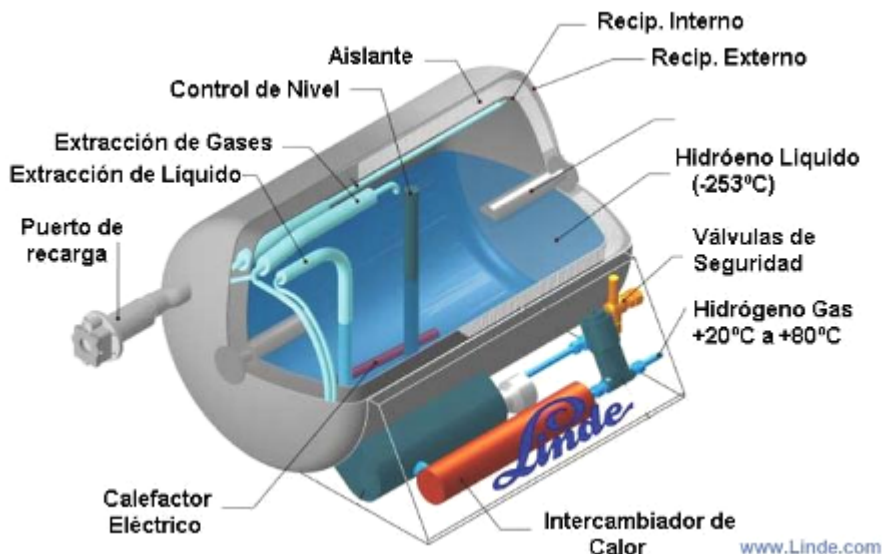


Figura 1.3. Tanque de hidrógeno licuado comercial para vehículos.

Los contenedores criogénicos, están diseñados para minimizar la transferencia de calor por conducción, convección y radiante desde la pared exterior del contenedor hasta el líquido. Todos los contenedores criogénicos tienen una doble pared y entre ellas el vacío, esto prácticamente elimina las transferencias de calor por conducción y convección.

1.2.3. Almacenamiento de H_2 en sólidos

El almacenamiento sólido es potencialmente seguro y eficiente tanto para aplicaciones de transporte como estacionarias. Este tipo de almacenamiento se puede separar en dos categorías según el mecanismo físico de captura de hidrógeno: almacenamiento superficial por fisisorción o almacenamiento volumétrico por quimisorción.

La fisisorción o adsorción física es el mecanismo por el cual el hidrógeno se almacena en la forma molecular, es decir, sin disociarse, sobre la superficie de un material sólido. Las fuerzas de *van derWaals*, responsables de la adsorción molecular del H_2 , son fuerzas débiles entre las moléculas de gas y de los átomos en la superficie del sólido. La combinación de las fuerzas atractivas de *van derWaals* y las interacciones repulsivas entre una molécula de gas y un átomo en la superficie del adsorbente resulta en una curva de energía potencial en función a la distancia que puede ser descrita por la ecuación de *Lennard-Jones*. El mínimo de la curva se produce a una distancia entre átomo de la superficie y la molécula de gaseosa que es aproximadamente la suma de los radios de *van derWaals*.

La adsorción es un proceso exotérmico. Debido a la baja polarizabilidad de la molécula de H_2 este tipo de interacción es muy débil y conduce a valores bajos del calor de adsorción, normalmente en la gama de 1900 kJ/mol lo que es una ventaja comparando con los sistemas de almacenamiento por absorción. Sin embargo, debido a la débil interacción entre el hidrógeno molecular y los sólidos, la cantidad de hidrógeno almacenado por adsorción a temperatura ambiente es muy baja, mientras que puede sistemáticamente aumentar a medida que desciende la temperatura, por lo general se lo utiliza a 77 K, es decir, la temperatura del nitrógeno líquido. La adsorción es un proceso completamente reversible, lo que significa que el hidrógeno puede ser fácilmente adsorbido y liberado durante varios ciclos sin pérdidas de rendimiento. Por otra parte, en general, ninguna energía de activación está involucrada en la adsorción molecular de hidrógeno, lo que conduce a una cinética el proceso de absorción-desorción muy rápida. Una cinética rápida y reversibilidad son requisitos importantes para un sistema de almacenamiento de hidrógeno móvil, por tanto, la adsorción puede, desde este punto de vista, ser un mecanismo óptimo para almacenar hidrógeno. Dado que en la fisisorción el H_2 sólo se produce en la superficie de un sólido, y no en su interior, sólo los materiales porosos con una gran superficie específica son apropiados para el almacenamiento de hidrógeno molecular.

Los materiales más comúnmente utilizados son: los materiales nanoestructurados de carbono, las zeolitas y los materiales porosos como los MOFs (del inglés *metal-organic frameworks*).

En el segundo caso el hidrógeno está incorporado al volumen del material mediante una ligadura de tipo químico. Se dice entonces que se trata de absorción. La mayoría de los elementos de la tabla periódica y muchos compuestos intermetálicos reaccionan con el hidrógeno, incorporándolo a la red cristalina mediante formación de diferentes tipos de hidruros, los cuales se tratarán con más detalle en la próxima sección.

1.2.3.1. Hidruros metálicos

Como se ha introducido en puntos anteriores el almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades, el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es

poco práctico en aplicaciones no industriales además de caro. En esta coyuntura aparece el almacenaje por hidruros metálicos que evita algunos de los inconvenientes anteriores y presenta un modo compacto, intermedio en peso, para el almacenamiento.

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante, cercana a la presión atmosférica. Estas propiedades son importantes para el almacenamiento de hidrógeno.

Un hidruro metálico podría definirse como un compuesto homogéneo conformado por un metal o aleación y el hidrógeno. El primer hidruro metálico fue descubierto por Gram. en 1866, quien observó que el paladio absorbe una gran cantidad de hidrógeno [11]. Los hidruros metálicos pueden agruparse en tres tipos básicos, de acuerdo a la naturaleza del enlace metal-hidrogeno [9,12].

Hidruros iónicos: Este grupo incluye los hidruros binarios de todos los metales alcalinos y alcalinotérreos. En estos compuestos, el hidrógeno existe como un ión cargado negativamente (H^-) y puede ser considerado como un miembro de la serie de los halógenos. Por lo tanto, muchas de las propiedades físicas como la dureza, fragilidad, propiedades ópticas y estructuras de cristal son similares a los halogenuros correspondientes. Los hidruros de metales alcalinos tienen estructuras similares a la del cloruro de sodio, mientras que los hidruros alcalinotérreos tienen una estructura similar a la del cloruro de bario. Hidruros iónicos binarios típicos son el hidruro de sodio y de calcio. Los hidruros iónicos tienen alta conductividad justo debajo o en el punto de fusión. Los hidruros iónicos complejos tales como el hidruro de litio y aluminio ($LiAlH_4$) y el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) son usados comercialmente como agentes reductores. En general, los hidruros iónicos binarios son demasiado estables para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno con la excepción del hidruro de magnesio. Sin embargo, el hidruro de magnesio no es un verdadero hidruro iónico ya que la interacción entre el hidrógeno y el magnesio es parcialmente iónica y parcialmente covalente por lo tanto, el hidruro de magnesio debería ser considerado como un hidruro de transición entre los hidruros iónicos y covalentes.

Hidruros covalentes: Son compuestos de hidrógeno y no-metales donde átomos de electronegatividades similares comparten pares de electrones. En general, los hidruros covalentes tienen puntos de ebullición y fusión bajos. Debido a las débiles fuerzas de *van derWaals* entre las moléculas, la mayoría de los hidruros covalentes son líquidos o gaseosos a

temperatura ambiente y aquellos que son sólidos son inestables. Algunos ejemplos de hidruros covalentes son: el agua (H_2O), el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el silano (SiH_4), el borohidruro de aluminio $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, el metano (CH_4) y otros hidrocarburos. Los hidruros covalentes no pueden sintetizarse por la reacción directa de gas de hidrógeno y el elemento, es necesario utilizarse reacciones químicas complejas para sintetizarlos y debido a esta dificultad en la síntesis, los hidruros covalentes no son buenos candidatos para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno.

Hidruros metálicos: Se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición. La naturaleza de estos compuestos es compleja. Son los electrones libres los que les confieren el lustre metálico y la elevada conductividad eléctrica a estos compuestos. La densidad del hidruro metálico suele ser menor que la del metal puro a causa de cambios estructurales en la red cristalina metálica y los compuestos casi siempre son quebradizos. También la conductividad eléctrica de los hidruros metálicos suele ser más baja que la del metal progenitor.

La mayoría de los hidruros que podrían utilizarse para el almacenamiento de hidrógeno son metálicos en la naturaleza. Los hidruros metálicos están formados por los metales de transición, incluyendo las tierras raras y la serie de los actínidos. En estos hidruros el hidrógeno actúa como un metal y forma un enlace metálico. Presentan altas conductividades térmicas y eléctricas pero sin embargo, a diferencia de los metales, son bastante frágiles. Existe una amplia variedad de compuestos estequiométricos y no estequiométricos y están formados por la reacción directa del hidrógeno con el metal o por una reacción electroquímica. Ejemplos de hidruros metálicos son TiH_2 , VH_2 , ThH_2 .

Esta clasificación no debe tomarse literalmente. De hecho, la mayoría de los hidruros metálicos tienen una mezcla de diferentes tipos de enlace. Por ejemplo, en LiH los enlaces son principalmente iónicos pero todavía tienen una importante componente covalente.

Muchos metales forman este tipo de compuestos, esencialmente por la posibilidad del átomo de hidrógeno de insertarse en sitios intersticiales en redes metálicas, debido a su pequeño tamaño. En general, estos hidruros presentan una densidad de energía volumétrica superior a la del Hidrógeno líquido.

1.3. Compuestos intermetálicos

Dentro de los llamados hidruros de tipo metálicos se podría adicionar una sub clase de compuestos conocidos como *compuestos intermetálicos* o también conocidas como *aleaciones formadoras de hidruros*. Estos resultan de la combinación de mezclas homogéneas de dos o más metales fundidos. Por sus interesantes propiedades físicas y químicas, los compuestos intermetálicos son candidatos muy prometedores para muchas aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno móviles y fijas. En la actualidad, el uso más común de este tipo de hidruros metálicos es como material de ánodo en baterías recargables comerciales del tipo níquel-hidruro metálico (Ni-MH) las cuales han reemplazado a las baterías de níquel-cadmio convencionales en muchas aplicaciones. Algunas otras aplicaciones de este tipo de hidruros son: la compresión de hidrógeno, detectores de incendio, separación de isótopos y secuestrantes de hidrógeno para paquetes de microelectrónica.

La mayoría de los metales de la naturaleza son capaces de formar hidruros pero sus presiones y temperaturas de disociación se encuentran muy lejanas a las aplicables técnicamente. Para solucionar este inconveniente el elemento metálico del hidruro es sustituido por una aleación formando de esta manera los llamados compuestos intermetálicos. El primer compuesto intermetálico capaz de formar hidruros reversiblemente (ZrNi) fue presentado por Libowitz et al. en el año 1958 [13]. En 1968 fue reportado por Reilly y Wiswall un hidruro basado en magnesio con una capacidad relativamente alta (Mg_2Ni) [14]. Más tarde, fueron descubiertos hidruros con la capacidad de ser reversibles a temperatura ambiente tales como los hidruros ternarios, $TiFeH_2$ y $LaNi_5H_6$ [15,16]. Desde entonces, se han investigado un gran número de hidruros intermetálicos [17] y originaron un gran interés por las propiedades de estos nuevos compuestos y por sus posibles aplicaciones, principalmente para su utilización en almacenamiento de Hidrógeno y en conversión de energía.

Una de las limitaciones para la aplicación de las aleaciones es la dificultad para alcanzar el equilibrio en los primeros ciclos de carga, etapa conocida como activación. En este proceso esta involucrado el rompimiento y/o permeación de hidrógeno a través de la película superficial de óxidos y la formación de superficies frescas.

Por razones históricas, las diferentes aleaciones se dividen según su estequiometría en familias tipo intermetálico AB , AB_2 , AB_5 , AB_3 , A_2B , A_2B_7 , etc., donde A representa al elemento responsable de la absorción del Hidrógeno en la aleación y B alude al elemento que

ayuda a la optimización de las propiedades de absorción-desorción de Hidrógeno, ya sea disminuyendo la corrosión y/o pulverización de la aleación, variando el valor de la presión de equilibrio, actuando como catalizador para las reacciones, etc. Las partes A y B generalmente están constituidas por más de un elemento.

Para obtener un almacenamiento de hidrógeno sólido adecuado, los hidruros deben cumplir con una serie de requisitos: alta densidad gravimétrica, baja temperatura de disociación, moderada presión de disociación, bajo calor de formación, bajo costo, bajo peso y resistencia al oxígeno y a la humedad [12,18]. Por lo tanto, se deben considerar propiedades tales como la capacidad, cinética, presión y temperatura de equilibrio, calor de formación, reversibilidad, vida útil y activación. Finalmente, para una aplicación práctica que contemple cantidades significativas de hidruro, se debe evaluar el costo de los elementos constitutivos, la dificultad de manipulación y la factibilidad del método de producción.

1.3.1. Aleaciones del tipo AB_5 y AB_2

Generalmente los compuestos que comercialmente se utilizan son de dos tipos de aleaciones, las de tierras raras sobre la base de la aleación $LaNi_5$, conocida como la tipo AB_5 y la tipo AB_2 basadas en $ZrCr_2$, ZrV_2 , $ZrMn_2$ y $TiMn_2$, llamadas Fases de Laves.

Los compuestos AB_5 , en general, presentan presiones y temperaturas operativas cercanas a las condiciones atmosféricas, buena cinética de descarga, baja histéresis, son relativamente tolerante a las impurezas gaseosas, y se activan fácilmente. Presentan sin embargo como inconveniente una baja densidad gravimétrica, del orden de 1,5 p/p% [19]. La mayoría de estos compuestos contienen níquel como metal mayoritario, motivo por el cual el costo es más elevado.

La familia AB_5 tiene una estructura cristalina hexagonal con la red de tipo $CaCu_5$, como se muestra en la *Figura 1.4* donde las esferas celestes son los sitios utilizados por los átomos A y las esferas azules representan los sitios ocupados por los átomos B. Los átomos de hidrógeno ocupan los espacios intersticiales de esta estructura hasta saturar los 9 espacios disponibles por cada celda unidad, 6 tetraédricos más 3 octaédricos [12], durante la hidruración esta celda unidad se expande aumentando su volumen y luego durante la deshidruración se contrae, proceso que genera el rompimiento de las partículas metálicas durante el ciclado.

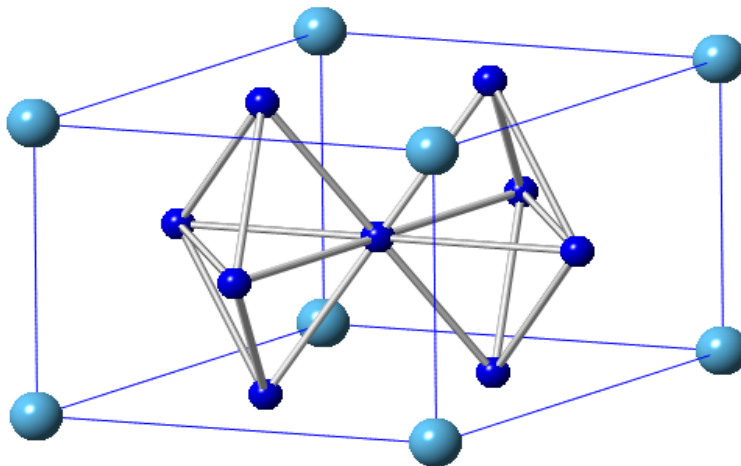


Figura 1.4. Estructura cristalina hexagonal de una aleación AB_5

La familia AB_2 tiene una estructura cristalina, llamadas Fases de Laves, son del tipo hexagonal (C14) o cúbica (C15), como se muestra en la *Figura 1.5*. Los círculos blancos representan a los átomos A y los círculos negros a los átomos B [12,20].

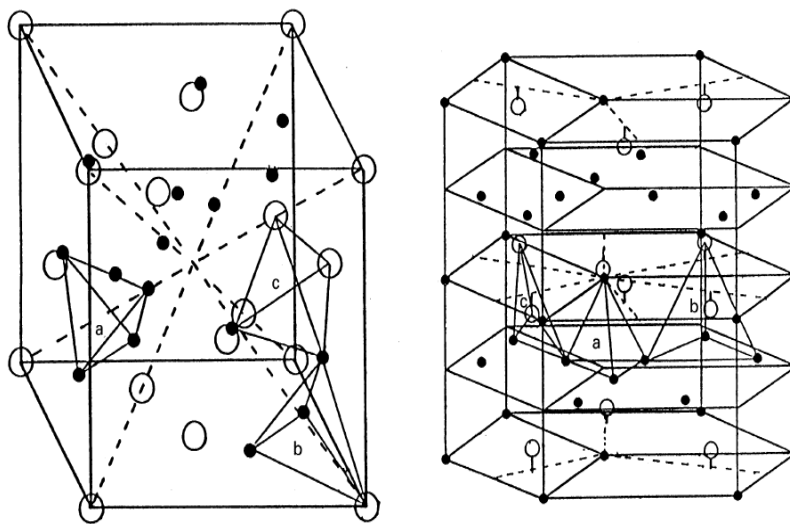


Figura 1.5. Estructura cristalina **a).** Cúbica (C15) y **b).** Hexagonal (C14) de una aleación AB_2

Las fases de Laves ideales tienen una relación de radios atómicos de $r_A/r_B = 1,225$, donde los átomos de los elementos componentes ocupan aproximadamente el 71 % del

volumen de la celda unidad [21]. La absorción de hidrógeno aumenta el tamaño de la celda unidad sin cambiar la estructura.

Los compuestos AB_2 forman hidruros, que tienen una alta capacidad de almacenamiento y resistencia a las impurezas. Sin embargo, su alta estabilidad térmica se ha traducido en avances tecnológicos limitados.

Las variaciones en la composición nominal surgen en su mayoría por sustituciones parciales de elementos en la parte A y B, que mejoren las propiedades. Comúnmente en la parte A se pueden encontrar mezclas de lantánidos más económicas como *Mischmetal* o así también por componentes tales como Zr, Ti, Mg, etc. El *Mischmetal*, es un nombre genérico que se utiliza para las aleaciones naturales de elementos de tierras raras en diversas proporciones. Sus componentes mayoritarios son *Ce*, *La*, *Pr* y *Nd*, la proporción relativa de los componentes varía de acuerdo con la fuente de donde haya sido extraída.

Se suele indicar con el símbolo *Mm* y también con *Lm* para el caso del mischmetal rico en *La*. Para las aleaciones AB_5 el sitio B es principalmente níquel o bien Zr y Ti en AB_2 pero es común la sustitución con otros elementos de transición.

Pueden sintetizarse una amplia gama de aleaciones tipo AB_5 y AB_2 debido a que es relativamente fácil sustituir los elementos de los sitios A y B, modificando de esta manera las propiedades física y químicas de la aleación obtenida.

Sustitución de sitios A: los átomos que ocupan esta posición son metales que forman hidruros por lo que generalmente las sustituciones que se realizan son con otras tierras raras fácilmente hidrurables como ser: Ce, Pr, Nd, Sm y Hf [22–25] o también con metales de transición como el Ti, Zr, V [26–28]. Todas estas sustituciones por lo general modifican las propiedades termodinámicas de la aleación, cambiando las presiones de equilibrio, disminuyendo la histéresis y aumentando la capacidad de almacenamiento de las mismas.

Para el caso de las aleaciones del tipo AB_2 se reemplazan o sustituyen parcialmente al Zr por V y Ti y mejorando la capacidad de almacenamiento de hidrógeno [29–33].

Sustitución de sitios B: los átomos de estos sitios son reemplazados por elementos con la capacidad de sustituir al Ni o bien al Cr, V según el tipo de aleación. La amplia gama de combinaciones de elementos le brindan distintas características a la aleación final. Algunos de los elementos publicados para este tipo de sustituciones son el Mn, Al, Cr, Co, Fe, Zn, Si, Ti, V, Cu, B, Mo, Sn, Ga, Ge, Li [34–43]. También se han investigado aleaciones con diferentes proporciones y combinaciones de elementos [44] o bien sustituyendo un único elemento, por

ejemplo el efecto del Al, Co, Mn [45,46]. El Co es un elemento muy costoso pero a la vez clave en la durabilidad del electrodo [43,47,48]. En el caso de aleaciones tipo AB_2 algunos elementos de sustitución estudiados que reducen la corrosión y aumentan el periodo de vida útil son: Ni, Cr, Sn, Al, Co, Mn, V, Fe, Si [12,49–53].

Con el propósito de mejorar la resistencia al ciclado se ha estudiado el recubrimiento de las partículas de aleación con elementos tales como Pt, Pd, Ni y Cu, para proteger de la corrosión a las partículas [54–57]. La optimización por sustitución sigue siendo un campo activo de la investigación de las aleaciones.

Las aleaciones AB_2 tienen una gran flexibilidad para su elaboración en lo que se refiere a multiplicidad de componentes, dando lugar a fases que modifican su comportamiento electroquímico. A pesar de que estas aleaciones alcanzan mayores capacidades que las aleaciones tipo AB_5 , sus pobres características cinéticas y su activación dificultosa hacen que estas últimas tengan una mayor participación en la fabricación de baterías comerciales [58–60]. La cinética de reacción de absorción y desorción de hidrógeno en los sistemas de metal-hidrógeno es una consideración importante en la selección de materiales para aplicaciones de almacenamiento prácticas.

Muchas de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno pueden ser controladas con la sustitución de los elementos de los sitios A y B. Lamentablemente, en muchos casos mejorar una propiedad puede conducir al deterioro de otra. Por lo general las propiedades que se intentan mejorar por medio de estas sustituciones son:

- Aumento de la resistencia a la corrosión durante el ciclado electroquímico.
- Disminución de la presión de equilibrio.
- Aumento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.
- Mejoras en la cinética y en el coeficiente de difusión.
- Mejoras en los ciclos de activación.

Valøen realiza un análisis en forma cualitativa de estas propiedades para distintos catalizadores en compuestos de $LaNi_5$ [61].

Si bien se puede modificar solo uno de los elementos de las partes A ó B, estas también pueden estar formadas por varios metales que conforman tanto la parte A como la parte B, comercialmente estas aleaciones son las más utilizadas gracias a que de esta manera

se consiguen comportamientos específicos dependiendo del uso que se le vaya a dar a la aleación. Si va a formar parte de un electrodo de baterías alcalinas se intentará mejorar la aleación con sustituciones que beneficien a la cinética del proceso por vía electroquímica, que prolonguen la vida útil bajo ciclado de carga y descarga y que aumenten la resistencia a la corrosión, mientras que desde el punto de vista del almacenamiento de hidrógeno por el mecanismo en fase gaseosa son otros los parámetros que interesan como por ejemplo la conductividad térmica.

También cabe destacar que un gran número de trabajos estudian otros tipos de aleaciones de distinta relación A/B [62,63], mezclas o fusiones de aleaciones AB₂ con AB₅ [64,65] y también aleaciones no estequiométricas [66].

1.3.2. Proceso de hidruración

1.3.2.1 Mecanismo gaseoso

Las etapas en el proceso de hidruración de una aleación son:

El hidrógeno molecular en estado gaseoso a una presión (P) es transportado y se adsorbe sobre un sitio activo (*s) de la superficie metálica.



La molécula de hidrógeno se disocia de sobre la superficie a hidrógeno atómico y luego se absorbe durante la reacción de absorción de hidrógeno (etapa HAR). La fuerzas involucradas son fuerzas intermoleculares débiles del tipo fuerzas de *van der Waals*.



En esta etapa el hidrógeno adsorbido, H_{ad}, atraviesa la interfase ocupando un lugar intersticial en el interior del metal, H_{ab}, formando una solución sólida, conocida como fase α del hidruro y liberando un nuevo sitio activo (*s) en la superficie. Los átomos de hidrógeno intersticiales, H_{ab}, son transportados por difusión hacia el interior del metal. La red atómica se expande a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno disuelto. Cuando la concentración de H_{ab}, en la interfase de reacción, supera la máxima concentración que admite la fase α para una

dada T y P, ocurre una transición de fase, por la cual comienza a formarse la fase β del hidruro, el transporte por difusión, de H en fase β produce un frente de hidruración hacia el interior del metal, el átomo de H está químicamente ligado a los átomos del metal.

Reescribiendo la ecuación 1.3 teniendo en cuenta la ocupación y liberación de los sitios activos durante la formación de la fase α , esta etapa quedaría expresada de la siguiente manera [67]:



*i es un sitio activo en el interior de la aleación.

Es común representar este proceso mediante isotermas de presión-composición, conocidas como isotermas de PCT (Presión-Composición-Temperatura), *Figura 1.6*. Luego de una etapa inicial de aumento de presión con el incremento en el contenido de hidrógeno, se observa una meseta, debido al equilibrio entre la fase α y la fase β , conocida como *plateau*. Esta meseta es la parte más importante de este tipo de diagramas ya que representa la presión de equilibrio entre el hidrógeno y el hidruro metálico, durante la coexistencia de las fases α y la fase β . Para que una aleación se comporte como un almacenador de hidrógeno ideal se esperaría que la meseta de la presión de equilibrio se encuentre lo más cercana a la presión atmosférica trabajando a temperaturas cercanas a la ambiente. El ancho del *plateau* determina la cantidad de hidrógeno que reacciona con el hidruro.

Una vez saturada la aleación se produce la difusión del hidrógeno en la fase β , indicada por un marcado ascenso en la presión de equilibrio. Se observa una temperatura crítica T_c a partir de la cual la transición entre las fases es continua. La campana de la curva de isotermas implica que a mayor temperatura el hidruro tendrá menor capacidad teórica de absorción (*plateau más estrecho*).

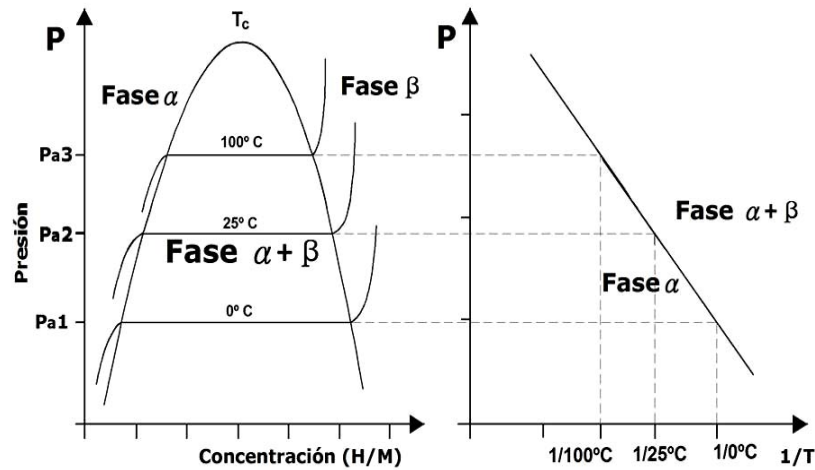


Figura 1.6. Isotermas de equilibrio a diferentes temperaturas.

El cambio de la presión de equilibrio con la temperatura está relacionado con el ΔH y ΔS mediante la ecuación de *van't Hoff*:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.6)$$

Se debe tener en cuenta que las isotermas PCT de hidruros no presentan en general un plateau horizontal (comportamiento ideal) sino que el mismo tiene una cierta pendiente positiva, es decir, siempre existe una pequeña histéresis entre la presión necesaria para formar el hidruro y la presión de equilibrio del hidrógeno cuando sale de la aleación. En la *Figura 1.7* se muestra un esquema representativo de una isoterma PCT que presenta el fenómeno de histéresis. La causa de esta histéresis no está comprendida en su totalidad pero se cree que la expansión ocurrida en la aleación durante la formación de la fase hidruro es una deformación plástica irreversible. Otras explicaciones teóricas para describir la histéresis se fundamentan en la teoría de defectos y en las dislocaciones sufridas durante la hidruración [12,68]. Por lo tanto, la magnitud de la histéresis se tiene en cuenta para tener una noción de la irreversibilidad del proceso de hidruración/deshidruración. Desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas se desea minimizar este efecto no deseado, propiedad intrínseca de cada aleación.

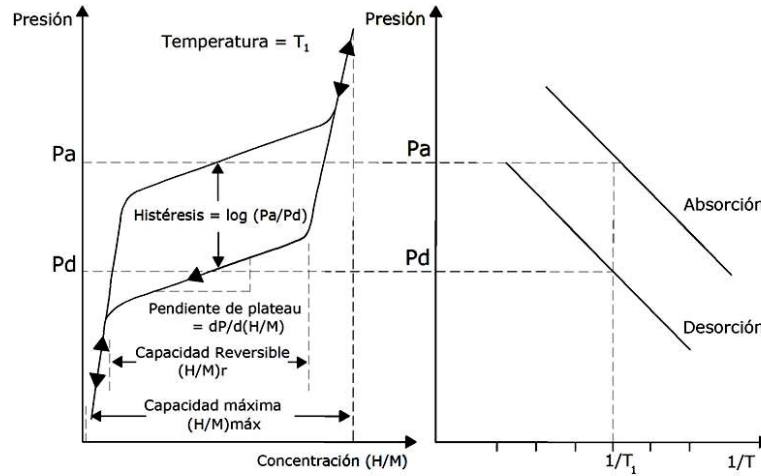


Figura 1.7. Histéresis de las Isotermas durante un ciclo de Absorción y Desorción y gráfico de van't Hoff correspondiente a las isotermas.

El sistema puede ser estudiado desde el punto de vista electroquímico obteniendo información de los potenciales de equilibrio, sus propiedades termodinámicas, comportamiento general de las aleaciones y otros parámetros importantes si se relaciona la presión de hidrógeno con el potencial por medio de la ecuación de Nernst:

$$\Delta E_{ENH} = -\frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2}) \quad (1.7)$$

1.3.2.2. Mecanismo electroquímico

En el proceso de hidruración por vía electroquímica los fenómenos que ocurren en el interior de la aleación son los mismos procesos que se llevan a cabo por la vía gaseosa pero la diferencia se encuentra en que en este caso el hidrógeno (atómico) primero debe ser generado sobre la superficie de la aleación por medio de la electrólisis del agua (reacción de Volmer).

Luego de generado el hidrógeno atómico, éste puede seguir más de una vía de reacción: por un lado puede ocurrir la absorción y posterior hidruración de la aleación, conocido como reacción de absorción de hidrógeno (HAR), pero paralelamente puede ocurrir la evolución de hidrógeno molecular (HER), a través de dos vías diferentes, por vía electroquímica (reacción de Heyrovsky) o por desorción química, conocida como reacción de Tafel [69].

El mecanismo para medios alcalinos sigue las siguientes etapas:

Una molécula de agua cede un protón que es reducido sobre un sitio activo de la superficie metálica generando un átomo de H adsorbido, H_{ad} y un oxhidrilo transportado al seno del electrolito. Esta etapa es reversible y es conocida como la etapa de Volmer, de transferencia de carga o reducción electroquímica.



Y la velocidad de reacción de esta etapa viene dada por el grado de cubrimiento de los sitios activos (θ) y las diferentes constantes de velocidad (k_i) de los diferentes pasos, dependientes del potencial interfacial.

$$v_I = k_1(1 - \theta) - k_{-1}\theta \quad (1.9)$$

Luego el hidrógeno adsorbido se absorbe en la etapa HAR



la velocidad esta dada por:

$$v_{II} = k_2\theta(1 - X_0) - k_{-2}(1 - \theta)X_0 \quad (1.11)$$

Donde X_0 es la concentración fraccionaria de hidrógeno en la superficie del metal, y se calcula como:

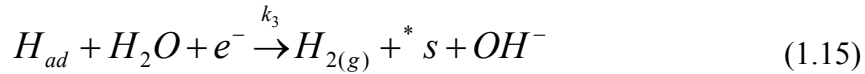
$$X_0 = \frac{C_H}{C_{max}} \quad (1.12)$$

C_H es la concentración de H_{ab} dentro del metal y C_{max} es la máxima concentración de H_{ab} .

Si se reescribe la ecuación 1.10 teniendo en cuenta la ocupación de los sitios intersticiales y la liberación de los sitios activos se obtiene la ecuación 1.13. Cuando el hidrógeno es absorbido para formar la fase α libera un sitio activo en la superficie, sobre el cual un nuevo átomo de hidrógeno absorbido puede nuevamente hidrurar a la fase α y convertirla en fase β . Dado que no hay cargas involucradas en esta etapa las constantes cinéticas de la misma son independientes del potencial interfacial.



Como ya se mencionó previamente el proceso descrito en las ecuaciones 1.13 y 1.14 compete con la reacción de evolución de hidrógeno que ocurre en paralelo y a modo de simplificación aquí se describen como procesos irreversibles. Uno de los caminos posibles es la reacción de Heyrovsky, donde el hidrógeno adsorbido en la etapa de Volmer en vez de difundir al interior de la aleación toma otro electrón y con otra molécula de agua puede formar hidrógeno molecular y un nuevo oxidrilo.

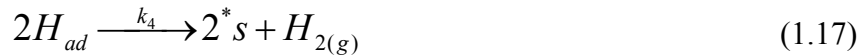


La velocidad de reacción puede expresarse como

$$v_{III} = k_3 \theta \quad (1.16)$$

Siendo k_3 dependiente del potencial

La otra reacción posible durante la etapa HER es la reacción de Tafel donde dos átomos de hidrógeno adsorbidos se unen para formar una molécula de hidrógeno gaseoso y dejar libres dos sitios activos en la superficie



Cuya velocidad de reacción puede expresarse como

$$v_{IV} = k_4 \theta^2 \quad (1.18)$$

Siendo k_4 independiente del potencial.

1.4. Generalidades sobre Baterías

Una batería o acumulador es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Los electrones involucrados en la reacción se transfieren de un material a otro a través de un circuito eléctrico, del cual se extrae energía

aprovechable. Esta reacción es reversible y puede repetirse por un determinado número de veces, por lo que la batería se puede recargar y volver a utilizar.

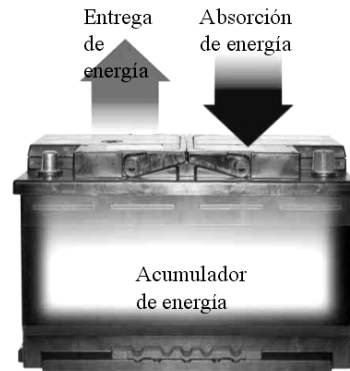


Figura 1.8. Acumulador de energía.

La batería ideal es aquella que cumple con los siguientes requerimientos:

- Alta densidad de energía volumétrica y gravimétrica
- Buen rendimiento en alta exigencia (altos niveles de potencia)
- No contaminante
- Operable en un amplio rango de temperatura
- Extensa vida útil
- Segura
- Fácil de usar
- De bajo costo

Es muy difícil lograr reunir todos estos aspectos en una sola batería, razón por la cual existen tantos sistemas de baterías en la actualidad.

La unidad de una batería es la celda. La batería puede tener más de una celda que pueden estar conectadas entre sí en serie o paralelo. La celda está constituida por los siguientes componentes básicos: Electrodo (ánodo y cátodo), electrolito y separador. Los demás componentes existentes en una batería son las terminales positivo y negativo, los colectores de corriente para cada electrodo, la carcasa y los sellos que actúan como válvulas en caso de tener que liberar gases para disminuir la presión dentro la misma. Tanto el ánodo como el cátodo

están compuestos por material activo y una rejilla que actúa como conductor eléctrico y soporte del material activo.

El **ánodo** es el llamado electrodo negativo; cuando la batería está cargada está formando una especie en estado reducido (M^0), durante el proceso de descarga el material M^0 se oxida, liberando ne^- .



El **cátodo** es el electrodo positivo; en la carga está formado por un material en estado oxidado (N^{n+}) y en el proceso de descarga, el material N^{n+} se reduce a N^0 .



El **Electrolito** es un conductor iónico por el cual se pueden transferir las cargas entre el ánodo y el cátodo, cerrando así el circuito eléctrico. Las características generales que debe reunir son: alta conductividad iónica, estabilidad térmica, bajo efecto corrosivo sobre los electrodos, bajo contenido de impurezas y bajo costo.

El **separador** se ubica entre el ánodo y el cátodo aislando física y eléctricamente ambos electrodos de diferente polaridad, evitando que se produzca un cortocircuito en el interior de la celda. Las características generales que debe reunir son: alta conductividad iónica, ausencia de impurezas y bajo costo. Los materiales empleados para fabricar los separadores deben poseer elevada resistencia mecánica, alta resistencia a la oxidación, elevado poder aislante, y una alta porosidad y permeabilidad [70].

Sería deseable que durante la descarga, toda la energía disponible en la batería sea convertida en energía eléctrica útil. Sin embargo, cuando una corriente de descarga I pasa a través de los electrodos se producen pérdidas debido a la polarización que acompaña a las reacciones electroquímicas, esta pérdida se denomina sobrepotencial. Cada uno de los sobrepotenciales que aparecen en una batería son los siguientes[71]:

1. **Sobrepotencial de activación o Polarización por activación (η_a):** esta caída de potencial es debida a la energía necesaria para activar la reacción de transferencia de carga y lograr que ocurra a una velocidad deseada. Análogamente a los procesos químicos convencionales está limitada por una barrera de energía de activación para los diversos pasos en las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos.

2. **Sobrepotencial de concentración o Polarización de concentración (η_c):** esta caída de potencial se debe a la energía requerida para que el transporte de las especies reactivas desde el seno de la solución a la interfase sea lo suficientemente rápido como para mantener una dada corriente. En este caso el proceso estará regido por la transferencia de materia, ya sea por convección, por migración o por difusión. Una forma de disminuir (casi en su totalidad) este tipo de polarización es utilizando concentraciones altas de las especies electroactivas.

3. **Sobrepotencial óhmico o Polarización por caída óhmica (η_{ohm}):** es debido a la resistencia al flujo iónico en el electrolito y a la resistencia al flujo electrónico en los electrodos, siendo la primera la más relevante. Puede haber dificultades para mantener la electroneutralidad de la solución y, en consecuencia, puede retardarse el proceso electroquímico global. Este fenómeno es gobernado por las leyes de la conductancia electrolítica (ley de Ohm) resultando en un alejamiento del potencial respecto del potencial de equilibrio. Este tipo de polarización puede disminuirse pero no eliminarse completamente ya que aunque sea pequeña, siempre existe una resistencia al pasaje de la corriente eléctrica para cualquier electrolito. Para sistemas en que ocurren procesos espontáneos (pilas, baterías, celdas de combustible) el efecto óhmico siempre conduce a una disminución del voltaje y en consecuencia una pérdida de potencia. Y en los sistemas donde ocurren procesos no espontáneos (celdas electrolíticas) se observa un aumento del valor del voltaje que resulta en el aumento de la potencia de entrada debido al efecto óhmico.

Entonces el potencial real de la celda cuando está en operación (E_{op}), esto es, entregando corriente eléctrica, se puede definir como:

$$E_{op} = E_0 - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohm} \quad (1.21)$$

Donde E_0 es el potencial o tensión en circuito abierto de la celda

Los sobrepotenciales de activación y concentración están compuestos por dos sobrepotenciales correspondientes a cada uno de los electrodos de la celda (ánodo y cátodo). La *Figura 1.9* representa la disminución del potencial de celda a medida que aumenta el drenaje de corriente debido a los diferentes sobrepotenciales. Como se puede observar, todos ellos aumentan cuando aumenta la corriente [71].

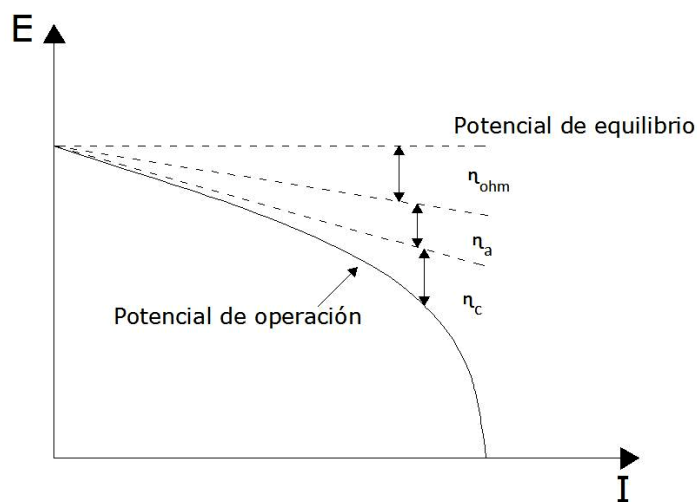


Figura 1.9. Esquema cualitativo de la caída de tensión debida a los sobrepotenciales de una celda electroquímica.

Estos efectos de polarización consumen parte de la energía, por lo que no toda la energía almacenada en los electrodos es convertida en energía eléctrica útil. Los procesos asociados a estos sobrepotenciales son los que definen la velocidad de una reacción electroquímica. Para que ocurra la misma, el reactivo en solución debe moverse hacia la superficie (etapa de difusión) para luego transferir su carga (etapa de transferencia de carga).

En el proceso global pueden aparecer otros fenómenos tales como reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas por desprendimiento de gases, etc. Las mismas serán comentadas en las siguientes secciones.

En condiciones de equilibrio electroquímico los potenciales observados son los obtenidos por la ecuación de Nernst y están determinados usualmente por las propiedades termodinámicas del sistema. La interfase se encuentra en un equilibrio dinámico que implica el pasaje de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad y por lo tanto a igual densidad de corriente, de forma tal que la densidad de corriente total es cero, *Figura 1.10*. La obtención del valor de i_0 es muy importante porque éste parámetro indica cuán fácil se llevará a cabo la transferencia de carga en un electrodo: la altura de la barrera de energía que debe sortear el proceso de transferencia de carga será menor cuanto mayor sea el valor de i_0 . Este valor

depende de los materiales del electrodo, de la rugosidad de la superficie del mismo, del electrolito en contacto con dicha superficie y de la temperatura.

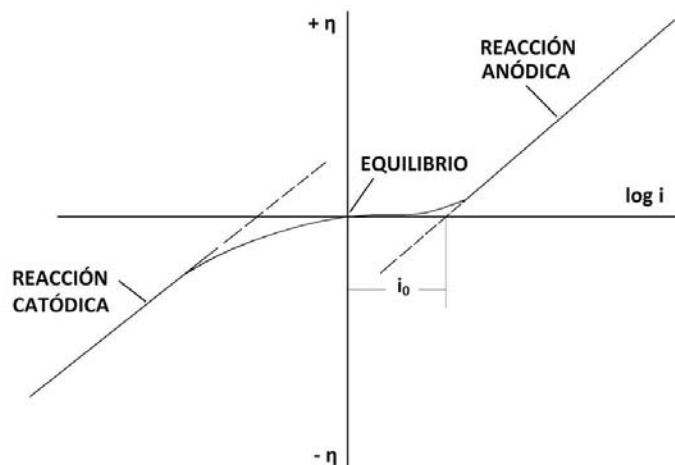


Figura 1.10. Relación entre densidad de corriente y el sobrepotencial.

La etapa de transporte de materia también puede controlar el proceso. La diferencia de potencial en la interfase depende de la actividad del reactivo en la misma. A medida que transcurre la reacción electroquímica, los reactivos se consumen y su actividad disminuye con respecto a la inicial. Si el transporte de materia es suficientemente rápido comparado con la velocidad de reacción, la concentración en la superficie se mantendrá igual a la inicial y lo mismo sucederá con la diferencia de potencial en la interfase; de lo contrario se necesitará un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia dicha superficie. Este exceso de energía origina el sobrepotencial de concentración η_c resultando un control por transporte de materia.

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por migración, convección y difusión y las moléculas neutras solamente por difusión y convección. El proceso de difusión es el más importante de los tres y generalmente es el responsable del transporte de materia en baterías [71]. El análisis del proceso de difusión se realiza utilizando las ecuaciones correspondientes a las leyes de Fick, las cuales representan el flujo de materia (primera ley) y el cambio de concentración en el tiempo (segunda ley).

El estudio de los procesos de transferencia de carga y transporte de materia es fundamental para poder dilucidar qué es lo que ocurre en un sistema electroquímico dado. En capítulo 3 se desarrollan las ecuaciones que describen estos procesos para explicar el modelo fisicoquímico utilizado en esta tesis.

1.4.1. Clasificación las baterías

Las baterías se pueden clasificar, en función de su capacidad de ser recargada eléctricamente, de dos grupos [71]:

- a) **Primarias:** son aquellas no recargables que generalmente poseen mayor densidad de energía en términos comparativos. A medida que se va produciendo energía se agota algún componente de la batería, por lo que en un momento determinado la pila se agota y no se puede regenerar. Las pilas primarias pueden ser húmedas o secas, según que el electrolito esté libre, en forma líquida o absorbido en un medio poroso.

Las baterías primarias son una fuente conveniente de energía para los dispositivos portátiles eléctricos y electrónicos, iluminación, equipo fotográfico, audífonos, relojes, juguetes y una amplia variedad de otras aplicaciones, ofreciendo independencia de la red pública. Las principales ventajas de la batería primaria son: fácil de usar, no requieren mantenimiento, su tamaño y forma pueden adaptarse a la aplicación. Otras ventajas generales son: presentan buena vida útil, la energía razonable y densidad de potencia, fiabilidad y coste aceptable.

- b) **Secundarias:** son aquellas en las que el proceso de conversión de energía eléctrica es reversible. También se les llama baterías de almacenamiento y por lo tanto se pueden recargar haciendo pasar corriente eléctrica, proveniente de una fuente externa.

Las baterías secundarias o recargables son ampliamente utilizadas en muchas aplicaciones. Los más conocidos son: iluminación, dispositivos de reserva de energía para emergencias, dispositivos portátiles, tales como herramientas, juguetes, iluminación, cámaras fotográficas, teléfonos celulares, radio etc. Más recientemente, las baterías secundarias han recibido renovado interés como fuente de energía para los vehículos eléctricos híbridos y eléctricos.

Una de las características más importantes que se debe considerar en este tipo de baterías es que la transformación de la energía eléctrica en energía química sea un proceso reversible, para ello los materiales empleados deben poseer mínimos cambios físicos que

permitan que las baterías alcancen largos ciclos de vida, alta energía específica, baja resistencia y buen rendimiento en una amplia gama de temperaturas. Estos requisitos limitan el número de materiales que se pueden emplear en un sistema de batería recargable.

1.4.2. Baterías níquel-hidruro metálico

El desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha generado una creciente necesidad de fuentes de energía portátiles, recargables y de bajo impacto ambiental. Las baterías alcalinas recargables son una de las opciones.

Las baterías recargables de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) es una tecnología de almacenamiento de energía, altamente utilizada. El material activo del ánodo es una aleación almacenadora de hidrógeno.

La estructura básica de una batería de Ni-MH, *Figura 1.11*, consiste en una placa positiva que contiene oxihidróxido de Níquel (NiOOH) como su material activo principal, una placa negativa compuesta principalmente por aleaciones absorbedoras de hidrógeno, un separador hecho de fibras finas que aísla física y eléctricamente los electrodos, evitando cortocircuitos en el interior de la celda; pero debe permitir el pasaje de iones. El electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) y normalmente se utiliza una cantidad mínima de electrolito en la construcción de las baterías selladas, con la mayor parte del líquido absorbida por el separador y los electrodos, conformando esencialmente lo que podría llamarse una pila seca, y por ello la batería es capaz de funcionar en cualquier posición, una carcasa de metal cuyo función es actuar como una placa de cierre hermético. Los demás componentes existentes en una batería son los terminales positivo y negativo, los colectores de corriente para cada electrodo y los sellos (que actúan como válvulas en caso de tener que liberar sustancias para disminuir la presión dentro de la celda).

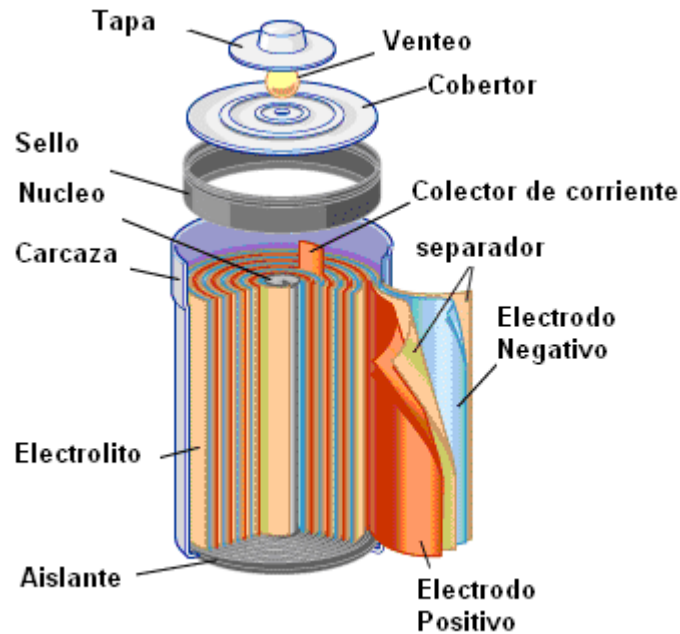


Figura 1.11. Esquema de una celda cilíndrica Ni-MH.

La mayor capacidad o mayor vida útil de la batería de Ni-MH es debido a que el electrodo de hidruro metálico tiene una mayor densidad de energía, por lo que, la cantidad de material que se utiliza en el electrodo negativo en la celda puede ser menor que el utilizado en otras celdas. Al estar libre de metales pesados, como el cadmio, es considerada más respetuosa del medio ambiente y puede reducir los problemas relacionados con la posterior eliminación de las baterías recargables alcalinas.

La batería de Ni-MH es poco tolerante a la sobrecarga y requiere un sistema de control de corte de la carga. Durante los últimos años, las capacidades específicas másica y volumétrica de las baterías de Ni-MH han aumentado en más del 35% como resultado de las mejoras en los electrodos positivos y negativos. Al mismo tiempo, se realizaron mejoras en su vida útil y de rendimiento a altas corrientes de ciclado [71].

Debido a su mayor densidad de energía y otras características de rendimiento, los dispositivos más comunes que utilizan baterías de Ni-MH son, en general, dispositivos portátiles tales como: computadoras portátiles, teléfonos inalámbricos, cámaras digitales, reproductores de música y video entre otros artículos. Su uso también alcanza a los vehículos eléctricos híbridos (HEV) disponibles en el mercado [72]. En nuestro país desde 2010 se comercializa el automóvil modelo Prius de Toyota, el cual utiliza un banco de baterías compuesto de 28 módulos de 168 celdas con un voltaje nominal de 201,6 V y una potencia

máxima de 100 kW. Está equipado con dos motores, uno eléctrico y otro naftero, que pueden funcionar de manera individual o en conjunto. El Prius es una gran opción para el mercado nacional, con un consumo de tan solo 3,9 litros de combustible cada 100 kilómetros, y con más de un 50% menos de emisiones a la atmósfera que un vehículo convencional [73].

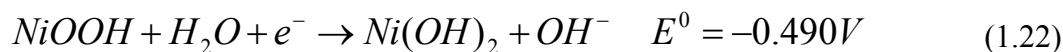
La competencia que este tipo de batería tiene en este terreno son las baterías de Litio que tienen ya un desarrollo a nivel industrial muy importante y las celdas de combustible, aunque todavía existen problemas tecnológicos que están intentándose resolverse para ser utilizadas en los automóviles a corto plazo.

La batería de iones de litio tiene mayor energía específica y densidad de energía pero al utilizar como electrolito diferentes solventes orgánicos se han reportado algunos accidentes en cuanto al incendio y explosión de las mismas por numerosos motivos como: problemas de sobrecargas, cortocircuitos internos y externos, temperaturas de trabajo, defectos de fabricación, contaminantes en los materiales, etc. Por ello actualmente la investigación se desarrolla a nivel básico para minimizar este tipo de inconvenientes que comprometen la seguridad de los usuarios [74–76].

A partir de 1960 se realizaron innumerables investigaciones en el campo de las aleaciones tipo AB_5 y AB_2 . Entre los laboratorios en los cuales se realizaron avances científicos en esta área figuran: Brookhaven Research Laboratory en New York, Phillips Research Laboratory en Eindhoven [77] y desde 1990 en Texas A&M University, hasta nuestros días en el INIFTA, algunos de estos trabajos se resumen en [78,79].

1.4.2.1. Reacciones de carga-descarga

El material activo del electrodo positivo de la batería de Ni-MH, en el estado cargado, es oxihidróxido de níquel y el material activo del electrodo negativo, es hidrógeno en forma de hidruro metálico (MH). Esta aleación metálica es capaz de sufrir una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno según la batería se está cargando o descargando. Durante la descarga el oxihidróxido de níquel es reducido a hidróxido de níquel y el hidruro es oxidado a metal:



La reacción global durante la descarga es:

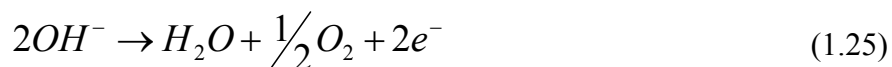


Estas reacciones son reversibles desarrollándose en sentido contrario en el proceso de carga.

Si la batería experimenta una sobrecarga o sobredescarga, ocurren otras reacciones que generan gases, Oxígeno e Hidrógeno respectivamente.

Reacciones de sobre carga

Las baterías de Ni-MH están diseñadas con un mecanismo de recombinación de oxígeno para evitar la sobre presión que puede derivarse de la generación de gases hacia el final de la carga y durante la sobrecarga. Para ello se construye la batería con un electrodo negativo (MH) que posee una mayor capacidad efectiva que el electrodo positivo. Mientras el electrodo positivo llega a cargarse completamente antes que el negativo, comienza a generarse oxígeno.



Para evitar la elevación de la presión, el oxígeno generado difunde a través del separador hacia el electrodo negativo, donde se recombina con el Hidrógeno del electrodo negativo oxidándolo para producir agua:



Si la recombinación de oxígeno se produce a un ritmo más lento que la velocidad con que evoluciona desde el electrodo positivo, el resultado es la acumulación en exceso de oxígeno, resultando en un aumento de la presión en el interior de la celda.

Otra forma de limitar la generación de oxígeno para evitar la acumulación de gases y la elevación de la presión interna en la batería, es controlando la corriente de carga.

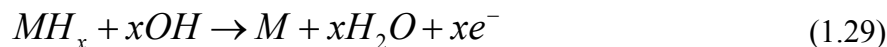
Si el electrodo negativo es sobrecargado puede llegar a desprender hidrógeno y esta es otra razón por la cual se sobre dimensiona al ánodo evitando de esta manera la generación de hidrógeno y la elevación de la presión en el interior de la batería.



Una sobrecarga excesiva de las baterías de Ni-MH puede resultar en pérdidas permanentes de la capacidad y del ciclo de vida. Si una celda es sobrecargada hasta el punto en el que la presión comienza a elevarse, se eleva marcadamente la temperatura y puede causar la pérdida del electrolito en el separador. La pérdida de electrolito inhibe el correcto transporte de hidrógeno desde y hacia los electrodos [71,80].

Reacciones de sobre descarga

En la sobre descarga puede suceder que se produzca una inversión de la polaridad de la batería. Como la capacidad está limitada por el cátodo este será el primero en agotarse durante la descarga y si esta continúa puede generarse hidrógeno sobre el electrodo positivo de acuerdo a la ecuación 1.27. Este hidrógeno difunde al ánodo hidrurando o absorbiéndose en la superficie del electrodo el cual luego es descargado de el electrodo formando agua, si se sigue drenando corriente se puede llegar a oxidar la aleación perdiendo así capacidad de carga o hasta incluso puede evolucionar oxígeno en el ánodo (ecuación 1.25).



Este tipo de inversiones de polaridad por sobre descargas es muy común en bancos de baterías en serie, cuando una de ellas es de una capacidad menor a las demás. Y por ello durante la descarga esta llegará a un estado de totalmente descargada antes que el resto del banco pasando a una sobre descarga e invirtiendo su polaridad mientras que las otras aún se están descargando, disminuyendo el potencial de toda la serie de baterías y en algunos casos generando una degradación irreversible en el funcionamiento de la serie de baterías.

Tanto la sobrecarga como la sobre descarga disminuyen la eficiencia de la batería y pueden llegar a destruir completamente la misma. En la *Figura 1.12* se representa el esquema de las reacciones químicas en la batería.

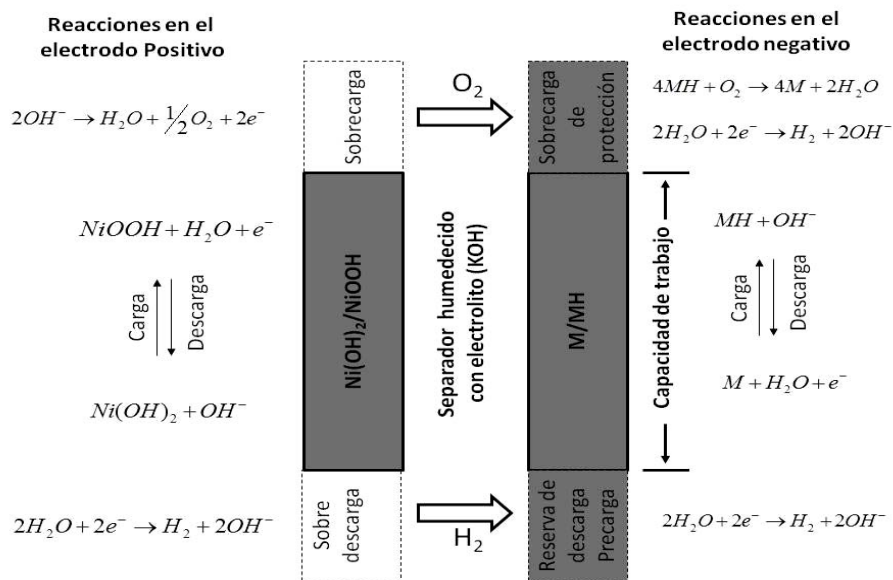


Figura 1.12. Esquema de las reacciones en una celda de Ni-MH.

Autodescarga

Las baterías que permanecen a circuito abierto, ya sea por el almacenamiento en el que las mantiene el comerciante o la no utilización por parte del consumidor presentan con el tiempo una pérdida de capacidad llamada autodescarga. Esto es debido a la reacción del hidrógeno residual en la batería con el electrodo positivo, causando una descomposición lenta y reversible del electrodo positivo. La tasa de autodescarga depende del tiempo en el que se almacena la celda y la temperatura a la que la celda se almacena. A elevadas temperaturas, la tasa de autodescarga es alta. Otros elementos que influyen en la autodescarga son las impurezas presentes en la celda, el diseño de la misma, o bien también puede producirse por la rotura de los separadores, a causa de una cristalización del material activo o una expansión del mismo. Generalmente, se expresa en términos de porcentaje de pérdida de capacidad con respecto a la capacidad nominal en un periodo de tiempo.

Las baterías recargables en general tienen mayor autodescarga que las no recargables, la pérdida de capacidad debida al almacenaje hasta un año puede ser recuperada. Pero el almacenamiento a largo plazo a altas temperaturas puede dañar sellos y separadores. El rango de temperaturas más apropiado para el almacenamiento de las baterías Ni-MH es de 10 a 30 °C. Si la autodescarga es muy alta puede deberse a que la batería se encuentre dañada.

1.4.2.2. Capacidad teórica y estado de carga (SOC)

La **capacidad teórica** de una batería se determina por la cantidad de material activo en la misma. Se expresa como la cantidad total de electricidad (corriente) que participa en la reacción electroquímica y se define en términos de culombios o amperios-hora (Ah). La capacidad en Ah de una batería está asociada directamente con la cantidad material activo en los electrodos.

Teóricamente 1 equivalente gramo de material entregará 96487 Coulomb o 26,8 Ah. Por lo tanto, la capacidad teórica específica de un electrodo de MH (Q_t) puede calcularse como:

$$Q_t = \frac{x F}{M_a} \quad (1.31)$$

donde M_a es el peso molecular de la aleación en kg/mol y x el número estequiométrico de átomos de hidrógeno por mol de aleación. La capacidad teórica para dos aleaciones se muestra en la *Tabla 1.III*:

Hidruro	x	F	M_a	Q_t (mAh/g)
LaNi ₅ H ₆	6	26,8	0,432	372
ZrV ₂ H ₄	4		0,193	555

Tabla 1.III. Capacidades teóricas para los hidruro de composición LaNi₅H₆ y ZrV₂H_{5.5}

La notación utilizada en la caracterización electroquímica de electrodos y baterías es mAh/g.

Otra magnitud característica es la capacidad máxima (Q_{max}) la cual hace referencia a la capacidad específica de un electrodo o batería determinada a muy bajas corrientes de descarga. A modo de ejemplo para un electrodo que se descarga a corriente constante (I) durante un tiempo (t) con una masa de material activo (m_a) se puede calcular como:

$$Q_{m\acute{a}x} = \frac{I t}{m_a} \quad (1.32)$$

Y para poder comparar el comportamiento de diferentes electrodos cuando estos presentan diferentes capacidades se utiliza la magnitud “C”, muy utilizada por los fabricantes de baterías, la cual hace referencia a la corriente aplicada a un electrodo dividida por su capacidad máxima.

$$C = \frac{I}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (1.33)$$

C depende de los miliamperios hora especificados en la batería y que se usa para poder señalar más fácilmente la intensidad a la que debe cargar o descargar una batería. Por ejemplo si la capacidad nominal es de 100Ah y se descarga a 0.5C (C/2) la descarga debería durar 2 horas a una corriente de 50A. Una batería de C mayor que otra tendrá un coste superior.

El estado de carga (State of charge: SOC) de una batería puede definirse como la capacidad disponible en la batería (Q) respecto de Q_{max} en unidades porcentuales. Suele definir la capacidad actual en lugar de la capacidad nominal.

$$SOC\% = \frac{Q}{Q_{m\acute{a}x}} \cdot 100 \quad (1.34)$$

Otra manera de definirlo es respecto de la concentración de las especies activas en los electrodos. Por ejemplo en el electrodo de MH, se tiene en cuenta la concentración de hidrógeno en la aleación almacenadora de hidrógeno.

$$SOC\% = \frac{[C_H]}{[C_{Hm\acute{a}x.}]} \cdot 100 \quad (1.35)$$

El conocimiento del SOC es particularmente importante para las baterías de gran tamaño, para mantener la batería dentro de una ventana de trabajo seguro y garantizar su duración.

1.5 Objetivos generales de la tesis

Si bien existen numerosos trabajos vinculados con el desarrollo de baterías de níquel-hidruro metálico de alta eficiencia, aún se requiere profundizar la investigación en diferentes aspectos relacionados con las características intrínsecas del electrodo de hidruro metálico.

Con el propósito de contribuir al estudio de materiales formadores de hidruros, se planteó como hipótesis de trabajo que la optimización del comportamiento electroquímico de los electrodos de MH para baterías, depende de las condiciones de preparación de los mismos, de la composición de las aleaciones absorbedoras de hidrógeno y del proceso de hidruración-deshidruración de las mismas.

En el presente trabajo de tesis se proponen como objetivos generales: el diseño, preparación y caracterización de nuevos materiales de electrodo para baterías de níquel-hidruro metálico, a partir de aleaciones formadoras de hidruro. Se pretende aumentar la capacidad de absorción de hidrógeno durante la carga y la actividad catalítica superficial para alcanzar altas velocidades de descarga. Posteriormente se compara el comportamiento en celda electroquímica respecto al funcionamiento en prototipos.

Se caracterizan las aleaciones sintetizadas mediante diferentes técnicas adecuadas para los fines perseguidos: difracción de rayos X, espectroscopía dispersiva de energía, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de impedancia electroquímica, etc., a fin de obtener información sobre las propiedades de los materiales de electrodos en función de las variables de trabajo.

Se desarrolla un modelo fisicoquímico que describe el comportamiento electroquímico de electrodos porosos constituidos por partículas de aleaciones del tipo AB_2 y AB_5 , y conteniendo carbón, parcialmente recubierto con Teflon, como ligante. Este modelo interpreta, describe y predice la respuesta de impedancia de los electrodos de hidruro metálico en diferentes estados de descarga.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

Contenido

2.1 Síntesis de aleaciones formadoras de hidruro.....	43
2.2 Técnicas de caracterización física	46
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	46
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	47
2.2.3 Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDE)	49
2.3. Preparación de muestras.	49
2.3.1 Preparación de las aleaciones	49
2.3.2 Preparación del carbón teflonado	50
2.4 Preparación de los electrodos	50
2.4.1 Preparación de electrodos en pastillas	50
2.4.2 Preparación de electrodos de partícula única	51
2.5 Descripción de la celda electroquímica.....	52
2.6 Caracterización electroquímica de las aleaciones	54
2.6.1 Voltamperometría cíclica	55
2.6.2 Ciclado de carga - descarga	57
2.6.3 Descarga a distintos regímenes de corriente.....	59
2.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	59
2.7. Molienda mecánica.....	63

2.1. Síntesis de aleaciones formadoras de hidruro

Los materiales sintetizados en el laboratorio tienen las composiciones $\text{LaNi}_{4,1}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,5}$; $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{NiMn}_{0,5}\text{Cr}_{0,25}\text{V}_{0,25}$; $\text{LaNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$; $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ y $\text{ZrTiV}_{0,8}\text{NiCr}_{0,52}\text{Mn}_{0,56}\text{Co}_{0,08}\text{Al}_{0,04}$. Los materiales se elaboraron a escala laboratorio por fusión en un horno de arco eléctrico, diseñado y fabricado en el Centro Atómico Bariloche. El horno de arco posee un electrodo no consumible de tungsteno, un crisol de cobre refrigerado indirectamente por agua y un sistema de vacío y barrido de gases mediante gas argón de alta pureza (99,999 %) que permite el control de la atmósfera de trabajo. El funcionamiento se basa en el calor suministrado por la descarga del arco eléctrico de corriente continua que se establece entre el electrodo y el material a fundir a través del plasma formado por el gas ionizado de la atmósfera de fusión.

La fuente del arco voltaico es una fuente de un equipo de soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) que se activa mediante un pulsador.

El sistema de gases dispone una bomba de vacío tipo mecánica, una conexión para tubos de argón, un manovacuómetro y un transductor de presión para bajas presiones.

Posee dos elementos móviles que se controlan desde el interior: i) la torcha central que posee el electrodo de tungsteno, la cual está refrigerada por agua, y está articulada mediante una manguera metálica flexible y ii) una espátula para manipular las muestras, que cuenta con doble cierre de vacío deslizante en el cual se mantiene un vacío dinámico para evitar la entrada de aire atmosférico.

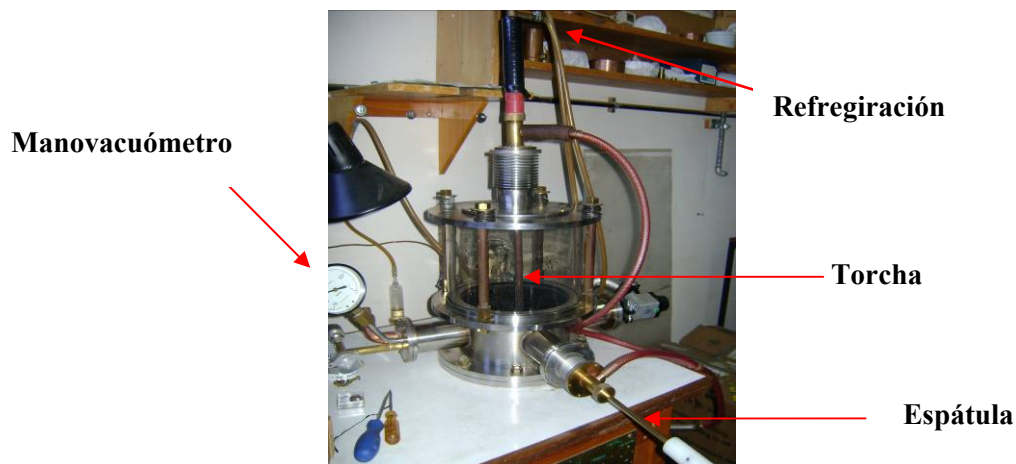


Figura 2.1. Fotografía del horno de arco.



Figura 2.2. Fotografía del crisol con los metales a fundir.

Este tipo de hornos es adecuado para fundir metales reactivos, evitando o minimizando la contaminación con los elementos de la atmósfera y del crisol.

El crisol consiste en una pieza maciza de cobre con uno o varios socavados donde se ubican los pequeños lingotes o botones, *Figura 2.2*.

El procedimiento de operación utilizado fue el siguiente:

1. Verificación del estado de limpieza del horno, paredes internas, torcha, crisol, así como válvulas y sellos de vacío.
2. Colocación del crisol con los elementos a fundir en los alojamientos que el mismo tiene para ello, que consiste en uno o varios hoyos donde los pequeños lingotes resultan generalmente con forma de botón. En uno de esos hoyos se coloca también un botón de sacrificio. Este botón es un trozo de metal reactivo (Zr o Ti) que se funde antes de preparar la aleación con el objetivo de mejorar la pureza de la atmósfera dentro del horno, atrapando el oxígeno y minimizando la concentración del mismo (efecto “getter”).
3. Cierre del horno. Se reduce la presión mediante la bomba mecánica hasta alcanzar la mínima presión posible, que en este caso es del orden de 2,7 Pa.
4. Verificación de estanqueidad para detectar posibles pérdidas de vacío: dejando unos minutos el sistema estanco se registra el inevitable aumento de presión debido al desgas y a una eventual pérdida. Evaluando el flujo de gas correspondiente a ese aumento de presión P , y basado en la experiencia con dicho horno se determina si las condiciones de pérdida “virtual” son aceptables o no para realizar la fusión. En

este caso, el criterio fijado fue que la velocidad de incremento del número de moles $\Delta n/\Delta t$ sea menor que $0,133 \text{ Pa}\cdot\text{dm}^3/\text{s}$, donde $\Delta n/\Delta t$ está evaluado a partir de la ecuación de Boyle-Mariotte. Considerando la temperatura y la presión constantes resulta:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} \propto V \frac{\Delta P}{\Delta t} \quad (2.1)$$

donde V es el volumen del horno.

5. Purga con Argón. Se efectúa una o más purgas evacuando el recinto del horno y dejando entrar aproximadamente media atmósfera de presión de gas argón, y luego haciendo vacío nuevamente.

6. Se fija la presión de la atmósfera de fusión de argón. Un valor adecuado para que se establezca fácilmente la descarga es aproximadamente media atmósfera, o sea del orden de 50 kPa.

7. Pasos previos a la fundición: establecer circulación del agua de refrigeración del crisol y torcha, encendido de la fuente de corriente. Se debe utilizar elementos de protección personal: máscara y pechera de soldadura.

8. Fundición: En este paso se establece el arco eléctrico y se lo dirige primeramente al botón de sacrificio, para luego pasar a la fundición de interés. La misma se realiza moviendo constantemente la torcha en círculos sobre los elementos a fundir, para evitar fuertes calentamientos localizados. La fusión hay que hacerla a intervalos, en forma secuencial, para dar lugar al enfriamiento de las paredes del horno que se calientan por radiación. Su calentamiento excesivo no es conveniente ya que provoca un mayor desgase. Según el tamaño de la masa a fundir y su temperatura de fusión es necesario ajustar la potencia de la fuente de corriente para lograr fundir toda la masa. A su vez, dicha potencia condiciona la duración de cada intervalo de fusión y de enfriamiento. A mayor potencia se necesitan intervalos más cortos de fusión y más largos de enfriamiento.

9. Para asegurar una fundición homogénea, los botones obtenidos son dados vuelta y refundidos dos veces o más.

2.2. Técnicas de caracterización física

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los Rayos X son un tipo de radiación electromagnética originada a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente por la desaceleración de electrones.

El intervalo de longitud de onda que poseen es del orden de las distancias interatómicas en los materiales cristalinos ($\sim 10 \text{ \AA}$). Esto permite que ocurra el fenómeno de difracción de los rayos al atravesar una muestra cristalina. El haz se dispersa en varias direcciones debido a la simetría en la agrupación de átomos, dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg (*Figura 2.3*).

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\theta_d) \quad (2.2)$$

n = un número entero

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos de la red cristalina

θ_d = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

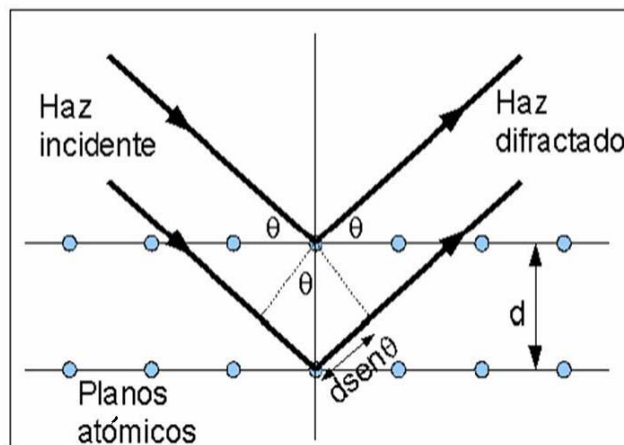


Figura 2.3. Relación gráfica de la ley de Bragg

El método de Difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas para dilucidar estructuras cristalinas debido a su precisión y a la gran experiencia acumulada en el uso de la misma.

En este trabajo se utilizó Difractometría de Polvos, ya que es la única técnica de difracción que se puede aplicar para determinar la composición de elementos cristalinos en una muestra policristalina. La longitud de onda empleada fue radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Todas las muestras medidas fueron preparadas de forma tal que en el portamuestra las partículas de polvo estuvieran orientadas al azar y tuvieran tamaños muy pequeños (del orden de micrones). El ángulo de difracción usado fue $10^\circ < 2\theta_d < 90^\circ$.

Para una mayor comprensión de esta técnica, así como de la interpretación de los difractogramas de rayos X, se pueden consultar Ref. [81,82]

Los espectros de DRX presentados en esta tesis se obtuvieron en un difractómetro de Rayos-X Philips PW1700 del Centro Atómico Bariloche. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando un ánodo de $\text{CuK}\alpha$, filtro de grafito y una velocidad de barrido de 1 grado por minuto. Los resultados obtenidos por la técnica de DRX fueron utilizados para determinar las fases presentes en las aleaciones fabricadas y los parámetros de red de la celda unidad de la fase obtenida.

La difracción de polvos es un método de análisis estructural, que permite identificar los minerales por su estructura cristalina. No se trata pues de un método analítico químico, pero, como veremos más adelante, permite indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

2.2.2. Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido pertenece a una de las técnicas instrumentales clasificada como de estudio de superficies y su funcionalidad se basa en la interacción entre un haz de electrones de alta energía con la muestra. El haz es dirigido sobre la superficie de la muestra realizando un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas (*Figura 2.4*).

Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica. Este instrumento es una herramienta de gran utilidad para el análisis de la microestructura de todo tipo de materiales sólidos tales como por ejemplo: muestras biológicas, materiales metálicos, cerámicos y polvos, la porosidad de plásticos y materiales poliméricos, y aleaciones metálicas entre otros.

Esta técnica permite visualizar imágenes con un rango de aumentos de 10x a 200.000x ya que usa electrones en lugar de radiación electromagnética en el rango de luz visible para formar una imagen.

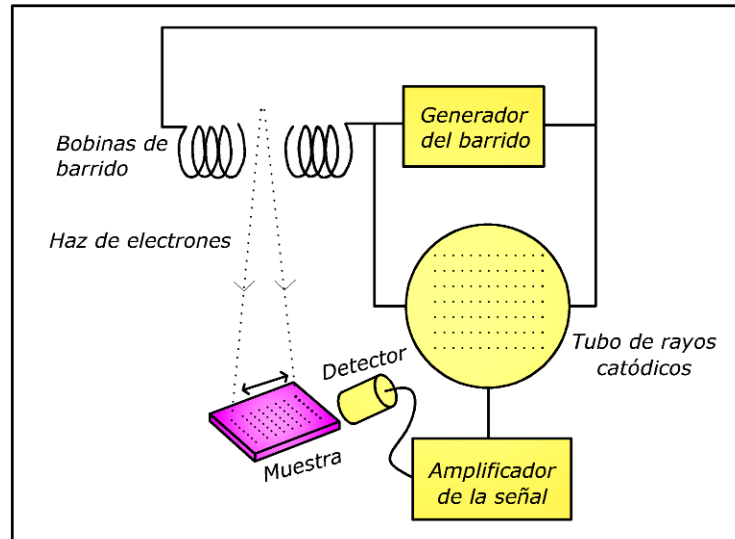


Figura 2.4. Representación del dispositivo del microscopio MEB.

Como resultado de la interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra, se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectados para formar una señal.

Principalmente se detectan las señales de dos “tipos” de electrones: *electrones secundarios*, son electrones de la muestra que han sido dispersados por la interacción con los electrones del haz incidente. Están caracterizados por una energía baja del orden de los 20-50 eV. Dada esta baja energía, solo pueden llegar a la superficie los originados en una pequeña zona contigua a la superficie de la muestra, las pequeñas dimensiones de esta zona son las que permiten obtener las imágenes de máxima resolución. *Electrones retrodispersados*, son electrones del haz incidente que se han dispersado en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente, 10-30 keV. Se originan en zonas más profundas del volumen de interacción y la resolución espacial de las imágenes disminuye. Pero dada la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodispersados con el número atómico Z del elemento con que interacciona, este modo permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada.

Los microscopios utilizados tienen una gran profundidad de campo, lo que permite enfocar grandes áreas de muestra al mismo tiempo que obtener una apariencia tridimensional de la imagen. También producen imágenes de alta resolución, lo que significa que pueden examinarse características espacialmente cercanas en la muestra con una alta magnificación.

Para la obtención de las imágenes presentadas en este trabajo se utilizaron microscopios electrónicos de barrido ubicados en diferentes instituciones, en los capítulos posteriores se hará referencia a ellos.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los microscopios sólo requieren que estas sean conductoras.

Para una mejor descripción de los fundamentos y aplicaciones de esta técnica se puede consultar la bibliografía especializada [83].

2.2.3. Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE)

El analizador dispersivo incorporado en el microscopio electrónico de barrido permite utilizar la técnica de *EDE*, consistente en examinar la emisión de rayos X resultante de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

Los rayos X característicos emitidos por una muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de los fotones incidentes. Estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal, y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. De este manera, con el sistema dispersivo de energía, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra y se puede obtener incluso valores semi-cuantitativos si la concentración de un elemento dado es superior al 1%.

2.3. Preparación de muestras.

2.3.1 Preparación de las aleaciones

Para el armado de los electrodos las aleaciones fueron previamente molidas en mortero de ágata y luego tamizadas utilizando partículas de diferentes diámetros, de acuerdo al análisis a realizar.

2.3.2 Preparación del carbón teflonado.

El carbón utilizado como soporte para el armado de los electrodos fue Vulcan XC72R. Al carbón se le agregó Teflón previamente, ya que este último cumple la función de aglomerante. Para ello se preparó una dispersión de concentración 28 g/l de carbón en agua dejándola en agitación constante a 60 °C, sobre esta se agregó por goteo lento una solución de 94 g/l de Teflón 30 (Du Pont, 63,7 % PTFE) en una relación de 1:5 en volumen a la dispersión de carbón. Luego de 1h en agitación se dejó decantar por 30 min. Una vez decantado el carbón se filtró por succión y se secó en estufa a 100 °C por 12 h. Por último se molió el carbón teflonado hasta obtener una dispersión de diámetros de partículas relativamente uniforme.

El proceso de teflonado sobre el carbono se hace para obtener un material más esponjoso a los fines de mejorar sus características de soporte, que tenga la característica de ser tridimensionalmente estable frente a los ciclos de carga-descarga y con buena conductividad eléctrica [84].

2.4. Preparación de los electrodos

2.4.1. Preparación de electrodos en pastillas

Los electrodos en pastillas se armaron utilizando 75 mg de la aleación a estudiar previamente pulverizada mezclada con 75 mg del soporte de carbón teflonado hasta obtener una pasta homogénea. Luego haciendo uso de un pastillero, esta mezcla se compactó en una prensa sobre una malla de níquel. Esta malla actúa como colector de corriente y está conectada a un alambre de níquel que cumple la función de contacto eléctrico. Obteniéndose de esta manera un electrodo con forma de disco de aproximadamente 1 cm² de área transversal y 1,4 mm de espesor. La presión utilizada fue de 2000 Kg/cm² [85,86]. En la *Figura 2.5* se presenta un esquema de la preparación de los electrodos, y la *Figura 2.6* es una fotografía del pastillero utilizado.

El material de carbono actúa como soporte de los polvos de la aleación, al mismo tiempo que funciona como conductor de corriente.

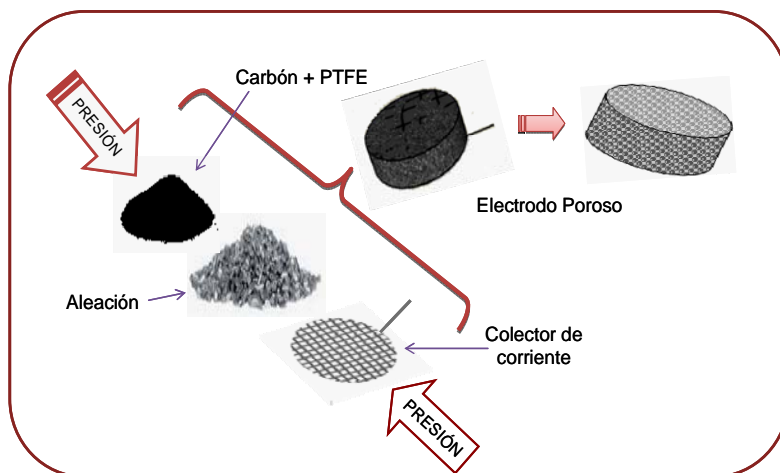


Figura 2.5. Esquema de preparación de los electrodos en pastillas.



Figura 2.6. Fotografía del pastillero

2.4.2. Preparación de electrodos de partícula única

Los electrodos de partícula única fueron construidos utilizando como soporte externo puntas descartables de micropipetas, dentro de las cuales se insertó una sola partícula de aleación de un diámetro menor a 1mm. Como contacto eléctrico se utilizó un alambre de Ni que soportaba a la partícula por presión dentro de un soporte de Teflón roscado. Luego las puntas descartables se cargaron con una resina epóxica líquida por succión (para evitar la formación de burbujas de aire dentro de la resina). Una vez fraguada la resina se devastaron los extremos de las puntas descartables hasta hacer contacto con la aleación dejando expuesta un área del orden de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, el área expuesta fue pulida hasta espejo con alúmina y luego lavada con agua destilada. La Figura 2.7 muestra un esquema del dispositivo.

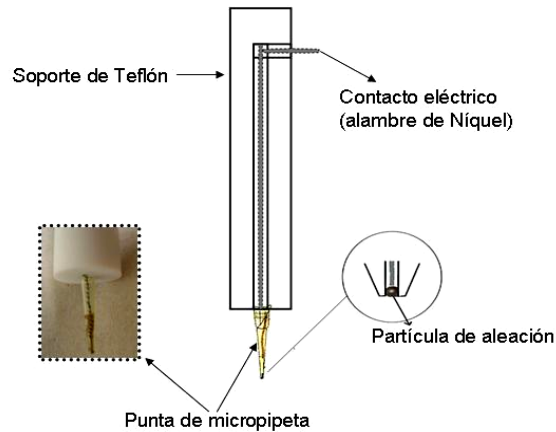


Figura 2.7. Esquema del electrodo y el soporte

2.5. Descripción de la celda electroquímica

Para caracterizar electroquímicamente las aleaciones, se utilizó una celda electroquímica consistente en cuatro tubos de vidrio dispuestos en forma tal que tres de ellos estuvieran alineados, y el cuarto ubicado perpendicularmente al del medio. Los compartimentos exteriores se utilizaron para dos contra electrodos de NiOOH sinterizado de alta área. El compartimento central lo ocupó el electrodo de trabajo y el cuarto compartimento lateral es ocupado por el electrodo de referencia el cual está provisto de un capilar de “Luggin-Haber” para disminuir la resistencia óhmica de la celda.

En la *Figura 2.8* se muestra un esquema de la celda junto a una fotografía de la misma.

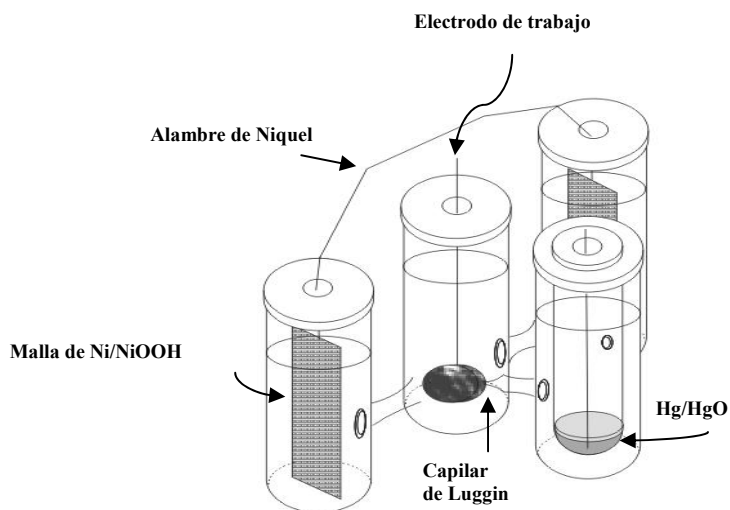


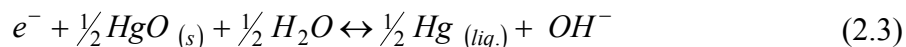
Figura 2.8. a). Esquema de la celda. b) Foto de una de las celdas electroquímicas utilizadas en este trabajo.

Los experimentos se realizaron con las celdas cerradas con tapones de teflón perforados, para permitir la salida de los gases generados durante el ciclado y sumergidas en baños termostatzados para mantener constante la temperatura del sistema.

Electrodo de referencia: en este trabajo se ha utilizado el electrodo de referencia de Mercurio/óxido de Mercurio (Hg/HgO) en KOH [6M], el cual es estable y confiable en el

sistema estudiado siendo además de fácil preparación. Este electrodo mantiene su potencial constante y se utiliza para medir el comportamiento del potencial en el electrodo de trabajo.

La reacción reversible que se produce en el electrodo de referencia es:



Y el potencial de equilibrio referido al electrodo normal de hidrógeno, a 25 °C es:

$$E^{\circ}(V) = 0,926 - 0,0591 pH \quad (2.4)$$

tomando como unidad a la actividad del agua. Reordenando la fórmula, para expresarla en términos de concentración de oxhidrilos [OH⁻], resulta:

$$E^{\circ}(V) = 0,0986 - 0,0591 \log[OH^{-}] \quad (2.5)$$

En todas las experiencias realizadas en este trabajo los potenciales serán referidos al potencial del electrodo Hg/HgO/6MKOH (estándar de Hg/HgO).

Contraelectrodo: este electrodo es necesario para permitir la circulación de corriente en la celda. Está constituido por una malla de Ni/NiOOH sinterizado, la cual ofrece una gran área específica, encontrándose unida a un alambre de níquel que opera como colector de corriente. En este sistema, se colocaron dos contraelectrodos para mejorar la distribución de corriente.

El electrolito utilizado en todo este trabajo de tesis fue una solución de hidróxido de potasio de concentración 6 M preparada a partir del hidróxido de grado analítico y agua bidestilada y desionizada en un equipo milliQ.

2.6. Caracterización electroquímica de las aleaciones

Para las experiencias electroquímicas llevadas a cabo se utilizaron básicamente los siguientes equipamientos:

- Potenciostato-Galvanostato PAR 273 de la firma EG&G Princeton Applied Research con interfase GPIB de la firma National Instruments.
- Analizador de respuesta en frecuencia (FRA) Solartron 1255 de la firma Schlumberger Technologies anexo al PAR 273.

- Ciclador de Baterías ARBIN 2000 de 16 canales de la firma ARBIN
- Potenciostato-Galvanostato – ZRA de la firma GAMRY modelo Reference 3000

Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a una temperatura de 30 °C.

2.6.1 Voltamperometría cíclica

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

En esta técnica se aplica al electrodo de trabajo un potencial que cambia linealmente con el tiempo, se realiza lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la *Figura 2.9*. Se mide la respuesta de la corriente a este potencial aplicado. En esta técnica el potencial se inicia en un valor inicial $E_{\lambda 1}$ hasta un valor de corte denominado $E_{\lambda 2}$. Para luego invertir la dirección de barrido hasta volver al potencial inicial. En este tipo de perturbación, la pendiente del cambio de potencial en función del tiempo se conoce como "velocidad de barrido" $v = dE/dt$, durante un tiempo $t = \lambda$. Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería mas adecuado mencionar que existen tres valores de potencial importantes, el potencial inicial, el potencial de corte anódico y el potencial de corte catódico. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario, cambiar el sentido del barrido de potencial y a amplitud de éste, así como también la velocidad de todo el ciclo o de alguna de sus partes por separado usando los controladores del generador de barrido.

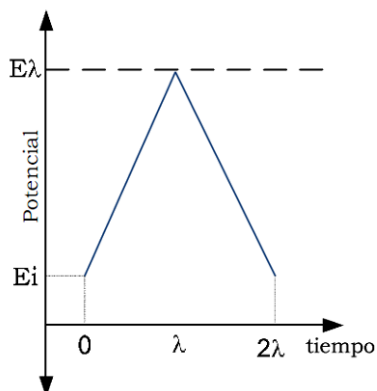


Figura 2.9. Barrido de potencial triangular

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial es similar a la presentada en la *Figura 2.10*. Suponiendo que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial. Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción de las especies generadas en la electrooxidación. El ciclo finaliza a un valor de potencial, que en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción, son la corriente obtenida en los máximos, llamadas corriente de pico anódica (i_{pa}) y corriente de pico catódica (i_{pc}), respectivamente.

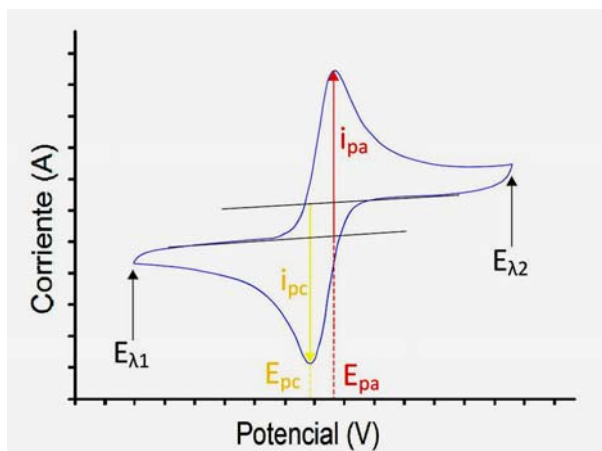


Figura 2.10. Esquema ilustrativo de un voltamperograma cíclico completo de una cupla redox.

Los voltamperogramas cíclicos de sistemas electroquímicos a menudo pueden ser mucho más complicados que el mostrado en la *Figura 2.10*. En esos casos se requiere de un poco de ingenio y persistencia para determinar qué picos pertenecen a qué especies o procesos. A pesar de estos inconvenientes menores, la técnica de voltamperometría cíclica es un método electro-analítico versátil y relativamente sensible, apropiado para el análisis de sistemas de interés para el desarrollo de baterías. Con esta técnica se pueden identificar cuplas redox (deseables para baterías secundarias), muchas veces el voltamperograma sirve como “huella dactilar electroquímica”, ya que cada proceso de electrodo en condiciones experimentales definidas presenta un voltamperograma característico y puede proporcionar una herramienta para ayudar a esclarecer sistemas electroquímicos complejos.

Esta técnica es utilizada en el estudio de aleaciones AB_5 para obtener información acerca de la capacidad catalítica para la generación de hidrógeno, comparando las corrientes de desprendimiento a bajos sobrepotenciales. También se utiliza para comparar la reversibilidad de los procesos de absorción y desorción de hidrógeno para las distintas aleaciones, estudiando la posición (sobrepotencial) y el área (carga) de los picos de desprendimiento de hidrógeno.

2.6.2. Ciclado de carga – descarga

Esta técnica se utiliza para conocer la cantidad de hidrógeno absorbido por la aleación. Se mide la capacidad de descarga electroquímica expresada en mili ampere hora por gramo de aleación ($\text{mA}\cdot\text{h/g}$). Se denomina ciclo de carga-descarga a una carga y descarga completa. En la *Figura 2.11*, se esquematizan los dos procesos de carga y descarga electroquímica junto a las reacciones que ocurren en dichos procesos.

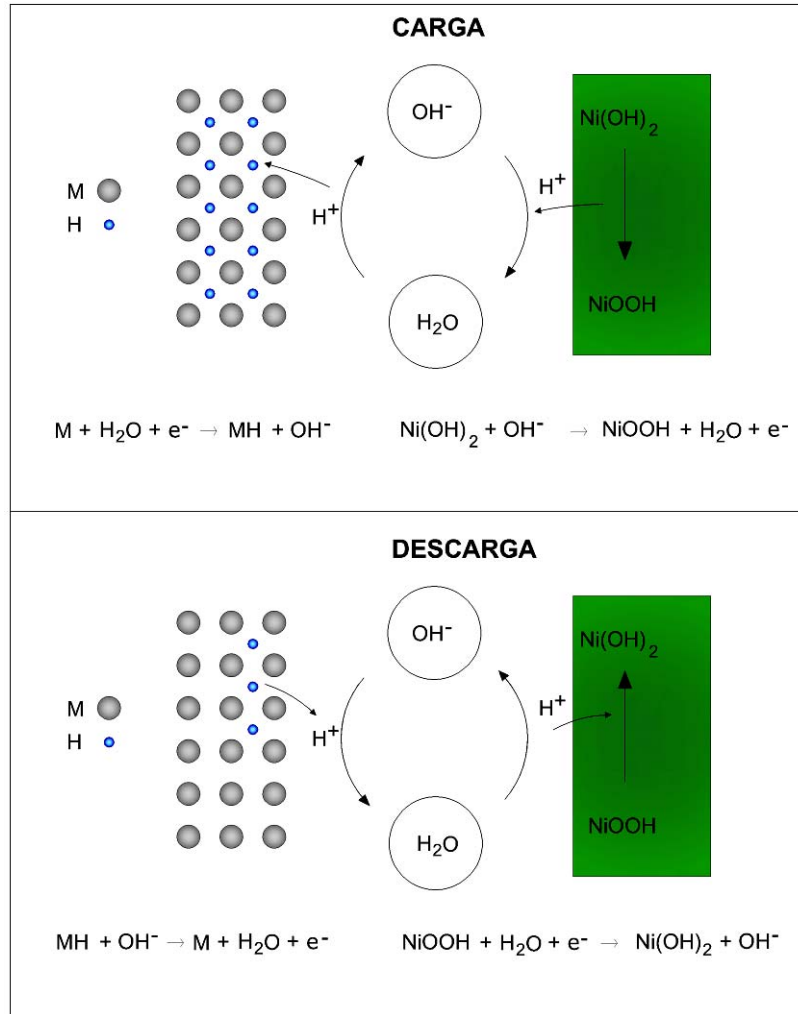


Figura 2.11. Esquema representativo de los procesos de carga y descarga que ocurren en una batería de Níquel e hidruro metálico.

La carga consiste en la absorción de hidrógeno por la aleación (formación del hidruro). Se realizó aplicando una corriente catódica al electrodo de trabajo durante un tiempo tal que excediera al tiempo correspondiente para alcanzar la capacidad teórica máxima. Por ejemplo, si una aleación tiene una capacidad teórica máxima de 100 mA.h/g y se aplica una corriente catódica de 50 mA/g, la aleación debería alcanzar esa capacidad en 2 horas; en la práctica, se debe aplicar un tiempo mayor a dos horas de carga debido a que existen numerosos fenómenos (oxidación, irreversibilidad, resistencias del sistema, etc.) que impiden esa linealidad. Es necesario aclarar que experimentalmente nunca se alcanza la capacidad teórica en las aleaciones formadoras de hidruro debido a las irreversibilidades inherentes al sistema.

La descarga se realizó inmediatamente después de finalizado el proceso de carga. Se aplicó una corriente anódica a la celda (lo que genera la descomposición del hidruro). La finalización de la descarga se determinó por voltaje y no por tiempo como en el caso de la carga. En todos los casos estudiados en este trabajo, el valor del potencial de corte fue de $V_c = -0,6$ V. Durante este tipo de experimentos se grafica la respuesta de potencial en función del tiempo, brindando información de los potenciales de desprendimiento de hidrógeno y de los potenciales de las mesetas durante la descarga. El cálculo de la capacidad de descarga (C_d) se hizo multiplicando el valor de la corriente de descarga (I_d) por el tiempo que transcurrió hasta que el potencial del electrodo de trabajo alcanzó el valor prefijado $-0,6$ V (t_d). A este producto se lo dividió por la masa de aleación utilizada (m_a) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$C_d = \frac{I_d t_d}{m_a} \quad (2.6)$$

2.6.3. Descarga a distintos regímenes de corriente

Conocida también como *rate capability* o *High Rate Dischargeability (HRD)*. Esta técnica se utiliza para estudiar el comportamiento de la aleación en descargas rápidas utilizando distintos valores de corriente de descarga. A medida que se aumenta la corriente aumentan las resistencias o sobrepotenciales del sistema electroquímico, lo que ocasiona, a altos valores de corriente, una disminución de la cantidad de energía que puede entregar la batería.

Los pasos de carga y descarga se llevaron a cabo siguiendo un procedimiento similar al realizado en los experimentos de ciclado, variando solamente las corrientes de descarga. De acuerdo a los valores de capacidad obtenidos para las aleaciones, el rango de corrientes de descarga utilizadas estuvo comprendido entre 2.5 y 90 mA.

Esta técnica es útil para comparar la cinética de descarga de los distintos electrodos.

2.6.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La creciente complejidad de los sistemas electroquímicos ha conducido a desarrollar un mayor número de técnicas para su estudio, entre ellas, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIE*). Inicialmente, esta técnica se utilizó para la determinación de la

capacitancia de la doble capa eléctrica y para polarografía de corriente alterna. En la actualidad se utiliza en la caracterización de procesos de electrodo y de interfases complejas [87]. Cuando los datos son analizados empleando un modelo fisicoquímico se puede obtener información sobre el mecanismo de reacción involucrado, como también sobre parámetros estructurales y cinéticos. La técnica distingue los procesos que ocurren en un sistema según las diferentes constantes de tiempo de los mismos, pudiéndose entonces estudiarlos separadamente y obtener valores de parámetros de los mismos.

La descripción del proceso de medida es quizás un poco más compleja que para las técnicas anteriores, pero en los siguientes párrafos se intentará explicar esta técnica de manera simplificada.

Si un dado sistema electroquímico, caracterizado por un estado estacionario de corriente/potencial constantes, es perturbado por una señal de potencial sinusoidal de pequeña amplitud, la respuesta en corriente corresponderá también a una señal sinusoidal de la misma frecuencia pero desfasada en el tiempo respecto del potencial en un ángulo. También es posible aplicar una señal de corriente de pequeña amplitud y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Matemáticamente puede expresarse como:

$$E(t) = E_o \text{ sen } (\omega t) \quad (2.7)$$

$$I(t) = I_o \text{ sen } (\omega t - \phi) \quad (2.8)$$

Donde:

$$\omega = 2 \pi f \quad (2.9)$$

Siendo $E(t)$ e $I(t)$ las señales de potencial y corriente en función del tiempo, E_o e I_o las amplitudes respectivas, t el tiempo y f la frecuencia de la señal. De manera análoga a la ley de Ohm se puede calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_o \text{ sen } (\omega t)}{I_o \text{ sen } (\omega t - \phi)} \quad (2.10)$$

Esta función impedancia genera un numero complejo compuesto de una parte real (Z_r o Z') y de su parte imaginaria (Z_i o Z''). Un registro de los valores de impedancia a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia” como se observa en la *Figura 2.12*. Este es un diagrama típico para la representación de la respuesta de las EIE llamado diagrama de Nyquist *Figura 2.12*, también se inutilizan los diagramas de Bode, donde se representan el módulo y la fase de la impedancia en función de la frecuencia, f .

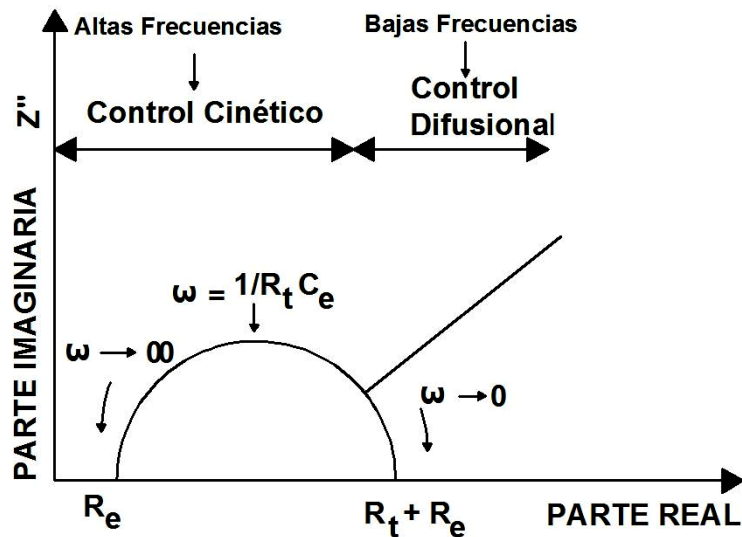


Figura 2.12. Diagrama típico de Nyquist para la representación de la respuesta de EIE de un electrodo poroso.

Los resultados de esta técnica pueden ser estudiados desde dos puntos de vista:

- Por modelado teórico lo cual implica describir todos los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el sistema en términos de un modelo del tipo entrada (potencial)/salida (corriente), basado en los procesos electroquímicos.
- Por medio de la comparación de la respuesta obtenida con un circuito eléctrico equivalente ante las mismas perturbaciones, calculando en este caso los componentes de un circuito que daría la misma respuesta que el sistema electroquímico.

Ambos métodos son adecuados dependiendo de lo que se necesite estudiar, la utilización de circuitos equivalentes proporciona una manera rápida de determinar parámetros

característicos de algunos sistemas sencillos, como por ejemplo la resistencia de transferencia de carga (R_t) y la resistencia del electrolito o del medio separador en el caso de una batería (R_i) y la capacidad de doble capa eléctrica (C_{dl}) con lo cual se podría calcular el área interfacial (A_i). Por otro lado realizando simulaciones de modelado teórico se pueden calcular no solo estos parámetros sino otros tales como: constantes de velocidad de reacción, áreas activas, corrientes de intercambio, porosidad, coeficiente de difusión (D_H) etc. pero para ello se debe contar con mayor tiempo ya que cada proceso, condición y geometría de electrodo necesita de un modelo teórico distinto. En esta tesis se utilizará el primer método.

En el capítulo 3 se explicará con detalle el desarrollo matemático dependiendo de las condiciones en las que realizaron las medidas como ser: tipo de electrodo o el proceso a estudiar.

Para la mayoría de los estudios de EIE realizados en esta Tesis se utilizaron las siguientes condiciones experimentales: para comenzar los experimentos se ciclaron los electrodos hasta la activación completa de la aleación, siendo su capacidad estable, esta condición se obtiene en la mayoría de los casos después de al menos 25 ciclos. Posteriormente, se descargaron los electrodos hasta un estado de carga (SOC) deseado, se dejó a circuito abierto por 15 min y se tomó ese potencial como potencial de equilibrio, ese fue el potencial aplicado para las medidas de EIE. Los espectros de EIE fueron tomados a potencial constante en el rango de frecuencias fijado.

Se tomaron en cuenta las consideraciones recomendadas en la literatura [88].

- *Intervalo de frecuencia.* El intervalo de frecuencias utilizado en el presente trabajo fue aproximadamente desde 10^{-4} a 10^4 Hz. Es recomendable que el intervalo de frecuencias usado sea lo más amplio posible (que permita determinar el tiempo en el cual puede obtenerse un espectro representativo y definir si es posible prescindir de datos a bajas frecuencias, en posteriores experimentos). Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas.
- *Linealidad.* La teoría que fundamenta la técnica de EIE se soporta en sistemas lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente, sistemas no lineales. Para trabajar en forma lineal, la amplitud de la señal utilizada debe ser lo suficientemente pequeña de manera que la linealidad requerida se cumpla. Para ello, se recomienda generalmente el uso de una amplitud inferior a 10 mV [89]. La amplitud de la señal utilizada en las mediciones realizadas para esta tesis fueron 5 y 10 mV.

- *Señales espurias.* La técnica de EIE es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. Por lo anterior, se debe prestar atención a las conexiones eléctricas y a un buen diseño de la celda experimental, para obtener una distribución de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo de trabajo. El diseño de la celda, incluyendo dos contra-electrodos y un capilar de Luggin para el electrodo de referencia, ayudan a minimizar estas señales (ver sección 2.5).
- *Numero de datos.* Cuanto más elevado sea el número de frecuencias en un espectro de impedancia, mayor será la exactitud de cualquier análisis de datos, aunque consecuentemente se incrementara el tiempo de medición. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos. En este trabajo se realizaron mediciones para 25 valores de frecuencia comprendidos entre 10^{-4} a 10^4 Hz.

Las mediciones de EIE se realizaron con un potencióstato/galvanostato Potencióstato-Galvanostato PAR 273 adosado a un Analizador de respuesta en frecuencia (FRA) Solartron 1255 y en un Galvanostato – ZRA de la firma GAMRY modelo Reference 3000.

2.7. Molienda mecánica

La molienda mecánica es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde el polvo que se deposita en su interior se suelta, se rompe y se vuelve a soldar. El objetivo es reducir el tamaño de partícula, cambiar su forma o crear proceso de mezcla y soldadura, obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos.

El sistema de bola-polvo-bola y sus colisiones producen que el polvo quede atrapado entre las bolas y sufra procesos de deformación y fractura, para conseguir en la molienda un polvo con una forma y tamaño adecuado para los estudios posteriores.

Si se realiza un estudio del proceso de molienda cuando se trabaja con diferentes aleaciones el comportamiento es distinto, ya que los materiales dúctiles absorben más energía mecánica de deformación que los frágiles dando lugar a tres combinaciones posibles. Es conveniente clasificar los componentes en polvo en sistemas (i) dúctil - dúctil, (ii) dúctil - frágil, y (iii) quebradizos – frágiles [90].

En la preparación de compuesto formadores de hidruros se utilizó un molino de marca Spex 8000D, *Figura 2.13*. Este molino funciona según el mismo principio que el

molino vibratorio en una dimensión, pero de una manera más compleja debido a los 3 grados de libertad de vibración. El movimiento tridimensional implica cuatro factores: la velocidad de la vibración, la amplitud horizontal, la amplitud vertical y del ángulo de fase.

Posee una cámara de molienda que consiste en un cilindro hueco en la cual se introducen los polvos junto con los cuerpos molidores (bolas de diferentes tamaños).



Figura 2.13. a). Molino SPEX 8000 **b).** Cilindro de molienda, tapa, bolas y sello metálico.

Con el molino en funcionamiento, la fuerza de impacto de las bolas es muy grande, causa la ruptura de las partículas del polvo al impactar contra el cilindro y su superficie, y modifica la morfología de los polvos dando lugar a la aparición de uniones frías cuando las partículas están siendo aplastadas, y se forman nuevas partículas por la combinación de la materia prima inicial.

Capítulo 3

Modelo Físicoquímico

Contenido

3.1 Introducción.....	66
3.2 Desarrollo teórico	66
3.2.1 Modelo dinámico del electrodo de hidruro metálico.....	66
3.2.2 Morfología del electrodo MH.....	67
3.2.3 Ecuaciones gobernantes.....	69
3.2.4 Derivación teórica de la función impedancia Z_p	76

3.1. Introducción

El planteo de modelos debe permitir explicar el comportamiento del sistema y predecir su respuesta ante distintos estímulos. En este trabajo de Tesis, el modelo planteado debe permitir simular la respuesta en impedancia de electrodos para baterías Ni-MH.

El modelo describe a los electrodos individualmente como una estructura porosa donde los procesos electroquímicos se llevan a cabo en la interfase material activo/electrolito

Con relación al modelado de los procesos físicoquímicos que tienen lugar en baterías recargables basadas en materiales de intercalación, existen en la bibliografía algunos trabajos, sobre todo en relación con la batería de Ni/MH. Paxton y Newman [91], desarrollaron un modelo basado en la teoría macro-homogénea de Newman [92], para describir el proceso de descarga de esta batería, sin embargo fue excluida en ese análisis la reacción de evolución de oxígeno que tiene importancia durante la carga y la sobrecarga. Un modelo más reciente de Gu et al. [93] tiene en cuenta las reacciones de evolución de O₂ en el Ni y recombinación en el electrodo de MH, considerando un modelo sencillo de dos fases. Los modelos desarrollados más recientemente [94,95] tienden a simplificar los modelos descritos anteriormente buscando reducir la complejidad de los mismos y el número de parámetros, sin perder capacidad predictiva, sobre todo para la estimación del estado de carga de la batería en condiciones de operación y la determinación de los procesos y parámetros controlantes.

El modelado y simulación de las baterías es un método útil porque un buen modelo de celda puede ser utilizado para identificar el mecanismo de la batería, determinar los procesos de control y predecir el rendimiento de la misma.

3.2. Desarrollo del modelo

3.2.1. Modelo dinámico del electrodo de hidruro metálico

El almacenamiento electroquímico de energía en este electrodo se basa en las características reversibles de la cupla redox formada entre la aleación y la aleación hidrurada. Durante la carga del electrodo se produce la inserción de hidrógeno en la estructura de la aleación y este proceso se invierte durante la descarga.



3.2.2. Morfología del electrodo MH

En primer lugar se hace una descripción del sistema electroquímico y de las consideraciones y suposiciones a tener en cuenta para la elaboración del modelo. El sistema estudiado consiste en una fase líquida (electrolito o solución), una fase sólida (electrodo poroso, formado por partículas de aleación y partículas de carbón teflonado) y una interfase entre ambas, en la cual ocurren los procesos electroquímicos y en donde se genera la doble capa eléctrica. El modelo considera la naturaleza porosa del electrodo, las conductividades del sólido y del líquido, los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase material activo/electrolito, el proceso de difusión de H en las partículas de aleación y los procesos de transporte en la solución electrolítica.

El electrodo de trabajo es un electrodo poroso consistente en una malla de Ni sobre la cual se prensa una mezcla de polvos de aleación formadora de hidruro y polvos de carbón teflonado. Se considera éste como un empaquetamiento de esferas de aleación formadora de hidruro de radio promedio (R_a) y esferas de carbón que actúan como aglomerante y conductor eléctrico, como se muestra en la *Figura 3.1*. Se supone que la reacción de H se produce solo sobre las esferas de aleación y que las ecuaciones que describen la difusión de H en las partículas de aleación obedecen una geometría esférica radial.

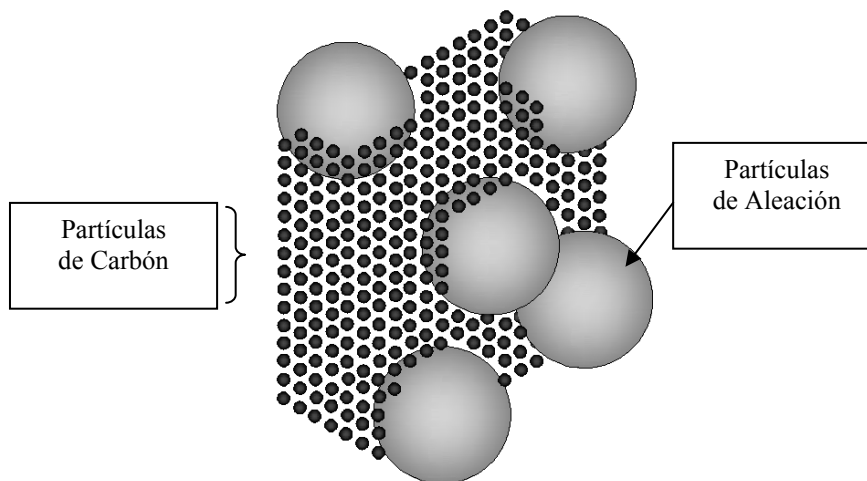


Figura 3.1. Representación esquemática de una sección del electrodo de MH.

Se considera un electrodo (en un estado de carga SOC cualquiera) en forma de lámina plana de espesor L en contacto con un colector de corriente (malla de Ni soldada a un alambre de Ni) en $z = 0$. El electrolito llena los intersticios entre las partículas de aleación y las de carbón [96]. Para facilitar la comprensión del desarrollo del modelo, en la

Figura 3.2 se muestra un esquema de la distribución de potencial y el sentido de circulación de la corriente en el electrodo y en el electrolito como una función de z . Allí se representa al electrodo de trabajo adosado al colector de corriente así como también la variación de los potenciales (Φ) y sentido de las corrientes (en las ecuaciones del modelo se utilizará la densidad de corriente i , es decir, la corriente por unidad de área, A/cm^2) tanto en la solución electrolítica (subíndice e - *electrolito*) como en el material activo del electrodo (subíndice s - *sólido*). La caída de los potenciales se debe a las resistencias del sistema al transporte de cargas tanto en el líquido como en el sólido.

El problema que se desea resolver es determinar el comportamiento del potencial medido E_T para una dada perturbación de corriente i_T .

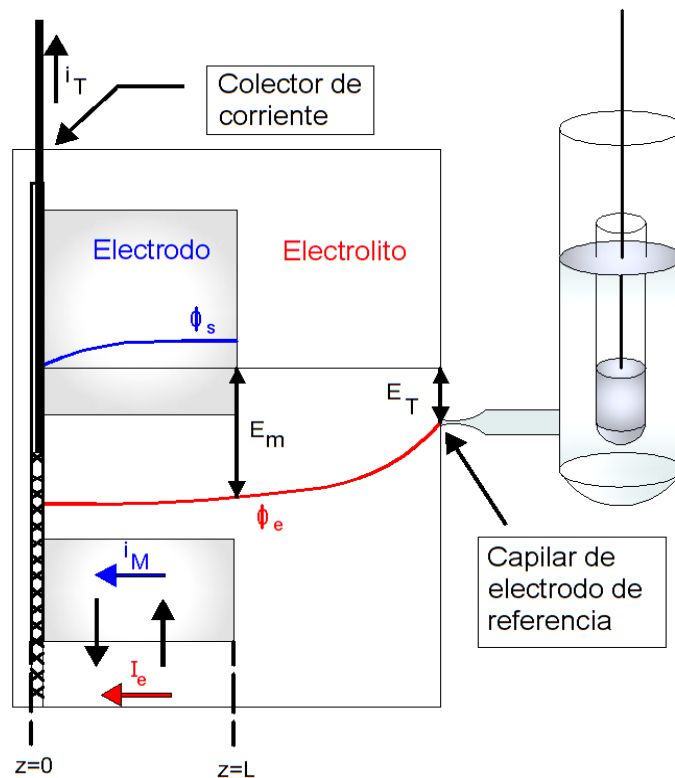


Figura 3.2. Distribución de potencial en las fases sólida y líquida de un electrodo poroso.

Para dicho propósito se desarrolló un modelo físicoquímico en el cual se tienen en cuenta las consideraciones y suposiciones antes mencionadas, así como también los procesos de transporte en soluciones electrolíticas concentradas, tomando como base la teoría de Newman [92], para electrolitos binarios concentrados y en la teoría clásica de electrodos porosos inundados [97,98]. Cabe destacar que para este modelo se ha considerado que todos los procesos transcurren en condiciones isotérmicas.

3.2.3. Ecuaciones gobernantes

Balance de materia en el electrolito

Debido a la geometría del electrodo solo se consideraran los gradientes en la dirección z , el balance de materia en el electrolito puede expresarse [92]:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D_H \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + t_- \frac{\nabla i_e}{F} - \frac{i_f}{F} A_a \quad (3.1)$$

$$\nabla i_e = i_{Cdl} A_i + i_f A_a \quad (3.2)$$

donde ε es la porosidad, c es la concentración de KOH, t es el tiempo, D_H el coeficiente de difusión de H, t_- es el número de transporte del anión (OH)⁻, F es la constante de Faraday, i_e es la densidad de corriente en el electrolito, i_f a la corriente faradaica, i_{Cdl} corriente de carga de la doble capa eléctrica, A_i es el área de interfase total por unidad de volumen y A_a el área activa por unidad de volumen del electrodo.

Densidad de corriente total

La densidad de corriente total (i_T) está dada por las contribuciones de la densidad de corriente en el sólido (i_s) y la densidad de corriente en el electrolito (i_e), tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$i_T = i_s + i_e \quad (3.3)$$

donde las densidades de corriente están dadas por:

a- Ley de Ohm modificada para electrolitos muy concentrados (aproximación: $\nabla f = 0$)

$$i_e = -\kappa \nabla \phi_e - \frac{2RT}{F} \kappa \left(\frac{t_+}{c} + \frac{1}{2c_0} \right) \nabla c \quad (3.4)$$

donde t_+ el número de transporte de los cationes K⁺, c_0 la concentración del solvente (agua) y κ es la conductividad específica del electrolito, la que presenta una relación con la porosidad (ε) dada por:

$$\kappa = \kappa_0 \varepsilon^{1,5} \quad (3.5)$$

Siendo κ_0 la conductividad del electrolito y "1,5" el factor de tortuosidad del sistema [99].

b- Ley de Ohm en el sólido

$$i_s = -\sigma \nabla \phi_s \quad (3.6)$$

donde i_s es la densidad de corriente en el sólido, σ es la conductividad específica del sólido, y ϕ_s el potencial en el sólido.

Considerando las ecuaciones (3.3), (3.4) y (3.6)

$$i_e S = \nabla E - \frac{2RT}{F} \left(\frac{t_+}{c} + \frac{1}{2c_o} \right) \nabla c + \frac{i_T}{\sigma} \quad (3.7)$$

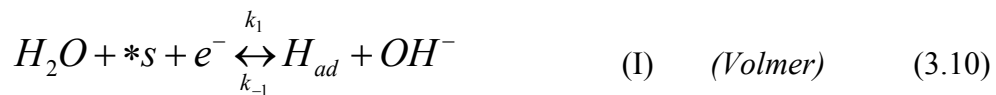
Donde:

$$E = \phi_s - \phi_e \quad (3.8)$$

$$S = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa} \quad (3.9)$$

Expresión para la densidad de corriente faradaica (i_f)

Como se mencionó en el capítulo 1, el proceso de hidruración/deshidruración se compone de varias etapas y el proceso de hidruración puede ocurrir en paralelo con el desprendimiento de hidrógeno. Para el desarrollo del modelo dinámico se consideran las siguientes etapas:



Las velocidades de estas reacciones se denotarán con la letra v_i donde $i=I, II, III$ o IV . En el siguiente análisis se supone que $v_{III} \ll v_{II}$ por lo que la evolución de hidrógeno se lleva adelante principalmente por la reacción de Heyrovsky [100–102].

Por otro lado, para el caso de las aleaciones del tipo AB_5 para potenciales cercanos al de hidruración se puede considerar que la absorción prevalece sobre la de desprendimiento. Para estas condiciones, se obtiene el siguiente equilibrio como proceso global para la hidruración:



Donde $*i$ es un sitio intersticial en la aleación. Este proceso ocurre en la superficie de las partículas de aleación, interfase de contacto del material activo con el electrolito.

El balance para la corriente farádica del proceso global puede escribirse como:

$$i_f = -F(c_o k_1(1 - \theta) - c k_{-1}\theta) \quad (3.15)$$

$$\text{Siendo } k_1 = k_1^o e^{-\frac{\alpha FE}{RT}} \quad (3.16)$$

donde las k_1 corresponden a las constantes cinéticas de los i pasos, θ es el grado de cubrimiento y α es el coeficiente de transferencia de carga.

Para definir α , es conveniente definir primero al coeficiente de simetría (β). El coeficiente β es una constante adimensional cuyo valor está comprendido entre 0 y 1. Su significado se relaciona con la simetría de la barrera de energía de activación involucrada en un paso elemental de transferencia de carga. Este coeficiente es una característica intrínseca de la reacción de que se trate, de la interfase correspondiente y no depende del potencial aplicado para reacciones electródicas rápidas. Generalmente en la práctica se toma $\beta=1/2$, suponiendo la validez de leyes idénticas para describir a los procesos anódicos y catódicos.

Los coeficientes de transferencia de carga (anódicos y catódicos) son los que describen el comportamiento de las pendientes de Tafel de una reacción de múltiples pasos, pueden depender del potencial aplicado y son muy importantes en la determinación de mecanismos de reacción.

Cuando se plantea una reacción de un solo paso en el que se transfiere un solo electrón los coeficientes de transferencia de carga toman los valores de los coeficientes de simetría.

$$\alpha_a = 1 - \beta \approx 0.5 \quad (3.17)$$

$$\alpha_c = \beta \approx 0.5 \quad (3.18)$$

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \quad (3.19)$$

Teniendo en cuenta la rápida respuesta dinámica de la reacción de absorción de hidrógeno (ecuación 3.13), se puede asumir que la misma se encuentra siempre en equilibrio y se cumple la siguiente relación [95].

$$k_4 \theta(1-x) = k_{-4} x(1-\theta) \quad (3.20)$$

Donde x corresponde a la concentración de hidrógeno en la aleación y despejando θ y reemplazando en la ecuación 3.16 resulta la ecuación 3.21.

$$i_f = -F \left(k_1^0 c_o \frac{K_{eq}(1-x)}{K_{eq}(1-x)+x} e^{-\frac{\alpha FE}{RT}} - k_{-1}^0 c \frac{x}{K_{eq}(1-x)+x} e^{\frac{(1-\alpha)FE}{RT}} \right) \quad (3.21)$$

$$\text{donde: } K_{eq} = \frac{k_{-4}}{k_4} \quad (3.22)$$

El sobrepotencial en función del tiempo se define como la diferencia entre el potencial medido (E_T) y el potencial de equilibrio en un estado de referencia (E_{ref}^{eq}), en general se usa $x_{ref} = 0,5$ (siendo x la concentración fraccional de átomos de hidrógeno absorbidos en la interfase de las partículas metálicas y el electrolito).

$$\eta(t) = E_T - E_{ref}^{eq} \quad (3.23)$$

Consecuentemente, la densidad de corriente de intercambio para el estado de referencia puede expresarse como:

$$i_{ref}^o = F \left(k_1^0 c_{ref}^o \frac{K_{eq}(1-x_{ref})}{K_{eq}(1-x_{ref})+x_{ref}} e^{-\frac{\alpha FE_{ref}^{eq}}{RT}} \right) = F \left(k_{-1}^0 c_{ref} \frac{x_{ref}}{K_{eq}(1-x_{ref})+x_{ref}} e^{\frac{(1-\alpha)FE_{ref}^{eq}}{RT}} \right) \quad (3.24)$$

Dividiendo y multiplicando la ecuación 3.22 por i_{ref}^o resulta la expresión para la densidad de corriente faradámica como una función de la concentración de hidrógeno, la constante de equilibrio y el sobrepotencial (ecuación 3.25).

$$i_f = i_{ref}^o \left(\frac{x_s}{x_{ref}} \frac{(x_{ref} + K_{eq}(1 - x_{ref}))}{(x_s + K_{eq}(1 - x_s))} \frac{c}{c_{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \frac{(1 - x_s)}{(1 - x_{ref})} \frac{(x_{ref} + K_{eq}(1 - x_{ref}))}{(x_s + K_{eq}(1 - x_s))} \left(\frac{c_o}{c_o^{ref}}\right) \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (3.25)$$

El potencial de equilibrio del sistema (E_{ocp}) obedece la ecuación de Nernst dada por:

$$E_{ocp} = E_{ref}^{eq} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1 - SOC}{SOC}\right) \quad (3.26)$$

Si se define un sobrepotencial respecto al potencial de equilibrio E_{ocp}

$$N = E - E_{ocp} \quad (3.27)$$

entonces si se reescribe:

$$i_f = i_{ref}^o \left(\frac{x_s}{x_{ref}} \frac{(x_{ref} + K_{eq}(1 - x_{ref}))}{(x_s + K_{eq}(1 - x_s))} \frac{c}{c_{ref}} \left(\frac{1 - SOC}{SOC}\right)^{\alpha_a} \exp\left(\frac{\alpha_a FN}{RT}\right) - \frac{(1 - x_s)}{(1 - x_{ref})} \frac{(x_{ref} + K_{eq}(1 - x_{ref}))}{(x_s + K_{eq}(1 - x_s))} \left(\frac{c_o}{c_o^{ref}}\right) \left(\frac{1 - SOC}{SOC}\right)^{\alpha_c} \exp\left(\frac{\alpha_c FN}{RT}\right) \right) \quad (3.28)$$

Transporte de H en el material activo

Para modelar el transporte de H en las partículas de aleación de radio promedio R_a desde (carga) o hacia (descarga) la interfase con el electrolito, se considera despreciables los aportes de procesos convectivos y migratorios, siendo el gradiente de potencial químico (difusión) el responsable del transporte de materia.

Dada la geometría esférica supuesta para las partículas de aleación, y por ser la superficie de las mismas uniformemente accesible, puede suponerse que la difusión tiene lugar exclusivamente en la dirección radial, pudiendo describirse entonces el transporte de H por medio de las leyes de Fick en coordenadas esféricas considerando solo la componente radial, coordenada y [97].

$$J_H = -D_H c_{\max} \frac{\partial x}{\partial y} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_H c_{\max} \left(\frac{2}{y} \frac{\partial x}{\partial y} + \frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right) = - \frac{1}{c_{\max} y^2} \left(\frac{\partial [y^2 J_H]}{\partial y} \right) \quad (3.30)$$

donde J_H es el flujo (mol/s cm²) y tomando la concentración fraccional de hidrógeno como: $x = c_H/c_{\max}$

Condiciones de Contorno:

$$y = R_a \quad J_H = i_f/F = v_{IV} \text{ (velocidad de reacción de la etapa HAR)}$$

$$y = 0 \quad J_H = 0 \text{ (aquí el flujo es 0 por consideraciones de simetría)}$$

Potencial medido en el circuito externo:

Teniendo en cuenta la caída de potencial debida a la resistencia del electrolito en la celda (R_i), el potencial medido (E_T) puede expresarse como

$$E_T = E_m + i_T R_i \quad (3.31)$$

Donde el potencial en el electrodo será

$$E_m = E|_L - \int_L^0 \frac{i_s}{\sigma} dz \quad (3.32)$$

Cuando la resistencia interna de la celda es relativamente baja se puede suponer que el potencial del electrodo es similar al potencial medido.

De esta manera el modelo dinámico completo quedaría formado por las ecuaciones (3.1), (3.2), (3.7), (3.28), (3.29), (3.30) (3.31) y (3.32). A continuación se reescriben a modo de sumario estas ecuaciones:

<p>Balance de materia en el electrolito:</p> $\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D_H \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + t_- \frac{\nabla i_e}{F} - \frac{i_f}{F} A_a \quad (3.1)$ $\nabla i_e = i_{Cdl} A_i + i_f A_a \quad (3.2)$
<p>Relación entre la densidad de Corriente en el electrolito y el potencial de interfase E</p> $i_e S = \nabla E - \frac{2RT}{F} \left(\frac{t_+}{c} + \frac{1}{2c_o} \right) \nabla c + \frac{i_T}{\sigma} \quad (3.7)$
<p>Densidad de Corriente faradaica</p> $i_f = i_{ref}^o \left(\frac{x_s}{x_{ref}} \frac{(x_{ref+} K_{eq} (1-x_{ref}))}{(x_s + K_{eq} (1-x_s))} \frac{c}{c_{ref}} \left(\frac{1-SOC}{SOC} \right)^{\alpha_a} \exp\left(\frac{\alpha_a FN}{RT}\right) - \frac{(1-x_s)}{(1-x_{ref})} \frac{(x_{ref+} K_{eq} (1-x_{ref}))}{(x_s + K_{eq} (1-x_s))} \left(\frac{c_o}{c_o^{ref}} \right) \left(\frac{1-SOC}{SOC} \right)^{\alpha_c} \exp\left(\frac{\alpha_c FN}{RT}\right) \right) \quad (3.28)$
<p>Transporte de H en el material activo</p> $J_H = -D_H c_{max} \frac{\partial x}{\partial y} \quad (3.29)$ $\frac{\partial x}{\partial t} = D_H c_{max} \left(\frac{2}{y} \frac{\partial x}{\partial y} + \frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right) = -\frac{1}{c_{max} y^2} \left(\frac{\partial [y^2 J_H]}{\partial y} \right) \quad (3.30)$
<p>Potencial medido</p> $E_T = E_m + i_T R_i \quad (3.31)$ $E_m = E _L - \int_L^0 \frac{i_s}{\sigma} dz \quad (3.32)$

Condiciones Iniciales y de Contorno:

para $t = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{z,y} = \text{SOC}_{(\text{inicial})} \text{ (consideramos una } [\text{H}]_{\text{inicial}} \text{ uniforme en todo el electrodo)} \\ E_z = E_{\text{ocp}} \text{ (inicial)} \\ c = c_b = c_{\text{ref}} = 0.006 \text{ moles/cm}^3 \end{array} \right.$$

c_b concentración de electrolito en el seno de la solución

para $t > 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en } z=0 \rightarrow \nabla c = 0; \quad i_e = 0; \quad \nabla E_0 = -\frac{i_T}{\sigma} \\ \text{en } z=L \rightarrow c_L = c_b; \quad i_e = i_T; \quad \nabla E_L = \frac{2RT}{F} \left(\frac{t_+}{c_b} + \frac{1}{2c_o} \right) \nabla c_L + \frac{i_T}{\kappa} \end{array} \right.$$

para $y = R_a$ el flujo será $J_H = i_T/F$

para $y = 0$ el flujo será $J_H = 0$

3.2.4. Derivación teórica de la función impedancia Z_p

La función de la impedancia de la estructura porosa, Z_p , representada por la ecuación 3.33, ha sido derivada en publicaciones previas [96,97,103].

En la derivación de la función impedancia, Z_p , pueden considerarse constantes las concentraciones de agua y KOH. Esta suposición es aplicable dada la pequeña amplitud de la señal de perturbación de potencial y la operación en torno al estado de equilibrio del sistema, por consiguiente se supone $\nabla c = 0$ en las ecuaciones del modelo, quedando este expresado como:

$$Z_p = \frac{L}{A_p(\kappa + \sigma)} \left[1 + \frac{2 + \left(\frac{\sigma}{\kappa} + \frac{\kappa}{\sigma} \right) \cosh \nu}{\nu \sinh \nu} \right] \quad (3.33)$$

Donde

$$\nu = L \left(\frac{\kappa + \sigma}{\kappa \sigma} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2} \quad (3.34)$$

L corresponde al espesor del electrodo, A_p el área geométrica expuesta, κ y σ las conductividades efectivas de las fases líquida y sólida respectivamente, y Z_i la impedancia de la interfase entre el sólido/líquido por unidad de volumen de electrodo (Ω/cm^3).

La ecuación (3.33) puede simplificarse si la conductividad efectiva de la fase sólida es mucho mayor que la conductividad efectiva del electrolito ($\sigma \gg \kappa$), entonces la ecuación (3.33) se puede escribir como:

$$Z_p = \frac{L}{A_p \kappa} \left[\frac{1}{\nu \tanh \nu} \right] \quad (3.35)$$

$$\text{Siendo } \nu = L \left(\frac{1}{\kappa} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2} \quad (3.36)$$

Z_i es la impedancia de la doble capa eléctrica (Z_{dl}) vinculada en paralelo con la impedancia de la reacción faradéica (Z_F), es decir,

$$Z_i^{-1} = Z_{dl}^{-1} + Z_F^{-1} \quad (3.37)$$

donde

$$Z_{dl} = \frac{1}{i\omega C_{dl} A_i} \quad (3.38)$$

$$Z_F = \frac{Z_f}{A_a} \quad (3.39)$$

Siendo $i = \sqrt{-1}$, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área interfacial (F/cm^2), A_i el área interfacial por unidad de volumen (cm^{-1}), y $\omega = 2\pi f$ (donde f , la frecuencia de la señal de la perturbación). Z_f es la impedancia faradéica por unidad de área interfacial ($\Omega \text{ cm}^2$) y A_a el área activa por unidad de volumen de electrodo.

A partir de la ecuación (3.35) es posible demostrar que a bajas frecuencias, por debajo de una dada “frecuencia característica”, f_c , dependiente del valor de k , L y Z_i , es posible considerar la estructura porosa como un electrodo plano de gran área, S_T , cuya función, Z_p , está dada por [103].

$$Z_p = \frac{1}{j\omega C_{dl} S_T + \frac{S_T}{Z_f}} \quad (3.40)$$

$$\text{Donde } S_T = A_p L A_a \quad (3.41)$$

Este procedimiento es aplicable a la respuesta de electrodos AB₅, por debajo de f_c = 100 Hz. La identificación de S_T se realiza con facilidad, ajustando los datos de EIE en términos de la ecuación (3.40). En el caso del electrodo AB₂, no se observa esta transición del ángulo de fase a altas f, siendo necesario aplicar la función Z_p completa dada por la ecuación (3.35).

Derivación de Zf: Considerando que el mecanismo de reacción dado anteriormente para la absorción y el desprendimiento de hidrógeno tienen lugar en la superficie de partículas de aleación. Las velocidades de reacción de las etapas I, II y IV pueden expresarse como:

$$v_I = K_1(1-\theta) - K_{-1}\theta \quad (3.42)$$

$$v_{II} = K_2\theta - K_{-2}(1-\theta) \quad (3.43)$$

$$v_{IV} = K_4\theta(1-X_s) + K_{-4}(1-\theta)X_s \quad (3.44)$$

Las concentraciones de electrolito y agua están incluidas en la correspondiente K_i, donde θ es el grado de cubrimiento de la superficie por el H_{ad}. La expresión para estas constantes corresponde a:

$$K_i = K_i^0 e^{(b_i E)} \quad (3.45)$$

$$b_i = \frac{\beta F}{RT} \quad (3.46)$$

$$b_{-i} = \frac{-(1-\beta)F}{RT} \quad (3.48)$$

$$X_s = \frac{C_H^s}{C_{\max}} \quad (3.49)$$

C_H^s es la concentración de H_{ab} dentro del metal (en $y=R_a$, justo debajo de la superficie) y C_{max} es la máxima concentración de H_{ab} . E es el potencial interfacial y β el factor de simetría.

La reacción de absorción de H (HAR), está acoplada al transporte de H en el material activo. El transporte de H se describe utilizando las leyes de Fick para geometría plana semiinfinita, dado que son despreciables las componentes de convección y migración [104].

Las ecuaciones relativas de los balances de carga y la masa están dados por las siguientes funciones $i_F(t)$ y $g(t)$:

$$i_F(t) = -F(K_1(1-\theta) - K_{-1}\theta + K_2\theta - K_2(1-\theta)) \quad (3.50)$$

$$g(t) = \Gamma_{Had}^{\max} d\theta/dt = K_1(1-\theta) - K_{-1}\theta - K_2\theta + K_2(1-\theta) - K_4\theta(1-X_s) + K_4(1-\theta)X_s \quad (3.51)$$

donde Γ_{Had}^{\max} es la concentración máxima de átomos de H adsorbidos en la superficie.

En la superficie de la partícula metálica, $y=R_a$, el flujo de H es igual a v_{IV}

$$J_H(t) = K_4\theta(1-X_s) - K_4(1-\theta)X_s \quad (3.52)$$

La impedancia faradéica, Z_f , para el sistema puede ser derivada de las ecuaciones (3.50), (3.51) y (3.52), después de la linealización y las transformaciones de Fourier [104,105].

La función, Z_f , ha sido derivada en publicaciones previas [106] [101]:

$$Z_f(\omega) = R_T + \frac{AR_T}{F\left(C + \Gamma_{Had}^{\max} j\omega + \frac{1-B}{VM(\omega)}\right)} \quad (3.53)$$

La función $M(\omega)$ corresponde la función de transferencia de masa para la geometría esférica [107,108]

$$M(\omega) = \frac{\Delta X_s(\omega)}{\Delta J_H(\omega)} \quad (3.54)$$

La expresión de $M(\omega)$ puede ser derivada resolviendo las ecuaciones de Fick para la difusión radial en partículas esféricas de radio R_a ; tomando $J_H = 0$ e $y = r = 0$ por condiciones de simetría [108].

Como las medidas de impedancia se registraron cerca de la condición de equilibrio, $i=0$, se supondrá adicionalmente que el potencial de perturbación no perturba el equilibrio del paso de HAR (III) [86].

$$M(\omega) = \frac{R_a}{C_{\max} D_H} \frac{1}{1 - \psi_a \coth(\psi_a)} \quad (3.55)$$

siendo

$$\psi_a = R_a \sqrt{\frac{i\omega}{D_H}} \quad (3.56)$$

donde D_H es el coeficiente de difusión del H en la aleación.

Ahora bien, cuando ψ_a adquiere valores grandes, es decir para valores pequeños de D_H (generalmente varios órdenes menor que en líquidos) o cuando el radio de las partículas es grande, la función $M(j\omega)$, ecuación (3.55), puede simplificarse y ser representada por una función del tipo Warburg dada por:

$$M(j\omega) = \left[\frac{-1}{c_{\max} \sqrt{D_H j\omega}} \right] \quad (3.57)$$

En la ecuación (3.53) los parámetros C, B, A y V son combinaciones de parámetros cinéticos de las etapas de reacción:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{i_0 F}{RT} = -F (K_1 b_1 (1 - \theta) - K_{-1} b_{-1} \theta + K_2 b_2 \theta - K_{-2} b_{-2} (1 - \theta)) \quad (3.58)$$

$$A = F(K_1 + K_{-1} - K_2 - K_{-2}) \quad (3.59)$$

$$B = 2(F / RT)(k_2 \theta) \quad (3.60)$$

$$C = 2(k_2 + k_{-2}) \quad (3.61)$$

$$V = -((K_{eq} \theta + (1 - \theta))^2) / K_{eq} \quad (3.62)$$

$$K_{eq} = K_4 / K_{-4} \quad (3.63)$$

Siendo K_{eq} la constante de equilibrio de la etapa HAR.

La condición de equilibrio (estado estacionario) donde $i_f = 0$, $g(t) = 0$ impone relaciones que permiten reducir el número de parámetros a identificar [107].

Relaciones de equilibrio: El siguiente conjunto de ecuaciones, correspondiente a la condición de equilibrio, permite reducir el número de parámetros independientes en el procedimiento de ajuste.

$$J_0 = F(K_1(1-\theta) + K_2\theta) = F(K_{-1}\theta + K_{-2}(1-\theta)) \quad (3.64)$$

$$K_1(1-\theta) = K_{-1}\theta \quad (3.65)$$

$$K_2\theta = K_{-2}(1-\theta) \quad (3.66)$$

$$X_s = \frac{K_{eq}\theta}{K_{eq}\theta + (1-\theta)} \quad (3.67)$$

$$\frac{K_1}{K_{-2}} = \frac{K_{-1}}{K_2} \quad (3.68)$$

Por lo que la función de la impedancia teórica se puede calcular en términos de las ecuaciones (3.33), (3.34), (3.35), (3.36), (3.37), (3.38), (3.39) y (3.53), obteniéndose por medio del ajuste de estas ecuaciones los diferentes parámetros característicos del sistema.

El modelo completo puede simplificarse en el caso de que el sistema opere en el rango de potenciales correspondiente a la formación del hidruro. En ese caso para aleaciones AB₅ la velocidad de la etapa (IV) (HAR) supera ampliamente a la evolución de H₂, a través de la etapa de Heyrovsky, por lo cual es posible desprestigiar la etapa II del mecanismo. Si además suponemos que la etapa (IV) (HAR) está en equilibrio dada la velocidad del proceso de adsorción/desorción. La expresión de la ecuación (3.53) puede simplificarse a [57]:

$$Z_f = \frac{RT}{I_o F} + \frac{RTR_a}{F^2 X(1-X)C_o D_H (\psi_a \coth(\psi_a) + 1)} \quad (3.69)$$

El Perfil de potencial para este caso, al igual que lo planteado anteriormente, tendrá la forma de las ecuaciones 3.31 y 3.32. Pero como la función i_s dentro del término integral depende de la frecuencia de la perturbación, este término tendrá una expresión más extensa.

Además, en el caso de materiales de intercalación donde el coeficiente de difusión es en general varios órdenes menor que en líquidos, la ecuación 3.69 puede simplificarse, utilizando la función $M(j\omega)$ correspondiente a geometrías planas (ecuación (3.57)), por lo cual la expresión final para Z_f queda de la forma:

$$Z_f = \frac{RT}{I_o F} + \frac{RT}{F^2 X(1-X)C_o \sqrt{j\omega D_H}} \quad (3.70)$$

Con el fin de identificar los parámetros del sistema, se lleva a cabo un procedimiento de ajuste de los datos experimentales de EIE en términos de la función de impedancia teórica Z_p . Para ello se utiliza una herramienta informática: software Matlab, por medio de la cual, a través de la realización de un algoritmo que refleja el modelo, se pueden realizar ajustes óptimos de los registros experimentales.

El programa de ajuste está basado en el algoritmo de búsqueda Nelder-Mead [96] donde la función que se minimiza es la función costo Jp y el ajuste se considera aceptable cuando llega a un valor de $J < 5 \times 10^{-3}$.

Capítulo 4

Comportamiento electroquímico de electrodos de hidruro metálico con diferentes tamaños de partículas

Contenido

4.1 Introducción.....	84
4.2 Experimental.....	84
4.2.1 Preparación de electrodos.....	84
4.3 Resultados y discusión	86
4.4 Conclusiones.....	97

4.1. Introducción

El buen funcionamiento de los electrodos de MH para baterías depende no solo de la composición de la aleación sino también de las condiciones de preparación. En este sentido el tamaño de partícula de la aleación es un parámetro a tener en cuenta durante el diseño, ya que influye en el desempeño del sistema [109]. Debido a la expansión/contracción durante los ciclos de carga-descarga, las aleaciones almacenadoras de hidrógeno sufren continuos cambios por pulverización, así el tamaño de la partícula decrece exponiendo una nueva superficie para el proceso de hidruración. Sin embargo, el incremento de la superficie acelera la oxidación de la aleación y por consiguiente acelera la degradación de los electrodos. A medida que disminuye el tamaño de las partículas aumenta la capacidad máxima de descarga pero la estabilidad cíclica es menor [110]. Los datos bibliográficos muestran que existe una estrecha relación entre el tamaño de las partículas y las propiedades electroquímicas de aleaciones almacenadoras de hidrógeno de distinto tipo [57,110–112].

En este capítulo el objetivo estudiar el efecto del tamaño de las partículas de aleaciones del tipo AB_5 y AB_2 sobre las propiedades electroquímicas y analizar el comportamiento electroquímico en términos del modelo fisicoquímico expuesto en el capítulo 3. El ajuste de los datos de EIE en términos de este modelo permite identificar parámetros cinéticos y de transporte de la reacción de hidruración-deshidruración y parámetros estructurales del electrodo, tales como: valores de áreas específicas totales y activas, tamaño de partícula de aleación, porosidad, etc.

4.2. Experimental

4.2.1. Preparación de electrodos

Los electrodos de hidruro metálico (MH) basados en aleaciones del tipo AB_5 y AB_2 de composición nominal $LmNi_{4,1}Co_{0,4}Mn_{0,4}Al_{0,5}$ y $Zr_{0,9}Ti_{0,1}NiMn_{0,5}Cr_{0,25}V_{0,25}$ respectivamente, fueron preparados siguiendo el procedimiento mencionado en la sección 2.4.1. del capítulo 2. Las aleaciones fueron pulverizadas de forma manual en un mortero de ágata y separados con tamices estándares en fracciones de distintos diámetros como se muestran en la *Tabla I*.

Capítulo 4 – Electroodos con diferentes tamaños de partículas.

La celda experimental utilizada para las medidas electroquímicas es la descrita en la sección 2.5 del capítulo 2. Como electrolito se utilizó una solución 6M de KOH. Todas las medidas se realizaron a temperatura controlada (30 °C).

Los electroodos de trabajo con aleaciones del tipo AB₅ se activaron mediante sucesivos ciclos de carga–descarga hasta obtener una capacidad de almacenamiento de hidrógeno constante, utilizando una corriente de carga de $I = -10$ mA durante 3 horas, la descarga se realizó a 10 mA con un potencial de corte de -0,6 V (versus Hg/HgO).

En el caso de los electroodos con aleaciones del tipo AB₂, para acelerar el proceso de activación, los electroodos fueron sometidos a sucesivos ciclos voltamperométricos a una velocidad de ciclado de 1 mV/s, manteniendo los límites anódico y catódico entre -0,4 V y -1,3 V. Se utilizaron dos secuencias de 25 ciclos voltamperométricos cada una, alternado entre 5 y 15 ciclos galvanostáticos de carga – descarga en condiciones de carga a -5 mA durante 5 horas y descarga a 2 mA con un potencial de corte de -0.6 V. Para la determinación de la descarga a distintos regímenes de corriente, High Rate Dischargeability (HRD), se aplicaron corrientes de descarga de 2,5; 10; 15; 30; 45; 60; 75; 90 mA con un potencial de corte de -0,6 V.

Las medidas de EIE fueron realizadas a potencial constante, correspondiente a un estado de carga (SOC) del 50 %, esperando entre 10 y 15 minutos hasta alcanzar el estado estacionario antes de comenzar el barrido en frecuencias. Los espectros fueron registrados entre 10 kHz y 1 mHz con una amplitud de señal de potencial de 5 mV.

Tamaño de partículas (µm)	Rótulo Aleación AB ₅	Rótulo Aleación AB ₂
500 - 350	AB5 (1)	AB2 (1)
350 - 250	AB5 (2)	AB2 (2)
250 - 125	AB5 (3)	AB2 (3)
125 - 105	AB5 (4)	AB2 (4)
105 - 63	AB5 (5)	AB2 (5)
63 - 37	AB5 (6)	AB2 (6)
63 - 44	AB5 (7)	AB2 (7)
44 - 37	AB5 (8)	AB2 (8)
37 - 25	AB5 (9)	AB2 (9)

Tabla 4.I. Rótulo de los electroodos de acuerdo a las diferentes fracciones de tamaño.

4.3. Resultados y discusión

La evolución de la capacidad de descarga con los ciclos de carga y descarga electroquímica de los diferentes electrodos se puede ver en la *Figura 4.1*.

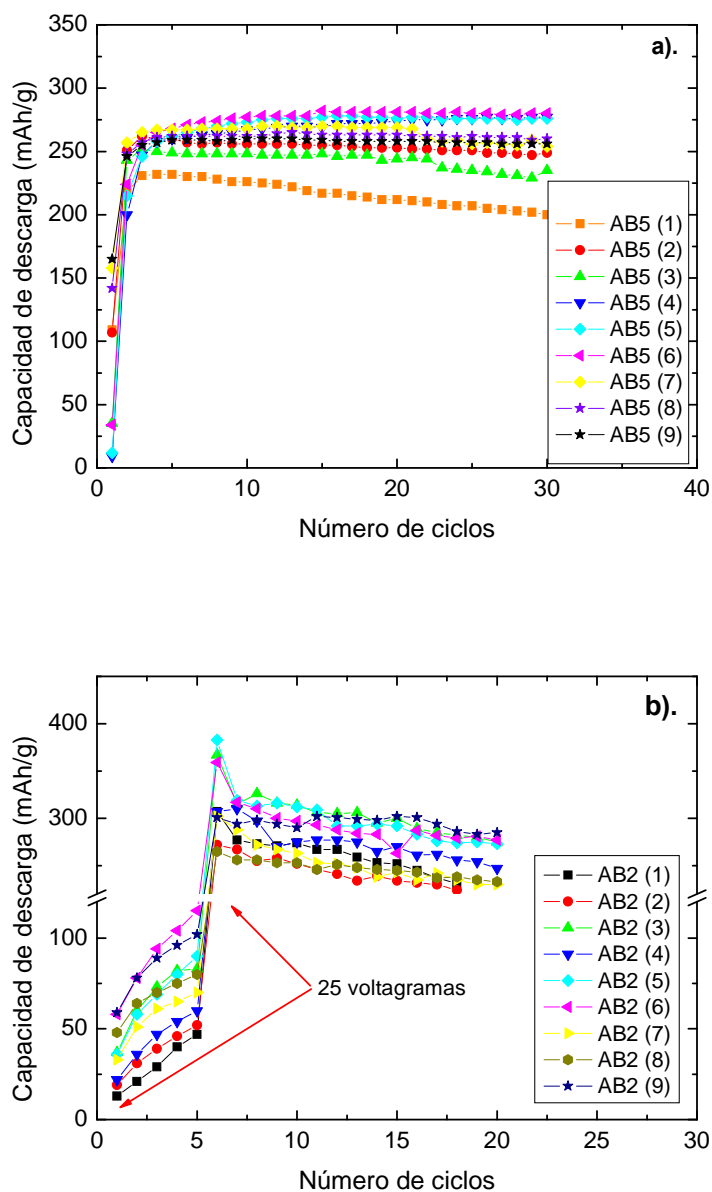


Figura 4.1. Capacidad de descarga versus el número de ciclos para **a).** Electrodo AB₅ **b).** Electrodo AB₂ luego de ser activados.

Capítulo 4 – Electrodo con diferentes tamaños de partículas.

En general todos los electrodos preparados con aleación AB_5 alcanzan la máxima capacidad en los primeros 2 o 3 ciclos, constituyendo una característica importante para este tipo de aleación, para los electrodos preparados con aleación AB_2 se alcanzó la capacidad máxima después de varios ciclos de carga-descarga y ayudados con ciclos voltamperométricos. Esto indica que las aleaciones del tipo AB_5 son de fácil pulverizado por lo cual el proceso de activación es corto comparado con el de las aleaciones tipo AB_2 . En la *Tabla 4.II* se presenta un resumen de la evolución de la capacidad de descarga (C_d) para los distintos electrodos en el ciclo número 15. El electrodo, AB_5 , construido con partículas entre 63-37 μm presenta mayor capacidad y una activación más rápida, mientras que los electrodos AB_5 (4), AB_5 (5), AB_5 (7) y AB_5 (8) tienen una activación similar entre sí y pequeñas diferencias con respecto a la capacidad. En la *Figura 4.1(a)* se observa que AB_5 (6) alcanza una C_d de 281 mAh/g en el ciclo 15 y de 280 mAh/g en el ciclo 30.

Los electrodos de aleación AB_2 con similares tamaños de partículas presentan una C_d de 58 mAh/g después de los primeros 25 ciclos voltamperométricos, aumentando a $C_d = 287$ mAh/g después de una segunda secuencia de ciclos voltamperométricos.

Si bien el pulverizado de las partículas, conduce a tener mayor área disponible para las reacciones electroquímicas de adsorción/desorción de hidrógeno y a acelerar el proceso de activación de los electrodos, también se favorece el proceso de oxidación de la aleación por presentar mayor área disponible para la formación de óxidos. La baja capacidad que presentan los electrodos compuestos por partículas de menor tamaño indicaría que el proceso de oxidación está influyendo, disminuyendo el área activa e incrementando la resistencia de contacto entre las partículas.

Electrodo	AB_5 (mAh/g)	AB_2 (mAh/g)
(1)	217	252
(2)	255	234
(3)	248	300
(4)	269	270
(5)	277	292
(6)	281	263
(7)	270	243
(8)	263	245
(9)	259	302

Tabla 4.II. Comparación de las C_d para los electrodos con aleaciones AB_2 y AB_5 en el ciclo 15.

Las Figuras 4.2 y 4.3 muestran el comportamiento a altos regímenes de descarga de las aleaciones AB₅ y AB₂, en valores de capacidad de descarga absolutos y relativos, respectivamente. La capacidad de descarga en valores relativos porcentuales (C_o%) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$C\% = \frac{C_d}{C_{m\acute{a}x.}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

donde C_d es la capacidad de descarga a una corriente I_d dada y C_{máx.} es la capacidad de descarga a una corriente en la que su valor es mayor.

Como se observa en las Figuras 4.2 y 4.3, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, determinada para I→0, es mayor para la aleación tipo AB₂ que para la tipo AB₅ en los mismos rangos de tamaños de partículas. En los electrodos AB₅ la capacidad resulta poco afectada por el incremento en I, mientras que los electrodos de aleación tipo AB₂ presentan una marcada disminución de la capacidad de descarga. El electrodo AB₅ (6) presenta un mejor comportamiento, este hecho indica mejores propiedades electrocatalíticas y/o de transporte para el electrodo con aleación AB₅ y tamaño de partículas de 63-37 μm.

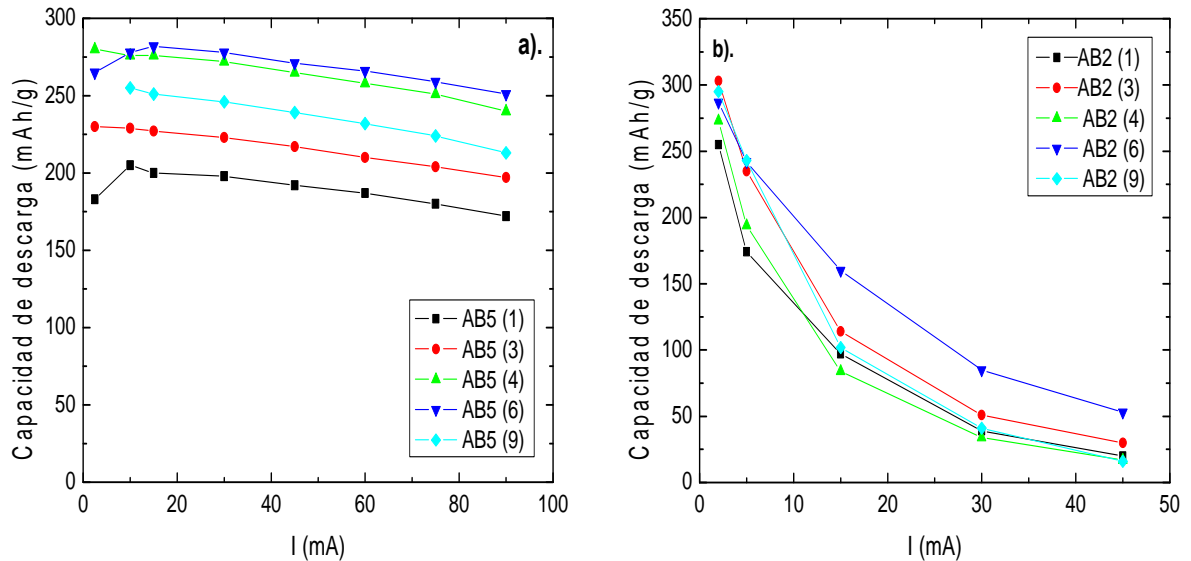


Figura 4.2. Capacidad de descarga absoluta versus corriente de descarga para 5 electrodos con aleación a). AB₅ b). AB₂.

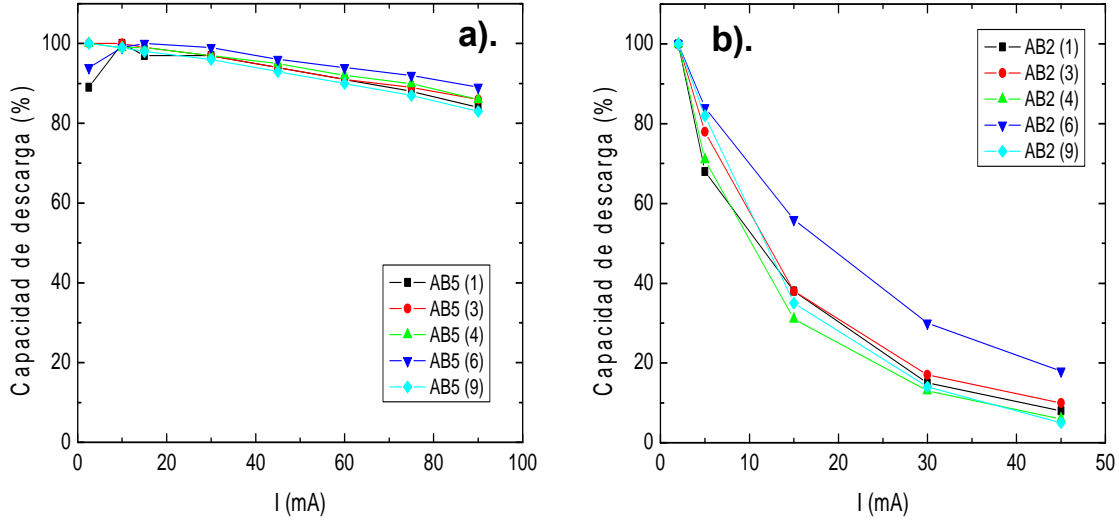


Figura 4.3. Capacidad relativa porcentual versus corriente de descarga para 5 electrodos con aleación a). AB_5 b). AB_2 .

En las Figura 4.4 se presentan los diagramas de Nyquist correspondientes a las medidas de impedancia para los diferentes electrodos. Los diagramas exhiben a altas frecuencias la respuesta característica de una estructura porosa, es decir un ángulo de fase cercano a 45° . El lazo capacitivo en el rango de frecuencias intermedias está asociado a la conexión en paralelo de la doble capa eléctrica, C_{dl} , con la resistencia de transferencia de carga, R_t , del proceso de absorción/desorción de hidrógeno en la superficie de las partículas de aleación, observándose una disminución de R_t a medida que disminuye el tamaño de las partículas, para los electrodos con aleación del tipo AB_5 , no observándose la misma tendencia con aleaciones del tipo AB_2 . Para los electrodos de aleación AB_5 , en la región de bajas frecuencias, se observa una respuesta del tipo impedancia de Warburg asociada al proceso de difusión de hidrógeno, esta respuesta no alcanza a definirse para los electrodos con aleaciones del tipo AB_2 en el mismo rango de frecuencias estudiado. La relación entre R_t y el área activa, A_a , está dada por [57]:

$$R_t = \frac{RT}{i_0 A_a F} \quad (4.2)$$

donde i_0 corresponde a la densidad de corriente de intercambio a SOC = 50%. De acuerdo a la ecuación (4.2) la disminución de R_t es debido al aumento del valor de A_a .

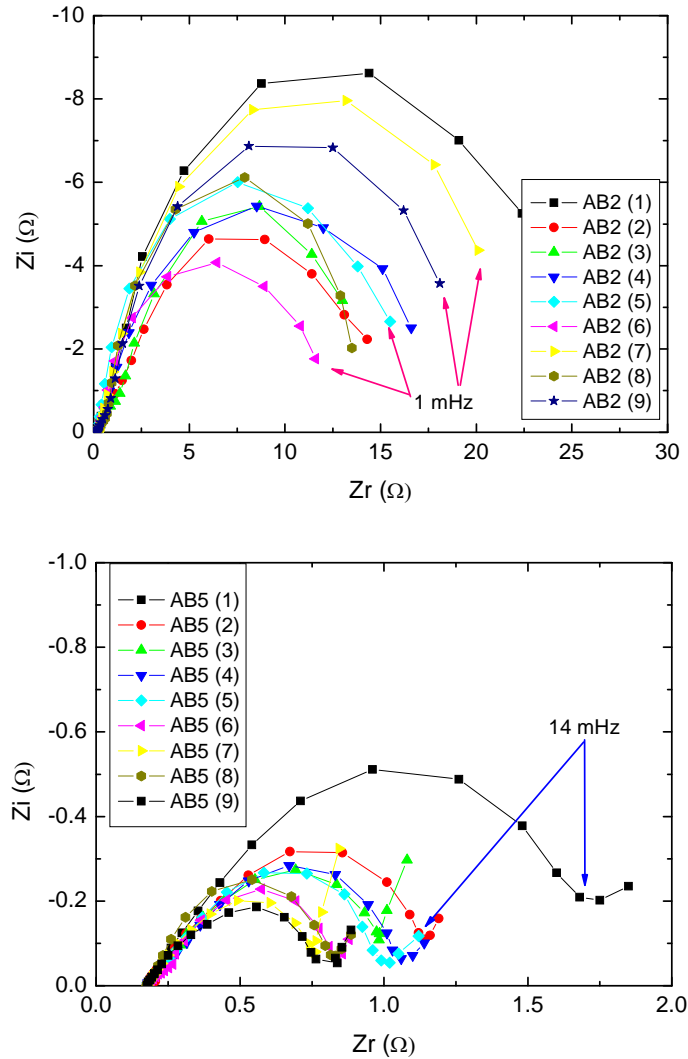


Figura 4.4. Diagramas de Nysquist para **a).** Electrodo AB_2 **b).** Electrodo AB_5 para los diferentes tamaños de partículas. KOH 6M, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el ajuste de los datos experimentales la función impedancia teórica puede ser calculada en términos de las ecuaciones (3.35), (3.37), (3.38), (3.39) y (3.53) dando valores adecuados para los diferentes parámetros. Como ya se mencionó en el capítulo 3 el programa de ajuste está basado en el algoritmo de búsqueda Nelder-Mead [96] donde la función que se minimiza es la función costo J_p y el ajuste se considera aceptable cuando llega a un valor de $J_p < 5 \times 10^{-3}$.

El ajuste en términos de éste modelo permitió estimar parámetros como el área interfacial, A_i , el área activa, A_a , el valor de la densidad de corriente de intercambio, i_o , el valor del coeficiente de difusión de Hidrógeno, D_H , y la constante k_2 (constante cinética de la

reacción de Heyrovsky). Para los electrodos con aleación AB_5 k_2 no es identificable debido a que prevalece el proceso de absorción sobre el de evolución de H_2 , etapa de Heyrovsky [107]. Para ambos tipos de aleación el parámetro K_{eq} no es identificable [107]. Para ambos electrodos la conductividad efectiva del electrolito fue $\kappa = 0,1$; este valor corresponde a una porosidad en el sólido de alrededor del 20 %.

La *Figura 4.5* muestra el resultado del ajuste de los datos al aplicar el modelo para el caso de SOC = 50 %. Se observa una buena concordancia entre los puntos experimentales y los puntos obtenidos por el ajuste.

Los parámetros derivados del proceso de ajuste se incluyen en las *Tablas 4.III y 4.IV*, tomando como constantes los valores de [96]: $\Gamma = 1 \times 10^{-9}$ mol/cm², $C_{dl} = 5 \times 10^{-5}$ F/cm². $c_{max} = 0,09$ mol/cm³ para la aleación AB_2 y $c_{max} = 0,05$ mol/cm³ para la aleación AB_5 .

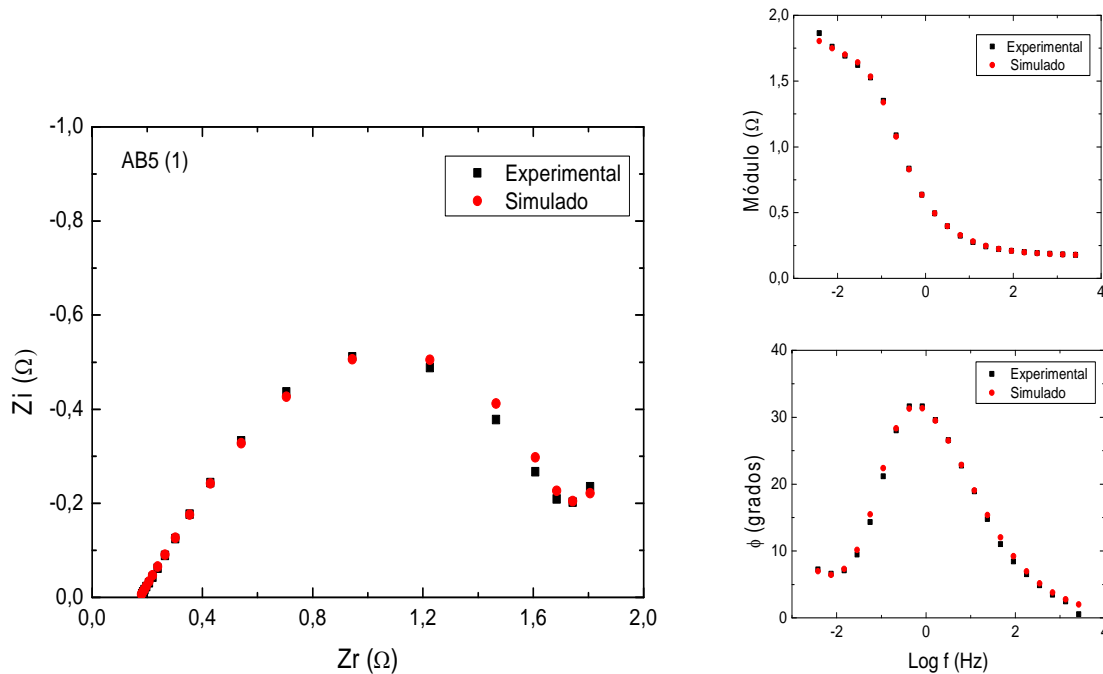


Figura 4.5. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo AB_5 con partículas iniciales de 500-350 μm .

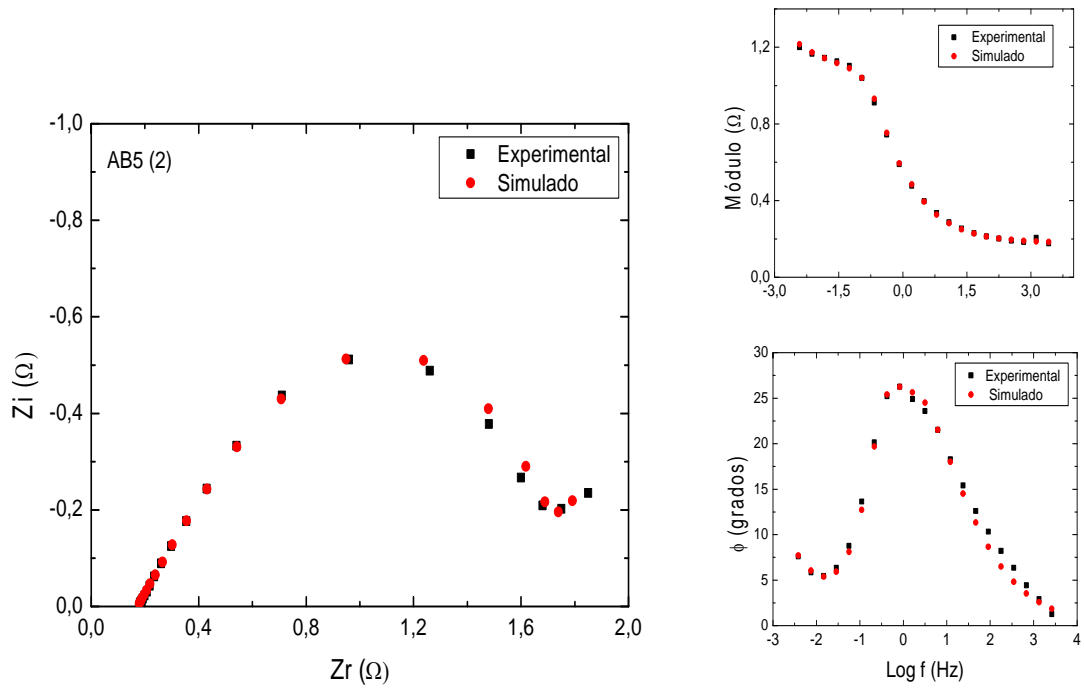


Figura 4.6. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo AB_5 con partículas iniciales de 350-250 μm .

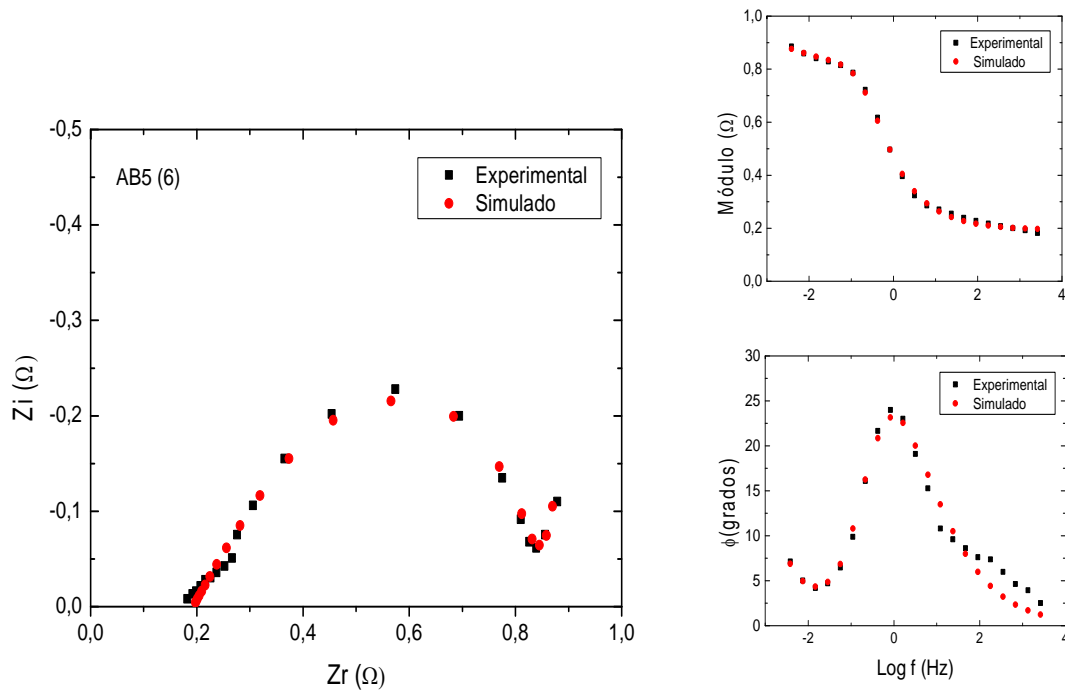


Figura 4.7. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo AB_5 con partículas iniciales de 63-37 μm .

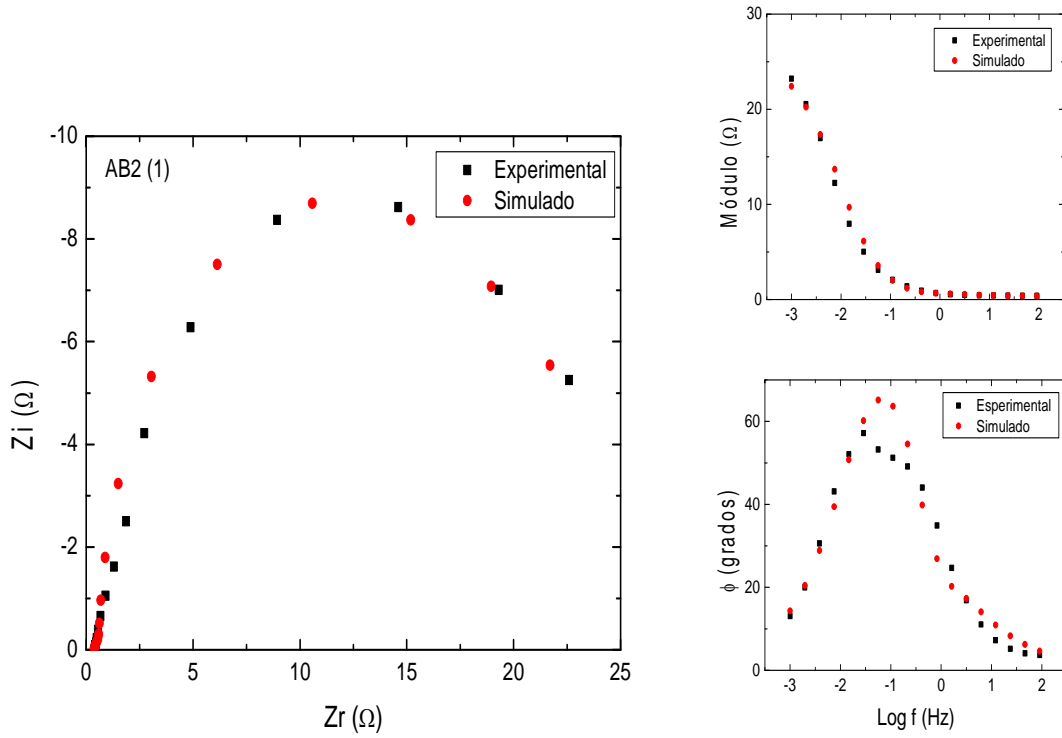


Figura 4.8. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo AB_2 con partículas iniciales de 500-350 μm .

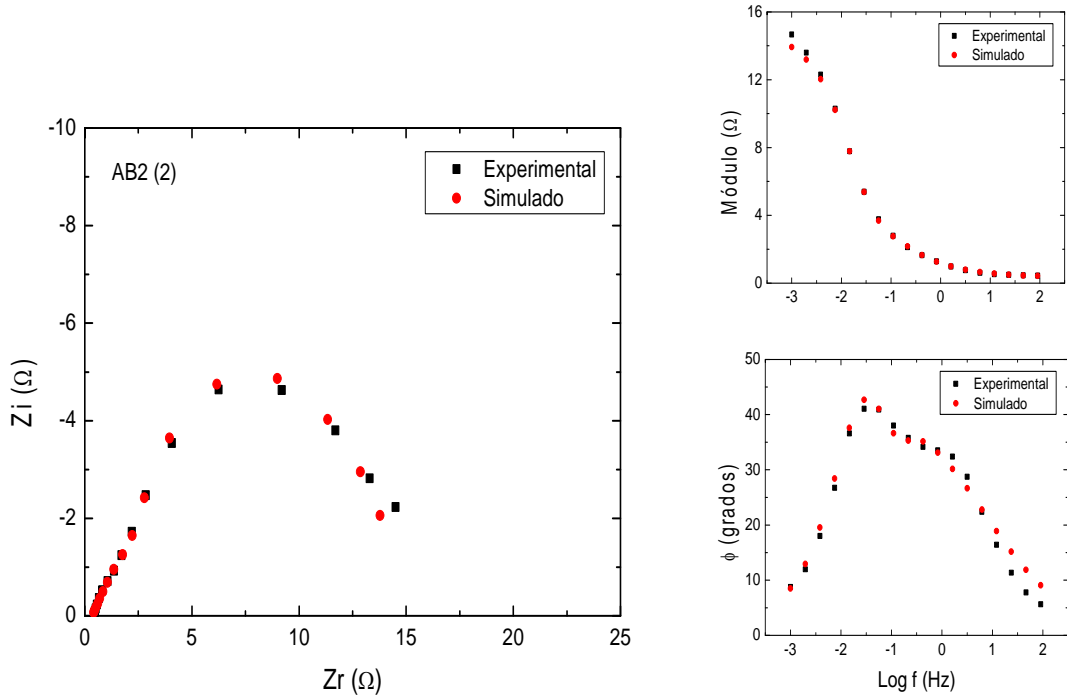


Figura 4.9. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo AB_2 con partículas iniciales de 350-250 μm .

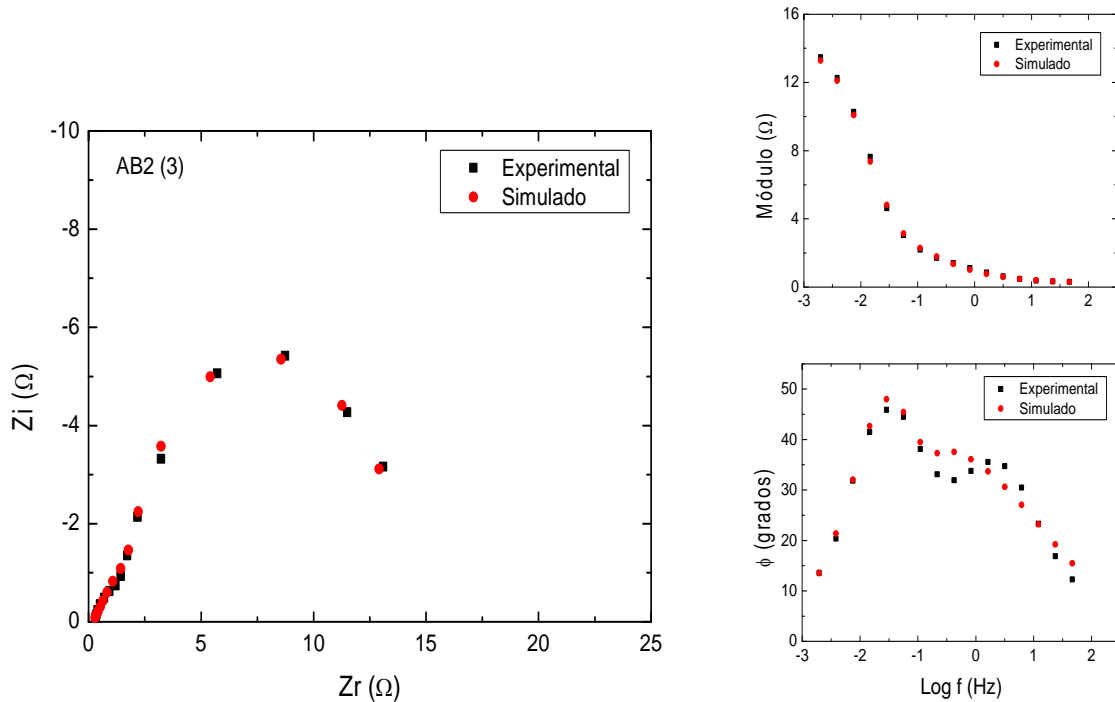


Figura 4.10. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo AB_2 con partículas iniciales de 250-125 μm .

Para todos los electrodos con aleación del tipo AB_5 se observa en la *Tabla 4.III* un aumento en el valor de A_a , asociado a la disminución del radio de partícula, R_a . Para los electrodos del tipo AB_2 , el A_a no presenta una tendencia y varía de forma aleatoria. Los valores de i_o se mantienen fijos para todos los rangos de tamaños estudiados, mientras que los valores D_H son mucho menores para las aleaciones AB_2 marcando una diferencia importante entre las dos aleaciones, que explica el comportamiento observado en los experimentos a altas corrientes de descarga y la diferencia en las respuestas de EIE. El valor de A_i es también relativamente constante dado que este parámetro está vinculado mayoritariamente al área de las partículas de carbón, no viéndose afectado por el tamaño de las partículas de aleación.

	A_i (cm^{-1})	A_a (cm^{-1})	i_0 (Acm^{-2})	D_H ($cm^2 s^{-1}$)
AB5 (1)	$4,6 \times 10^5$	179	2×10^{-3}	$6,2 \times 10^{-10}$
AB5 (2)	$1,5 \times 10^5$	180	2×10^{-3}	$1,1 \times 10^{-9}$
AB5 (3)	$1,3 \times 10^5$	214	2×10^{-3}	$3,7 \times 10^{-10}$
AB5 (4)	$1,8 \times 10^5$	203	2×10^{-3}	$1,08 \times 10^{-9}$
AB5 (5)	$1,98 \times 10^5$	279	2×10^{-3}	$5,7 \times 10^{-10}$
AB5 (6)	$5,0 \times 10^5$	485	2×10^{-3}	$8,6 \times 10^{-10}$
AB5 (7)	$7,9 \times 10^5$	878	2×10^{-3}	$3,8 \times 10^{-10}$
AB5 (8)	$9,0 \times 10^5$	696	2×10^{-3}	$5,5 \times 10^{-10}$
AB5 (9)	$8,9 \times 10^5$	293	2×10^{-3}	$2,3 \times 10^{-10}$

Tabla 4.III. Valores de los parámetros obtenidos por el ajuste para electrodos con aleación AB₅.

	A_i (cm^{-1})	A_a (cm^{-1})	i_0 (Acm^{-2})	D_H ($cm^2 s^{-1}$)	k_2
AB2 (1)	$1,1 \times 10^5$	250	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$9,0 \times 10^{-11}$
AB2 (2)	$1,7 \times 10^5$	380	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,4 \times 10^{-10}$
AB2 (3)	$1,9 \times 10^5$	300	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-10}$
AB2 (4)	$1,5 \times 10^5$	280	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-10}$
AB2 (5)	$1,4 \times 10^5$	290	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-10}$
AB2 (6)	$1,7 \times 10^5$	280	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-10}$
AB2 (7)	$1,7 \times 10^5$	230	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-10}$
AB2 (8)	$1,6 \times 10^5$	260	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-10}$
AB2 (9)	$1,9 \times 10^5$	258	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-10}$

Tabla 4.IV. Valores de los parámetros obtenidos por el ajuste para electrodos con aleación AB₂.

La transformación de la fase de la aleación en la fase hidruro causa el aumento del volumen de la partícula, produciendo resistencia a la tensión en el exterior y la tensión de compresión en el interior de la partícula hidruurada siendo fracturada. Para observar este fenómeno se estudiaron los electrodos ciclados mediante microscopía MEB. En la Figura 4.11

se muestran micrografías MEB tomadas a los electrodos después de 35 ciclos de carga-descarga. Para ambos electrodos la magnitud de fracturación debida a los procesos de absorción y desorción de hidrógeno es apreciable, las grietas provienen en primera instancia del proceso de activación de la aleación que al inicio del ciclado no existían pero que permiten exponer nuevas áreas expuestas al hidrogeno, esto es debido principalmente al efecto catalítico de la presencia de Ni [113]. El análisis de las micrografías MEB por medio del programa IPWIN permitió estimar una distribución de radios de partícula, los resultados arrojaron un valor de radio promedio de aproximadamente 6.3×10^{-4} y 9×10^{-4} cm para ambos electrodos.

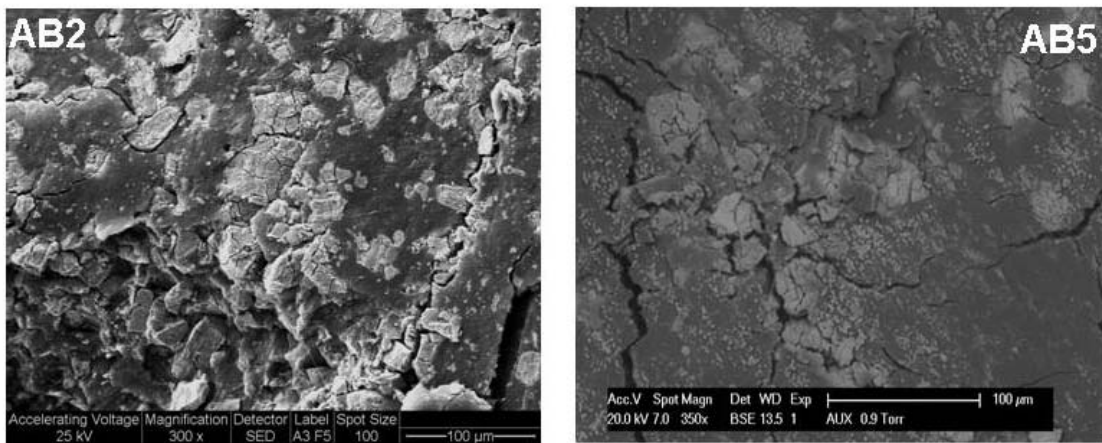


Figura 4.11. Imágenes MEB de electrodos AB_2 y AB_5 completamente activados, con tamaños de partículas inicial entre 63-37 μm .

Una estimación aproximada de A_a usando los valores de R_a obtenidos del estudio de las microscopías, en términos de la ecuación (4.3), proporcionan valores de A_a que coinciden con los estimados a partir del ajuste de los datos EIE.

$$A_a = \frac{3m}{\rho V_e R_a} \quad (4.3)$$

$$V_e = LA_p \quad (4.4)$$

V_e es volumen del electrodo, conociendo el valor de áreas activas se utilizó este valor para determinar el valor de i_0 .

4.4. Conclusiones

Se estudió el efecto del tamaño de las partículas de aleaciones del tipo AB_5 y AB_2 , se calcularon los valores de parámetros cinéticos y de transporte de la reacción de hidruación-deshidruación mediante el modelo fisicoquímico propuesto.

Los electrodos elaborados con aleaciones tipo AB_5 se activaron en sus primeros ciclos carga-descarga, alcanzando así el máximo desempeño al comienzo de su vida útil. El tamaño de las partículas de esta aleación influye en la capacidad electroquímica de descarga y en la respuesta de EIE de los electrodos. La capacidad disminuye con la disminución de tamaño, no comportándose de igual manera los electrodos con aleación AB_2 ya que estos tardan en activarse y requieren del pulverizado hasta un cierto tamaño para poder ser hidruadas. En tanto, el proceso de transporte se ve impedido debido al bajo coeficiente de difusión que tienen los electrodos con aleación del tipo AB_2 . Este hecho probablemente se deba a la posible formación de óxidos o hidróxidos en la superficie de los hidruros, favorecido por el incremento de área específica de las partículas, los cuales forman una barrera que obstaculiza la penetración de hidrógeno, disminuye la cinética y dificulta el proceso de difusión. Las aleaciones tipo AB_5 presentan en general un mejor comportamiento en HRD con respecto a las aleaciones tipo AB_2 .

Los resultados de EIE muestran que la resistencia a la transferencia de carga es menor para la aleación AB_5 y disminuye con el tamaño de partículas indicando un aumento en el área activa asociada al proceso faradáico. Los valores de densidad de corriente de intercambio y coeficiente de difusión son más bajos para los electrodos con aleaciones del tipo AB_2 . Por otra parte, el empleo de la técnica de MEB permitió estimar el tamaño de las partículas después de someter a los electrodos a varios ciclos de carga-descarga, pudiendo obtener valores comparables a los estimados, a partir del ajuste de las medidas de EIE, empleando el modelo fisicoquímico propuesto.

El electrodo preparado con aleación tipo AB_5 y partículas de tamaño inicial entre 63 a 37 μm presenta el mejor desempeño con respecto a los otros tamaños de partículas, alcanzando una capacidad máxima de descarga de 281 mAh/g. Teniendo en cuenta los satisfactorios resultados obtenidos en la activación y rate capability se considera que dichos electrodos presentan perspectivas atractivas para ser utilizada en electrodos comerciales.

Capítulo 5

Determinación de parámetros cinéticos electroquímicos en electrodos de partícula única, para Aleaciones almacenadoras Hidrógeno.

Contenido

5.1. Introducción.....	99
5.2. Procedimiento experimental.....	101
5.3. Resultados y discusión	102
5.4. Conclusiones.....	111

5.1. Introducción

El desempeño de un electrodo de hidruro metálico durante la operación de una batería depende de la velocidad con que tienen lugar los procesos de transporte de materia y la transferencia de carga asociada al proceso electroquímico de hidruración. Por tal motivo, el conocimiento de parámetros cinéticos y de transporte, como la densidad de corriente de intercambio (i_o) y el coeficiente de difusión de hidrógeno (D_H), es esencial para el diseño de nuevos materiales de electrodo. En la literatura existe poca información sobre los parámetros electroquímicos, cinéticos y de transporte de aleaciones formadoras de hidruros metálicos, presentándose además una dispersión muy grande entre los valores publicados [114–119].

Los estudios tradicionales sobre materiales para electrodos de baterías utilizan electrodos compuestos. Estos consisten en aleación pulverizada, soportada dentro de una matriz porosa como carbón, esponjas de níquel o cobre en polvo, y a la cual, para mantener su estabilidad con el ciclado, se le agregan aditivos aglomerantes como el PTFE. Estos métodos tradicionales tienen algunos inconvenientes, tales como, la baja reproducibilidad, siendo además muy difícil acceder al verdadero valor del área activa específica, densidades de corriente de intercambio, coeficiente de difusión, y otros parámetros. Por lo tanto, superar estas deficiencias y mejorar la comprensión de la naturaleza del mecanismo de hidruración de la aleación y algunos de sus parámetros se han desarrollado nuevas tecnologías.

La tecnología de partícula individual (microelectrodo) es una de las tecnologías más adecuadas para este propósito. El método de partícula individual para la investigación de material tiene algunas ventajas únicas, sin embargo, también crea nuevos problemas al mismo tiempo. Para aleaciones de almacenamiento de hidrógeno, el sistema de investigación debe estar aislado del aire porque el CO_2 puede generar carbonato en la solución, el O_2 perjudica el rendimiento de la aleación, y el potencial de circuito abierto (OCP) se puede volver inestable [120].

Los microelectrodos se han utilizado para la caracterización de los distintos tipos de materiales que van desde los materiales utilizados para el almacenamiento de energía, aplicaciones biológicas, catálisis, o estudios de corrosión. La ventaja de esta técnica es que se trabaja en pequeñas cantidades de materiales electroactivos puros utilizando técnicas electroquímicas habituales (voltametría cíclica, ciclado de carga-descarga, espectroscopía de

impedancia electroquímica etc) y permite una detección rápida del comportamiento electroquímico de los nuevos materiales [121].

Estos electrodos también son utilizados para investigar el proceso de activación de las partículas individuales de la aleación de almacenamiento de hidrógeno [120].

Las propiedades de los electrodos y su comportamiento electroquímico se modifican sustancialmente cuando su tamaño alcanza la escala micrométrica. Entonces se minimizan los efectos de la caída óhmica, la capa de difusión puede sobrepasar las dimensiones del electrodo y disminuye la corriente de carga, de tal modo que se hace posible realizar experimentos que presentan dificultad a la escala macrométrica. El pequeño tamaño de los electrodos hace que los valores de corrientes típicas que se obtienen con ellos se encuentren algunos órdenes de magnitud por debajo de los obtenidos con electrodos convencionales. La pequeña magnitud de dichas corrientes, que en principio podría parecer una desventaja es, sin embargo, la clave para un buen número de aplicaciones. Por ejemplo, hasta hace poco tiempo, las medidas electroquímicas debían realizarse en medios altamente conductores, ya que la resistencia entre el electrodo de trabajo y el de referencia limitaba la precisión con que podía ser controlado el potencial aplicado. Sin embargo, las pequeñas corrientes de electrólisis que se generan con los microelectrodos hacen disminuir y, a veces, eliminar estos efectos óhmicos. La inmunidad de los microelectrodos al fenómeno de “caída óhmica” permite llevar a cabo experimentos en medios previamente inaccesibles [122].

El objetivo de este capítulo es utilizar la técnica del microelectrodo para estudiar los parámetros cinéticos de los procesos de hidruración y desprendimiento de hidrógeno en aleaciones tipo AB_2 . Realizar un análisis comparativo con los resultados obtenidos anteriormente por la misma técnica por el Dr. Thomas, para una aleación tipo AB_5 [123]. Para la identificación paramétrica se ajustaran resultados de EIE en términos del modelo fisicoquímico presentado en capítulo 3. El ajuste de los datos de EIE en términos del modelo permitirá la identificación de parámetros como la densidad de corriente de intercambio, el coeficiente de difusión, y el área activa asociada al proceso electroquímico entre otros parámetros.

5.2. Procedimiento experimental

Como material de estudio se utilizaron aleaciones del tipo AB_2 y AB_5 , de composiciones $Zr_{0,9}Ti_{0,1}NiMn_{0,5}Cr_{0,25}V_{0,25}$ y $LmNi_{4,1}Co_{0,4}Mn_{0,4}Al_{0,5}$, respectivamente.

Los electrodos fueron construidos de acuerdo a lo descrito en la sección 2.4.2 del capítulo 2. La *Figura 5.1* muestra un esquema del dispositivo dejando expuesta un área del orden de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

En la *Figura 5.2* se presenta una vista frontal de uno de los electrodos, ya pulido, previo a los experimentos, donde la circunferencia externa es el tip con la resina, sosteniendo, en su interior, la partícula de aleación.

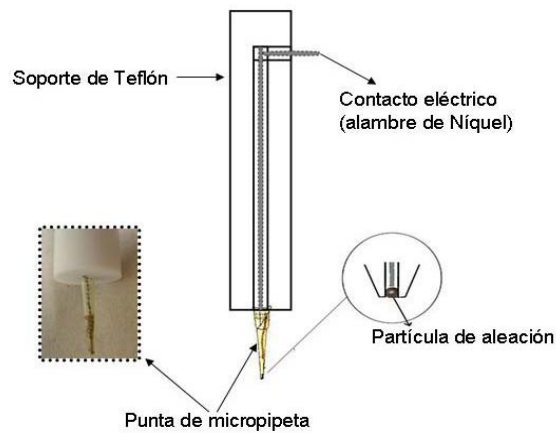


Figura 5.1. Esquema del electrodo y el soporte.

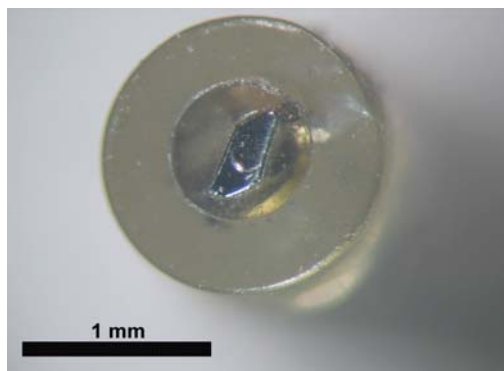


Figura 5.2. Fotografía frontal de un electrodo pulido.

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, donde se utilizó un contraelectrodo de NiOOH y un electrodo de referencia de Hg/HgO. Como electrolito se utilizó una solución 6 M de KOH previamente desaireada con burbujeo de N₂ y con flujo de N₂ en superficie durante los experimentos. Todas las medidas se realizaron a una temperatura controlada de 30 °C.

Los electrodos fueron previamente ciclados a 50 mV/s entre -0,4 y -1,0 V para comprobar el contacto eléctrico y eliminar cualquier posible impureza de la superficie de la aleación.

Las medidas de EIE fueron realizadas a potencial constante, en el intervalo $-0,85 \text{ V} < E < -1,1 \text{ V}$, esperando aproximadamente 15 min. a cada potencial, hasta obtener valores de corriente constante para comenzar el barrido en frecuencia. Los espectros fueron adquiridos entre los 100 kHz y 1 MHz, con una amplitud de 5 mV.

Es conocido que las partículas de las aleaciones sufren continuos cambios por pulverización debido a la expansión/contracción durante la carga-descarga [110,115], por este motivo, los ciclos de carga-descarga a corriente constante se realizaron por último. Durante la carga se utilizó una corriente de -25 μA durante 8000 s y la descarga se realizó a 5 μA con un potencial de corte de -0,6 V.

Por último, los electrodos fueron caracterizados por SEM para comprobar el tipo de superficie obtenida luego de las medidas electroquímicas.

5.3. Resultados y discusión

La técnica del microelectrodo posibilita seleccionar el tamaño y la forma de una sola partícula de material que se utiliza como electrodo de trabajo. Permitiendo realizar medidas reproducibles y logrando minimizar posibles efectos de ruptura por hidruración y los efectos de borde.

En general todos los electrodos preparados por esta técnica han proporcionado un buen contacto eléctrico y respuestas electroquímicas aceptables para realizar experimentos de EIE.

Previamente a la realización de los experimentos de EIE se realizaron corridas voltamperométricas a una velocidad de barrido de 50 mV/s, la cual es lo suficientemente alta

como para que el hidrógeno que pudiera generarse no difunda en la partícula y no modifique en gran manera la superficie a estudiar.

Como se muestra en la *Figura 5.3*, los electrodos proporcionan corrientes de desprendimiento de hidrógeno apreciables, no observándose picos asociados a la formación de hidruro. También se observa que los electrodos tienen una buena respuesta conductiva y una zona de doble capa eléctrica bastante plana y sin picos de impurezas.

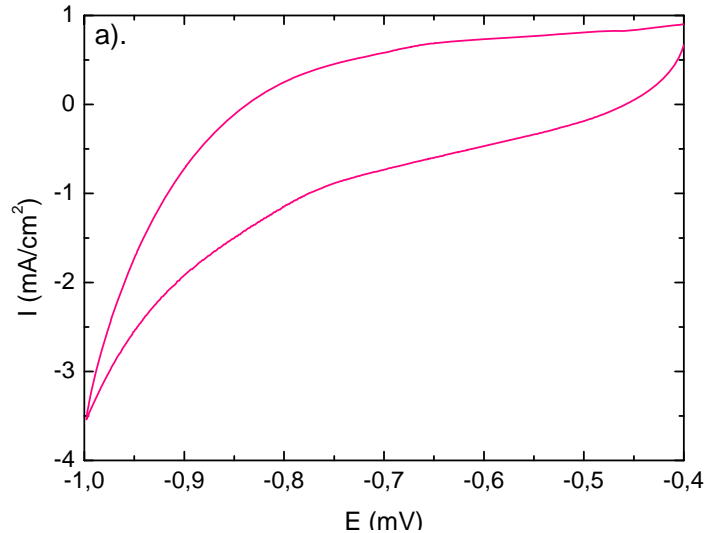


Figura 5.3. Voltamperometría cíclica previa a los experimentos de EIE ($v = 50$ mV/s) para el electrodo con Aleación tipo AB_2 .

En las *Figuras 5.4* y *5.5* se presentan los resultados en diagramas de Nyquist correspondientes a las aleaciones AB_2 y AB_5 , para diferentes valores de potencial. Las respuestas de impedancia muestran características similares para ambos materiales de electrodo; a potenciales más anódicos $E > -0,95$ V, los diagramas evidencian una respuesta capacitiva compleja, asociada a los procesos competitivos de absorción/difusión y desprendimiento de H_2 . A $E < -1$ V, la prevalencia del desprendimiento de H_2 se evidencia en la presencia de una única constante de tiempo capacitiva cuyo módulo disminuye con el potencial catódico, indicando una cinética regularizada por el mecanismo de Volmer–Heyrovsky, para la Reacción de evolución de H_2 [101].

De la comparación entre ambas figuras surge la evidencia de que la respuesta de EIE para la aleación AB_2 está asociada a valores de impedancia más de 3 veces superiores a los correspondientes a la aleación AB_5 .

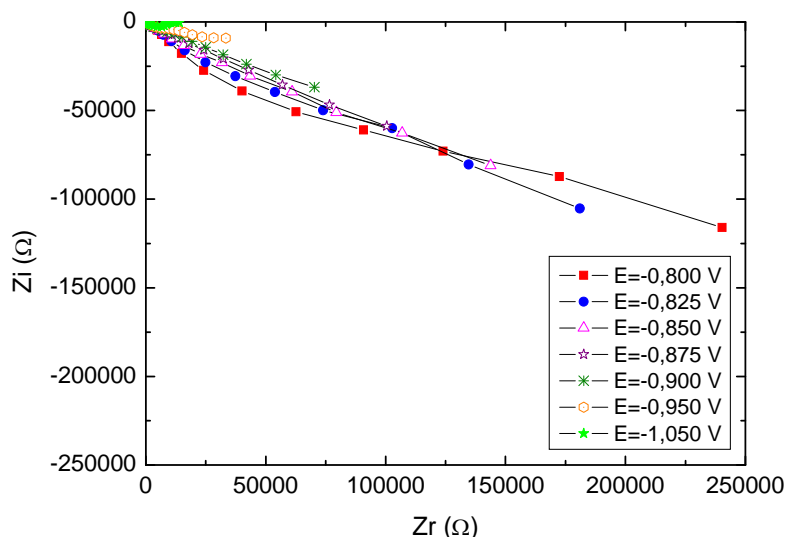


Figura 5.4. Diagramas de Nyquist, a diferentes potenciales, correspondientes a la aleación AB₂

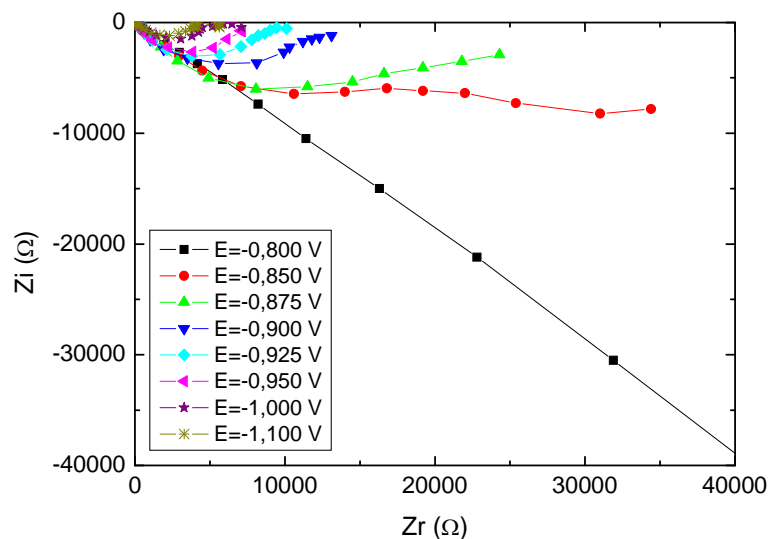


Figura 5.5*. Diagramas de Nyquist, correspondientes a la aleación AB₅, para diferentes potenciales.

La Figura 5.6 expone una ampliación de la Figura 5.4 en la región correspondiente a las altas frecuencias ($1 \times 10^5 \text{ Hz} > f > 100 \text{ Hz}$). En la figura se evidencia una disminución de la fase de la impedancia con el aumento del potencial catódico. Esta transición de fase indica una transformación de la superficie del electrodo desde una superficie plana rugosa a una

* Fuente: J. E. Thomas, Tesis doctoral: Almacenamiento electroquímico de energía en base a hidrógeno en aleaciones del tipo AB₅, UNLP, La Plata, 2011, p. 104.

superficie asociada a una estructura porosa cuya respuesta de impedancia coincide con una fase de 45° a altas f y una transición hacia 90° a una dada “frecuencia característica” [96].

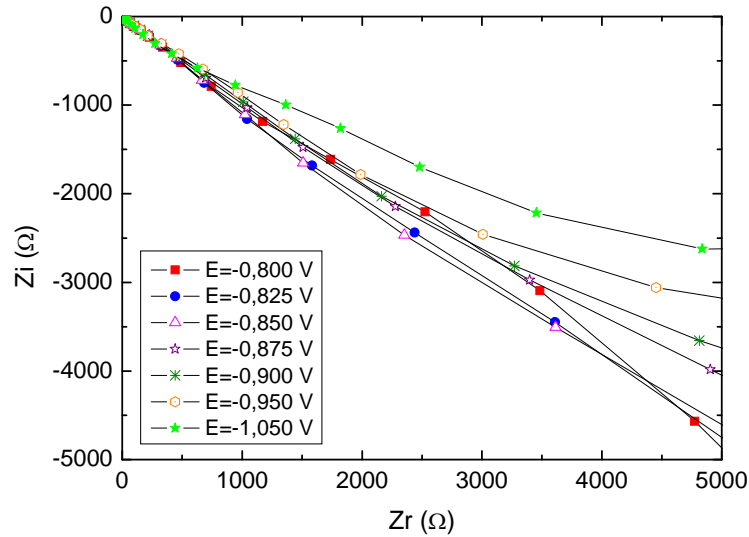


Figura 5.6. Ampliación de la Figura 5.4, región de altas frecuencias.

Esta transformación superficial está asociada al proceso de hidruración del electrodo, que está acompañado de la expansión y rotura del material. Este proceso produce el aumento del área activa expuesta, generando nuevamente una incerteza en el valor de A_a .

Las Figuras 5.7 y 5.8 presentan algunos de los ajustes realizados utilizando el modelo teórico presentado en el capítulo 3. Como se mencionó en dicho capítulo a partir de la ecuación (3.35) es posible demostrar que a bajas frecuencias, por debajo de una dada “frecuencia característica”, f_c , dependiente del valor de k , L y Z_i , es posible considerar la estructura porosa como un electrodo plano de gran área, S_T , cuya función, Z_p , está dada por la ecuación (3.40). Este procedimiento es aplicable a la respuesta del electrodo AB_5 , por debajo de $f_c = 100$ Hz. La identificación de S_T se realiza con facilidad, ajustando los datos de EIE en términos de la ecuación (3.40).

En el caso del electrodo AB_2 , no se observa esta transición del ángulo de fase a altas f , siendo necesario aplicar la función Z_p completa dada por la ecuación (3.35). En este caso no es posible la identificación de i_o y D_H , dada la incerteza en el valor de L . Aún así para el caso

de la aleación AB_2 se realizó el ajuste de los datos de EIE suponiendo un valor de $L = 0,05$ cm constante, inferior al tamaño longitudinal de la partícula del electrodo.

La función de impedancia teórica puede ser calculada en términos de las ecuaciones (3.35), (3.37), (3.38), (3.39) y (3.53) (superficie porosa, electrodo AB_2) o ecuaciones (3.40) y (3.53) (superficie planar, electrodo AB_5) dando valores adecuados para los diferentes parámetros.

Para el electrodo AB_2 se ajustaron los espectros de EIE medidos a los potenciales -875, -900, -925, -950, -1000 y -1050 mV. Se eligieron estos potenciales para ser ajustados ya que se encuentran cercanos al potencial de hidruración de la aleación, y los potenciales más catódicos no se ajustaron debido a que sería muy grande el desprendimiento hidrógeno y por consiguiente el daño en la partícula.

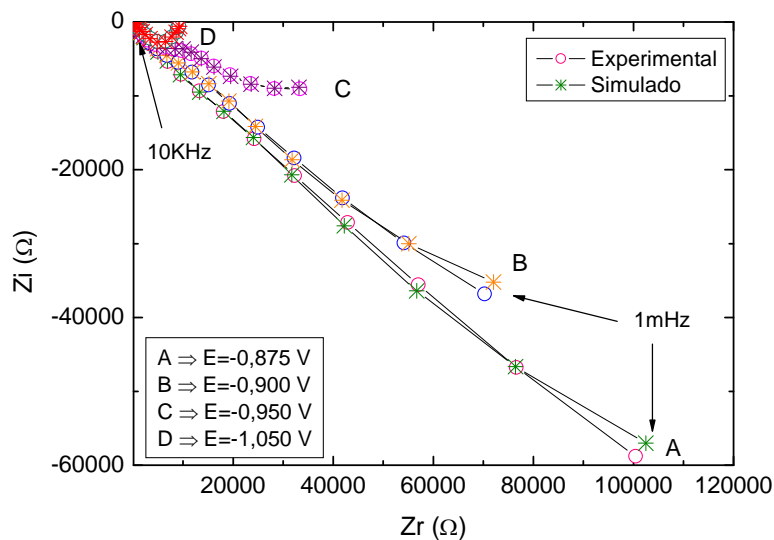


Figura 5.7. Diagramas de Nyquist experimentales y simulados, electrodo AB_2 .

En la *Tabla 5.1* se incluyen los valores de los parámetros fisicoquímicos identificados por el ajuste con el modelo para este electrodo, tomando como constantes [96]: $A_p = 0,003$ cm^2 , $L = 0,05$ cm, $c_{max} = 0,09$ mol/ cm^3 , $\Gamma = 1e^{-9}$ mol/ cm^2 , $\beta_i = 0,5$, $C_{dl}^0 = 5e^{-5}$ F/ cm^2 . K_{eq} y k_1 no son identificables [107], al igual que los valores de J_p obtenidos de valores de K_{eq} y k_1 variables en un amplio rango, consecuentemente los valores X_s no pudieron ser calculados. El ajuste correspondiente a $E = -1,05$ V no resulta confiable porque la condición de equilibrio $I = 0$ no es estrictamente conocida.

E (V)	i_o (A cm ⁻²)	D_H (cm ² s ⁻¹)	k_2 (mol s ⁻¹ cm ⁻²)	A_a (cm ⁻¹)	K (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
-0,850	1,9 x 10 ⁻⁶	4,0 x 10 ⁻¹⁶	2,5 x 10 ⁻¹³	9918	0,0010
-0,875	4,1 x 10 ⁻⁶	3,2 x 10 ⁻¹⁶	5,7 x 10 ⁻¹³	6891	0,0012
-0,900	6,7 x 10 ⁻⁶	1,5 x 10 ⁻¹⁶	1,0 x 10 ⁻¹²	6731	0,0013
-0,950	7,0 x 10 ⁻⁶	3,85 x 10 ⁻¹⁶	4,1 x 10 ⁻¹²	7408	0,0014
-1,050	1,0 x 10 ⁻⁴	4,0 x 10 ⁻¹⁶	6,4 x 10 ⁻¹¹	8800	0,0010

Tabla 5.1. Parámetros de ajuste para el electrodo AB₂.

La Figura 5.8 muestra los resultados para el ajuste correspondiente al electrodo AB₅, a potenciales -875, -900, -925, -950 y -1000 mV. En la misma los datos experimentales corresponden a datos obtenidos por el Dr. Thomas, mientras que el ajuste de los mismos se realizó con el modelo propuesto en este trabajo de Tesis. Se observa una buena correspondencia entre los valores experimentales y los ajustados.

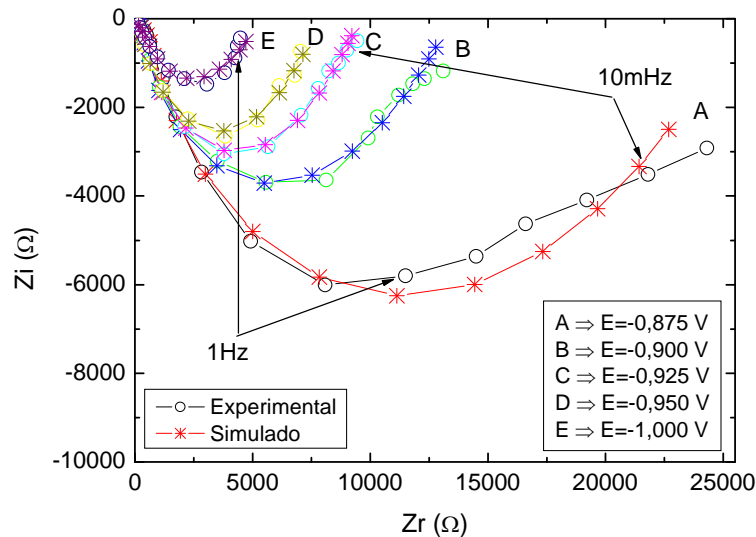


Figura 5.8. Diagramas de Nyquist experimentales y simulados para el electrodo AB₅.

Los parámetros derivados del proceso de ajuste, del electrodo AB₅, se incluyen en la Tabla 5.2, tomando como constantes [96]: $A_p = 0,002$ cm², $c_{max} = 0,06$ mol/cm³, $\Gamma = 1 \times 10^{-9}$ mol/cm², $\beta_i = 0,5$, $C_{dl} = 5 \times 10^{-5}$ F/cm². Los parámetros K_{eq} y k_l no son identificables [107], al

igual que los valores de J_p obtenidos de valores de K_{eq} y k_1 variables en un amplio rango, consecuentemente los valores X_s no pudieron ser calculados. El ajuste correspondiente a $E = -1$ V no resulta confiable porque la condición de equilibrio $I = 0$ no es estrictamente conocida.

E (V)	S_T (cm²)	i_o (A cm⁻²)	D_H (cm²s⁻¹)	k_2 (mol s⁻¹ cm⁻²)
-0,875	0,07	$5,5 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-9}$
-0,900	0,13	$6,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{-9}$
-0,925	0,20	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-9}$	$6,0 \times 10^{-9}$
-0,950	0,19	$2,5 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-9}$	$8,0 \times 10^{-9}$
-1,000	0,04	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$2,9 \times 10^{-8}$

Tabla 5.2. Parámetros de ajuste para el electrodo AB₅

En la *Tabla 5.1.* se puede observar que existe una tendencia de los parámetros ajustados con el cambio del potencial, como ser el aumento de la constante de la etapa de Heyrovsky (k_2) indicando como aumenta la velocidad de desprendimiento de hidrógeno para potenciales más catódicos por sobre la etapa HAR.

A partir de los parámetros identificados se pone en evidencia los menores valores de i_o y D_H para la aleación AB₂ con respecto a la aleación AB₅. Siendo i_o aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayor y D_H , 6 órdenes de magnitud mayor para la aleación AB₅, lo cual concuerda con su mejor desempeño en relación con su rápida activación y superior HRD. El valor de i_o en hidruros que forman aleaciones se debe a la relación existente entre i_o y la concentración variable de H, x , de acuerdo a la ref. [124]. Dada la no identificabilidad de x , en nuestro trabajo no fue posible dilucidar esta relación de manera teórica.

Con el propósito de reforzar la utilización de esta técnica en la determinación rápida de parámetros cinéticos de aleaciones formadoras de hidruros metálicos. Los parámetros cinéticos medidos y calculados han sido comparados con los obtenidos para electrodos porosos y los mismos se encuentran, en general, en buen acuerdo entre sí.

Para poder observar claramente el proceso de rugosado de los electrodos, estos fueron sometidos a un tratamiento más drástico realizando algunos ciclos de carga-descarga a

corriente constante. En las Figuras 5.9 y 5.10 se presenta la respuesta del potencial en función del tiempo durante la carga y la descarga respectivamente. Los resultados obtenidos de estos experimentos muestran que las partículas utilizadas responden de manera similar a los electrodos porosos con gran cantidad de aleación cuando se los somete a un ciclado de carga-descarga. Las capacidades de descarga aumentan a medida que las partículas se quiebran y brindan una mayor área expuesta al electrolito.

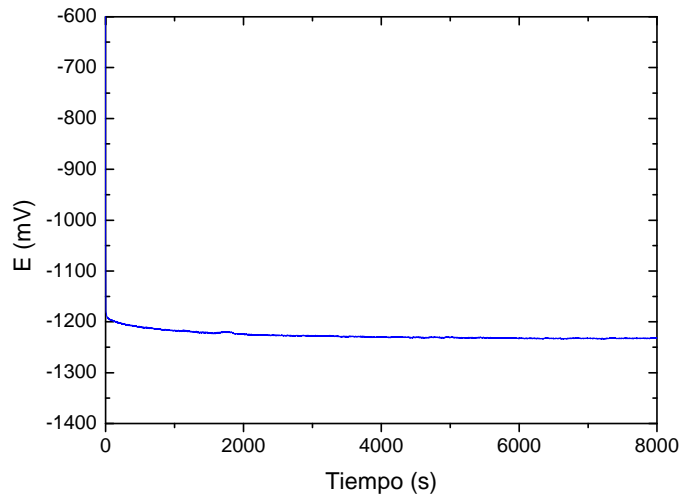


Figura 5.9. Carga a $-50\mu\text{A}$ de un electrodo AB_2 de $2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área geométrica

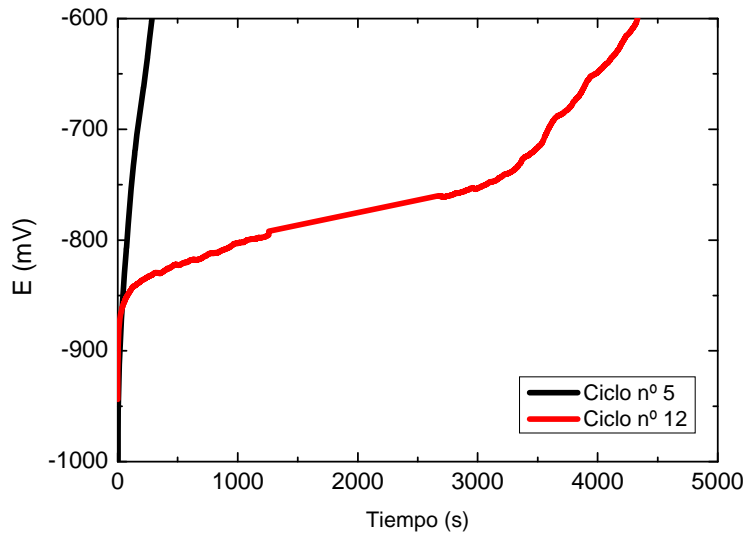


Figura 5.10. 5^{to} y 12^o ciclo de descarga a $5\mu\text{A}$ de un electrodo AB_2 de $2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área geométrica.

En la *Figura 5.10* se presenta el comportamiento durante algunos ciclos de descarga, se puede observar que el proceso de activación de la partícula no comienza hasta después del ciclo 12. La capacidad de almacenamiento que se puede calcular de este experimento no es representativa de la aleación ya que junto con el ciclado se produce la pérdida de material por el escamado de la superficie.

Los electrodos han sido observados por microscopía SEM, donde se pudo evidenciar el proceso que se presuponía desde el punto de vista de los resultados electroquímicos. La *Figura 5.11* muestra fotografías de un electrodo pulido, otro luego de las medidas de EIE a los diferentes potenciales y electrodo luego de 14 ciclo de carga-descarga. En la imagen b se observa el escamado del material, mientras que en la imagen c se observa pérdida de material con un importante cambio del área activa, ya que se genera una superficie muy rugosa con algunas grietas perpendiculares a la superficie, que se pueden ver claramente en la ampliación, *Figura 5.12*.

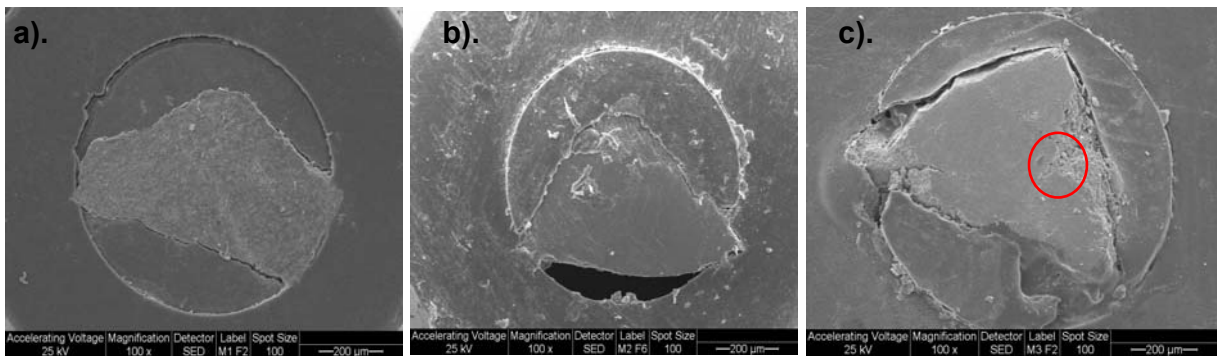


Figura 5.11. Imágenes SEM de electrodos AB_2 a). Pulido b). Luego de las medidas de EIE a diferentes potenciales c). Luego de 14 ciclos de carga y descarga

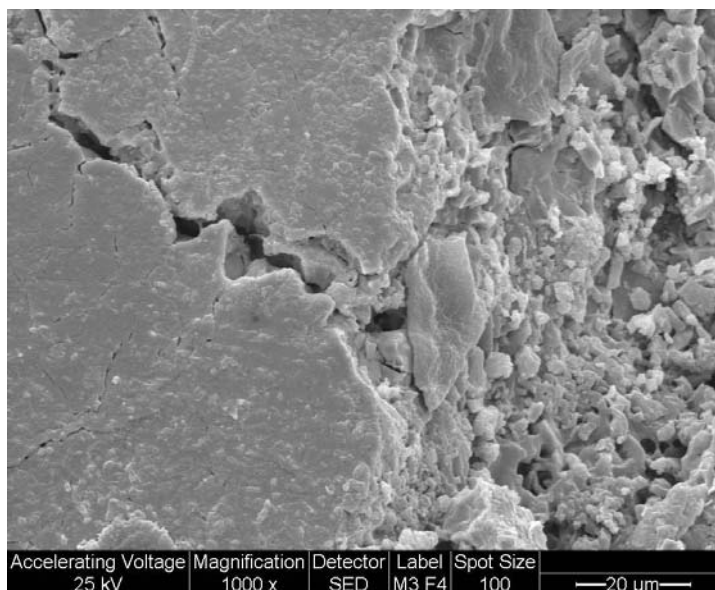


Figura 5.12. Ampliación de Imagen SEM de un electrodo AB_2 luego de 14 ciclos de carga y descarga.

5.4. Conclusiones

La técnica de la partícula única permitió la determinación de parámetros fisicoquímicos y cinéticos de aleaciones formadoras de hidruro de una manera sencilla y reproducible, sin que estén involucradas interferencias provenientes de los materiales de soportes y/o aglomerantes.

Esta técnica es una poderosa herramienta para el estudio de las propiedades intrínsecas de aleaciones absorbedoras de hidrógeno. Permite realizar estudios electroquímicos en tiempos cortos y determinar valores de parámetros cinéticos y de transporte de la reacción de hidruración-deshidruración sin interferencias de otros materiales. De esta manera es posible diferenciar las etapas que tienen lugar dentro del material o en la superficie, lo cual no es posible cuando se trabaja con electrodos porosos.

El análisis de los resultados de EIE permitió determinar parámetros cinéticos tales como densidad de corriente de intercambio y coeficientes de difusión de H, a distintos potenciales en la región de hidruración y de desprendimiento de H_2 . Además, permitió conocer con mayor certeza el valor de áreas activas por tener el conocimiento previo de la geometría de partícula única y despreocuparse de interferencias de aglomerantes en sistemas porosos en los cuales se deben realizar suposiciones, tales como: partículas esféricas y radio promedio.

Aunque el microelectrodo sólo se ha utilizado para obtener información con mayor exactitud, necesaria en la simulación por medio de modelos teóricos, también puede ser utilizado para estudiar el comportamiento de las propiedades electroquímicas características de electrodos usados para el almacenamiento de hidrógeno, tales como procesos de activación, ciclos de vida, etc.

Capítulo 6

Síntesis y caracterización de materiales mixtos a partir de aleaciones AB_2 y AB_5

Contenido

6.1. Introducción.....	114
6.2. Procedimiento experimental	114
6.3. Resultados y discusión	116
6.3.1 Caracterización metalúrgica	116
6.3.2 Caracterización electroquímica	120
6.4. Conclusiones.....	129

6.1. Introducción

La constante búsqueda de nuevos materiales formadores de hidruros de composición y estructura adecuadas, que presenten un buen rendimiento para ser aplicados como electrodos negativos en las baterías de Ni-MH sigue siendo un tema de investigación y ha llevado a incursionar en los diferentes métodos de preparación de estos materiales. El aleado mecánico usualmente llevado a cabo bajo atmósfera de argón en un molino de bola es una alternativa. La molienda con bolas es una técnica muy efectiva para modificar la estructura y propiedades de la superficie para mejorar las propiedades físicas, químicas y la adecuación de intermetálicos aplicables en la tecnología del hidrógeno [90,125–128]. Estudios recientes sugieren que los materiales mixtos pueden poseer mejores características de almacenamiento de hidrógeno y juegan un papel importante en la aceleración del proceso de hidruración [129,130].

El objetivo en este capítulo es estudiar las propiedades electroquímicas de compuestos mixtos preparados a partir de aleaciones del tipo AB_2 y AB_5 cuando son sometidas a molienda mecánica. También se analizó el comportamiento electroquímico en términos de un modelo fisicoquímico basado en la teoría de electrodos porosos [57,96,101].

6.2. Procedimiento experimental

La síntesis de aleaciones tipo AB_5 y AB_2 de composición nominal $LaNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ y $ZrTiV_{0,8}NiCr_{0,52}Mn_{0,56}Co_{0,08}Al_{0,04}$ respectivamente, se realizaron de acuerdo a lo descrito en la sección 2.1 del capítulo 2. Luego estos patrones se combinaron como: $AB_5 + xwt\% AB_2$ (con $x=20, 50$ y 80) para luego ser preparados por dos vías: en horno de arco y en un cilindro de acero, procesados durante 30 minutos por molienda mecánica, en un molino Spex 8000D. El proceso fue llevado a cabo bajo atmósfera de Ar, manteniendo una relación masa de bolas/masa de muestra de 8,3.

El equipo de molienda es un sistema que se compone de un cilindro como recipiente, un molino y de cuerpos moledores (bolas), que someten al polvo a continuos impactos entre las bolas y la superficie del recipiente. Este proceso modifica la morfología de los polvos, dando lugar a la aparición de uniones frías cuando las partículas del material están siendo aplastadas, y se forman partículas nuevas por la combinación de la materia prima inicial.

La estructura, morfología y composición de fases presentes en las distintas muestras se estudiaron mediante difracción de rayos X, MEB y EDE.

Para la caracterización electroquímica los electrodos se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.4.1 del capítulo 2, usando como material activo los compuestos mixtos. Como electrolito se utilizó una solución 6 M de KOH. Todas las medidas se realizaron a una temperatura controlada de 30 °C. Los electrodos de trabajo se activaron mediante sucesivos ciclos de carga–descarga hasta obtener una capacidad de almacenamiento de hidrógeno constante, utilizando una corriente de carga de $I = -10$ mA durante 4 horas, la descarga se realizó a 10 mA con un potencial de corte de -0,6 V (versus Hg/HgO). Para la determinación de la descarga a distintos regímenes de corriente, se aplicaron corrientes de descarga de 2,5; 10; 15; 30; 45; 60; 75 y 90 mA con potenciales de corte de -0,6 V.

Las voltamperometrías cíclicas se realizaron a una velocidad de barrido de potencial de 1mV/s entre los límites de potencial -0,6 y -1,2 V. Las medidas de EIE fueron realizadas a potencial constante, correspondiente a un estado de carga (SOC) del 50 %, esperando entre 10 y 15 minutos hasta alcanzar el estado estacionario antes de comenzar el barrido en frecuencias. Los espectros fueron registrados entre 10 kHz y 1 mHz con una amplitud de señal de potencial de 5 mV. Los datos experimentales obtenidos de las medidas de EIE se ajustaron en términos del modelo fisicoquímico, desarrollado en el capítulo 3.

Las muestras preparadas fueron rotuladas según la nomenclatura presentada en la Tabla 6.I.

<i>x</i> wt % AB ₂	Rótulo	
	Molino de Bolas	Horno de Arco
100%	100% AB2M	100% AB2H
80%	80% AB2M	80% AB2H
50%	50% AB2M	50% AB2H
20%	20% AB2M	20% AB2H
0%	0% AB2M	0% AB2H

Tabla 6.I. Rótulo de los electrodos de acuerdo a la preparación.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Caracterización Metalúrgica:

El aleado mecánico es la formación de aleaciones mediante el uso de una fuerza compresiva; a diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundidos en un crisol.

El proceso involucra la repetida deformación, fractura y soldadura, continua de las partículas al estar sujetas a una molienda constante, hasta llevarlas a tamaños muy finos, propiciando la aleación de los elementos. La naturaleza de estos procesos depende del comportamiento mecánico de los componentes en polvo, el equilibrio de fases, y el estado de estrés durante la molienda.

En la *Figura 6.1* se presentan los difractogramas obtenidos para los materiales preparados en horno de arco como así también los preparados en el molino de bolas.

Analizando los datos de difracción de rayos X de las diversas muestras, se encontró que para las aleaciones preparadas en el horno los picos se encuentran bien definidos, y que al aumentar la concentración de aleación AB_2 algunos picos comienzan a desaparecer, tendiendo a tener una estructura similar a la de una aleación AB_2 y por lo cual sus propiedades deberían ser también parecidas. Mientras que para las muestras obtenidas en el molino la ampliación de la anchura del pico y la disminución simultánea de la intensidad reflejan la disminución del tamaño medio de los cristalitos, que puede ser atribuido al un aumento en la tensión interna introducido por deformación mecánica. Esto significa que la aleación pasa a través del proceso de conversión de un estado cristalino al estado amorfo.

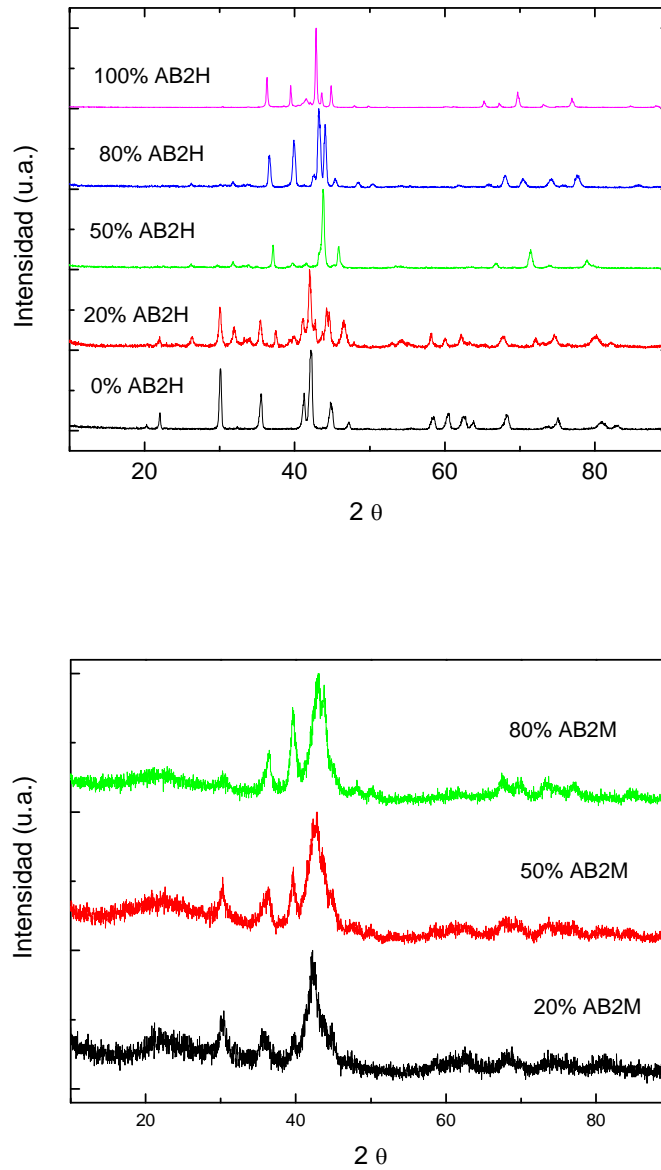


Figura 6.1. Difractograma de materiales mixtos preparados en horno de arco y en molino de bolas.

El estudio de las características morfológicas de las muestras se realizó a través de microscopía electrónica de barrido. En las *Figura 6.2* y *6.3* se muestran micrografías MEB de los materiales mixtos preparados en horno de arco y los polvos obtenidos después de la molienda mecánica, respectivamente. En las muestras preparadas por horno de arco, se observan fases no homogéneas a medida que aumenta la cantidad de AB₂.

Cuando se realiza el proceso de aleado mecánico los polvos presentan características de materiales cuasi-amorfos mixtos. En las imágenes de los polvos se observa que la forma plana evoluciona para formar aglomerados de partículas, comprobándose la pérdida de la morfología laminar inicial. La *Figura 6.3* expone partículas con morfología poco esféricas. Las partículas que presentan una superficie rugosa, implica una mayor superficie de contacto entre ellas; y por ello, una posible aglomeración. Este efecto ha sido demostrado en estudios previos donde el efecto del tiempo de molienda provoca aglomeración de partículas [130,131]

Las partículas cuando se aplastan producen nuevas partículas constituidas por la combinación de los materiales de partida. Los constituyentes más frágiles tienden a unirse con los más dúctiles y la soldadura en frío lleva consigo una deformación plástica y la aglomeración de las partículas, mientras que con la fractura se consigue disminuir el tamaño de partícula. Estos dos efectos combinados, consiguen un refinamiento y una homogeneización de los constituyentes. Normalmente, hay una etapa del proceso en la que se produce un equilibrio entre los dos fenómenos anteriormente citados, obteniéndose materiales con una microestructura muy homogénea y unas partículas planas debido al choque y rotura de las mismas durante el proceso de molienda mecánica de alta energía como consecuencia de una mayor dureza y va ofrecer más resistencia a la deformación, fracturándose en algunos casos. Después de la molienda el material está muy activado, con lo cual tiene gran afinidad por el oxígeno, capturando mucha cantidad de este.

En el caso de las muestras con mayor concentración de AB_2 , se observa que predomina la deformación plástica de las partículas, ya que éstas son dúctiles, aunque como se puede observar en las micrografías también aparecen partículas fracturadas. Mientras que al disminuir la concentración de esta, la superficie de la partícula tiene un aspecto amorfo producto de la unión o soldadura de partículas de la aleación AB_5 .

Mediante EDE en la muestras 20% AB_2 M se pudo determinar que las partículas amorfas corresponden a aleación del tipo AB_5 mientras que la morfología laminar corresponde a la aleación tipo AB_2 .

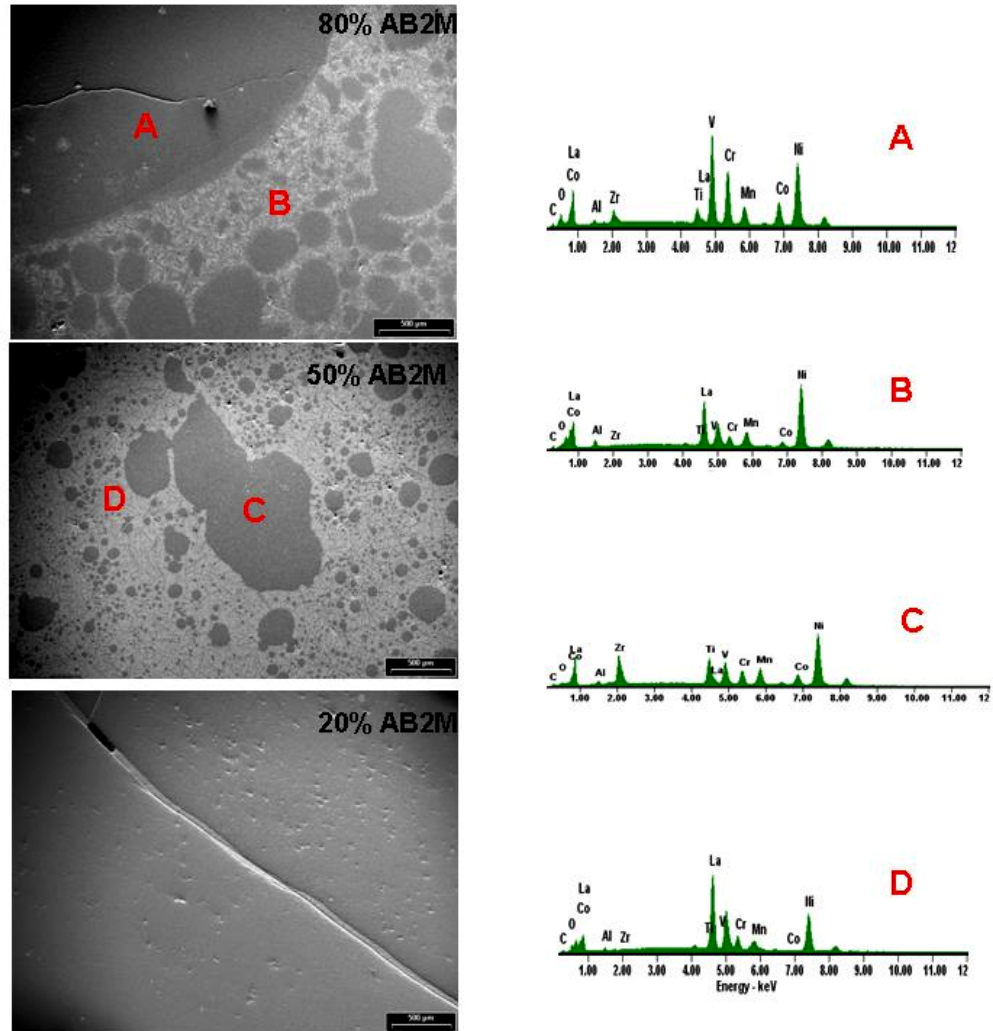


Figura 6.2. Imágenes MEB y EDE de los materiales mixtos preparados en horno de arco

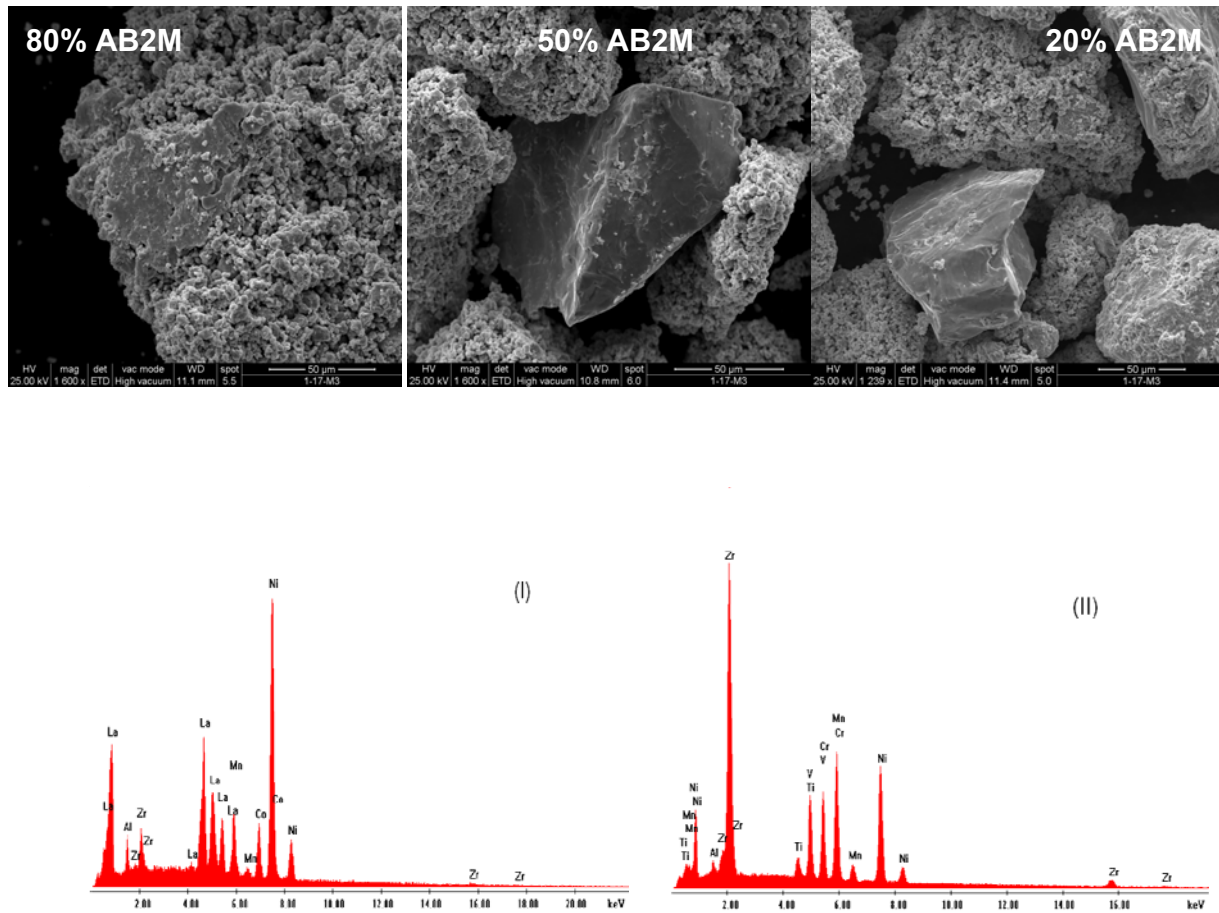


Figura 6.3. Micrografía MEB de materiales mixtos preparados en molino de bolas.

6.3.2. Caracterización electroquímica

En la Figura 6.4 se observa que los electrodos confeccionados con muestras de aleaciones mixtas preparadas en horno de arco no presentan buenas capacidades de almacenamiento y estabilidad cíclica. Por lo tanto, los resultados que se presentan en adelante son los correspondientes a muestras preparadas en el molino de bolas.

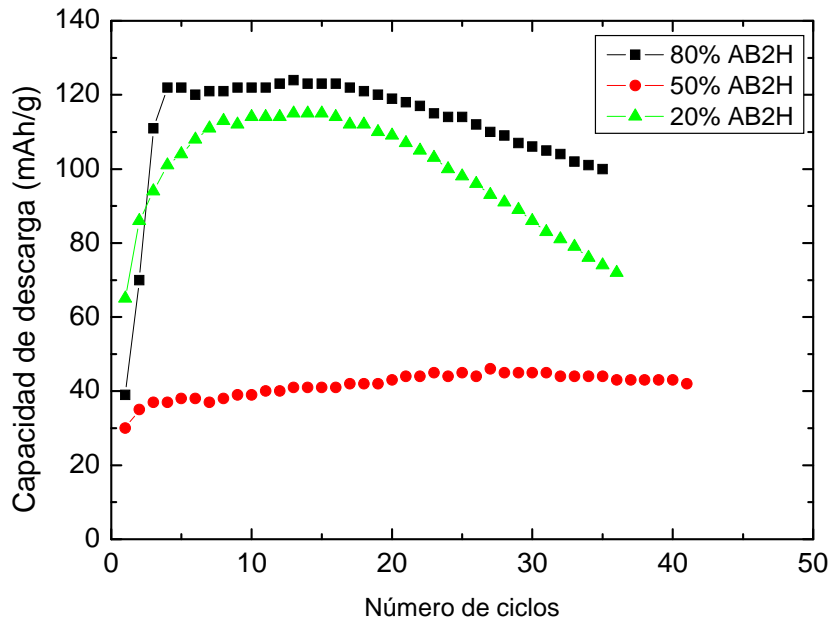


Figura 6.4. Capacidad de descarga versus número de ciclos para electrodos con aleaciones en Horno de arco.

Con la molida mecánica se intenta mejorar el tamaño y la homogenización de los distintos productos de partida. Los procesos de molienda se basan en energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales, normalmente requieren elevadas temperaturas.

Como se observa en la *Figura 6.5*, los electrodos preparados con aleaciones obtenidas en el molino de bolas alcanzan la máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los primeros ciclos. Pero si se compara la capacidad del electrodo 100% AB₂M, con la capacidad de un electrodo 100% AB₂ cuya adecuación de la aleación es a partir de molienda manual en molido de ágata, *Figura 6.6*, este no llega a alcanzar una buena capacidad de almacenamiento y el tiempo de activación disminuye notablemente, con este tipo de molienda.

En los electrodos con compuestos mixtos obtenidos en el molino la capacidad de almacenamiento de hidrógeno aumenta al incrementarse el porcentaje de AB₂.

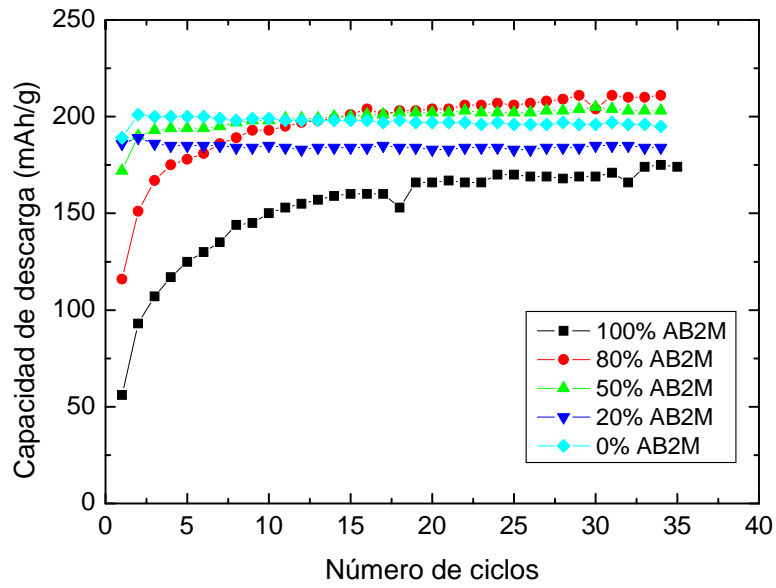


Figura 6.5: Capacidad de descarga versus número de ciclos.

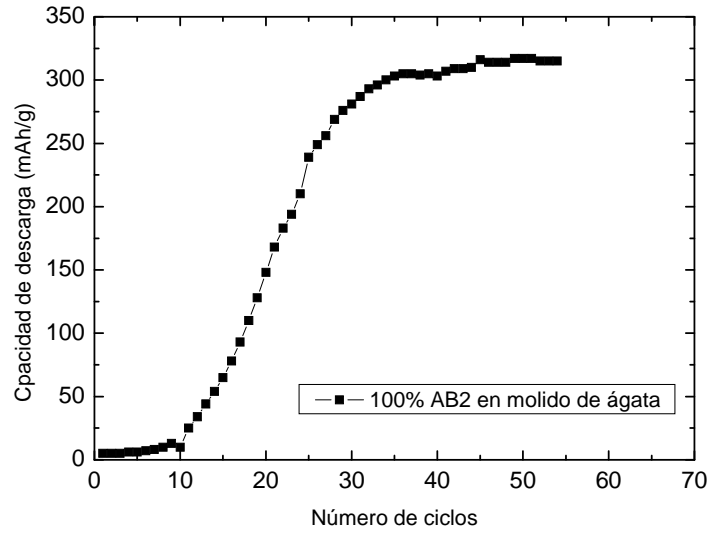


Figura 6.6: Capacidad de descarga versus número de ciclos para el electrodo 100% AB₂ molido manualmente en mortero de ágata.

De las figuras anteriores (*Figura 6.5 y 6.6*) se puede decir que es necesario un tratamiento de activación para la formación de una superficie fresca de modo que el hidrógeno pueda ser absorbido. Si se compara el comportamiento carga-descarga del electrodo 100% AB₂ preparados por distintos métodos de adecuación del material activo, *Figura 6.5 y 6.6* se observa que la molienda en molino de alta energía mejora el proceso de activación pero desfavorece la capacidad de absorción de hidrógeno en la aleación.

La marcada disminución de la capacidad de almacenamiento puede ser atribuida a la posible formación de una película de óxido que impide que el hidrógeno pueda ingresar a la partícula [130]. Aunque las muestras son preparadas en atmósfera inerte la contaminación puede proceder de la atmósfera en el tiempo que los electrodos son preparados para las medidas. Si bien el pulverizado de las partículas, conduce a tener mayor área disponible para las reacciones electroquímicas de adsorción/desorción de hidrógeno, también se favorece afinidad por el oxígeno.

El comportamiento a altos regímenes de descarga para todos los electrodos presenta una disminución en la capacidad de descarga a medida que aumenta I_d , *Figura 6.7*. La capacidad del electrodo con 80% AB₂ resulta menos afectada, por el incremento de I_d , que en el caso del electrodo con 100% AB₂, tendiendo a mejorar su desempeño. Para el electrodo con 50% AB₂ se puede ver que su desempeño es mejor que para un electrodo con 100% AB₅. Esto indica que la disminución de AB₂ mejora las propiedades electrocatalíticas y/o de transporte de los electrodos preparados a partir de mezclas.

Como ya se mencionó en párrafos anteriores la aleación AB₂ es dúctil y tiende a mantener su forma presentando grietas, estas favorecen el fácil transporte del hidrógeno, mientras que las partículas AB₅ al ser más frágiles, tienden a dividirse en partículas más pequeñas que fácilmente pueden ser adheridas a las partículas AB₂.

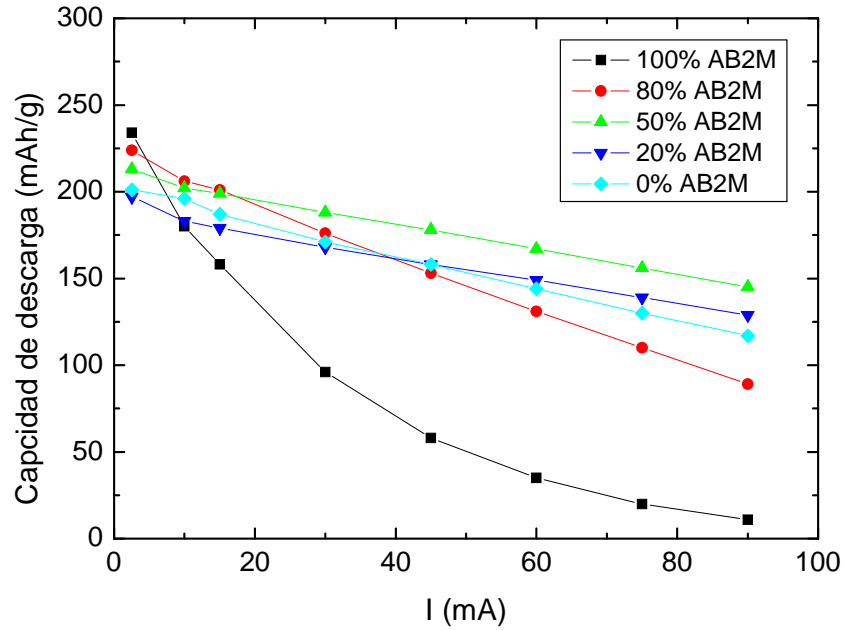


Figura 6.7: Capacidad de descarga versus corriente de descarga.

Esto también se observa en la *Figura 6.3* donde las partículas presentan fase amorfa, esta fase conduce a una fácil difusión del hidrógeno hacia el interior de la aleación, acortan la longitud de difusión.

Una respuesta similar a la observada en la *Figura 6.7* se muestra por medio de las voltamperometrías cíclicas, en la *Figura 6.8*. La altura y el área del pico de oxidación aumentaron con la disminución de la aleación AB₂, lo que indica una mejora en la cinética electroquímica y la capacidad de descarga.

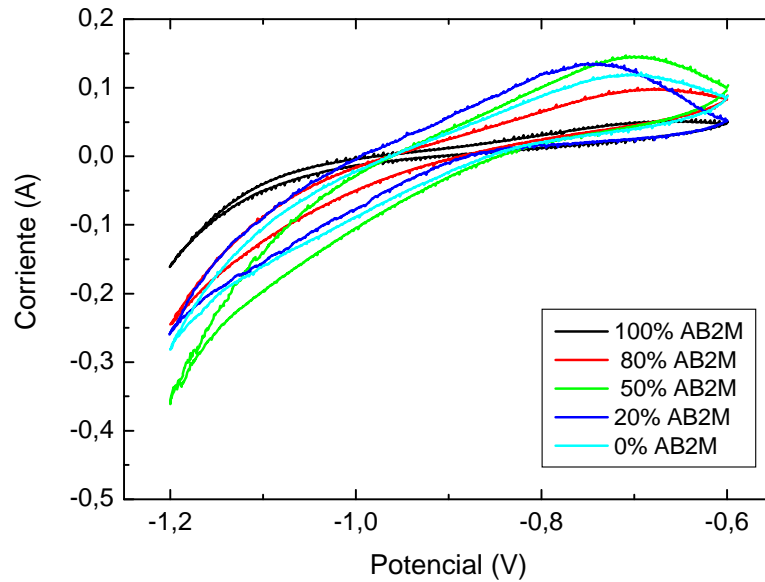


Figura 6.8: Capacidad de descarga versus corriente de descarga.

El ajuste de los datos experimentales de EIE se realizó considerando las condiciones mencionadas en el capítulo 3. Las ecuaciones empleadas en este caso para el cálculo de la impedancia teórica son: (3.35), (3.37), (3.38), (3.39) y (3.53).

Las Figuras 6.9-6.13 muestran el resultado del ajuste de los datos al aplicar el modelo para el caso de SOC = 50 %. Se observa concordancia entre los puntos experimentales y los puntos obtenidos por el ajuste. Los parámetros derivados del proceso de ajuste se incluyen en la Tablas 6.II, tomando como constantes los valores de [96]: $\Gamma = 1 \times 10^{-9}$ mol/cm², $C_{dl} = 5 \times 10^{-5}$ F/cm². $c_{max} = 0,09$ mol/cm³ para la aleación AB₂ y $c_{max} = 0,06$ mol/cm³ para la aleación AB₅. En el caso de los electrodos con mezclas de ambas aleaciones el valor de los parámetros obtenidos es para los dos tipos aleaciones que componen este compuesto. Los electrodos con altos porcentajes de AB₅ evidencian, en la región de bajas frecuencias, una respuesta de tipo Warburg asociada al proceso de difusión de hidrógeno. Esta respuesta no alcanza a definirse para los electrodos preparados con mayor porcentaje de aleación del tipo AB₂ en el mismo rango de frecuencias estudiado.

Por lo tanto, la disminución de la concentración de aleación AB₂ desempeña un papel importante en la mejora de la cinética de reacción de hidrógeno, especialmente en la disminución de la resistencia de transferencia de carga de los electrodos.

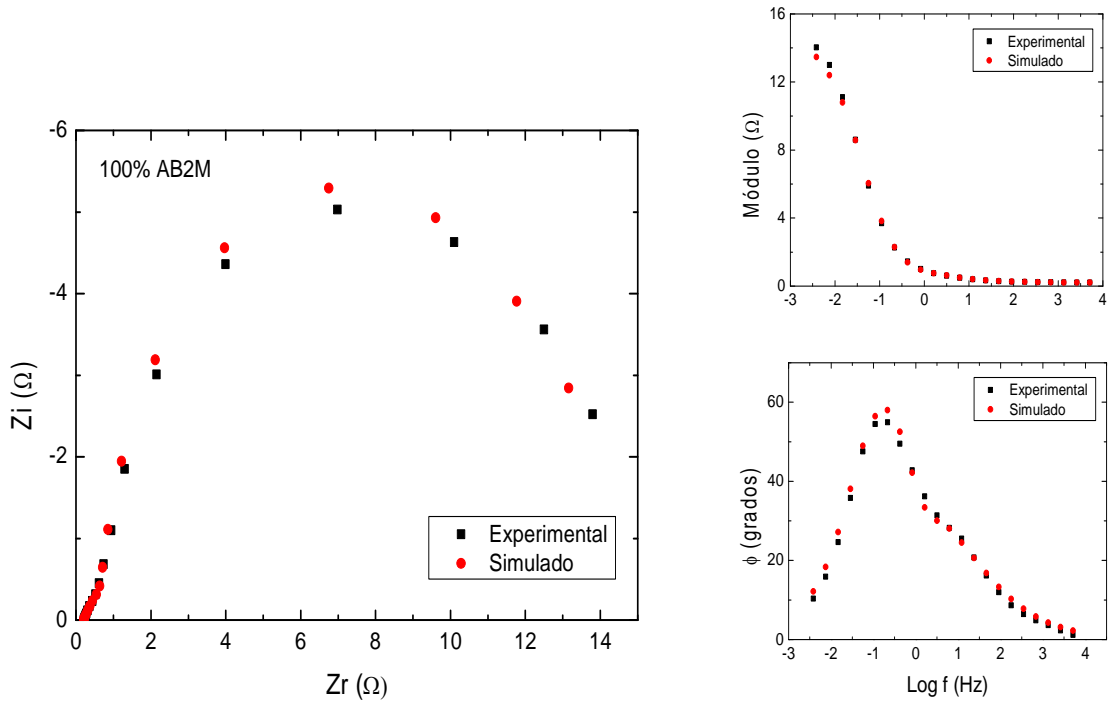


Figura 6.9. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo 100% AB2M

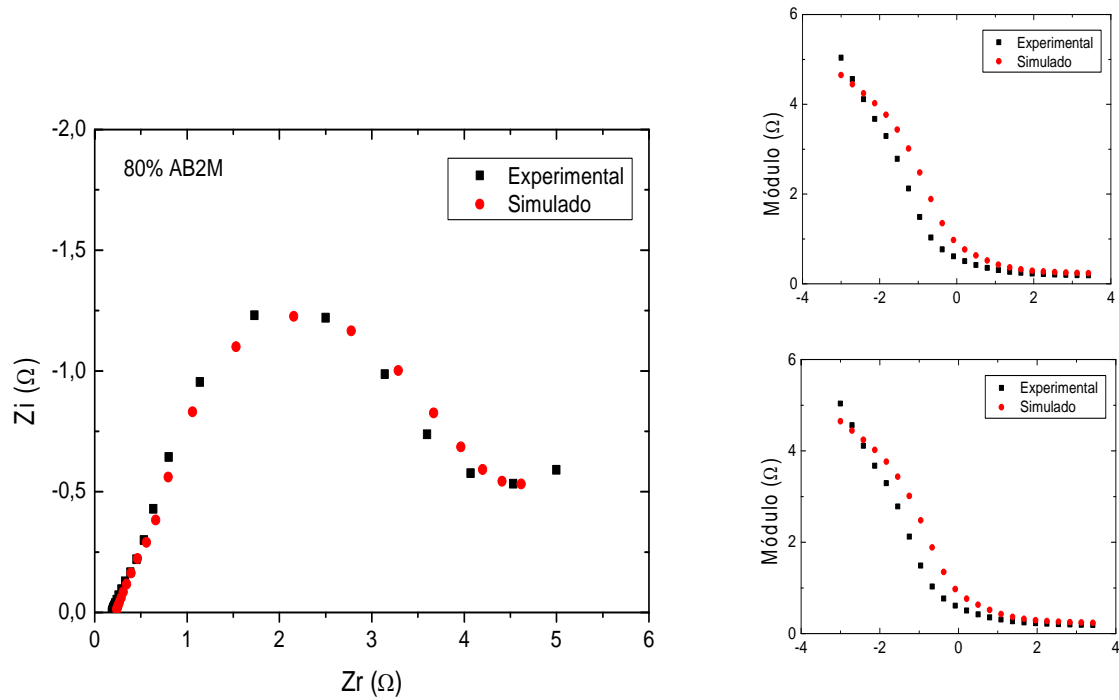


Figura 6.10. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo 80% AB2M.

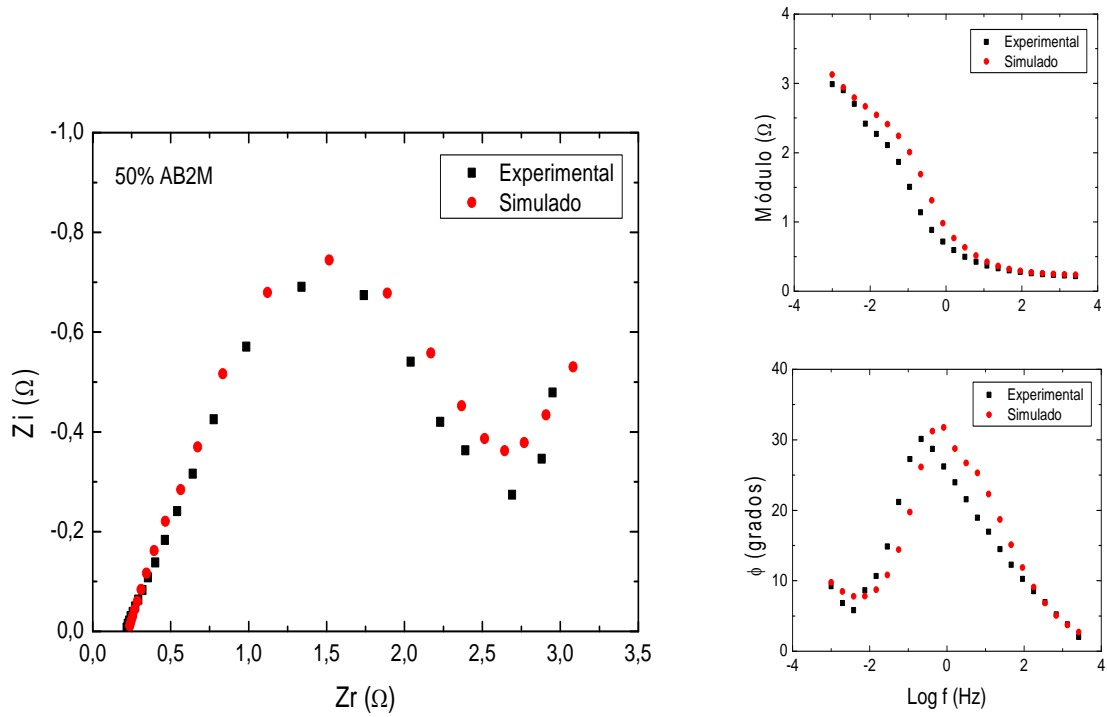


Figura 6.11. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo 50% AB2M.

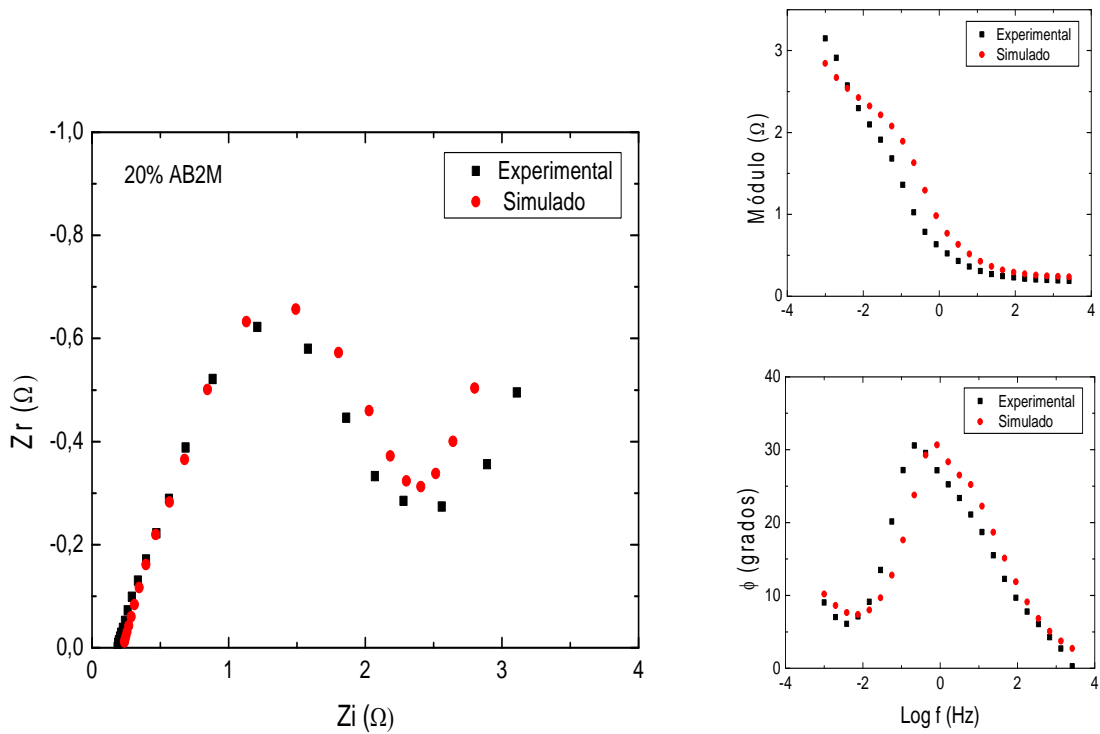


Figura 6.12. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo 20% AB2M.

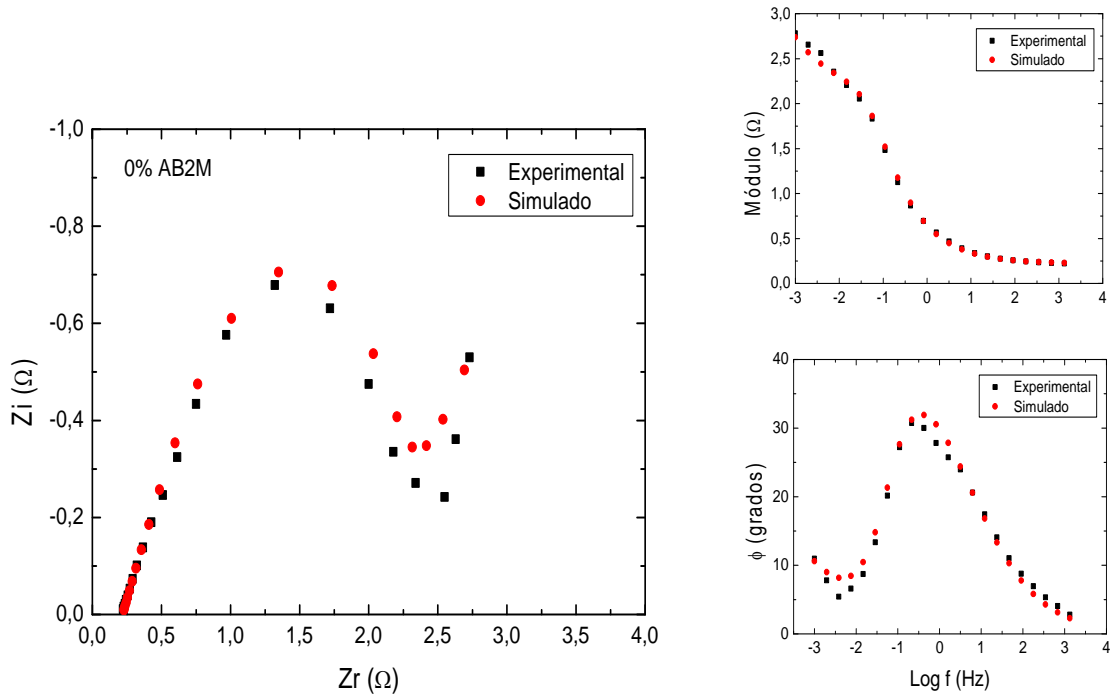


Figura 6.13. Espectros de impedancia experimental y teórica para el electrodo 0% AB2M.

	i_o (A cm ⁻²)	D_H (cm ² s ⁻¹)	k_2 (mol s ⁻¹ cm ⁻²)	A_a (cm ⁻¹)	K (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	R_a (cm)	A_i (cm ⁻¹)
100%AB2M	1,2 x10 ⁻⁴	4,0 x10 ⁻¹⁶	7,1 x10 ⁻¹¹	517	0,1	7,0 x10 ⁻⁴	4,8 x10 ⁴
80%AB2M	1,0 x10 ⁻⁴	4,0 x10 ⁻¹⁶	7,1 x10 ⁻¹¹	1500	0,1	3,0 x10 ⁻⁴	1,1 x10 ⁵
	7,0 x10 ⁻⁴	1,2 x10 ⁻¹⁰	0	20		1,0 x10 ⁻³	
50%AB2M	1,0 x10 ⁻⁴	4,0 x10 ⁻¹⁶	7,1 x10 ⁻¹¹	1500	0,1	3,0 x10 ⁻⁴	1,1 x10 ⁵
	7,0 x10 ⁻⁴	1,2 x10 ⁻¹⁰	0	80		1,0 x10 ⁻³	
20%AB2M	1,0 x10 ⁻⁴	4,0 x10 ⁻¹⁶	7,1 x10 ⁻¹¹	1500	0,1	3,0 x10 ⁻⁴	1,1 x10 ⁵
	7,0 x10 ⁻⁴	1,2 x10 ⁻¹⁰	0	100		1,0 x10 ⁻³	
0%AB2M	7,0 x10 ⁻⁴	1,2 x10 ⁻¹⁰	0	172	0,08	1,4 x10 ⁻³	1,7 x10 ⁵

Tabla 6.II. Parámetros de ajuste de los electrodos.

Los parámetros (i_o , D_H , k_2) obtenidos por el ajuste de los datos de los electrodos con 100% AB_5 y AB_2 fueron utilizados para ajustar los electrodos preparados a partir de las mezclas. Se observa un aumento en el valor de A_a en las mezclas asociado al aumento de la concentración de AB_5 . Los valores D_H son mucho menores para las aleaciones AB_2 marcando una diferencia importante entre las dos aleaciones, que explica el comportamiento observado en los experimentos a altas corrientes de descarga y la diferencia en las respuestas de EIE. El valor de A_i es también relativamente constante dado que este parámetro está vinculado mayoritariamente al área de las partículas de carbón, no viéndose afectado por las partículas de las diferentes aleaciones.

El valor de k_2 para la aleación tipo AB_5 no es identificable debido a que prevalece el proceso de absorción sobre el de desprendimiento de H_2 , etapa de Heyrovsky [107].

6.4. Conclusiones

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de materiales mixtos para electrodos preparados a partir de aleaciones del tipo AB_2 y AB_5 , por la técnica de aleado mecánico empleando un molino de bolas de alta energía. El ajuste de los datos experimentales con un modelo fisicoquímico basado en la teoría de electrodos porosos, permitió la interpretación y la predicción de los procesos fisicoquímicos, identificando los diferentes parámetros cinéticos y estructurales del sistema.

Del proceso de molienda mecánica se obtuvieron polvos ultrafinos con diferentes formas y tamaños de partícula, que dependen de las propiedades de los materiales iniciales. Se observó la formación de nuevos intermetálicos debido a la reacción sólido-sólido de pequeñas partículas de una de las aleaciones con grandes partículas de la otra. Este método es favorable dado que las aleaciones se forman por la generación de grandes fuerzas de impacto, obteniéndose mezclas que no tienen problemas de diferencia de densidades o temperaturas de fusión, tal como sucede en la síntesis por horno de arco.

La molienda mecánica de las aleaciones acelera el proceso de activación de los compuestos mixtos, debido a que las nuevas partículas amorfas favorecen la migración del hidrógeno al seno de la aleación. Por otra parte, la disminución de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno observada podría atribuirse a la disminución del tamaño de las

partículas que favorece la oxidación de la aleación y conduce al incremento de la resistencia de contacto entre las partículas.

Las imágenes MEB indicaron que las partículas de aleación AB₅ pueden adherirse a las partículas de AB₂, ya que los materiales dúctiles poseen mayor resistencia a la deformación que los frágiles, dando lugar a diferentes combinaciones de aleaciones. Estos compuestos mixtos, así preparados, presentan un comportamiento electroquímico destacado en cuanto a estabilidad cíclica y *rate capability*.

Capítulo 7

Prototipo de Batería de Ni-MH.

Contenido

7.1. Introducción.....	132
7.2. Procedimiento experimental.....	132
7.3. Resultados y discusión	134
7.3.1 Prototipo con cátodo comercial y ánodo sintetizado.....	134
7.3.2 Prototipo con ánodo y cátodo sintetizados en el laboratorio.....	141
7.4. Conclusiones.....	146

7.1. Introducción

Aprovechar el hidrógeno como fuente de energía para contribuir al avance en el ámbito científico y al desarrollo tecnológico es el objetivo de mucho de los científicos, quienes construyen prototipos de baterías con la posibilidad de evaluar los elementos constitutivos y descubrir los parámetros que los afectan. Las investigaciones se centran en el estudio de materiales capaces de proporcionar ciclos de carga y descarga más eficientes, integrando las principales partes que componen una batería comercial y simular las condiciones de funcionamiento. El principio electroquímico de los prototipos es el mismo que el de las baterías comerciales. La capacidad de una batería está controlada por el electrodo positivo de níquel, de modo que su desarrollo es tan importante como el electrodo negativo que contiene las aleaciones base LaNi_5 .

Existe una gran variedad de ejemplos de prototipos diseñados con diferentes finalidades, por ejemplo para medir in-situ la absorción de rayos X durante el ciclado de los electrodos [132,133], la construcción de baterías para verificar modelos matemáticos [93,134,135], prototipos de alta potencia [136,137], para el estudio de nuevos materiales [138] o el estudio del comportamiento de las baterías como ser el envejecimiento o el efecto memoria [139,140].

En este trabajo de tesis, se consideró necesario disponer de un dispositivo (Prototipo) que permita estudiar el comportamiento de los electrodos en condiciones similares al de una batería comercial. Este prototipo brinda la posibilidad de modificar las condiciones operacionales de la batería y de esta manera obtener información sobre los parámetros que influyen en el funcionamiento. En el prototipo empleado en este trabajo de Tesis se utiliza la mínima cantidad de electrolito, y la mayor parte del mismo es absorbido por el separador y los electrodos.

También se realizan estudios básicos del comportamiento de una batería del tipo Ni-MH empleando electrodos preparados en el laboratorio.

7.2. Procedimiento experimental

Se utilizó un **prototipo** de batería de Ni-MH diseñado y construido en INIFTA por el Dr. Jorge Thomas [123]. El diseño consiste en una celda compuesta de dos cuerpos de plástico resistente al medio alcalino (PVC). Estas dos partes se enroscan una en la otra, con un resorte

interior que cumple la función de contacto eléctrico y que a su vez realiza una presión constante sobre el ensamble de los electrodos. Todos los soportes, accesorios y colectores de corriente se fabricaron en níquel de alta pureza y en materiales resistentes a la corrosión para evitar la contaminación del sistema. En la *Figura 7.1* se muestra un esquema representativo de la batería o celda prototipo.

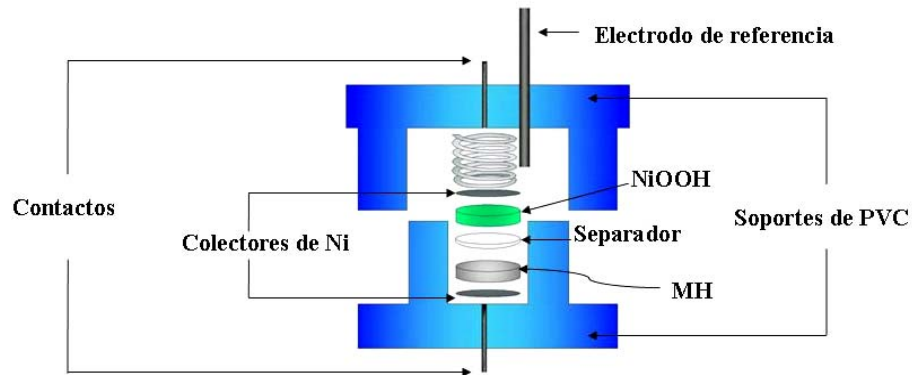


Figura 7.1. Esquema del prototipo de batería Ni-MH.

En el **ánodo** se utilizó como material activo una aleación del tipo AB_5 , $La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}$. El método de preparación del electrodo consistió en mezclar 50% p/p de aleación previamente molida manualmente y tamizada entre 63 – 37 μm , con carbón teflonado, y la posterior compactación de la mezcla sobre una malla de níquel, aplicando una presión de 2000 kg/cm^2 [86,141] en una matriz cilíndrica. De esta manera se obtuvieron electrodos en forma de disco de aproximadamente 1 cm^2 de área transversal y con un espesor comprendido entre 0,21 y 0,14 cm de espesor. Con una capacidad de almacenamiento entre el 50%-79% aproximadamente superior al electrodo positivo.

Como **cátodo** se utilizó un electrodo comercial de oxi-hidróxido de níquel sintetizado por el método de impregnación electroquímica con soluciones de agua y etanol (50:50). Este NiOOH fue caracterizado previamente obteniéndose su capacidad máxima y comportamiento general. Los electrodos fueron cortados en discos de 1 cm^2 de área trasversal teniendo estos una cantidad de material activo relativamente constante para ser utilizado como limitante de la capacidad de la batería.

También se utilizó un electrodo previamente sintetizado y caracterizado en los laboratorios del INIFTA por la Dra. Mariela Ortiz [142], se construyó utilizando como material activo hidróxido de níquel con nanotubos de carbón de paredes múltiples (97% Ni(OH)₂ - 3% nanotubos de carbón), preparado por síntesis hidrotérmica, conteniendo además 35% p/p carbón-politetrafluoretileno (PTFE) (Vulcan XC-72 + 30% PTFE). Se aplicó una presión de 300 kg/cm² durante 1 min. obteniéndose una pastilla de 0,78 cm² de área transversal y 0,12 cm de espesor.

Como **electrodo de referencia** se utilizó un electrodo de Hg/HgO en forma de capilar fabricado en el laboratorio. Si bien cuando se ensambla el prototipo se conoce el comportamiento individual de los electrodos por separado. El objetivo de utilizar un electrodo de referencia en el prototipo es diferenciar el comportamiento de cada electrodo individualmente mientras el prototipo funciona en su conjunto.

El **electrolito** en el que encuentran inundados los electrodos fue una solución acuosa de KOH 6M. Como **separador** se utilizó una membrana porosa de celulosa de alta pureza, cortada en un diámetro de 1,5 cm aproximadamente, de tal forma que asegure que los electrodos no queden en contacto directo. El separador se seleccionó teniendo en cuenta que la estructura sea la adecuada para la permeabilidad del electrolito pero que no permita un contacto eléctrico entre los dos electrodos [70,123,143].

Las técnicas empleadas sobre el prototipo de batería son las mismas que se han utilizando a lo largo de esta tesis para las celdas abiertas de tres electrodos (ver sección 2.6).

7.3. Resultados y discusión

7.3.1 Prototipo con cátodo comercial y ánodo sintetizado.

El ensamble de un electrodo de NiOOH comercial con un ánodo de MH, se sometió a 35 ciclos de carga-descarga con corrientes de 10 mA y -10 mA respectivamente. En la *Figura 7.2* se observa una buena estabilidad cíclica, lo que favorece el estudio minucioso del comportamiento del prototipo. En la figura se indica, mediante leyendas, el número ciclos en el que fueron realizadas el restos de las medidas electroquímicas.

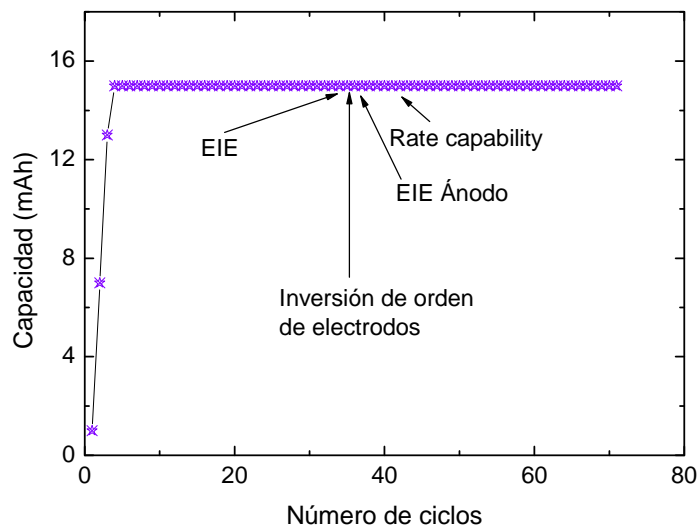


Figura 7.2. Capacidad de almacenamiento en función del nº de ciclos de carga- descarga.

En la *Figura 7.3* se presenta el perfil del potencial en el tiempo del prototipo, durante el ciclo nº 30 de carga–descarga. También se puede observar la respuesta de cada uno de los electrodos debido a la presencia del electrodo de referencia cuya función es sensar los potenciales de ambos electrodos al mismo tiempo que se aplica una corriente constante a la celda. Si se comparan las curvas para ambos electrodos se observa que el electrodo que controla el potencial del prototipo durante la descarga es el cátodo ya que mientras éste se descarga por completo haciendo disminuir el potencial de la batería, el ánodo todavía se encuentra en la descarga con un potencial relativamente constante. Este comportamiento está de acuerdo con lo que se mencionó más arriba respecto a la cantidad de material activo del cátodo.

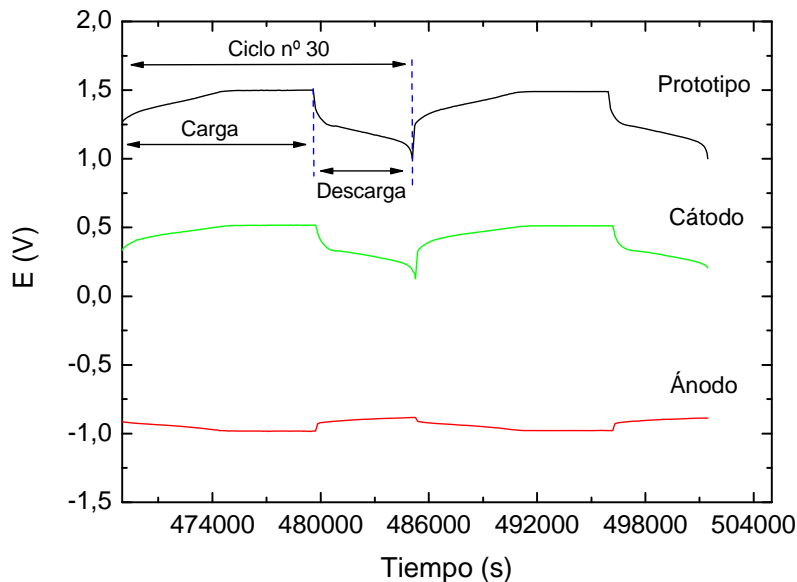


Figura 7.3. Potencial del prototipo, ánodo y cátodo en el ciclo n° 30 respecto al electrodo de referencia Hg/HgO.

Una vez que los electrodos se encontraban completamente activados y con una capacidad conocida se realizó una carga completa para luego realizar medidas de EIE del prototipo a diferentes estados de SOC (95%, 85%, 70%, 60%, 40%, 15% y 5%). Se efectuaron descargas parciales hasta obtener el SOC deseado dejando estabilizar por algunos minutos para luego medir EIE (Figura 7.4). Se repitió este mismo procedimiento para cada uno de los electrodos (Figuras 7.5 y 7.7).

En las Figura 7.5 se presenta el diagrama de Nyquist para el cátodo. Comparando la respuesta EIE medida para el cátodo con la resultante para el prototipo se puede visualizar que el comportamiento de la celda está definido por el cátodo. En la respuesta del ánodo (Figuras 7.6) a altas frecuencias se observó un comportamiento pseudo-inductivo el cual podría deberse a la distancia que existe entre el ánodo y el electrodo de referencia. Con el objetivo de evitar este inconveniente se decidió invertir el orden de los electrodos al ensamblar el prototipo. Se sometió el prototipo con la nueva configuración de ensamble a ciclos de carga-descarga y se verificó que la respuesta no sufrió alteraciones, Figura 7.2. Se midió EIE para el ánodo con la nueva configuración de ensamble de los electrodos en el prototipo, la respuesta se presenta en la Figura 7.7. El comportamiento pseudo-inductivo no se observa, con esta nueva disposición

de los electrodos las medidas se llevaron a cabo sin inconvenientes. Este antecedente debería ser tomado en consideración para el diseño de nuevos prototipos, en los cuales el electrodo de referencia se debería ubicar en una posición equidistante del ánodo y del cátodo.

El comportamiento general de la batería y el cátodo se modifican dependiendo del estado de carga, para estados de carga intermedios los resultados de EIE prácticamente no presenta cambios mientras que a valores próximos al 0% del SOC, la resistencia de transferencia de carga aumenta como se puede observar en los espectros de impedancia. Estos resultados son comparables con los publicados en la literatura [123,144].

En el caso del ánodo la resistencia a la transferencia de carga es mucho menor y disminuye con el SOC, realizando de esta manera su contribución a la respuesta de la celda en altas frecuencias. Por tanto, para bajas frecuencias el electrodo que define el comportamiento de la celda es el del cátodo.

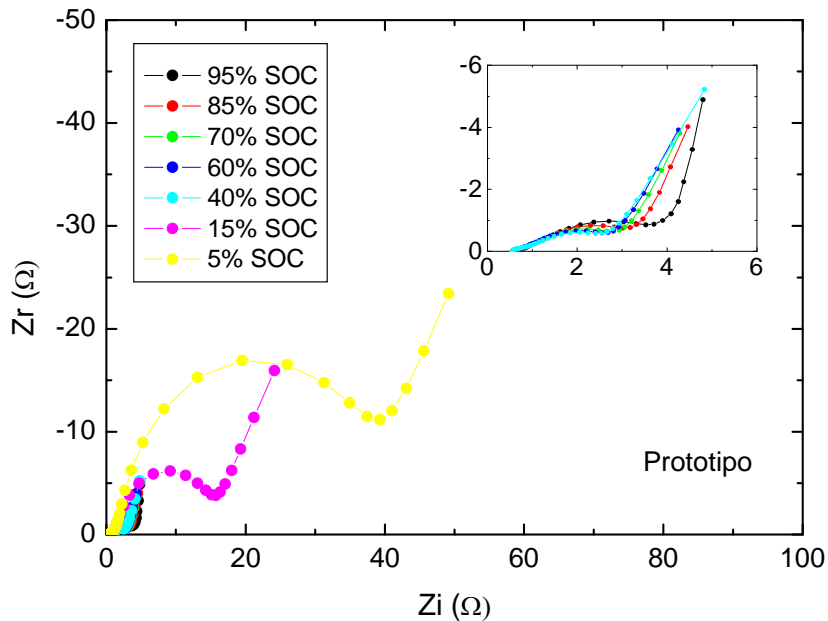


Figura 7.4. Diagramas de Nyquist del Prototipo para diferentes SOC.

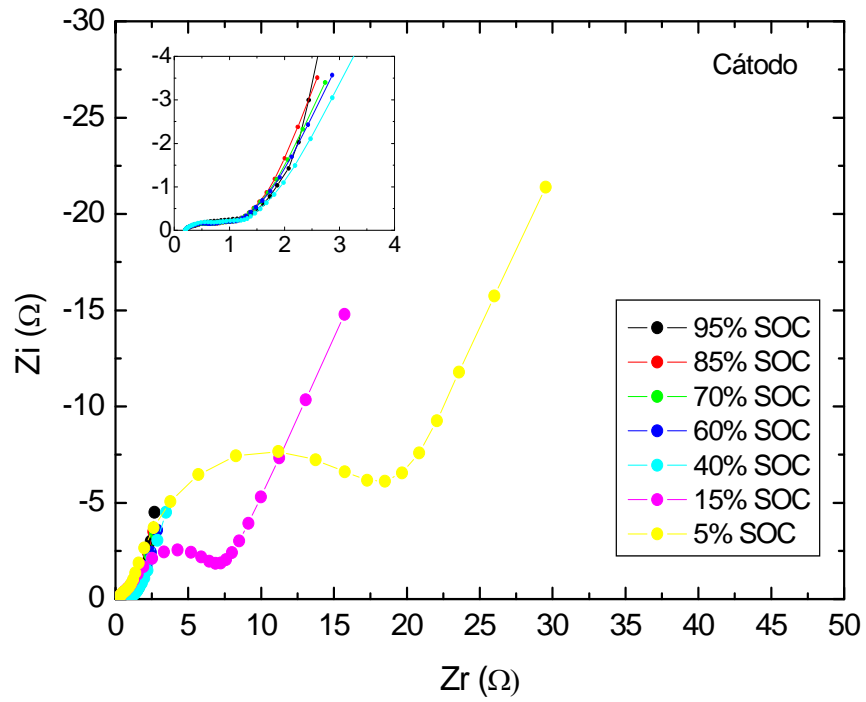


Figura 7.5. Diagramas de Nyquist del cátodo para diferentes SOC.

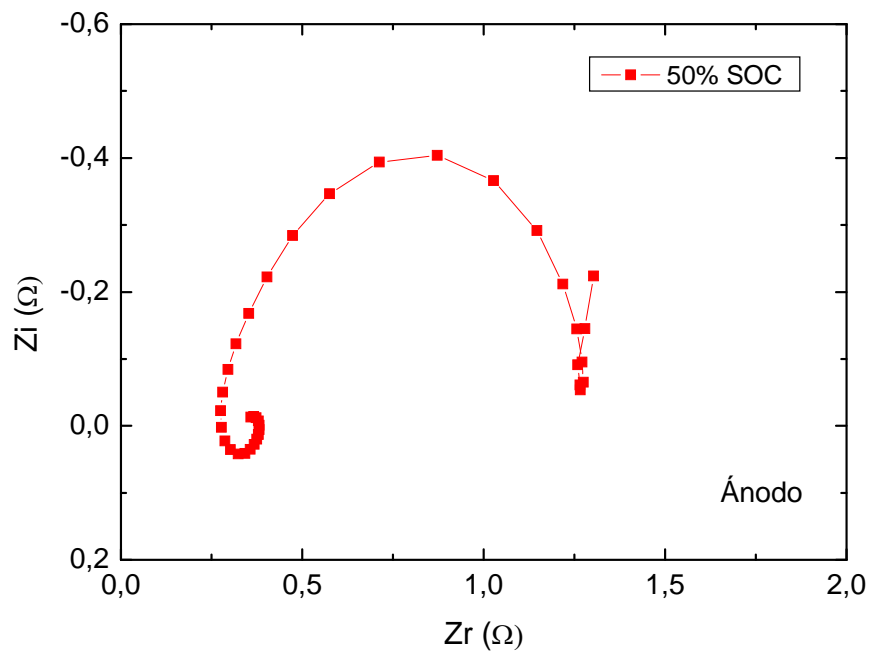


Figura 7.6. Diagramas de Nyquist del ánodo para 50% SOC.

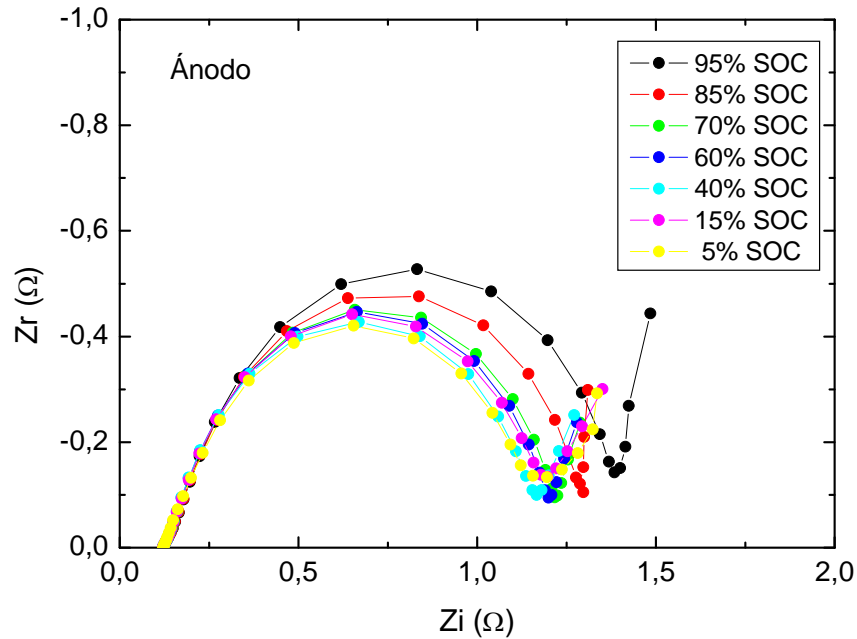


Figura 7.7. Diagramas de Nyquist para el ánodo a diferentes SOC, con la nueva disposición de los electrodos en el prototipo.

También se estudio el comportamiento a diferentes corrientes de descarga (-5 mA, -15 mA, -30 mA, -45 mA, -60 mA y -75 mA, repitiéndose 3 ciclos con el fin de obtener reproducibilidad de los datos. Los resultados se representan en la *Figura 7.8*, y muestran una reducción de la capacidad del prototipo en función de la corriente de descarga. La respuesta medida para el prototipo y para el cátodo se superponen, mientras que la registrada para el ánodo presenta un suave desacoplamiento para las corriente de descarga más altas. Estos resultados indican que el comportamiento de la celda está definido por el del cátodo. Para profundizar en la interpretación de este comportamiento en la *Figura 7.9* se presenta el perfil del potencial en el tiempo, durante los ciclos de carga-descarga a altas corrientes de descarga. A medida que la corriente de descarga aumenta el cátodo deja de actuar como limitante de la capacidad del prototipo tomando este rol el ánodo.

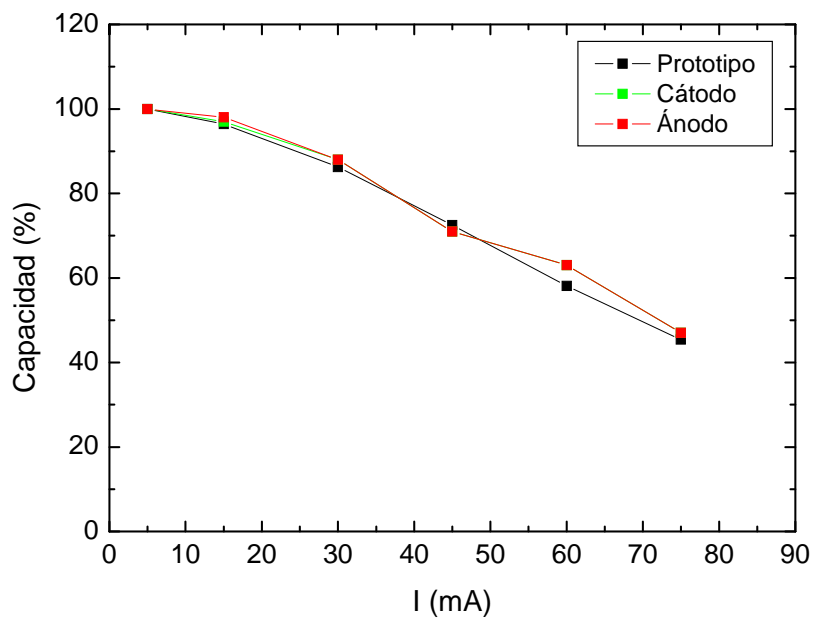


Figura 7.8. Capacidad en función de la corriente de descarga para el prototipo.

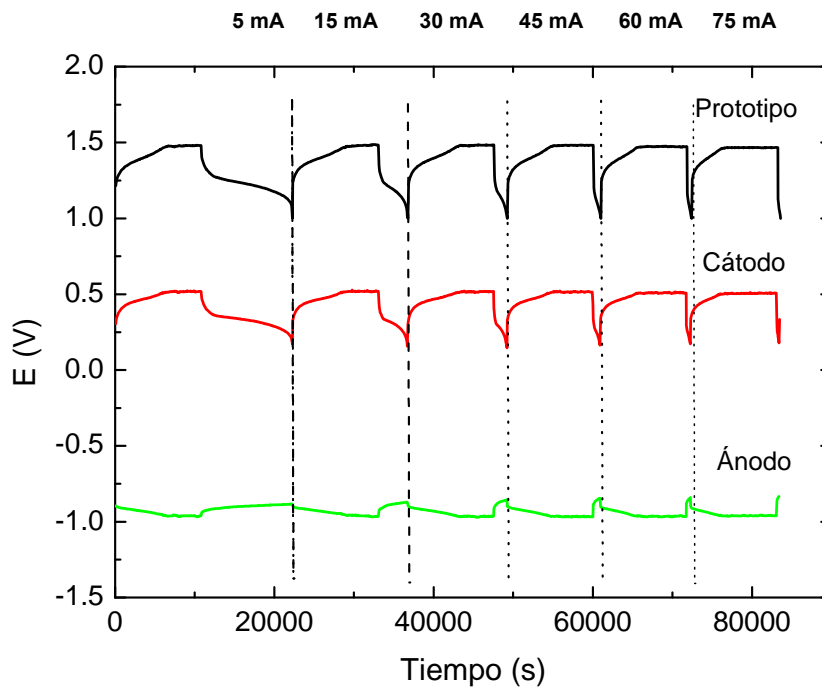


Figura 7.9. Potenciales del prototipo, cátodo y ánodo durante el ciclado a altas corrientes de descarga.

7.3.2. Prototipo con ánodo y cátodo sintetizados en el laboratorio

Se ensambló el prototipo con electrodos sintetizados y caracterizados en el laboratorio. Se sometió a 35 ciclos de carga-descarga con corrientes de 1 mA y -1 mA respectivamente.

En la *Figura 7.10* se presenta la respuesta del potencial en función del tiempo para los primeros ciclos de carga–descarga, observándose que el cátodo controla el potencial del prototipo. El comportamiento de la capacidad de almacenamiento en función del número de ciclos de carga–descarga, *Figura 7.11*, muestra que la capacidad es menor y disminuye notablemente respecto a la observada en el prototipo anterior (*Figura 7.2*). Esta diferencia en el comportamiento puede atribuirse a que el proceso de carga-descarga en el material activo del cátodo no sea lo suficientemente reversible como para obtener un buen rendimiento de la celda.

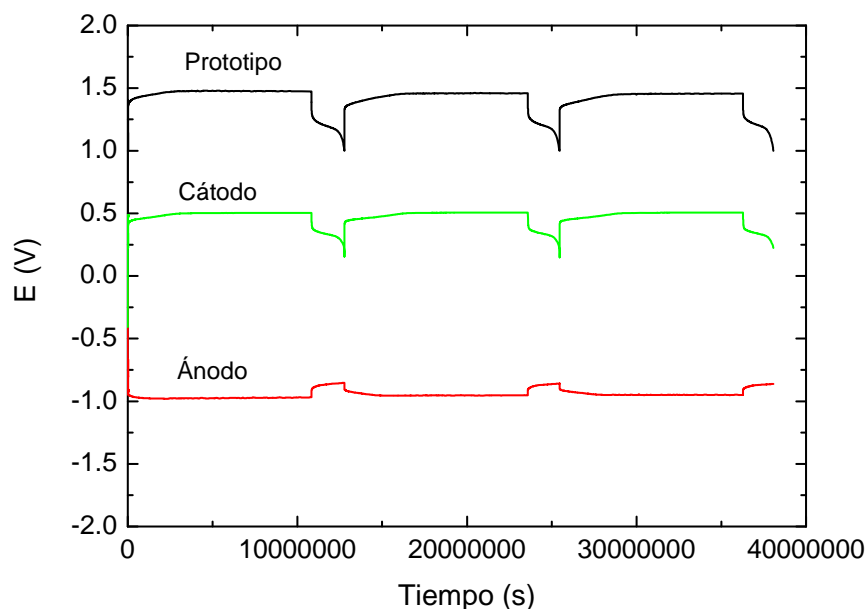


Figura 7.10. Potencial del prototipo, ánodo y cátodo durante el ciclado respecto al electrodo de referencia Hg/HgO.

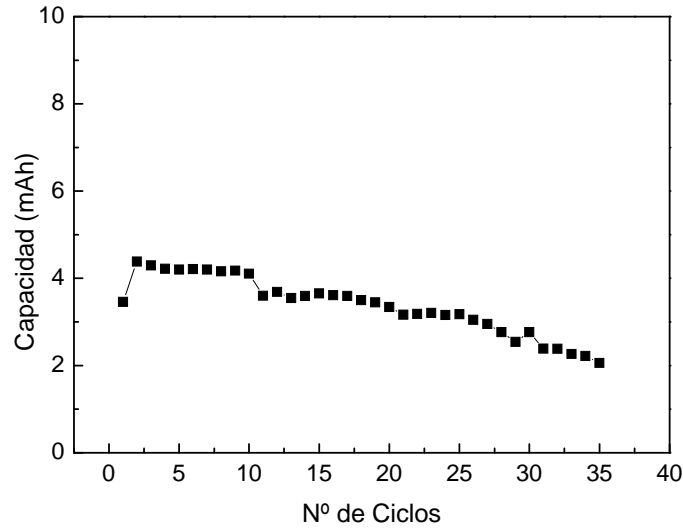


Figura 7.11. Capacidad en función del número de ciclos de carga – descarga para el prototipo con electrodos sintetizados en el laboratorio.

Una vez activados los electrodos se realizó una carga completa y luego se llevaron a cabo las medidas de EIE, tanto para el prototipo completo como para cada uno de los electrodos. Siguiendo el procedimiento utilizado en el prototipo anterior sin invertir el orden de los electrodos.

En la *Figura 7.12* y *7.13* se presentan los diagramas de Nyquist para cada uno de los electrodos, como así también para el prototipo a 50 y 25% de SOC con sus respectivos potenciales de reposo (E_r) frente al electrodo de referencia de Hg/HgO. Esta información resulta útil al momento de simular o ajustar resultados de EIE por medio de modelos fisicoquímicos, un ejemplo de ello se puede encontrar en [144]. En la región de bajas frecuencias la respuesta característica de tipo impedancia de Warburg, no se define para el ánodo como en el caso anterior. Se puede ver también la comparación con la suma de la contribución de cada uno de los electrodos, observándose un buen acuerdo. En la respuesta del prototipo se observa que a altas frecuencias se distingue la respuesta típica del cátodo mientras que a bajas frecuencias la correspondiente al ánodo.

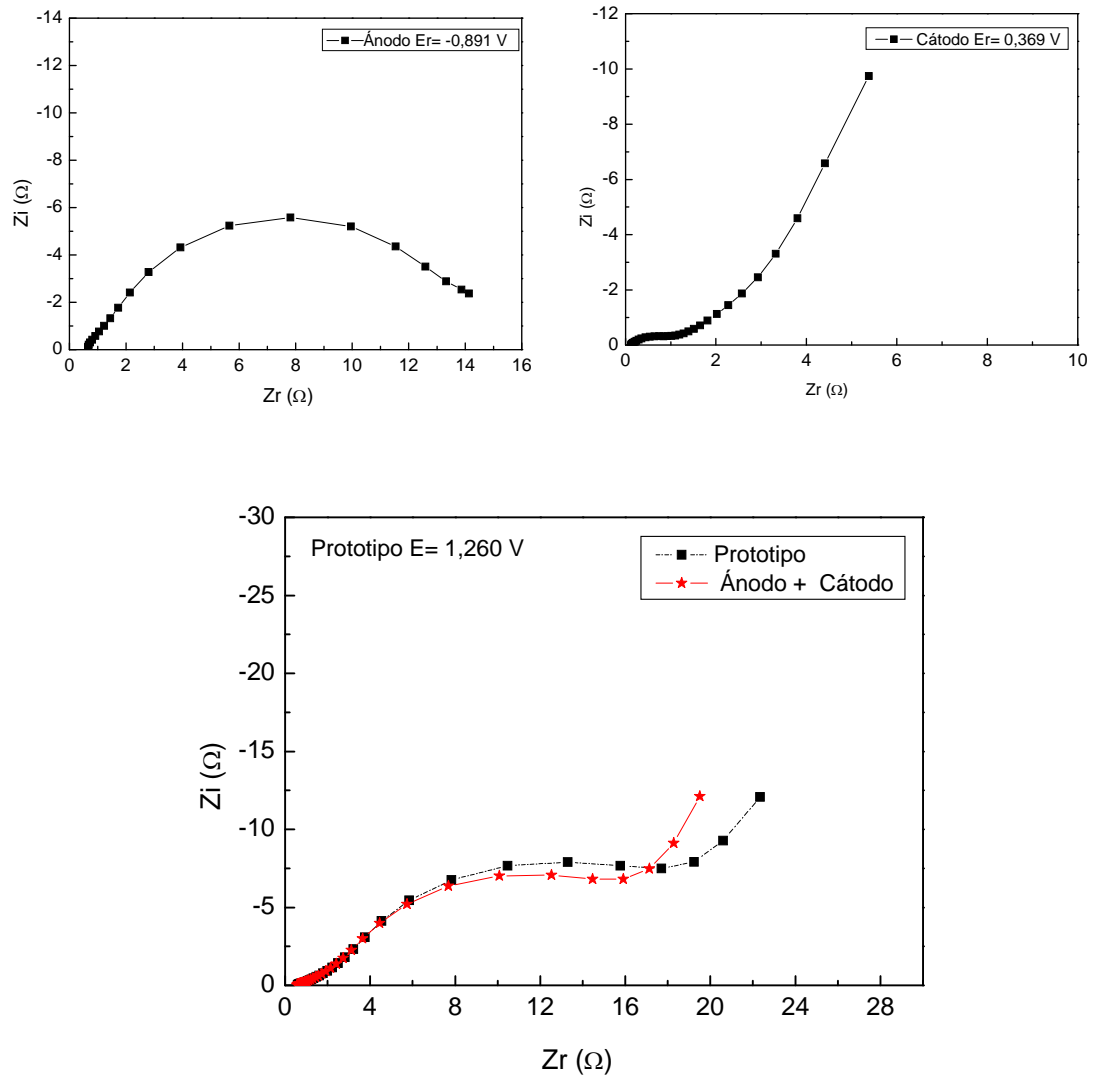


Figura 7.12. Diagramas de Nyquist para el ánodo, el cátodo y el prototipo (con electrodos sintetizados en el laboratorio) para 50% de SOC.

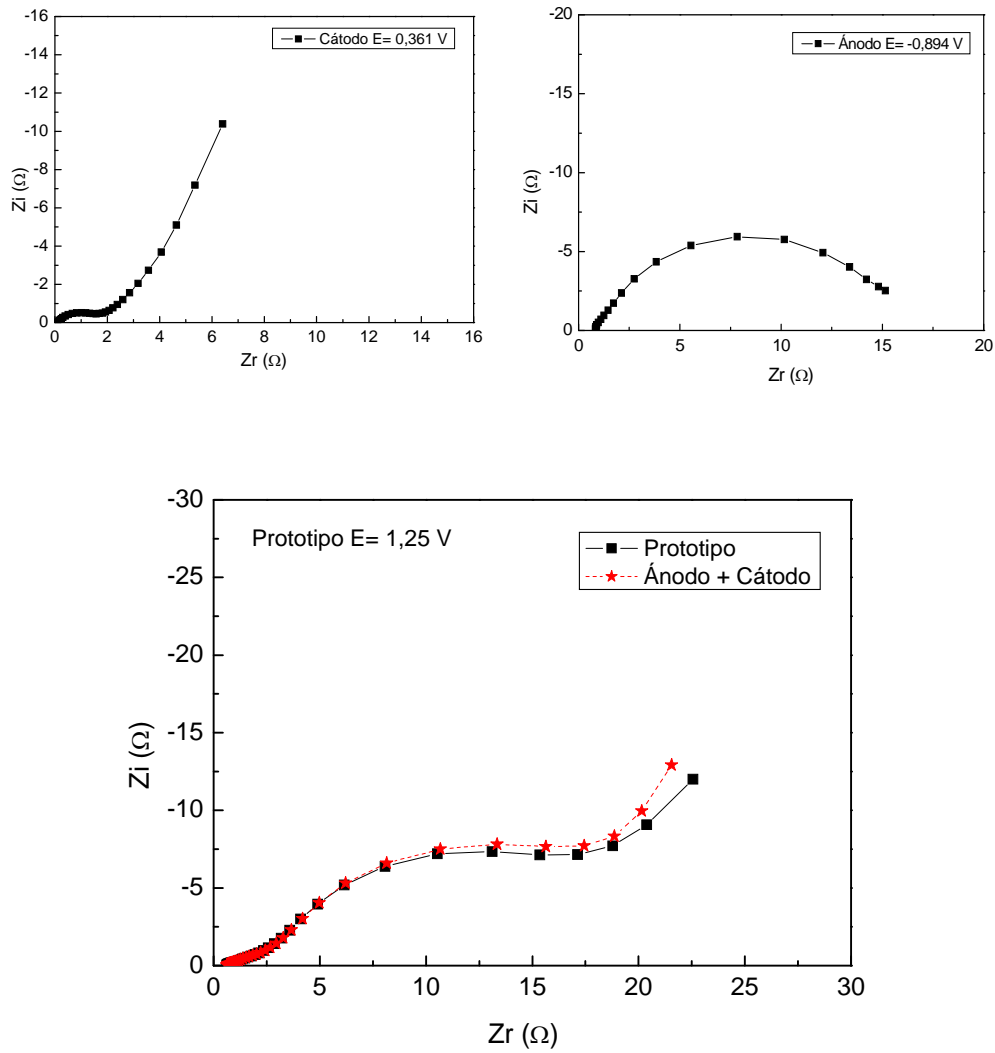


Figura 7.13. Diagramas de Nyquist para el Ánodo, el Cátodo y el Prototipo (con electrodos sintetizados en el laboratorio) para 25% de SOC.

En el estudio del comportamiento a diferentes corrientes de descarga se utilizaron corrientes de -0,5 mA, -1 mA, -5 mA, -10 mA y -25 mA. En la *Figura 7.14* se presenta la respuesta del potencial en el tiempo, durante el conjunto de ciclos de carga-descarga a altas corrientes de descarga observándose un comportamiento similar al prototipo anterior.

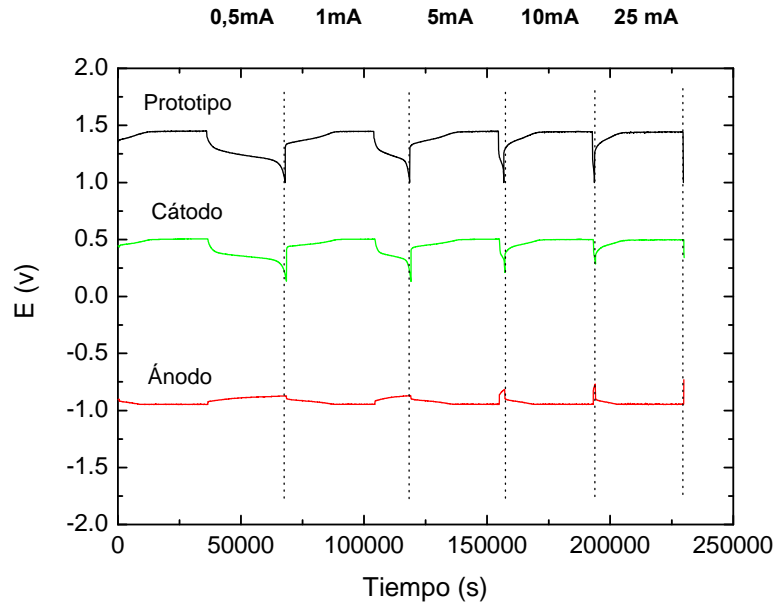


Figura 7.14. Potenciales del prototipo, cátodo y ánodo durante el ciclado a altas corrientes de descarga.

En la *Figura 7.15* los resultados muestran que la reducción de la capacidad en función de la corriente de descarga es un 10% a la observada en el prototipo anterior, también se puede decir que este comportamiento es debido principalmente al cátodo ya que como se puede visualizar la en altas corrientes el cátodo pasa a controlar la respuesta de la celda.

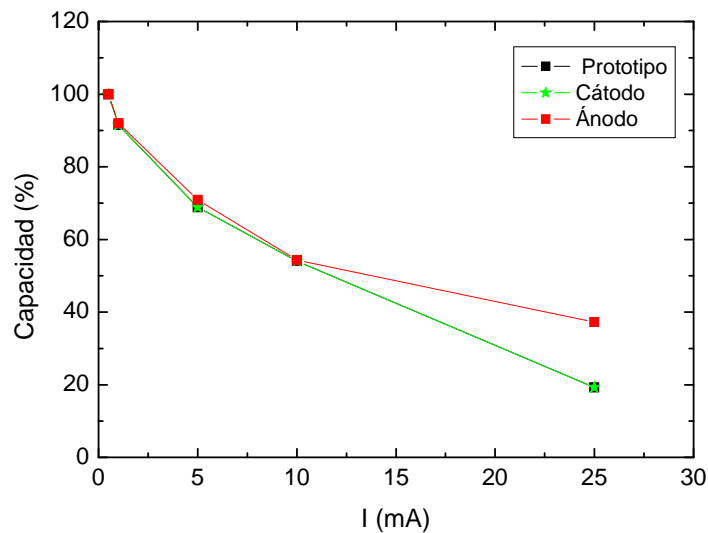


Figura 7.15. Capacidad del prototipo con electrodos sintetizados en el laboratorio a altas corrientes de descarga.

7.4. Conclusiones

Se integraron los principales componentes de una batería (ánodo, cátodo, separador y electrolito) en un prototipo sencillo, que permitió el estudio del comportamiento de una batería y de sus electrodos. En el mismo se pudo controlar y conocer algunas de las variables importantes (variación de potencial de cada electrodo) en el funcionamiento de una batería.

El diseño del prototipo usado en este trabajo de Tesis permite armar la celda con facilidad, logrando mantener pequeñas distancias entre los electrodos y una distribución de corriente y potencial adecuada. Se realizaron estudios básicos del comportamiento de la batería utilizando electrodos construidos con materiales sintetizados en el laboratorio.

Si bien los prototipos estudiados empleando cátodos comerciales y preparados en el laboratorio se activaron en los primeros ciclos, en este último, se observaron significativas pérdidas en capacidad.

La presencia de un electrodo de referencia permitió diferenciar las respuestas y comportamientos de ambos electrodos funcionando simultáneamente. Además, se obtuvo información, que muchas veces conllevaba a tener que suponer cual es el proceso y/o electrodo que gobierna la respuesta de la batería. Esta configuración permitió realizar experimentos de EIE de la batería y conocer de manera rápida la contribución a la impedancia total de cada uno de los electrodos a diferentes estados de carga.

Además, fue posible observar que la capacidad total de la batería no siempre es función de la capacidad del electrodo limitante, como es frecuente suponer, sino que depende de las condiciones de funcionamiento de la batería

Capítulo 8

Conclusiones Generales

La línea de investigación de la presente tesis se encuentra enmarcada dentro de un proyecto cuyo objetivo es el desarrollo de materiales de electrodos de alto rendimiento para tecnologías avanzadas de almacenamiento electroquímico de energía.

Tal como se hizo mención en el Capítulo 1 el objetivo general que se plantea es el diseño, preparación y caracterización de nuevos materiales de electrodo para baterías de níquel-hidruro metálico, a partir de aleaciones formadoras de hidruro. Para ello se analizaron dos variables en la preparación de electrodos de hidruro metálico: (i) variación del tamaño de la partícula del material activo (ii) mezcla de aleaciones.

Se elaboraron aleaciones formadoras de hidruros con composición nominal $\text{LaNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ - $\text{ZrTiV}_{0,8}\text{NiCr}_{0,52}\text{Mn}_{0,56}\text{Co}_{0,08}\text{Al}_{0,04}$ - $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$. La síntesis de las mismas se llevó a cabo durante una estadía en los laboratorios del grupo de metalurgia, unidad de actividad TeMaDi - Centro Atómico Bariloche y la caracterización electroquímica se realizó en los laboratorios del INIFTA. Además, se ampliaron estudios utilizando aleaciones sintetizadas previamente por el grupo de trabajo, $\text{LmNi}_{4,1}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,5}$ - $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{NiMn}_{0,5}\text{Cr}_{0,25}\text{V}_{0,25}$.

El estudio y caracterización de los materiales se realizó empleando técnicas electroquímica como medidas de carga-descarga, *rate capability*, voltamperografía cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y óptica tales como MEB, DRX, EDE.

También se desarrolló un modelo fisicomatemático, que describe la respuesta electroquímica de aleaciones metálicas almacenadoras de hidrógeno, y que considera variables estructurales, cinéticas y de transporte sobre la respuesta de los electrodos de manera de optimizar el diseño de nuevos materiales. El modelo describe a los electrodos individuales como una estructura porosa inundada donde los procesos electroquímicos tienen lugar en la interfaz material activo/electrolito.

Haciendo uso de este modelo se generaron rutinas de programación que permitieron el ajuste de los datos experimentales de EIE.

La técnica de EIE es una herramienta que permite profundizar en el conocimiento de la cinética de las reacciones electroquímicas y de los procesos de transporte de materia y carga, mediante la identificación de parámetros fisicoquímicos y estructurales del mecanismo de hidruración-deshidruración de aleaciones tipo AB_2 y AB_5 , en función del SOC.

Los electrodos confeccionados con aleaciones de diferente tamaño de partículas, los preparados con aleaciones del tipo AB_5 se activación en los primeros ciclos de carga-descarga, alcanzando así el máximo desempeño al comienzo de su vida útil. El tamaño de las partículas de esta aleación influye en la capacidad electroquímica de descarga y la respuesta de EIE de los electrodos. Los electrodos confeccionados con la aleación tipo AB_2 , presentaron un comportamiento diferente. La activación del material es más difícil de alcanzar y para ser hidrurados requieren del pulverizado hasta un cierto tamaño. En tanto, el proceso de transporte se ve impedido debido al bajo coeficiente de difusión que tienen los electrodos con aleación del tipo AB_2 . Este hecho probablemente se deba a la posible formación de óxidos o hidróxidos en la superficie de los hidruros, favorecido por el incremento de área específica de las partículas, los cuales forman una barrera que obstaculiza la penetración de hidrógeno, disminuye la cinética y dificulta el proceso de difusión.

Los resultados de EIE muestran que la resistencia a la transferencia de carga es menor para la aleación AB_5 y disminuye con el tamaño de las partículas indicando un aumento en el área activa asociada al proceso farádico. Los valores de densidad de corriente de intercambio y coeficiente de difusión son más bajos para los electrodos construidos con aleaciones del tipo AB_2 .

Por otra parte, el empleo de la técnica de MEB permitió estimar el tamaño de las partículas después de someter a los electrodos a varios ciclos de carga-descarga. Los tamaños de partículas así medidos resultaron comparables a los estimados, a partir del ajuste de las medidas de EIE, empleando el modelo fisicoquímico.

El electrodo preparado con aleación tipo AB_5 y partículas de tamaño inicial comprendido entre 63 y 37 μm presenta el mejor desempeño con respecto a los otros tamaños de partículas, alcanzando una capacidad máxima de descarga de 281 mAh/g. Teniendo en cuenta los satisfactorios resultados obtenidos en la activación y *rate capability* se considera que dichos electrodos presentan perspectivas atractivas para ser utilizada en electrodos comerciales

Con el propósito de determinar parámetros fisicoquímicos y cinéticos de estas aleaciones de una manera sencilla y reproducible, sin que estén involucradas interferencias provenientes de los materiales de soportes y/o aglomerantes, se utilizó la técnica de la partícula única, considerada una técnica eficaz para el estudio de las propiedades intrínsecas de aleaciones absorbedoras de hidrógeno. Esta técnica permitió realizar estudios electroquímicos en tiempos cortos y determinar valores de parámetros cinéticos y de transporte de la reacción de hidruración-deshidruración sin interferencias de otros materiales. Empleando la técnica de partícula única fue posible diferenciar los procesos que tienen lugar dentro del material o en la superficie, lo cual no es posible cuando se trabaja con electrodos porosos.

El análisis de los resultados de EIE permitió determinar parámetros cinéticos tales como densidad de corriente de intercambio y coeficientes de difusión de H, a distintos potenciales en la región de hidruración y de desprendimiento de H₂. Además, permitió conocer con mayor certeza el valor de áreas activas por tener el conocimiento previo de la geometría de partícula única y despreocuparse de interferencias de los aglomerantes presentes en los sistemas porosos en los cuales se deben realizar suposiciones, tales como: partículas esféricas y radio promedio.

Teniendo en cuenta las propiedades electroquímicas relevantes de cada tipo de aleación (AB₂ y AB₅), obtenidos en este trabajo de tesis, se diseñaron nuevos compuestos mixtos preparados a partir de la combinación de estas aleaciones, por la técnica de aleado mecánico empleando un molino de bolas de alta energía y horno de arco. Los ensayos realizados con materiales sintetizados en el horno de arco no dieron resultados satisfactorios y se continuó estudiando solo los materiales mixtos preparados por molienda de elevada energía.

Del proceso de molienda mecánica se obtuvieron polvos ultrafinos con diferentes formas y tamaños de partícula que dependen de las propiedades de los materiales iniciales. Este método es favorable dado que las aleaciones se forman por la generación de grandes fuerzas de impacto, obteniéndose mezclas que no tienen problemas de diferencia de densidades o temperaturas de fusión, tal como sucede en la síntesis por horno de arco.

La molienda mecánica de las aleaciones aceleró el proceso de activación de los compuestos mixtos. Esta mejora se atribuyó a formación de las nuevas partículas amorfas que favorecen la difusión del hidrógeno hacia el seno de la aleación. Por otra parte, la disminución de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno observada puede ser debida a la disminución

del tamaño de las partículas que favorece la oxidación de la aleación y conduce al incremento de la resistencia de contacto entre las partículas.

Las imágenes MEB indicaron que las partículas de aleación AB_5 se adhieren a las partículas de AB_2 , ya que los materiales dúctiles poseen mayor resistencia a la deformación que los frágiles, dando lugar a diferentes combinaciones de aleaciones. Estos compuestos mixtos, preparados por molienda energética, presentan un comportamiento electroquímico destacado en cuanto a estabilidad cíclica y *rate capability*.

El análisis de los resultados de impedancia de acuerdo al modelo fisicomatemático propuesto en este trabajo de Tesis permitió la interpretación y la predicción de los procesos fisicoquímicos, identificando los diferentes parámetros cinéticos y estructurales del sistema.

En el empleo de los materiales sintetizados funcionando en una batería de Ni-MH, se logró integrar los principales componentes tales como ánodo, cátodo, separador y electrolito, en un prototipo sencillo. Este último permitió investigar el comportamiento de la batería y sus electrodos. En el mismo se pudo controlar y conocer variables importantes del funcionamiento de la batería.

El diseño del prototipo permitió armar la celda con facilidad, logrando mantener pequeñas distancias entre los electrodos y una distribución de corriente y potencial adecuada.

Si bien los prototipos estudiados empleando cátodos comerciales y preparados en el laboratorio se activaron en los primeros ciclos, en este último, se observaron pérdidas significativas en capacidad.

La inclusión en el prototipo de un electrodo de referencia permitió diferenciar las respuestas y comportamientos de ambos electrodos funcionando simultáneamente. Además, se obtuvo información del potencial de cada electrodo a distintos valores de corriente de descarga. El desconocimiento de esta información conllevaba a tener que suponer cual es el proceso y/o electrodo que gobierna la respuesta de la batería. Esta configuración permitió realizar experimentos de EIE de la batería y conocer de manera rápida la contribución a la impedancia total de cada uno de los electrodos a diferentes estados de carga. Estos estudios permiten concluir que la capacidad total de la batería no siempre es función de la capacidad del electrodo limitante, como es frecuente suponer, sino que depende de las condiciones de funcionamiento de la batería.

Finalmente, como resumen se concluye:

a). La composición de las aleaciones y el tamaño de las partículas usadas para fabricar los electrodos porosos afecta el comportamiento electroquímico de los mismos.

b). La técnica de la partícula única es una herramienta que se destaca porque los resultados obtenidos permiten interpretar con claridad el proceso de hidruración – deshidruración.

c). El comportamiento de una batería no siempre está controlado por el electrodo limitante sino que depende de las condiciones de funcionamiento de la batería.

Se propone, como trabajo futuro, el desarrollo de un modelo nuevo que permita estimar y/o describir el comportamiento del prototipo en su conjunto y obtener información útil para identificar los mecanismos, determinar el control de procesos y predecir el rendimiento de la batería.

Anexo

Rutinas de ajuste para datos de EIE

Contenido

I- Rutina para el electrodo con aleación AB ₅	153
II- Rutina para el electrodo con aleación AB ₂	154
III- Rutina para el microelectrodo con aleación AB ₂	156
III- Rutina para el microelectrodo con aleación AB ₅	158
III- Rutina para el electrodo con compuestos mixtos	159

I- Rutina para el electrodo con Aleación AB₅**“Fitimesfmh”**

```

function y=f(x)
load datos
Io=x(1)
ar=x(2)
K=x(3)
Rs=x(4)
D=x(5)
ra=x(6)
Aa=x(7)
difesfmh
Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1);
v=L*(Z.^(-0.5)).*(k).^(-0.5);
Zp=(L/k)*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
Zp=(L/k)*(v.^(-1));
end
end
Zy=Zp/Ap;
Zy=Rs+Zy;
save datp x
e=(Zy-Ze)./Ze;
e=real(e).^2+imag(e).^2;
J=zeros(N+1,1);
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N;
y=Jp

```

Simulación con los parámetros fiteados por Fitimesfmh

```

i=sqrt(-1);
s=i*2*3.1416*f;
w=2*pi*f;
a=ra*sqrt(i*w/D);
M=((D*Cmax)/ra)*((a+tanh(-a))./tanh(-a)).^(-1);
for j=1:N,if real(a(j,1))>700,
M(j,1)=(-Cmax*(D*i*w(j,1)).^(0.5)).^(-1);
end
end
Zf=(1/(Io*38.97))-(M/(F*38.97*X*(1-X)));

Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1)
v=L*(Z.^(-0.5)).*(k).^(-0.5)
Zp=(L/k)*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
Zp=(L/k)*(v.^(-1))
end
end

```

```

Zy=Zp/Ap
Zy=Rs+Zy
e=(Zy-Ze)./Ze
e=real(e).^2+imag(e).^2
J=zeros(N+1,1)
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N

ange=-atan(imag(Ze)./real(Ze))*360/(2*pi);
angt=-atan(imag(Zy)./real(Zy))*360/(2*pi);
figure; plot(real(Ze),-imag(Ze),'o:',real(Zy),-imag(Zy),'*-');
xlabel('Z Real(Ohm)');ylabel('-Z imaginaria(Ohm)');
leyenda = legend('Experimental','Simulado',1);
figure; subplot(2,1,1), semilogx(f,abs(Ze),'o:',f,abs(Zy),'*-');
xlabel('Log Frec/Hz');ylabel('Modulus');Title('Bode');
leyenda = legend('Experimental','Simulado');
subplot(2,1,2), semilogx(f,-angle(Ze),'o:',f,-angle(Zy),'*-');
xlabel('Log Frec/Hz');ylabel('Phase Angle/rad');
leyenda = legend('Experimental','Simulado');

```

II- Rutina para el electrodo con Aleación AB₂

“Fitiesfercomb”

```

%programa de ajuste para aleaciones AB2
function y=f(x)
load datosb2
hi=x(1)
Aa=x(2)
k2e=x(3)
k44=x(4)
K4=x(5)
D=x(6)
Io=x(7)
Rs=x(8)
ar=x(9)
K=x(10)
difesfcomb
Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1);
v=L*(Z.^(-0.5)).*((K*Si/(K+Si)).^(-0.5));
Rl=1/K;
Rm=1/Si;
RT=Rm+Rl;
C=L*Rl*Rm/RT;
Zp=C*(1+(2*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1))));
Zp=Zp+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
    Zp(j,1)=C+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*(v(j,1).^(-1))
end
end

Zy=Zp/Ap;

```

```

Zy=Rs+Zy;
save datp x
e=(Zy-Ze)./Ze;
e=real(e).^2+imag(e).^2;
J=zeros(N+1,1);
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N;
y=Jp

```

Simulación con los parámetros fiteados por Fitiesfercomb

```

%Programa hidruro completo evolucion+absorcion cc: J=0 en R=0)
X=hi/Cmax;
Ti=X/(K4*(1-X)+X);
k1e=(F*Ti*k2e-Io)/(F*(Ti-1));
k11e=(Io-F*k2e*Ti)/(F*Ti);
k22e=k1e*k2e/k11e;
k4=K4*k44;
i=sqrt(-1);
s=i*2*3.1416*f;
w=2*pi*f;
a=ra*sqrt(i*w/D);
B=zeros(3,1);
B(1,1)=Io*38.9;
B(2,1)=(F/(R*T))*(-k1e*(1-Ti)+k2e*Ti);
A=zeros(3,3);
A(1,1)=1;
A(1,2)=F*(-k1e-k11e+k22e+k2e);
A(2,3)=(-k44*(1-Ti)-k4*Ti);
A(3,2)=(k4*(1-X)+k44*X);
Z1=ones(N,1);
Z2=ones(N,1);
Z3=ones(N,1);
YY=ones(N,1);
c=ones(N,1);
for j=1:N,YY(j,1)=(k1e+k11e+k2e+k22e+k4*(1-X)+k44*X+be*s(j,1));
    A(2,2)=YY(j,1);
    c(j,1)=-a(j,1);
M(j,1)=(ra/D)*(1+a(j,1)*coth(c(j,1))).^(-1);
if real(c(j,1))<-400
M(j,1)=(ra/D)*(1-a(j,1)).^(-1);
end
A(3,3)=(Cmax/M(j,1))+(-k44*(1-Ti)-k4*Ti);
X1=A\B;
Z1(j,1)=X1(1,1);
Z2(j,1)=X1(2,1);
Z3(j,1)=X1(3,1);
end
Zf=Z1.^(-1);
Rt=1/B(1,1);

%Si es electrodo completo cambiar Cdl*Aa por Cdl*ar

```



```

difesfcomb
Vp=Ap*L
Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1)
v=L*(Z.^(-0.5)).*((K*Si/(K+Si)).^(-0.5))
Rl=1/K
Rm=1/Si
RT=Rm+Rl
C=L*Rl*Rm/RT
Zp=C*(1+(2*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1))))
Zp=Zp+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1))
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
    Zp(j,1)=C+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*(v(j,1).^(-1))
end
end
Zy=Zp/Ap
Zy=Rs+Zy
e=(Zy-Ze)./Ze
e=real(e).^2+imag(e).^2
J=zeros(N+1,1)
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N
plot(real(Zy),imag(Zy),'*',real(Ze),imag(Ze),'o')
ange=-atan(imag(Ze)./real(Ze))*360/(2*pi)
angt=-atan(imag(Zy)./real(Zy))*360/(2*pi)
ange=-atan(imag(Ze)./real(Ze))*360/(2*pi);
angt=-atan(imag(Zy)./real(Zy))*360/(2*pi);
figure; plot(real(Ze),-imag(Ze),'o:',real(Zy),-imag(Zy),'*-');
xlabel('Z Real(Ohm)');ylabel('-Z imaginaria(Ohm)');
leyenda = legend('Experimental','Simulado',1);
figure; subplot(2,1,1), semilogx(f,abs(Ze),'o:',f,abs(Zy),'*-');
xlabel('Log Frec/Hz');ylabel('Modulus');Title('Bode');
leyenda = legend('Experimental','Simulado');
subplot(2,1,2), semilogx(f,-angle(Ze),'o:',f,-angle(Zy),'*-');
xlabel('Log Frec/Hz');ylabel('Phase Angle/rad');
leyenda = legend('Experimental','Simulado');

```

III- Rutina para el microelectrodo con Aleación AB₂

"fitesfereq"

```

function y=f(x)
load dateq
X=x(1)
Aa=x(2)
k2e=x(3)
k44=x(4)
K4=x(5)
D=x(6)
Io=x(7)
Rs=x(8)

```

```

ar=x(9)
K=x(10)
difesfeq

%ar=Aa % microelectrodo
Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1);
v=L*(Z.^(-0.5)).*(K).^(-0.5);
Zp=(L/K)*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
    Zp=(L/K)*(v.^(-1));
end
end
Zy=Zp/Ap;
Zy=Rs+Zy;
save datp x
e=(Zy-Ze)./Ze;
e=real(e).^2+imag(e).^2;
J=zeros(N+1,1);
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N;
y=Jp

```

Simulación con los parámetros fiteados por fitiesfereq

```

%Programa hidruro completo evolucion+absorcion abs en equilibrio cc:
J=0 en R=0)
Ti=X/(K4*(1-X)+X);
k1e=(F*Ti*k2e-Io)/(F*(Ti-1));
k11e=(Io-F*k2e*Ti)/(F*Ti);
k22e=k1e*k2e/k11e;
V=-((K4*Ti+(1-Ti))^2)/K4;
B=2*(F/(R*T))*(k2e*Ti);
A=F*(k1e+k11e-k22e-k2e);
C=2*(k2e+k22e);
i=sqrt(-1);
w=2*pi*f;
s=i*w;
a=ra*sqrt(i*w/D);
Rt=(Io*38.9)^(-1);
c=-a;
for j=1:N,c(j,1)=-a(j,1);
if real(c(j,1))<-400
c(j,1)=-400-i*400;
end
end
M=((D*Cmax)/ra)*((a+tanh(-a))./tanh(-a)).^(-1);
for j=1:N,if real(a(j,1))>700,
    M(j,1)=(-Cmax*(D*i*w(j,1)).^(0.5)).^(-1);
end
end
Q=(be*s+C+(1-B)*((V*M).^(-1)));
Zf=Rt+(Rt/F)*A*((Q).^(-1));

```

```

difesfeq
%ar=Aa %microelectrodo
Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1)
v=L*(Z.^(-0.5)).*(K).^(-0.5)
Zp=(L/K)*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
    Zp=(L/K)*(v.^(-1))
end
end
Zy=Zp/Ap
Zy=Rs+Zy
e=(Zy-Ze)./Ze
e=real(e).^2+imag(e).^2
J=zeros(N+1,1)
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N
plot(real(Zy),imag(Zy),'*',real(Ze),imag(Ze),'o')
ange=-atan(imag(Ze)./real(Ze))*360/(2*pi)
angt=-atan(imag(Zy)./real(Zy))*360/(2*pi)

```

IV-Rutina para el microelectrodo con Aleación AB₅

"fitesferal"

```

function y=f(x)
load datosmi
Aa=x(1)
Rs=x(2)
X=x(3)
k2e=x(4)
K4=x(5)
Io=x(6)
difesfeq
Zt=((i*2*pi*f*Cdl*Aa).^al+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1);
Zy=Rs+Zt;
save datmicromh x
e=(Zy-Ze)./Ze;
e=real(e).^2+imag(e).^2;
J=zeros(N+1,1);
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N;
y=Jp

```

Simulación con los parámetros fiteados por fitesferal

```

%Programa hidruro completo evolucion+absorcion abs en equilibrio cc:
J=0 en R=0)
Ti=X/(K4*(1-X)+X);
kle=(F*Ti*k2e-Io)/(F*(Ti-1));

```

```

k11e=(Io-F*k2e*Ti)/(F*Ti);
k22e=k1e*k2e/k11e;
V=-((K4*Ti+(1-Ti))^2)/K4;
B=2*(F/(R*T))*(k2e*Ti);
A=F*(k1e+k11e-k22e-k2e);
C=2*(k2e+k22e);
i=sqrt(-1);
w=2*pi*f;
s=i*w;
a=ra*sqrt(i*w/D);
Rt=(Io*38.9)^(-1);
c=-a;
for j=1:N,c(j,1)=-a(j,1);
if real(c(j,1))<-400
c(j,1)=-400-i*400;
end
end
M=((D*Cmax)/ra)*((a+tanh(-a))./tanh(-a)).^(-1);
for j=1:N,if real(a(j,1))>700,
M(j,1)=(-Cmax*(D*i*w(j,1)).^(0.5)).^(-1);
end
end
Q=(be*s+C+(1-B)*((V*M).^(-1)));
Zf=Rt+(Rt/F)*A*((Q).^(-1));

difesfeq
Zt=((i*2*pi*f*Cdl*Aa).^al+(Zf/Aa).^(-1)).^(-1);
Zy=Rs+Zt;
e=(Zy-Ze)./Ze
e=real(e).^2+imag(e).^2
J=zeros(N+1,1)
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N
plot(real(Zy),imag(Zy),'*',real(Ze),imag(Ze),'o')
ange=-atan(imag(Ze)./real(Ze))*360/(2*pi)
angt=-atan(imag(Zy)./real(Zy))*360/(2*pi)

```

V- Rutina para el electrodo con compuestos Mixtos

"fitmezcla"

```

%programa de ajuste para mezclas AB2+AB5(1(AB5) 2(AB2)
function y=f(x)
load datosmezcla
Aa2=x(1)
Aa1=x(2)
K=x(3)
ae=x(4)
Rs=x(5)

```

```

difmezcla
Z=(i*2*pi*f*ae*Cd1+(Zf1/Aa1).^(-1)+(Zf2/Aa2).^(-1)).^(-1);
v=L*(Z.^(-0.5)).*((K*Si/(K+Si)).^(-0.5));
Rl=1/K;
Rm=1/Si;
RT=Rm+Rl;
C=L*Rl*Rm/RT;
Zp=C*(1+(2*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1))));
Zp=Zp+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
    Zp(j,1)=C+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*(v(j,1).^(-1));
end
end

Zy=Zp/Ap;
Zy=Rs+Zy;
save datp x
e=(Zy-Ze)./Ze;
e=real(e).^2+imag(e).^2;
J=zeros(N+1,1);
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N;
y=Jp

```

Simulación con los parámetros fiteados por Fitmezcla

```

%Programa hidruro completo evolucion+absorcion para mezclas
AB2+AB5cc: J=0 en R=0)
i=sqrt(-1);
s=i*2*3.1416*f;
w=2*pi*f;
al=ra1*sqrt(i*w/D1);
M1=((D1*Cmax1)/ra1)*((al+tanh(-al))./tanh(-al)).^(-1);
for j=1:N,if real(al(j,1))>700,
    M1(j,1)=(-Cmax1*(D1*i*w(j,1)).^(0.5)).^(-1);
end
end
Zf1=(1/(Io1*38.97))-(M1/(F*38.97*X1*(1-X1)))
X2=hi2/Cmax2;
Ti2=X2/(K42*(1-X2)+X2);
k1e2=(F*Ti2*k2e2-Io2)/(F*(Ti2-1));
k11e2=(Io2-F*k2e2*Ti2)/(F*Ti2);
k22e2=k1e2*k2e2/k11e2;
k42=K42*k442;
i=sqrt(-1);
s=i*2*3.1416*f;
w=2*pi*f;
a2=ra2*sqrt(i*w/D2);
B2=zeros(3,1);
B2(1,1)=Io2*38.9;
B2(2,1)=(F/(R*T))*(-k1e2*(1-Ti2)+k2e2*Ti2);
A2=zeros(3,3);

```

```

A2(1,1)=1;
A2(1,2)=F*(-k1e2-k11e2+k22e2+k2e2);
A2(2,3)=(-k442*(1-Ti2)-k42*Ti2);
A2(3,2)=(k42*(1-X2)+k442*X2);
Z12=ones(N,1);
Z22=ones(N,1);
Z32=ones(N,1);
YY2=ones(N,1);
c2=ones(N,1);
for j=1:N,YY2(j,1)=(k1e2+k11e2+k2e2+k22e2+k42*(1-
X2)+k442*X2+be*s(j,1));
    A2(2,2)=YY2(j,1);
    c2(j,1)=-a2(j,1);
M2(j,1)=(ra2/D2)*(1+a2(j,1)*coth(c2(j,1))).^(-1);
if real(c2(j,1))<-400
M2(j,1)=(ra2/D2)*(1-a2(j,1)).^(-1);
end
A2(3,3)=(Cmax2/M2(j,1))+(-k442*(1-Ti2)-k42*Ti2);
X12=A2\B2;
Z12(j,1)=X12(1,1);
Z22(j,1)=X12(2,1);
Z32(j,1)=X12(3,1);
end
Zf2=Z12.^(-1);
Rt2=1/B2(1,1);

%imesfercomb para mezclas AB2 +AB5
difmezcla
Z=(i*2*pi*f*Cdl*ar+(Zf1/Aa1).^(-1)+(Zf2/Aa2).^(-1)).^(-1);
v=L*(Z.^(-0.5)).*((K*Si/(K+Si)).^(-0.5));
Rl=1/K;
Rm=1/Si;
RT=Rm+Rl;
C=L*Rl*Rm/RT;
Zp=C*(1+(2*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1))));
Zp=Zp+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*cosh(v).*(v.^(-1)).*(sinh(v).^(-1));
for j=1:N,if real(v(j,1))>700,
    Zp(j,1)=C+((Rl^2+Rm^2)/RT)*L*(v(j,1).^(-1))
end
end

Zy=Zp/Ap;
Zy=Rs+Zy;
e=(Zy-Ze)./Ze;
e=real(e).^2+imag(e).^2;
J=zeros(N+1,1);
for l=2:N+1, J(l,1)=J(l-1,1)+e(l-1,1);
end
Jp=J(N+1,1)/N;
plot(real(Zy),imag(Zy),'*',real(Ze),imag(Ze),'o')
ange=-atan(imag(Ze)./real(Ze))*360/(2*pi)
angt=-atan(imag(Zy)./real(Zy))*360/(2*pi)

```

Referencias Bibliográficas

- [1] M. Leahy, C.M.L. Mellish, N. Slater-Thompson, D. Peterson, *International Energy Outlook 2013*, U.S. Energy Information Administration (EIA), EE.UU., 2013.
- [2] K. Bennaceur, B. Clark, J. Franklin M. Orr, T.S. Ramakrishnan, C. Roulet, E. Stout, *El hidrógeno: ¿Un futuro portador energético?*, *Oilfield Review*. (2005) 34–47.
- [3] J. Rifkin, *La economía del hidrógeno: La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra*, 4ta edic., España, 2002.
- [4] S. Dunn, *Hydrogen futures: Toward a Sustainable Energy System*, *International Journal of Hydrogen Energy*. 27 (2002) 235–264.
- [5] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, *Nature*. 414 (2001) 353–358.
- [6] R.A. Dubois, R.P.J. Perazzo, W.E. Triaca, *Hidrógeno y la energía del futuro*, ANCEFN y ANI, Buenos Aires, 2004.
- [7] M. Dewit, a Faaij, *Impact of hydrogen onboard storage technologies on the performance of hydrogen fuelled vehicles: A techno-economic well-to-wheel assessment*, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 4859–4870.
- [8] H.A. Peretti, A. Visintin, M.P. Soriaga, J.H. Baricuatro, *Clean and Renewable Energy: Non-Conventional Approaches to Hydrogen Storage*, *The Philippine Scientist*. 46 (2009) 1–6.
- [9] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.
- [10] M.E. Martins, H.A. Peretti, E. Spinadel, C.F. Zinola, A. Visintin, *Energy Conversion and Storage Based on Hydrogen. State of Art and Strategized Proposals in Mercosur*, *Revista Técnica De La Facultad De Ingeniería Universidad Del Zulia*. 31 (2008) 99–114.
- [11] T. Graham, *On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa*, *Philosophical Transactions Of the Royal Society Of London*. 156 (1866) 399–439.
- [12] D.G. Ivey, D.O. Northwood, *Storing Energy in Metal Hydrides: a review of the physical metallurgy*, *Journal of Materials Science*. 18 (1983) 321–347.
- [13] G.G. Libowitz, H.F. Hayes, J. T.R.P. Gibb, *The System Zirconium-Nickel and Hydrogen*, *The Journal of Physical Chemistry*. 62 (1958) 76–79.
- [14] J.J. Reilly, J. R. H. Wiswall, *The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg₂NiH₄*, *Inorganic Chemistry*. 7 (1968) 2254–2256.
- [15] J.J. Reilly, J. R. H. Wiswall, *Formation and Properties of Iron Titanium Hydride*, *Inorganic Chemistry*. 13 (1973) 218–222.

- [16] J.H.N. Van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning, Reversible Room-Temperature Absorption of Large Quantities of Hydrogen by Intermetallic Compounds, Philips Research Reports. 25 (1970) 133–146.
- [17] B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2007) 1121–1140.
- [18] M. Bououdina, D. Grant, G. Walker, Review on Hydrogen Absorbing Materials—Structure, Microstructure, and Thermodynamic Properties, International Journal of Hydrogen Energy. 31 (2006) 177–182.
- [19] A. Singh, B.K. Singh, D.J. Davidson, O.N. Srivastava, Studies on Improvement of Hydrogen Storage Capacity of AB5 type: $MmNi_4.6Fe_{0.4}$ alloy, International Journal of Hydrogen Energy. 29 (2004) 1151–1156.
- [20] D. Shaltiel, Hydride properties of AB2 laves phase compounds, Journal of the Less-Common Metals. 62 (1978) 407–416.
- [21] S. Kanazawa, Y. Kaneno, H. Inoue, W. Kim, T. Takasugi, Microstructures and defect structures in ZrCr₂ Laves phase based intermetallic compounds, 10 (2002) 783–792.
- [22] C. Huang, The influence of cerium, praseodymium, neodymium and samarium on hydrogen absorption in LaNi₅ alloys, 88 (1982) 81–87.
- [23] K. Giza, W. Iwasieczko, H. Bala, V. Pavlyuk, H. Drulis, Hydrogenation behaviour of La_{0.5}R_{0.5}Ni_{4.8}Al_{0.1}Li_{0.1} (R=La, Ce, Pr or Nd) alloys, International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 913–915.
- [24] F. Zhang, Y. Luo, a Deng, Z. Tang, L. Kang, J. Chen, A study on structure and electrochemical properties of (La, Ce, Pr, Nd)₂MgNi₉ hydrogen storage electrode alloys, Electrochimica Acta. 52 (2006) 24–32.
- [25] X. Zhao, L. Ma, Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries, International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 4788–4796.
- [26] C. Seo, S. Choi, J. Choi, C. Park, P.S. Lee, J. Lee, Effect of Ti and Zr additions on the characteristics of AB5 -type hydride electrode for Ni – MH secondary battery, 28 (2003) 317–327.
- [27] S. Srivastava, R.K. Upadhyay, Investigations of AB5-type negative electrode for nickel-metal hydride cell with regard to electrochemical and microstructural characteristics, Journal of Power Sources. 195 (2010) 2996–3001.
- [28] C. Seo, S. Choi, J. Choi, C. Park, J. Lee, E ffect of V and Zr on the electrochemical properties of La-based AB 5 -type metal hydride electrodes, 351 (2003) 255–263.
- [29] Y. Chai, W. Yin, Z. Li, X. Zhang, M. Zhao, Structure and electrochemical characteristics of Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.1}Ni_{0.3}(x=0.05–0.15) alloys, Intermetallics. 13 (2005) 1141–1145.

- [30] K. Ramya, N. Rajalakshmi, P. Sridhar, B. Sivasankar, Electrochemical studies on the effect of nickel substitution in TiMn₂ alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 352 (2003) 315–324.
- [31] A. Visintin, H.A. Peretti, C.A. Tori, W.E. Triaca, Hydrogen Absorption Characteristics and Electrochemical Properties of Ti Substituted Zr-based AB₂ Alloys, 26 (2001) 683–689.
- [32] D.-M. Kim, S.-W. Jeon, J.-Y. Lee, A study of the development of a high capacity and high performance Zr–Ti–Mn–V–Ni hydrogen storage alloy for Ni–MH rechargeable batteries, *Journal of Alloys and Compounds*. 279 (1998) 209–214.
- [33] B. Klein, N. Simon, S. Klyamkine, M. Latroche, a. Percheron-Guégan, Improvement of the thermodynamical and electrochemical properties of multicomponent Laves phase hydrides by thermal annealing, *Journal of Alloys and Compounds*. 280 (1998) 284–289.
- [34] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, J. Nei, M. a. Fetcenko, Studies of Ti_{1.5}Zr_{5.5}V_{0.5}(MxNi_{1-x})_{9.5} (M=Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Al): Part 1. Structural characteristics, *Journal of Alloys and Compounds*. 501 (2010) 236–244.
- [35] H. Yang, Y. Chen, M. Tao, C. Wu, Microstructure and electrochemical properties of LaNi_{4-x}FeMn_x (x=0–0.8) hydrogen storage alloys, *Journal of Rare Earths*. 27 (2009) 853–857.
- [36] R.C. Bowman, C.H. Luo, C.C. Ahn, C.K. Witham, B. Fultz, The effect of tin on the degradation of LaNi_{5-y}Sn_y metal hydrides during thermal cycling, *Journal of Alloys and Compounds*. 217 (1995) 185–192.
- [37] X. Wei, S. Liu, H. Dong, P. Zhang, Y. Liu, J. Zhu, et al., Microstructures and electrochemical properties of Co-free AB₅-type hydrogen storage alloys through substitution of Ni by Fe, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 2423–2428.
- [38] H. Yang, Y. Chen, M. Tao, C. Wu, J. Shao, G. Deng, Low temperature electrochemical properties of LaNi_{4.6-x}Mn_{0.4}M_x (M=Fe or Co) and effect of oxide layer on EIS responses in metal hydride electrodes, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 648–655.
- [39] Y. Zhang, M. Chen, X. Wang, G. Wang, X. Dong, Y. Qi, Microstructure and electrochemical characteristics of Mm(Ni,Co,Mn,Al)₅B_x (x=0–0.4) hydrogen storage alloys prepared by cast and rapid quenching, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 1161–1168.
- [40] F. Laurencelle, Z. Dehouche, J. Goyette, Hydrogen sorption cycling performance of LaNi_{4.8}Sn_{0.2}, *Journal of Alloys and Compounds*. 424 (2006) 266–271.
- [41] L. Jiang, G. Li, L. Xu, W. Jiang, Z. Lan, J. Guo, Effect of substituting Mn for Ni on the hydrogen storage and electrochemical properties of ReNi_{2.6-x}Mn_xCo_{0.9} alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 204–209.
- [42] S. Yang, S. Han, Y. Li, S. Yang, L. Hu, Effect of substituting B for Ni on electrochemical kinetic properties of AB₅-type hydrogen storage alloys for high-power

- nickel/metal hydride batteries, *Materials Science and Engineering: B*. 176 (2011) 231–236.
- [43] X. Wei, R. Tang, Y. Liu, P. Zhang, G. Yu, J. Zhu, Effect of small amounts of Li on microstructures and electrochemical properties of non-stoichiometric low-Co AB₅-type alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 31 (2006) 1365–1371.
- [44] S. Srivastava, R. Upadhyay, Investigations on Synthesis, Characterization and Hydrogenation Behavior of Hydrogen Storage Alloys, $Mm_{1-x}CaxNi_{5-y-z}AlyFez$ ($x=0,0.05,0.1,0.2,0.3$; $y=0,0.1$; $z=0,0.1$) $Mm_{1-x}CaxNi_{5-y-z}AlyFez$ ($x=0,0.05,0.1,0.2,0.3$; $y=0,0.1$; $z=0,0.1$), *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 4195–4201.
- [45] J. Liu, Y. Yang, P. Yu, Y. Li, H. Shao, Electrochemical characterization of LaNi_{5-x}Al_x ($x=0.1-0.5$) in the absence of additives, *Journal of Power Sources*. 161 (2006) 1435–1442.
- [46] J. Liu, Y. Yang, Y. Li, P. Yu, Y. He, H. Shao, Comparative study of LaNi_{4.7}M_{0.3}LaNi_{4.7}M_{0.3} (M=Ni,Co,Mn,Al) by powder microelectrode technique, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 1905–1910.
- [47] C. Iwakura, K. Fukuda, H. Senoh, H. Inoue, M. Matsuoka, Y. Yamamoto, Electrochemical characterization of MmNi_{4.0-x}Mn_{0.75}Al_{0.25}Co_x electrodes as a function of cobalt content, *Electrochimica Acta*. 43 (1998) 2041–2046.
- [48] C. Khaldi, Electrochemical study of cobalt-free AB₅-type hydrogen storage alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 29 (2004) 307–311.
- [49] K. Young, T. Ouchi, M. a. Fetchenko, Roles of Ni, Cr, Mn, Sn, Co, and Al in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application, *Journal of Alloys and Compounds*. 476 (2009) 774–781.
- [50] R.C.A. Antonio Rodolfo dos Santos, E.A. Ticianelli, Electrochemical and structural studies on nonstoichiometric AB₂-type metal hydride alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 29 (2004) 1253–1261.
- [51] W.E. Triaca, H.A. Peretti, H.L. Corso, A. Bonesi, A. Visintin, Hydrogen absorption studies of an over-stoichiometric zirconium-based AB₂ alloy, *Journal Power Sources*. 113 (2003) 151–156.
- [52] H.A. Peretti, A. Visintin, L. V Mogni, H.L. Corso, J.A. Gamboa, D. Serafini, et al., Hydrogen absorption behavior of multicomponent zirconium based AB₂ alloys with different chromium–vanadium ratio, *Journal of Alloys and Compounds*. 354 (2003) 181–186.
- [53] D. Kim, S. Lee, K. Jang, J. Lee, The electrode characteristics of over-stoichiometric ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni, *Journal of Alloys and Compounds*. 268 (1998) 241–247.
- [54] A. Visintin, C.A. Tori, G. Garaventa, W.E. Triacat, The Electrochemical Performance of Pd-Coated Metal Hydride Electrodes with Different Binding Additives in Alkaline Solution, *Journal of the Electrochemical Society*. 145 (1998) 4169–4172.

- [55] D. Barsellini, A. Visintin, W.E. Triaca, M.P. Soriaga, Electrochemical characterization of a hydride-forming metal alloy surface-modified with palladium, *Journal of Power Sources*. 124 (2003) 309–313.
- [56] R.C. Ambrosio, E. a. Ticianelli, Studies on the influence of palladium coatings on the electrochemical and structural properties of a metal hydride alloy, *Surface and Coatings Technology*. 197 (2005) 215–222.
- [57] A. Visintin, E. Castro, S. Real, W. Triaca, C. Wang, M. Soriaga, Electrochemical activation and electrocatalytic enhancement of a hydride-forming metal alloy modified with palladium, platinum and nickel, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 3658–3667.
- [58] M. Ananth, M. Ganesan, N. Renganathan, S. Lakshmi, Influence of rare earth content on electrode kinetics in Misch metal-based AB₅ MH alloys – Cyclic voltammetric investigations, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 356–362.
- [59] S. Han, Z. Zhang, M. Zhao, Y. Zheng, Electrochemical characteristics and microstructure of Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.1}Mn_{0.6}V_{0.3}Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.1}Mn_{0.6}V_{0.3}–LaNi₅LaNi₅ composite hydrogen storage alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 31 (2006) 563–567.
- [60] A. Anani, A. Visintin, K. Petrov, S. Srinivasan, J.J. Reilly, J.R. Johnson, et al., Alloys for hydrogen storage in nickel/hydrogen and nickel/metal hydride batteries, *Journal of Power Sources*. 47 (1994) 261–275.
- [61] L.O. Valøen, *Metal hydrides for rechargeable batteries*, Norwegian University of Science and Technology, 2002.
- [62] S.-J. Qiu, H.-L. Chu, Y. Zhang, Y.-N. Qi, L.-X. Sun, F. Xu, Investigation on the structure and electrochemical properties of AB₃-type La–Mg–Ni–Co-based hydrogen storage composites, *Journal of Alloys and Compounds*. 462 (2008) 392–397.
- [63] S.S. Han, N.H. Goo, W.T. Jeong, K.S. Lee, Synthesis of composite metal hydride alloy of A₂B and AB type by mechanical alloying, *Journal of Power Sources*. 92 (2001) 157–162.
- [64] S.-M. Han, M.-S. Zhao, Z. Zhang, Y.-Z. Zheng, T.-F. Jing, Effect of AB₂ alloy addition on the phase structures and electrochemical characteristics of LaNi₅ hydride electrode, *Journal of Alloys and Compounds*. 392 (2005) 268–273.
- [65] H. Chu, Y. Zhang, L. Sun, S. Qiu, Y. Qi, F. Xu, et al., Structure and electrochemical properties of composite electrodes synthesized by mechanical milling Ni-free TiMn₂-based alloy with La-based alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 446-447 (2007) 614–619.
- [66] F. Feng, M. Geng, D.O. Northwood, Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni = metal hydride (MH) batteries: a review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 26 (2001) 725–734.
- [67] M.V.C. Sastri, *Metal hydrides. Fundamentals and applications*, Norasa Publishing House, Madras, India, 1998.

- [68] E. Rabkin, V.M. Skripnyuk, On pressure hysteresis during hydrogenation of metallic powders, *Scripta Materialia*. 49 (2003) 477–483.
- [69] A. Lasia, Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals, in: B.E. Conway, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer US, 2002: pp. 1–49.
- [70] P. Kritzer, J.A. Cook, Nonwovens as Separators for Alkaline Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*. 154 (2007) A481 – A494.
- [71] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries*, Third edit, McGraw-Hill Companies, Inc., 2002.
- [72] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder, Energy storage devices for future hybrid electric vehicles, *Journal of Power Sources*. 168 (2007) 2–11.
- [73] Toyota Argentina, [Http://www.toyotanet.com.ar/prius/](http://www.toyotanet.com.ar/prius/). (2013).
- [74] F.-M. Wang, S.-C. Lo, C.-S. Cheng, J.-H. Chen, B.-J. Hwang, H.-C. Wu, Self-polymerized membrane derivative of branched additive for internal short protection of high safety lithium ion battery, *Journal of Membrane Science*. 368 (2011) 165–170.
- [75] A. Arora, N.K. Medora, T. Livernois, J. Swart, Safety of Lithium-Ion Batteries for Hybrid Electric Vehicles, in: G. Pistoia (Ed.), *Electric and Hybrid Vehicles*, Elsevier B.V, 2010: pp. 463–491.
- [76] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 155 (2006) 401–414.
- [77] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, Hydrogen absorption in LaNi₅ and related compounds: Experimental observations and their explanation, *Journal of the Less-Common Metals*. 35 (1974) 65–76.
- [78] A. Visintin, C. Wang, J.H. Baricuatro, M.P. Soriaga, Electrochemical Hydrogen Storage, in: *Handbook of Sustainable Energy*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, New York, 2009.
- [79] A. Visintin, C. Wang, J.H. Baricuatro, M.P. Soriaga, Electrochemical Hydrogen Storage, in: *Applied Electrochemistry*, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, 2010: pp. 2–26.
- [80] H.A. Kiehne, *Battery Technology Handbook*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [81] C. Suryanarayana, M. Norton Grant, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Springer, 1998.
- [82] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Courier Dover Publications, Mineola, New York., 1900.
- [83] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed, Springer Verlag, New York, 1998.

- [84] K. Petrov, A. Rostami, A. Visintin, S. Srinivasan, Optimization of Composition and Structure of Metal Hydride Electrodes, *Journal Of the Electrochemical Society*. 141 (1994) 1747–1750.
- [85] J. Thomas, B. Castro, S. Real, A. Visintin, Behavior prediction of metal hydride electrodes in operation used in alkaline batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 3475–3479.
- [86] J.E. Thomas, E.B. Castro, A. Visintin, Influence of the compaction pressure on the electrochemical impedance spectroscopy response of the AB5-type electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 5981–5984.
- [87] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, *Modern Aspects of Electrochemistry*, in: B.E. Conway, J. Bockris, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry Number 32*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [88] B.E. Conway, J. Bockris, R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry Number 32*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [89] A. Lasia, Modeling of Impedance of Porous Electrodes, in: M. Schlesinger (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry Number 43*, Springer, 2008: pp. 67–137.
- [90] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, D. Pratap Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanoscience and Nanotechnology*. 2 (2012) 22–48.
- [91] B.P. And, J. Newman, Modeling of Nickel/Metal Hydride Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3818–3831.
- [92] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, 2nd Ed., Prentice Hall, Inc., Englewood, Cliffs, New Jersey, 1991.
- [93] W.B. Gu, C.Y. Wang, S.M. Li, M.M. Geng, B.Y. Liaw, Modeling discharge and charge characteristics of nickel metal hydride batteries, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 4525–4541.
- [94] O. Barbarisi, R. Canaletti, L. Glielmo, F. Vasca, M. Gosso, State of Charge Estimator for NiMH Batteries, in: *Proceedings of the 41st IEEE Conference on Decision and Control*, Las Vegas Nevada USA, 2002: pp. 1739–1744.
- [95] R.H. Milocco, B.E. Castro, State of charge estimation in Ni–MH rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*. 194 (2009) 558–567.
- [96] E. Castro, S. Real, A. Bonesi, A. Visintin, W. Triaca, Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3879–3890.
- [97] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman, The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles, *Journal of The Electrochemical Society*. 147 (2000) 2930–2940.

- [98] K. Micka, I. Rousar, Theory of porous electrodes-xvi. the nickel hydroxide electrode, *Electrochimica Acta*. 25 (1979) 1085–1090.
- [99] B. Paxton, J. Newman, Modeling of Nickel/Metal Hydride Batteries, *Journal Of the Electrochemical Society*. 144 (1997) 3818–3831.
- [100] Y. Xu, Y. Chen, J. Wu, D. Li, H. Ju, J. Zheng, The determination of the kinetic parameters of electrochemical reaction in chemical power sources: A critical review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 6366–6380.
- [101] A. Lundqvist, G. Lindbergh, Kinetic study of a porous metal hydride electrode, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2523–2542.
- [102] B.E. Conway, J. Wojtowicz, Time-scales of electrochemical desorption and sorption of H in relation to dimensions and geometries of host metal hydride electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 326 (1992) 277–297.
- [103] R. de Lievie, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 6, Ed. by P., New York, 1967.
- [104] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion.*, London, 1964.
- [105] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 294 (1990) 123–141.
- [106] F.C. Ruiz, E.B. Castro, H. a. Peretti, a. Visintin, Study of the different Zr_xNi_y phases of Zr-based AB₂ materials, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9879–9887.
- [107] B.E. Castro, R.H. Milocco, Identifiability of sorption and diffusion processes using EIS: Application to the hydrogen reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 579 (2005) 113–123.
- [108] T. Jacobsen, K. West, Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 255–262.
- [109] Z. Zhaoliang, S. Dongsheng, Effects of particle size on the electrochemical properties of Mm(NiCoMnAl)₅ alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 270 (1998) L7–L9.
- [110] J. Wang, H. Pan, R. Li, K. Zhong, M. Gao, The effect of particle size on the electrode performance of Ti–V-based hydrogen storage alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3381–3386.
- [111] X. Yuan, N. Xu, Electrochemical performance of hydrogen storage alloy MNi_{3.65}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.2} with various particle sizes, 26 (2001) 697–700.
- [112] X. Zhao, L. Ma, Y. Ding, X. Shen, Effect of particle size on the electrochemical properties of MmNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.2} hydrogen storage alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 3389–3394.

- [113] D. Chartouni, C. Nu, Electrochemical properties of $Zr(V_xNi_{1-x})_3$ as electrode material in nickel-metal hydride batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*. 24 (1999) 229–233.
- [114] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzezinska, Electrochemical behavior of metal hydrides, *Journal Of Solid State Electrochemistry*. 5 (2001) 229–249.
- [115] T. Kitamura, C. Iwakura, H. Tamura, Comparative study of $LaNi_5$ -type alloy electrodes with and without Pd-plated layer by means of cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*. 27 (1982) 1729–1731.
- [116] T. Kitamura, C. Iwakura, H. Tamura, Embrittlement of $LaNi_5$ -type alloy electrodes during the cathodic evolution of hydrogen, *Electrochimica Acta*. 27 (1982) 1723–1727.
- [117] A. Lundqvist, G. Lindbergh, Determination of the Diffusion Coefficient and Phase-Transfer Rate Parameter in $LaNi_5$ and $MmNi_{3.6}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Using Microelectrodes, *Journal of The Electrochemical Society*. 145 (1998) 3740–3746.
- [118] H. Kim, M. Nishizawa, I. Uchida, Single particle electrochemistry for hydrogen storage alloys, $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$, *Electrochimica Acta*. 45 (1999) 483–488.
- [119] M. Mohamedi, T. Sato, T. Itoh, M. Umeda, and I. Uchida, Cyclic Voltammetry and AC Impedance of $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Alloy Single-Particle Electrode for Rechargeable Ni/MH Battery, *Journal of The Electrochemical Society*. 149 (2002) A983–A987.
- [120] F. Gao, Y. Yang, J. Liu, H. Shao, Single-particle investigation on the activation process of a hydrogen storage alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 1273–1279.
- [121] C. Cachet-Vivier, M. Keddam, V. Vivier, L.T. Yu, Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 688 (2013) 12–19.
- [122] P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón, *Microelectrodo: nuevas posibilidad de la electroquímica analítica*, 2001.
- [123] J.E. Thomas, *Almacenamiento electroquímico de energía en base a hidrógeno en aleaciones del tipo AB₅*, Universidad Nacional de La Plata, 2011.
- [124] Q.M. Yang, M. Ciureanu, D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen, A discussion on the equilibrium potential and exchange current of hydride electrodes, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 1921–1925.
- [125] C.C. Koch, J.D. Whittenberge, Mechanical milling / alloying of intermetallics, *Intermetallics*. 4 (1996) 339–355.
- [126] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The Mechanism of Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions*. 5 (1974) 1929–1934.

- [127] I.G. Wright, B.A. Wilcox, Observations on Strengthening and Oxidation Behavior of a Dispersion Hardened Fe–Cr–Base Alloy Prepared by Mechanical Alloying., *Metallurgical Transactions*. 5 (1974) 957–960.
- [128] J.S. Benjamin, Mechanical alloying — A perspective, *Metal Powder Report*. 45 (1900) 122–127.
- [129] H. Nagai, H. Tomizawa, T. Ogasawara, K.-I. Shoji, Hydriding Characteristics of Mg-xwt.%LaNi₅ Sintered Alloys, 157 (1990) 15–24.
- [130] A. Jain, S. Agarwal, D. Vyas, P. Jain, I.P. Jain, Correlation between the milling time and hydrogen storage properties of ZrCrFe ternary alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9910–9915.
- [131] N.M. Cerón-Hurtado, M.R. Esquivel, Stages of mechanical alloying during the synthesis of Sn-containing AB₅-based intermetallics, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 6057–6062.
- [132] D.A. Tryk, I.T. Bae, D. Scherson, M.R. Antonio, G.W. Jordan, E.L. Huston, In situ La, Ce, and Nd L-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Study of an Intermetallic Metal Hydride Electrode in an Operating Alkaline Battery, 142 (1995) L76–L78.
- [133] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, M. Latroche, a. Percheron-Guégan, In situ X-ray diffraction study on MmNi_{3.85}Mn_{0.27}Al_{0.37}Co_{0.38} as negative electrode in alkaline secondary batteries, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 2813–2821.
- [134] J.N. Harb, R.M. LaFollette, Mathematical Model of the Discharge Behavior of a Spirally Wound Lead-Acid Cell, *Journal of The Electrochemical Society*. 146 (1999) 809 – 818.
- [135] A. Salkind, T. Atwater, P. Singh, S. Nelatury, S. Damodar, C. Fennie Jr., et al., Dynamic characterization of small lead-acid cells, *Journal of Power Sources*. 96 (2001) 151–159.
- [136] D. Ohms, M. Kohlhasse, G. Benczúr-Ürmössy, G. Schaedlich, K. Wiesener, J. Harmel, Alkaline high power batteries in a bipolar stack design, 96 (2001) 76–84.
- [137] R. Markolf, D. Ohms, G. Müller, C. Schulz, J. Harmel, K. Wiesener, Investigations into a battery management for high power nickel metal hydride batteries, *Journal of Power Sources*. 154 (2006) 539–544.
- [138] S. Licht, X. Yu, Y. Wang, H. Wu, The Super-Iron Boride Battery, *Journal of The Electrochemical Society*. 155 (2008) A297 – A303.
- [139] S. Cheng, J. Zhang, H. Liu, Y. Leng, A. Yuan, C. Cao, Study of early cycling deterioration of a Ni/MH battery by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*. (1998) 155–157.
- [140] Y. Sato, S. Takeuchi, K. Kobayakawa, Cause of the memory effect observed in alkaline secondary batteries using nickel electrode, *Journal of Power Sources*. 93 (2001) 20–24.

- [141] J. Thomas, B. Castro, S. Real, a Visintin, Behavior prediction of metal hydride electrodes in operation used in alkaline batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 3475–3479.
- [142] M.G. Ortiz, S.G. Real, E.B. Castro, Electrochemical Characterization of Nickel Hydroxide Electrodes with MWCNT., *Electrochimica Acta* (submitted). (2013).
- [143] P. Arora, Z.J. Zhang, Battery separators., *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4419–62.
- [144] E.B. Castro, D.J. Cuscueta, R.H. Milocco, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva, An EIS based study of a Ni–MH battery prototype. Modeling and identification analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 5991–5998.