

**TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA**

**ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ENERGÍA EN
ALEACIONES FORMADORAS DE HIDRURO**

Fabrizio C. Ruiz

Dr. Hernán A. Peretti
Director

Dr. Arnaldo Visintin
Co-Director

Dra. Ada Ghilarducci
Consejero de estudios

Ing. Fabrizio Carlos RUIZ
Doctorando

2009
San Carlos de Bariloche
Argentina

A mis viejos, Juan y Victoria
A mi hermana Edith y a mi sobrino Julián
A Corina, mi aMor

PREFACIO

Esta Tesis fue realizada entre Octubre de 2004 y Marzo de 2009, en el Grupo Metalurgia dependiente de la Unidad de Actividad Tecnología de Materiales y Dispositivos (Te.Ma.Di.), localizado en el Centro Atómico Bariloche, perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Este trabajo fue financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) a través del proyecto PICT-R 188 y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

El director de esta Tesis fue el Dr. Hernán PERETTI, Investigador integrante del Centro Atómico Bariloche, el Co-Director el Dr. Arnaldo VISINTIN, Investigador integrante del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas-Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y el Consejero de Estudios fue la Dra. Ada GHILARDUCCI, Investigador integrante del Centro Atómico Bariloche.

La presente obra está enfocada en el estudio de aleaciones formadoras de hidruro, las cuales pueden utilizarse como componente de los electrodos negativos de baterías de Níquel e Hidruro Metálico.

La Tesis está dividida en 7 capítulos. En la elaboración de los trabajos comprendidos por esta Tesis se utilizaron diversas técnicas para la caracterización tanto metalúrgica como electroquímica de los materiales estudiados. En particular, se estudió la aleación de composición $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ y algunos intermetálicos del sistema Zr-Ni. Se presenta, además, el desarrollo de un modelo fisicoquímico desarrollado en laboratorio. Dicho modelo permite, mediante el ajuste de datos experimentales obtenidos por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, obtener valores de distintos parámetros termodinámicos y cinéticos de interés. Al final del trabajo, se exponen las conclusiones generales y se proponen las perspectivas a futuro.

Agradecimientos

"- Entre los pecados mayores que los hombres cometen, aunque algunos dicen que es la soberbia, yo digo que es el desagradecimiento, ateniéndome a lo que suele decirse: que de los desagradecidos está lleno el infierno. Este pecado, en cuanto me ha sido posible, he procurado yo huir desde el instante que tuve uso de razón y, si no puedo pagar las buenas obras que me hacen con otras obras, pongo en su lugar los deseos de hacerlas y, cuando estos no bastan, las publico, porque quien dice y publica las buenas obras que recibe también las recompensará con otras si pudiera; porque, por la mayor parte, los que reciben son inferiores a los que dan, y así, es Dios sobre todos, porque es dador sobre todos, y no pueden corresponder las dádivas del hombre a las de Dios con igualdad, por infinita distancia; y esta estrechez y cortedad en cierto modo la suple el agradecimiento. Yo, pues, agradecido a la merced que aquí se me ha hecho, no pudiendo corresponder a la misma medida, conteniéndome en los estrechos límites de mi poderío, ofrezco lo que puedo y lo que tengo de mi cosecha."

El Ingenioso Hidalgo Don Quijote de la Mancha, **II**, Cap. LVIII.

La culminación de cualquier etapa en la vida de una persona generalmente viene acompañada de un balance. Y el balance final de esta etapa de Doctorado resulta ser, al menos para mí, altamente satisfactorio. El conocimiento adquirido en estos años, la interacción con investigadores de excelencia, la posibilidad de tener una carrera en investigación eran situaciones impensadas hace poco más de diez años, cuando no concebía ni siquiera comenzar una carrera universitaria. Por todo ello, deseo agradecer sinceramente a aquellas personas e instituciones que hicieron posible la realización de la presente Tesis, agradecimiento que, en la mayoría de los casos, va más allá de su importante aporte en la misma.

Al Dr. Hernán Peretti, Director de esta Tesis, por su labor de dirección, su dedicación, sus sabios consejos y ayuda en lo referente a la preparación y estudio de aleaciones y por su gran calidad humana.

Al Dr. Arnaldo Visintin (más conocido como Aldo), quien actuó como Co-director de la presente Tesis y quien fue la persona que me alentó a comenzar mis estudios de Doctorado. Sus conocimientos sobre las propiedades electroquímicas de los hidruros, así como sus recomendaciones sobre la forma de analizar dichas propiedades, resultaron fundamentales, amén de su buen humor y predisposición.

A la Dra. Ada Ghilarducci, Consejero de Estudios de esta Tesis, por su colaboración en el estudio de una aleación AB₅ utilizando Espectroscopía Mecánica, por su cordialidad y por compartir su entusiasmo por la ciencia y la música,.

A las Dras. Beatriz Castro y Silvia Real, por su esencial aporte en el tema de impedancia electroquímica y por su simpatía. A toda la gente del INIFTA que de alguna u otra manera me ayudó durante las estadías en dicho instituto platense. También a todos mis amigos platenses, a quienes, por falta de tiempo, a veces no podía visitar.

Al Dr. Marcelo Esquivel, por la minuciosa revisión de esta Tesis y por sus estupendos consejos en la confección de la misma.

A Diego Cuscueta y Maximiliano Melnichuk, por su amistad y porque gracias a ellos, las horas de trabajo fueron más llevaderas.

Al Ing. Hugo Corso, por su constante predisposición y amabilidad.

Al recordado Carlos “Charly” Ayala, por su ayuda en diversas tareas y por su cordialidad.

A toda la gente del taller del edificio de Materiales, por hacer las matrices para preparar los electrodos y solucionar diversos problemas; a Carlos Cotaro (Cacho) y Ernesto Scerbo por su ayuda en las mediciones MEB y DRX, como así también por su amabilidad, buen humor y ¿buena? música durante los turnos; a Enrique Aburto (Quique), de la sección Vidrios, por hacer todas las celdas y encapsular las muestras. Todos ellos son técnicos de excelente nivel.

A Marcela Margutti y a Marta Iparraguirre, las secretarias del Instituto.

A todos los profesores de las numerosas materias que he cursado durante mi etapa de Doctorado, así como también a los Dres. Miguel Prado y Diego Rodríguez, por su ayuda en la elaboración de un plan de negocios para el tratamiento de residuos de baterías recargables.

A los investigadores del edificio de Materiales, muchos de los cuales, en mayor o menor medida, ayudaron a enriquecer mis conocimientos. A Fernando Cosso, estudiante del Instituto Sábató, por elaborar un excelente programa que me ayudó enormemente en el manejo de los datos contenidos en los archivos de adquisición.

A la gente de la Biblioteca Leo Falicov del IB.

A los miembros del jurado: Dres. Alejandro Yawny, Hernán Peretti, Fabiana Gennari, Daniel Pasquevich, Marcelo Esquivel y Alfredo Juan, por sus sugerencias y consejos.

A toda la gente gracias a la cual pude participar en congresos, jornadas, escuelas, etc. A los Dres. Jorge Garcés y Adriana Serquis, por la ayuda brindada para poder asistir al Congreso de Físicoquímica en Tandil y a la Escuela de caracterización mediante el empleo de luz de sincrotrón en La Plata, respectivamente.

Al Instituto Balseiro, por admitirme en tan prestigiosa institución para realizar mis estudios de Doctorado. Al Centro Atómico Bariloche, y por ende a la Comisión Nacional de Energía Atómica, por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por las becas otorgadas para realizar el Doctorado.

A todos los chicos/as “colegas” de Doctorado del Centro Atómico (y otras instituciones), algunos de los cuales ya terminaron dicha etapa. También a toda la gente que conocí en mi larga estadía en el pabellón. En ambos casos, me resisto a poner nombres simplemente porque son demasiados y temo olvidarme de alguien. A todos ellos, gracias por su amistad y por los momentos compartidos.

A mis amigos de 25 de Mayo, por su amistad, por las charlas futbolísticas y por las largas sesiones de TEG y truco que organizaban cada vez que iba.

A mi familia, por tantas cosas. A mis viejos por aguantarme, educarme y cuidarme, a mi hermana por ser una compañera y amiga tan divertida y a mi sobrino por llegar y traer tanta alegría. Me siento muy orgulloso de todos ellos. También a mi numerosísima parentela, que hace que la vida familiar sea muy intensa.

A Corina, mi novia, porque con ella todo es “*aMor, con una gran M, con una M mayúscula*”. Gracias Cori, por aparecer en mi vida.

Y finalmente a todas aquellas personas que han contribuido de algún modo al desarrollo y finalización de mi Doctorado.

Índice general

Prefacio	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	x
Abstract	xii
Objetivos y organización de la Tesis	xiv
1. Introducción general	1
1.1. La interacción Metal-Hidrógeno.....	1
1.1.1. Generalidades.....	1
1.1.2. Compuestos de interés para la absorción de Hidrógeno.....	5
1.1.3. Algunas aplicaciones.....	6
1.1.3.1. Almacenamiento de Hidrógeno.....	6
1.1.3.2. Baterías de Níquel e Hidruro Metálico.....	8
1.1.3.3. Purificación de Hidrógeno.....	8
1.1.3.4. Otros usos.....	8
1.2. Aspectos generales de baterías.....	9
1.2.1. Concepto.....	9
1.2.2. Termodinámica y Cinética.....	12
1.2.3. Aspectos operacionales.....	18
1.2.3.1. Carga y descarga.....	18
1.2.3.2. Autodescarga.....	20
1.3. La batería de Níquel e Hidruro Metálico.....	20
1.3.1. Desarrollo.....	20
1.3.2. Características generales.....	21
1.3.3. Aleaciones de interés para baterías de NiMH.....	24
Referencias.....	27

2. El sistema Zr-Cr-Ni	30
2.1. Introducción.....	30
2.2. Fases de Laves: la aleación $ZrCr_2$	31
2.3. Sustitución parcial de Cr por Ni.....	35
Referencias.....	38
3. Materiales y métodos	40
3.1. Preparación de las aleaciones.....	40
3.2. Técnicas de caracterización metalúrgica de los compuestos.....	43
3.2.1. Difracción de Rayos X (<i>DRX</i>).....	43
3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (<i>MEB</i>).....	44
3.2.3. Espectroscopía Dispersiva en Energía (<i>EDE</i>).....	45
3.3. Caracterización electroquímica de las aleaciones.....	45
3.3.1. Diseño de la celda electroquímica.....	45
3.3.2. Técnicas.....	47
3.3.2.1. Ciclado de carga-descarga.....	48
3.3.2.2. Descarga a distintos regímenes de corriente.....	49
3.3.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	49
3.4. Molienda mecánica.....	50
Referencias.....	52
4. Modelo de respuesta de impedancia del electrodo de hidruro metálico	53
4.1. Introducción.....	53
4.2. Consideraciones generales.....	53
4.3. Desarrollo del modelo.....	59
4.3.1. Aspectos generales.....	59
4.3.2. Balance de materia en la fase líquida.....	63

4.3.3. Ley de Ohm en la fase líquida.....	63
4.3.4. Ley de Ohm en la fase sólida.....	64
4.3.5. Transporte de los átomos de Hidrógeno en las partículas de metal.....	64
4.3.6. Ecuaciones de velocidad para las reacciones involucradas.....	65
4.3.7. Sumario de las ecuaciones del modelo.....	66
4.3.8. Función de impedancia total del electrodo.....	67
4.4. Ajuste de datos experimentales obtenidos por <i>EIE</i>	74
4.5. Lista de parámetros y símbolos utilizados en este capítulo.....	75
Referencias.....	77
5. Efecto del tratamiento térmico de recocido sobre las propiedades electroquímicas de la aleación $Zr(Cr_{0,5} Ni_{0,5})_2$	79
5.1. Introducción.....	79
5.2. Preparación y caracterización de las muestras.....	80
5.3. Caracterización electroquímica.....	86
5.4. Conclusiones.....	93
Referencias.....	95
6. Estudio de compuestos de fórmula Zr_xNi_y	97
6.1. Procedimiento experimental.....	97
6.2. Resultados obtenidos de la caracterización metalúrgica.....	97
6.3. Estudios de ciclado de carga-descarga, <i>HRD</i> y <i>EIE</i>	102
6.3.1. Parámetros obtenidos por ajuste de los datos de <i>EIE</i>	106
6.4. Agregado de compuestos Zr_xNi_y a la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$	108
6.5. Discusión y conclusiones.....	113
Referencias.....	115

7. Conclusiones generales y perspectivas futuras	116
7.1. Conclusiones generales.....	118
7.2. Perspectivas futuras.....	118
Lista de Símbolos y Abreviaturas	119
Publicaciones y Presentaciones	122

Resumen

El consumo de baterías recargables a nivel mundial ha tenido un constante aumento en los últimos años, debido principalmente al creciente uso de dispositivos portátiles tales como teléfonos celulares, cámaras fotográficas digitales, computadoras, reproductores de música y video, etc. Su uso se ha extendido, además, a dispositivos industriales como así también a automóviles eléctricos. Los principales tipos de baterías utilizados en estos artefactos son Níquel-Cadmio (NiCd), Níquel e Hidruro Metálico (NiMH) y Litio-ión. Las primeras están sufriendo un importante desplazamiento del mercado (siendo reemplazadas por NiMH), debido a la elevada toxicidad que presenta el Cadmio. Las baterías de Litio exhiben una mayor capacidad por unidad de masa con respecto a las baterías de NiMH, pero son más costosas y todavía existen dudas acerca de su real durabilidad y condiciones de seguridad.

La batería de NiMH consta de un electrodo formado por NiOOH/Ni(OH)₂ (electrodo positivo) y otro elaborado con una aleación que tiene la facultad de absorber y desorber Hidrógeno en forma reversible (electrodo negativo).

La aleación ZrCr₂ puede absorber Hidrógeno hasta un valor de capacidad de 2 % m/m, formando el compuesto ZrCr₂H_{4,1}. Sin embargo, el hidruro constituido es muy estable, hecho que no es favorable para su aplicación tecnológica. La sustitución parcial de Cromo por Níquel desestabiliza dicho hidruro, al mismo tiempo que este último elemento actúa como catalizador para las reacciones involucradas en el proceso de formación/descomposición del hidruro. Esta sustitución puede dar lugar a la aparición de distintas microsegregaciones o fases secundarias, correspondientes a los intermetálicos pertenecientes al sistema Zr-Ni, como así también a cambios en la estructura cristalina de la aleación base.

En la presente Tesis se estudian aleaciones compuestas por los elementos Zirconio, Níquel y/o Cromo, las cuales son posibles candidatas a utilizarse como material activo de los electrodos negativos de las baterías de Níquel e Hidruro Metálico.

En particular, se analizó el efecto de recocidos sobre las propiedades de la aleación Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂, encontrándose que estos tratamientos térmicos afectan las características electroquímicas. Este hecho puede estar determinado por la presencia de distintas fases microsegregadas del sistema Zr-Ni, detectadas en las muestras estudiadas. A raíz de esto, algunas de estas fases fueron investigadas separadamente y agregadas a muestras de Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂ para estudiar su efecto individual.

Las características estudiadas en estos compuestos fueron las siguientes: capacidad de descarga electroquímica, activación (cantidad de ciclos necesarios para alcanzar la máxima capacidad) y comportamiento a altos regímenes de descarga.

Todas las aleaciones estudiadas fueron elaboradas en horno de arco eléctrico. Para el análisis metalúrgico de las mismas se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Dispersiva en Energía. Para estudiar las características electroquímicas, electrodos conteniendo polvos de aleación fueron sometidos a ciclos de carga/descarga electroquímica, descarga a elevados valores de corriente y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

En la Tesis, se presenta el desarrollo de un modelo fisicoquímico que simula la respuesta de impedancia del electrodo. Los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica fueron ajustados aplicando dicho modelo, logrando resultados satisfactorios. El ajuste permitió obtener valores de importantes parámetros tales como densidad de corriente de intercambio, coeficiente de difusión del átomo de Hidrógeno, constantes cinéticas, etc.

En primer lugar, se analizó el efecto de un tratamiento térmico de recocido sobre las propiedades tanto estructurales como electroquímicas de la aleación de fórmula $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$. El recocido se realizó sobre distintos trozos de un botón de dicha aleación a una temperatura de 1250 K, durante diferentes intervalos de tiempo. Se observaron diferencias entre la muestra sin recocer y las sometidas a tratamientos de recocido, presentando mejores propiedades electroquímicas la primera. En comparación, dicha muestra presenta mayor capacidad de descarga electroquímica, menores sobrepotenciales, mejor comportamiento a altos regímenes de descarga y una activación más rápida. Los resultados obtenidos mediante el ajuste de los datos de impedancia mostraron el valor más elevado para la densidad de corriente de intercambio correspondiente a la muestra sin recocer. Por otra parte, se advirtieron cambios en la composición y en las fases secundarias presentes en el compuesto base, hecho que aparece como el responsable de los cambios observados en las propiedades electroquímicas.

Seguidamente, se elaboraron y estudiaron independientemente algunos de los intermetálicos correspondientes a las fases secundarias microsegregadas encontradas en las muestras del estudio anterior. Se analizaron las propiedades de los intermetálicos Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} , encontrándose que el compuesto Zr_8Ni_{21} es el único que no necesita activación, presentando su máxima capacidad en el primer ciclo de carga/descarga. Además, su comportamiento a elevadas corrientes de descarga es el mejor de los tres intermetálicos estudiados. Utilizando el modelo de respuesta de impedancia con los datos experimentales, se obtuvieron, para Zr_8Ni_{21} , los valores más altos de densidad de corriente de intercambio y del coeficiente de difusión del Hidrógeno, observándose, en cambio, un valor muy bajo para el coeficiente de difusión correspondiente al intermetálico Zr_9Ni_{11} ($\sim 10^{-14}$ cm²/s). Los valores de las constantes cinéticas de los tres intermetálicos estudiados muestran que la reacción de absorción/desorción de Hidrógeno (reacción RADH) es mucho más rápida que la reacción electroquímica paralela de desprendimiento de Hidrógeno (reacción de Heyrovsky).

Por último, se prepararon electrodos con mezclas constituidas por polvos de cada uno de los intermetálicos estudiados y de la aleación recocida $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, en una proporción 20% m/m. Los resultados obtenidos por ciclado de carga/descarga revelaron que la muestra $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2 + Zr_8Ni_{21}$ se activa más rápido y presenta menores sobrepotenciales tanto en el proceso de carga como en el proceso de descarga.

Abstract

The consumption of rechargeable batteries at worldwide level has increased constantly in the last years, mainly due to the use of portable devices such as cellular phones, digital cameras, computers, music and video reproducers, etc. In addition, its use has been extended to industrial devices and electric vehicles. The main types of batteries used in these devices are Nickel-Cadmium (NiCd), Nickel-Metal Hydride (NiMH) and Lithium-ion. The former ones are undergoing an important displacement of the market (being replaced by NiMH), due to the high toxicity of Cadmium. Lithium batteries exhibit a greater capacity by mass unit with respect to the NiMH batteries, but they are more expensive, and doubts about their real durability and security conditions still exist.

NiMH batteries consist of an electrode formed by NiOOH/Ni(OH)₂ (positive electrode) and another one elaborated with an alloy that is capable of undergoing a reversible Hydrogen absorbing/desorbing reaction (negative electrode).

ZrCr₂ alloy has a Hydrogen storage capacity of 2 % wt., forming the ZrCr₂H_{4,1} compound. However, this hydride is very stable and for this reason, not adequate for its technological application. The partial substitution of Chromium by Nickel destabilizes this hydride, and at the same time, Nickel element acts as catalyst for the reactions involved in the process of formation/decomposition of the hydride. This substitution can give rise to the appearance of different microsegregations or secondary phases corresponding to the Zr-Ni system, as well as to changes in the crystalline structure of the base alloy.

In the present Thesis, alloys composed by the elements Zirconium, Nickel and/or Chromium are studied; these alloys are possible candidates to be used as active material of Nickel-Metal Hydride negative electrodes.

In particular, the effect of annealing on the properties of the Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂ alloy was analyzed. It was observed that heat treatments affect the electrochemical characteristics. This fact can be determined by the presence of different microsegregated phases of the Zr-Ni system, detected in the studied samples. Consequently, some of these phases were investigated separately and added to Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂ samples to study their individual effect.

The studied characteristics of these compounds were the following: electrochemical discharge capacity, activation (necessary cycle number to reach the maximum capacity) and High Rate Dischargeability (*HRD*).

All studied alloys were formed using an electrical arc furnace. We performed X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy techniques for metallurgical analysis. In order to study their electrochemical characteristics, electrodes containing alloy powders were analyzed by electrochemical charge/discharge cycling, *HRD* and Electrochemical Impedance Spectroscopy.

In this Thesis, a physicochemical model is developed in order to simulate the electrode impedance response. Electrochemical Impedance Spectroscopy experimental data were fitted with this model, obtaining good results. The adjustment allowed obtaining values of important

parameters such as exchange current density, diffusion coefficient of Hydrogen, kinetic constants, etc.

First of all, the effect of annealing on the structural and electrochemical properties of $\text{Zr}(\text{Cr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_2$ alloy was analyzed. Different annealing times at 1250 K were applied to pieces of the same alloy button, observing a better electrochemical behaviour in the sample without any thermal treatment. In comparison, this sample had higher values of electrochemical discharge capacity, lower overpotentials, better *HRD* and a faster activation. The results obtained by means of the adjustment of the impedance data showed that the highest value for the exchange current density corresponded to the sample without annealing. On the other hand, composition changes and the presence of secondary phases were noticed in the base compound, fact that appears as responsible for the changes observed in the electrochemical properties.

Next, some intermetallics whose composition corresponded to microsegregated secondary phases observed in the samples of the previous work were elaborated and studied independently. The properties of $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$, $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ and $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ were analyzed, and it was found that the $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ compound needs no activation, presenting its maximum capacity in the first charge/discharge cycle. In addition, its *HRD* is the best one of the three samples. Fitting the experimental data with the model of the impedance response, the highest values of exchange current density and diffusion coefficient of Hydrogen were obtained for $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$. Conversely, a very low value for the diffusion coefficient corresponding to $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ ($\sim 10^{-14}$ cm^2/s) was observed. The kinetic constants values of the three samples show that the Hydrogen absorption/desorption reaction (HAR step) is faster than the parallel electrochemical Hydrogen evolution reaction (Heyrovsky reaction or HER step).

Finally, electrodes with mixtures composed by powders of each one of the studied intermetallics and the annealed alloy $\text{Zr}(\text{Cr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_2$ were prepared in a 20 % wt/wt proportion. The results obtained by charge/discharge cycling revealed that the sample [$\text{Zr}(\text{Cr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_2 + \text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$] activates faster than the other ones, and presents lower overpotentials in both charge and discharge process.

Objetivos y organización de la Tesis

La presente Tesis abarca tres módulos temáticos:

1. Introducción a conceptos básicos de distintos temas, tales como
 - Sistema Metal-Hidrógeno
 - Baterías de Níquel e Hidruro Metálico
 - Fases de Laves
2. Desarrollo de un modelo fisicoquímico para ajuste de datos experimentales de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
3. Elaboración y caracterización metalúrgica de aleaciones formadoras de hidruro. En este trabajo se estudiaron aleaciones del tipo AB_2 compuestas por Zr, Cr y/o Ni.
4. Caracterización electroquímica de las mismas para estudiar su utilización como componentes de electrodos de baterías de níquel e hidruro metálico.

La obra consta de siete capítulos.

En el Capítulo 1, se presenta una introducción general acerca de los hidruros metálicos y sus distintas aplicaciones. Además, se hace un resumen de las generalidades de una batería, haciendo especial hincapié en la batería de Níquel e Hidruro Metálico y los diversos tipos de aleaciones utilizados en la misma.

En el Capítulo 2 se describen características del sistema Zr-Cr-Ni así como también de los sistemas binarios que conforman dichos elementos.

En el Capítulo 3 se describen las técnicas utilizadas y los equipos empleados.

El Capítulo 4 trata del modelo fisicoquímico desarrollado en laboratorio para examinar resultados de impedancia electroquímica, con el fin de obtener valores de parámetros fisicoquímicos de fundamental importancia, como por ejemplo la densidad de corriente de intercambio, el coeficiente de difusión, etc.

En el Capítulo 5 se estudia el efecto que tiene el tratamiento térmico de recocido sobre las propiedades electroquímicas de una aleación de composición $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$.

Algunos intermetálicos de fórmula Zr_xNi_y , los cuales pueden formarse durante la elaboración de la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, son examinados mediante técnicas metalúrgicas y electroquímicas, cuyos resultados se presentan en el Capítulo 6. Asimismo, se estudian mezclas de polvos de los intermetálicos Zr_xNi_y con polvos de la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, examinando si dichos intermetálicos tienen influencia en las propiedades electrocatalíticas de la aleación.

Finalmente, el Capítulo 7 detalla las conclusiones generales del trabajo, al mismo tiempo que hace recomendaciones a futuro sobre los pasos a seguir sobre esta línea de investigación.

En la página 119 se muestra una lista de los símbolos y abreviaturas utilizadas/os en este trabajo. Todas las unidades corresponden al Sistema Internacional de Unidades y se ha utilizado la notación de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para identificar a los elementos.

Capítulo 1

Introducción general

La presente tesis está orientada al estudio de aleaciones formadoras de hidruro para su utilización en baterías de Níquel e Hidruro Metálico. En el capítulo se hace una introducción general explicando las características del sistema Metal-Hidrógeno y sus aplicaciones. Además, se presenta un resumen sobre baterías y se explican los procesos electroquímicos que ocurren en las mismas. Por último, se describen las características generales de la batería de Níquel e Hidruro Metálico.

1.1. La interacción metal-Hidrógeno

1.1.1. Generalidades

El Hidrógeno reacciona con casi todos los elementos existentes formando múltiples compuestos. Dependiendo del tipo de enlace establecido entre el átomo de Hidrógeno y el elemento considerado, los hidruros se pueden clasificar en iónicos, covalentes o metálicos. Los hidruros metálicos, en particular, presentan considerable interés por la gran variedad de aplicaciones en los que son utilizados (electrodos de baterías recargables, almacenamiento de Hidrógeno, purificación de Hidrógeno, sensores, etc). Esto se debe principalmente a la reversibilidad de la reacción de formación y descomposición del hidruro y a la dependencia de las propiedades termodinámicas y cinéticas del mismo con la composición del metal/intermetálico/aleación respectivo. Por estas razones, los hidruros metálicos han sido y son objeto de estudio de numerosos grupos de investigación en todo el mundo.

En la figura 1.1 se muestran los elementos que forman hidruros, así como el tipo de hidruro de acuerdo a la clasificación mencionada. Para los hidruros metálicos, se indica el rango de presión de Hidrógeno bajo la cual son estables a temperatura ambiente.

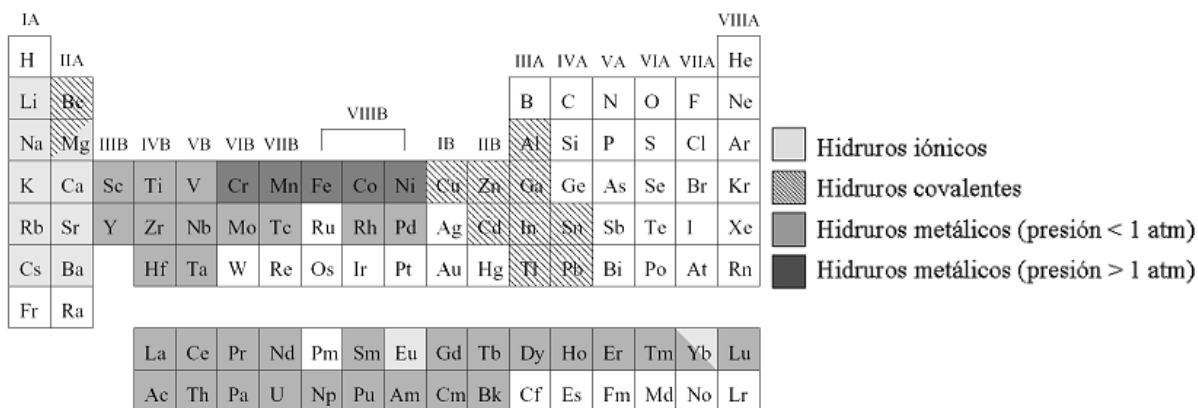


Figura 1.1. Elementos formadores de distintos tipos de hidruros [1.1].

Básicamente, un *sistema Metal-Hidrógeno* se compone de un metal o aleación, Hidrógeno en fase gaseosa (o condensada) y una interfase entre estos dos elementos. El metal o aleación y la interfase pueden tener estructura amorfa, desordenada u ordenada constituida por una o múltiples fases.

La interacción del metal con Hidrógeno conduce a la formación de compuestos con propiedades diferentes a las del primero, a saber:

Estructura cristalina: la estructura cristalina puede cambiar, produciéndose cambios en los parámetros de celda unidad. Se generan defectos en la red, los cuales interactúan y difunden haciendo crecer las zonas de tensión.

Fases: las interacciones *Metal-Hidrógeno* e *Hidrógeno-Hidrógeno* son el origen de la aparición de una variedad de fases y transiciones entre las mismas dependientes de la temperatura y concentración de Hidrógeno.

Propiedades electrónicas y magnéticas: La expansión de la red, el electrón y el protón adicional perturban fuertemente electrones y fonones.

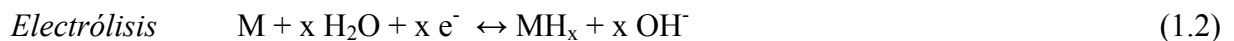
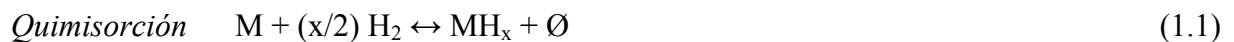
Cohesión: El cambio de los espectros del fonón y de las características electrónicas deteriora las características mecánicas y particularmente elásticas, conduciendo a una pérdida de cohesión, mayor fragilidad e incluso a la desintegración que conduce a la formación de polvos.

La complejidad y número de estos y otros fenómenos hacen muy difícil el estudio del proceso de hidruración.

En la práctica, se utilizan dos formas de hidrurar un metal o aleación:

- quimisorción disociativa directa (a partir de Hidrógeno en fase gas)
- electrólisis del agua

cuyas reacciones globales pueden ser descritas de acuerdo a:



donde M representa el metal o aleación, x es un coeficiente de ajuste estequiométrico y \emptyset representa cantidad de calor liberado o absorbido.

En el caso de la hidruración por quimisorción disociativa directa (ecuación 1.1), el proceso consiste básicamente en la disociación de una molécula de gas Hidrógeno en la superficie del metal, donde se produce la adsorción de los átomos de H. Estos átomos se disuelven en la red metálica formando una solución sólida, que será denominada fase α . Si la concentración de H

alcanza el valor límite de solubilidad, ocurre la precipitación de una fase hidruro denominada fase β , donde el átomo de H está químicamente ligado a los átomos del metal (figura 1.2).

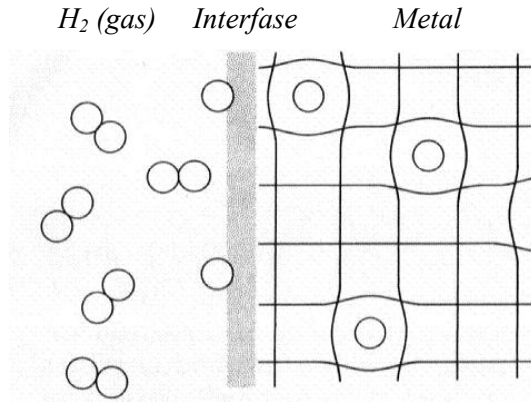


Figura 1.2. Hidruración de un metal por quimisorción disociativa directa.

Es común representar este proceso mediante curvas isotermas Presión-Composición (Gráfico PCT), tal como se muestra en la figura 1.3, siendo P_{eq} la presión de equilibrio del sistema sólido-gas y C_H el cociente entre la cantidad de átomos de Hidrógeno por átomo de metal a cada temperatura. Los círculos que aparecen en la figura representan el proceso de formación-descomposición de las fases α (negro) y β (gris) en una partícula de aleación.

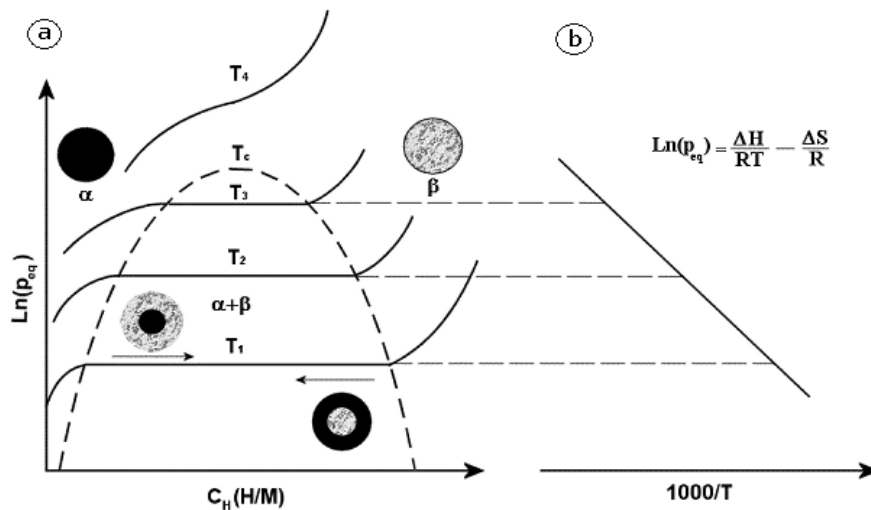


Figura 1.3. Gráficos de isoterma PCT (a) y de Van't Hoff (b).

En el rango de composición donde coexisten las fases α y β , la P_{eq} debería ser constante en concordancia con lo dictado por la regla de las fases. Dado que en esa región las isotermas

presentan una especie de meseta cuya traducción del idioma Francés es *plateau*, a las P_{eq} se las denomina análogamente presiones de *plateau*.

De la representación gráfica de $\ln(P_{eq})$ vs. $1/T$, donde P_{eq} está expresada en atmósferas y T en grados Kelvin, se obtiene una recta de cuya pendiente se puede calcular el cambio de entalpía (ΔH), relacionado con la formación y descomposición del hidruro como se observa en la figura 1.3 (b). Análogamente, la ordenada al origen permite evaluar el cambio de entropía. Mientras que el término de la entalpía depende de la estabilidad del enlace *Metal-Hidrógeno*, el término de la entropía corresponde esencialmente a la transición de Hidrógeno molecular a Hidrógeno atómico, proceso necesario para el paso de fase gas a fase sólida y es de valor similar para todos los hidruros conocidos.

Para aplicaciones en almacenamiento de Hidrógeno, es conveniente que los rangos de presión y temperatura de trabajo de los hidruros metálicos sean 100-1000 kPa y 293-373 K, respectivamente. Además de los aspectos termodinámicos mencionados, la cinética de absorción y desorción del Hidrógeno también tiene gran importancia. Sin embargo, ninguno de los hidruros estudiados hasta ahora presenta todas las características requeridas para la funcionalidad práctica de un almacenador de Hidrógeno basado en hidruro.

Es importante tener en cuenta que las isothermas PCT de hidruros no presentan en general un plateau horizontal sino que el mismo tiene una cierta pendiente positiva. El hecho de que el plateau esté inclinado se debe principalmente a las inhomogeneidades del material absorbedor de Hidrógeno, observándose este fenómeno particularmente en aleaciones multicomponentes y en compuestos no estequiométricos [1.2].

Por otra parte, también se presenta el fenómeno de histéresis, donde la presión de equilibrio de Hidrógeno en la formación del hidruro es mayor que en la descomposición del mismo. En la figura 1.4 se muestra un esquema representativo de un conjunto de isothermas PCT que presentan los fenómenos de histéresis y *plateau* inclinado.

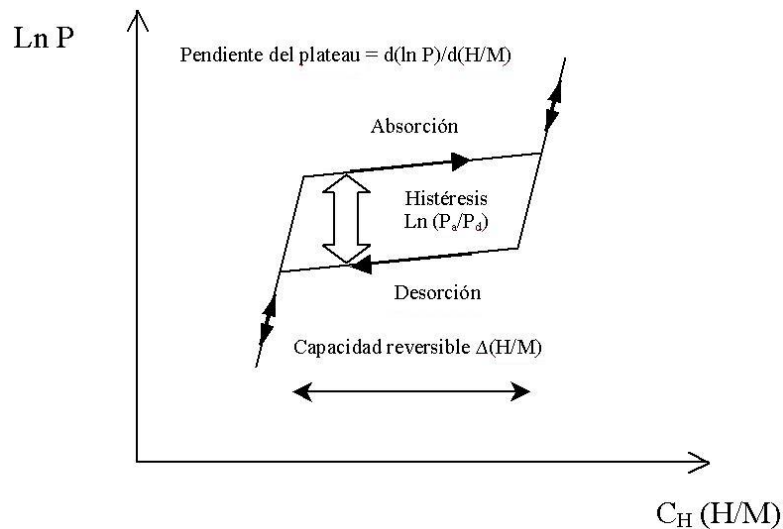


Figura 1.4. Esquema de una isoterma típica de absorción/desorción de Hidrógeno en una aleación.

Todavía no se entiende completamente el origen de la histéresis en hidruros aunque se acepta mayoritariamente que está relacionada con procesos irreversibles de deformación plástica y generación de dislocaciones durante la formación de la fase hidruro [1.3]. Por lo tanto, la magnitud de la histéresis se tiene en cuenta para tener una noción de la irreversibilidad del proceso de hidruración/deshidruración.

En lo referente al uso de aleaciones absorbedoras de Hidrógeno como componentes de electrodos negativos de baterías, el proceso de hidruración es de tipo electroquímico, teniendo lugar una reacción de electrólisis. Cuando una corriente catódica es aplicada a un electrodo de hidruro metálico en una solución alcalina, el material activo absorbe el Hidrógeno generado (ecuación 2). En el proceso ocurren otras reacciones llamadas *reacciones de desprendimiento de Hidrógeno* (RDH), que producen Hidrógeno gaseoso, disminuyendo así la eficiencia.

El proceso de hidruración comienza con una adsorción del átomo de Hidrógeno en la superficie del material. Las principales etapas que tienen lugar en este proceso son las siguientes:

Las moléculas de agua en la interfase electroquímica reaccionan en la superficie del metal con los átomos del mismo.	$M + x H_2O_{int} + x e^- \leftrightarrow M-H_{x ads} + x OH^-_{int} \quad (1.3)$ <p style="text-align: center;"><i>Reacción de Volmer</i></p>
El átomo de Hidrógeno difunde y se absorbe en el seno de la aleación formando una solución sólida. (α)	$M-H_{x ads} \leftrightarrow M-H_{x abs} (\alpha) \quad (1.4)$
El átomo de Hidrógeno se enlaza con el metal precipitándose una fase hidruro (β).	$M-H_{x abs} (\alpha) \leftrightarrow MH_{x abs} (\beta) \quad (1.5)$

Como se puede observar, las etapas de absorción de Hidrógeno y de transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ son comunes a los dos procesos de hidruración mencionados.

1.1.2. Compuestos de interés para la absorción de Hidrógeno

En la década del '70, el descubrimiento de la absorción de Hidrógeno en compuestos tales como LaNi₅ en la empresa Phillips [1.4] y FeTi en Brookhaven National Laboratory (EE.UU.) [1.5], originaron un gran interés por las propiedades de estos nuevos compuestos y por sus posibles aplicaciones. Hasta la fecha, se han estudiado en todo el mundo innumerables aleaciones, principalmente para su utilización en almacenamiento de Hidrógeno y en conversión de energía.

Por razones históricas, las diferentes aleaciones se dividen según su composición atómica en familias tipo intermetálico AB, AB₂, AB₅, AB₃, A₂B, A₂B₇, 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; comúnmente en la parte A se pueden encontrar componentes tales como Zr, Ti, Mg, etc., así como también aleaciones o mezclas de lantánidos en diversas proporciones denominadas comúnmente como mischmetal cuya composición incluye principalmente La, Ce, Pd y Nd, donde los dos primeros son los más abundantes. Los elementos que aparecen más frecuentemente en la parte B son Ni, Al, Mn, Co, Cr, V, Fe, etc.

Los tipos de compuestos más estudiados y utilizados comercialmente son:

- AB_2 (aleaciones base: ZrV_2 , $ZrMn_2$, $ZrCr_2$ y $TiMn_2$) cuyas estructuras cristalinas, llamadas Fases de Laves, son del tipo hexagonal o cúbica.
- AB_5 (aleación base: $LaNi_5$) cuya estructura cristalina es hexagonal.

Cabe destacar que un gran número de los trabajos actuales estudian otros tipos de compuestos tales como AB_3 , mezclas o fusiones de aleaciones AB_2 con AB_5 y también aleaciones no estequiométricas [1.6, 1.7].

1.1.3. Algunas aplicaciones

Debido a sus singulares características, los hidruros pueden utilizarse en un gran número de aplicaciones, abarcando temas de conversión de energía, seguridad, purificación, etc.

En los siguientes apartados se describen algunos de los usos más importantes de los hidruros metálicos. Muchas de estas aplicaciones ya se encuentran disponibles a nivel comercial, no obstante lo cual continuamente se introducen significativas mejoras en las mismas debido a la intensa investigación que existe en el tema.

1.1.3.1. Almacenamiento de Hidrógeno

Sin duda, la aplicación más importante y a la que se dedica la mayor cantidad de recursos, tanto humanos como económicos en el área de hidruros, es el almacenamiento de Hidrógeno. Esto se debe principalmente al auge que tienen las celdas de combustible (dispositivos que se perfilan para ser los principales proveedores portátiles de energía en el futuro, en particular para los medios de transporte). Las celdas de combustible acopladas a motores eléctricos podrían reemplazar a los motores de combustión interna en automóviles, autobuses, camiones, embarcaciones, etc. Empresas de la talla de Chrysler, Ford, General Motors y otras, ya han lanzado al mercado vehículos con esta tecnología y existe una intensa investigación en este tema en varios entes públicos y privados a nivel mundial.

Los reactivos para las celdas de combustible son Oxígeno e Hidrógeno, los cuales se alimentan continuamente durante la operación de la celda. Por lo tanto, se hace necesario un medio contenedor de Hidrógeno (el Oxígeno generalmente se lo obtiene del aire), y una de las alternativas son los hidruros metálicos, principalmente por las dificultades tecnológicas que implica tener dicho elemento en forma gaseosa o líquida. Otra aplicación muy importante a considerar es su utilización como proveedor de Hidrógeno para unidades estacionarias proveedoras de energía (*e. g.* celdas de combustible de óxido sólido), en lugares donde no llegue la electricidad.

En general, estos hidruros presentan una densidad de energía volumétrica superior a la del Hidrógeno líquido como se presenta en la figura 1.5.

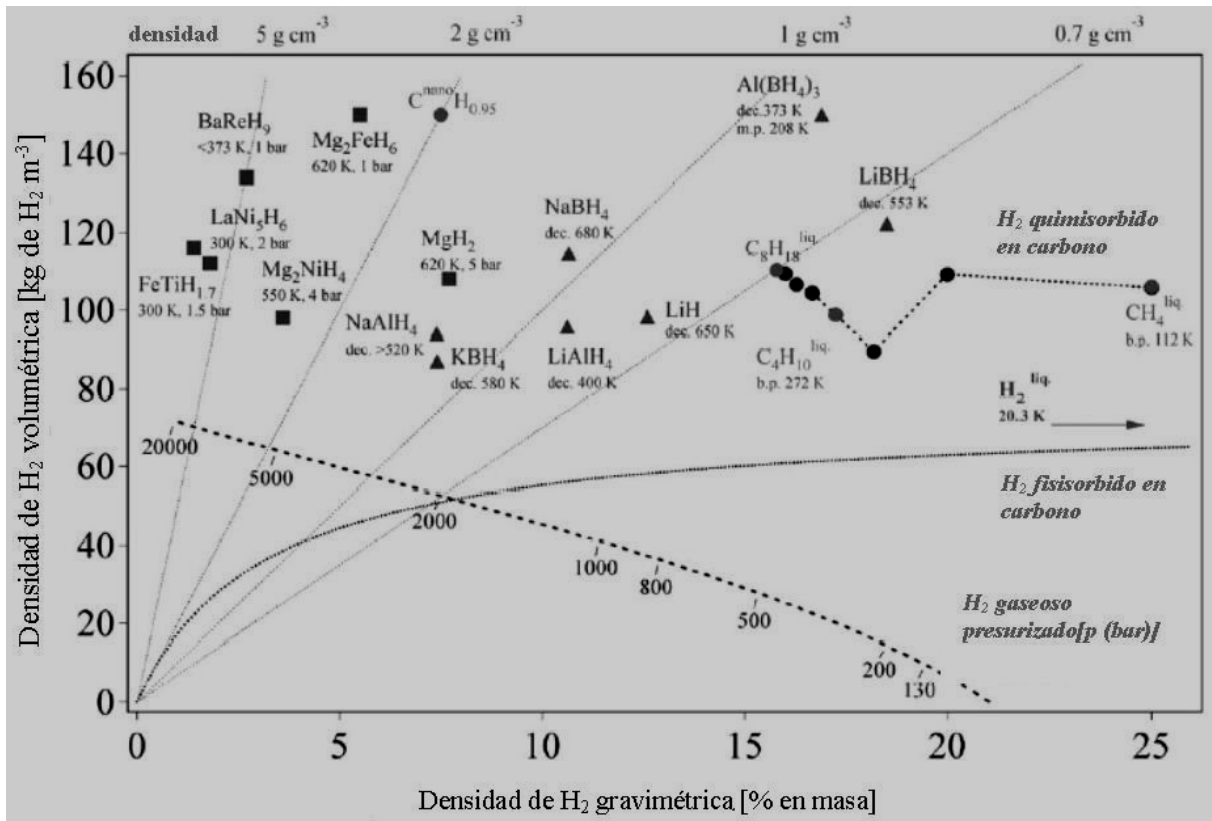


Figura 1.5. Densidad de Hidrógeno por unidad de volumen y masa para algunos hidruros [1.8, 1.9].

Esto proporciona la posibilidad de almacenar Hidrógeno en un sistema de alta densidad energética en términos de espacio. Sin embargo, los hidruros tienen la desventaja de ser másicos y solamente aceptan un bajo porcentaje del gas en relación a su masa, es decir, su densidad gravimétrica de energía es muy baja en relación a otros combustibles. En la tabla 1.1 se pueden ver datos de distintos hidruros a fines comparativos.

Tabla 1.1. Características de algunos hidruros simples.

Aleación	Hidruro	% m/m H	P_{eq} (kPa)	T (K)
Mg	MgH ₂	7,6	100	573
ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,01	1.000	323
LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6,5}	1,37	200	298
FeTi	FeTiH _{1,9}	1,89	500	303
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	100	555
TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2,6	1.000	313

La primera columna representa el metal o aleación, la segunda uno de sus hidruros, la tercera el porcentaje en masa teórico máximo alcanzable, la cuarta y quinta, la presión de equilibrio y su correspondiente temperatura.

1.1.3.2. Baterías

La demanda de baterías ha crecido enormemente a nivel mundial, a causa de la gran cantidad de dispositivos portátiles existentes (teléfonos celulares, cámaras fotográficas digitales, computadoras portátiles, etc). En particular, la batería de Níquel e hidruro metálico [NiMH] es, quizás, la de mayor crecimiento en el consumo entre sus pares [1.10]. Es de destacar que en la actualidad todos los vehículos eléctricos híbridos utilizan baterías de NiMH. Introducida en el mercado en 1988, esta batería reemplazó a las baterías de Níquel/Cadmio [NiCd], las cuales son altamente contaminantes y tienen menor capacidad por unidad de masa y de volumen que las de NiMH [1.6, 1.11, 1.12]. Su estructura es similar a las de NiCd, excepto que en su electrodo negativo se reemplaza el Cd por una aleación absorbidora de Hidrógeno.

1.1.3.3. Purificación de Hidrógeno

Esta aplicación se puede llevar a cabo debido a la alta selectividad al Hidrógeno frente a otros gases que presentan muchas aleaciones formadoras de hidruro. Además, el procedimiento tiene una gran simplicidad y es más barato que otras técnicas de purificación.

Esta técnica se utiliza comúnmente en mezclas de Hidrógeno con metano, en la separación del Hidrógeno utilizado en la síntesis de amoníaco y en la producción de agua pesada; en este último caso el contenido de Deuterio presente en el Hidrógeno (aprox. 1:7.000) puede ser extraído debido a la distinta velocidad de difusión de estos isótopos en una aleación formadora de hidruros, así como también por sus distintas propiedades termodinámicas y estabilidad del compuesto que forman ambos isótopos [1.13].

1.1.3.4. Otros usos

Los hidruros se utilizan también en otras aplicaciones de ingeniería tales como bombas de calor, sensores de temperatura, etc. Unos dispositivos novedosos son las ventanas ópticas inteligentes (figura 1.6).



Figura 1.6. Ventanas ópticas inteligentes (www.abtglass.com).

Estas ventanas tienen elementos o aleaciones formadoras de hidruros (lantánidos, Mg_2Ni), que pasan de un estado metálico reflectivo a uno transparente y semiconductor al hidrurarse [1.14], siendo este cambio de estado reversible.

1.2. Aspectos generales de baterías

1.2.1. Concepto

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, por lo que la batería se puede recargar y volver a utilizar.

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

Por supuesto que es muy difícil lograr reunir todas estas características en una sola batería siendo ésta la razón por la cual hay tantos sistemas de baterías en la actualidad. Incluso la mayoría de las veces un requerimiento se contrapone con otro.

Entre los parámetros a considerar se encuentran los siguientes:

- El potencial, medido en la unidad volt (V), es el primer parámetro que se tiene en cuenta, porque determina el uso conveniente dado a la batería. Su valor está determinado por los materiales activos, a través del potencial de equilibrio de las reacciones redox. En la práctica, el potencial real de operación será inferior al potencial de equilibrio debido a las resistencias presentes en el sistema.
- La corriente que puede suministrar la batería y la velocidad a la que la provee.
- La capacidad eléctrica, medida en referencia a los tiempos de carga y de descarga en ampere hora (A.h).
- La densidad de energía volumétrica y gravimétrica.
- La resistencia interna.
- El rendimiento, es decir, la relación porcentual entre la energía eléctrica recibida en el proceso de carga y la que el acumulador entrega durante la descarga.

La unidad electroquímica básica de una batería es la celda; la batería puede tener una o más de estas unidades. Una celda consta de cuatro componentes principales:

Ánodo: es el llamado electrodo negativo; en la descarga, el material activo (A^0) contenido en el electrodo cede n electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica (B^{n+}) de acuerdo con la siguiente reacción:



Cátodo: es el electrodo positivo; en la descarga, el material activo (C^{n+}) contenido en el electrodo capta los n electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica (D^0) de acuerdo con la siguiente reacción:



Electrolito: Es un conductor iónico (no electrónico), por el cual se pueden transferir las cargas entre el ánodo y el cátodo a través de iones para cerrar el circuito eléctrico.

Separador: aísla física y eléctricamente los electrodos evitando cortocircuitos en el interior de la celda; debe permitir el pasaje de iones.

Los demás componentes existentes en una batería son los 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 sustancias para disminuir la presión dentro de la celda).

Para un adecuado funcionamiento de la celda se requiere fundamentalmente que los electrodos tengan las siguientes propiedades:

- Buenos agentes reductores (ánodo) y oxidantes (cátodo)
- Buena conductividad
- Estabilidad frente al electrolito
- Facilidad de fabricación
- Bajo costo

En la figura 1.7 se representa esquemáticamente una celda electroquímica operando en descarga electroquímica. Cuando la celda está conectada a una carga externa (la lámpara en dicha figura), el ánodo se oxida cediendo electrones al circuito, los cuales pasan a través de la carga externa hacia el cátodo, donde el material del mismo recibe los electrones y se reduce. El flujo, a través del electrolito, de aniones y cationes hacia el ánodo y cátodo, respectivamente, cierra el circuito eléctrico.

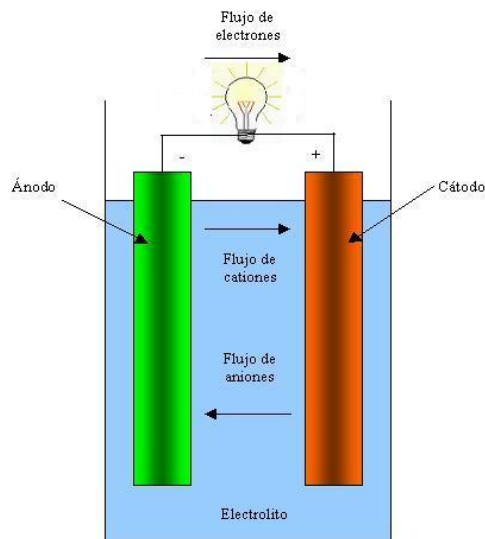



Figura 1.7. Esquema típico de una celda electroquímica funcionando en descarga.

En la tabla 1.2 se presentan algunos de los sistemas de baterías más utilizados en la actualidad.

Tabla 1.2. Comparación de los sistemas de baterías más populares en la actualidad. [1.15].

	Níquel Cadmio (sellada)	Níquel e Hidruro Metálico (sellada)	Plomo ácido (automotor)	Litio ión (Cobalto)
Ánodo Cátodo Electrolito	Cd NiOOH KOH (sol. acuosa)	MH NiOOH KOH (sol. ac.)	Pb PbO ₂ H ₂ SO ₄ (sol. ac.)	C LiCoO ₂ Solvente orgánico
Densidad de energía a 20 °C (W.h/kg) (W.h/l)	30 – 35 80 – 105	50 175	35 70	90 – 190 200
Voltaje (V)				
➤ nominal	1,2	1,2	2	4
➤ c. abierto	1,29	1,4	2,1	4,2
➤ trabajo	1,25 – 1	1,25 – 1,1	2 – 1,8	4 – 2,5
➤ final	1	1	1,75	2,5
Autodescarga a 20 °C (% mensual)	15 – 20	20	20 – 30	5 – 10
T de operación (°C)	-40 a 45	-20 a 50	-40 a 55	-20 a 55
Ciclos de vida	300 - 700	300 - 600	200 - 700	500 – 1.000
Ventajas	Tiene alta velocidad de descarga y trabaja en un extenso rango de temperatura.	Mayor densidad de energía que Ni-Cd. Más baratas que las baterías de Li.	Las más económicas para usos donde el peso tiene escasa importancia. Buena cinética, no necesita mantenimiento.	Ofrece densidad de alta energía y bajo peso.
Desventajas	Moderada densidad de energía. El Cd es muy tóxico. Elevado efecto memoria.	Mínimo efecto memoria, elevada autodescarga.	Baja densidad de energía, elevada autodescarga.	Alto costo. Problemas de seguridad.

Como se deduce por el análisis comparativo de las propiedades presentadas en la tabla 1.2, la batería de Litio-ión (con Co) parece ser el sistema que presenta mejores propiedades en cuanto a densidad de energía, ciclos de vida, autodescarga, etc. Existen otros sistemas dentro de las baterías de Litio (Manganeso, fosfato) que ofrecen mejores prestaciones. Incluso se considera a la tecnología NiMH como un “escalón” entre las baterías de NiCd y las de Litio. Sin embargo, estas últimas todavía son muy costosas, tienen problemas de seguridad y a menudo brindan una vida útil mucho menor a la prevista.

1.2.2. Termodinámica y Cinética

Las reacciones que se producen en los electrodos se denominan semireacciones de celda, son heterogéneas y se llevan a cabo en la interfase entre el electrodo y la solución. Esta región interfacial donde ocurren las reacciones se denomina doble capa eléctrica, la cual se forma al ponerse en contacto un sólido con una solución originando una separación de cargas que, describiéndola en forma simplificada, se asemeja a un capacitor. Esta separación de cargas lleva asociada una diferencia de potencial eléctrico, la cual puede ser muy baja (de unos pocos volt) pero al estar repartida en una distancia muy pequeña (el espesor de la doble capa es de unos pocos diámetros atómicos) el gradiente de potencial puede ser muy elevado.

Existen modelos simples para describir la doble capa eléctrica (figura 1.8).

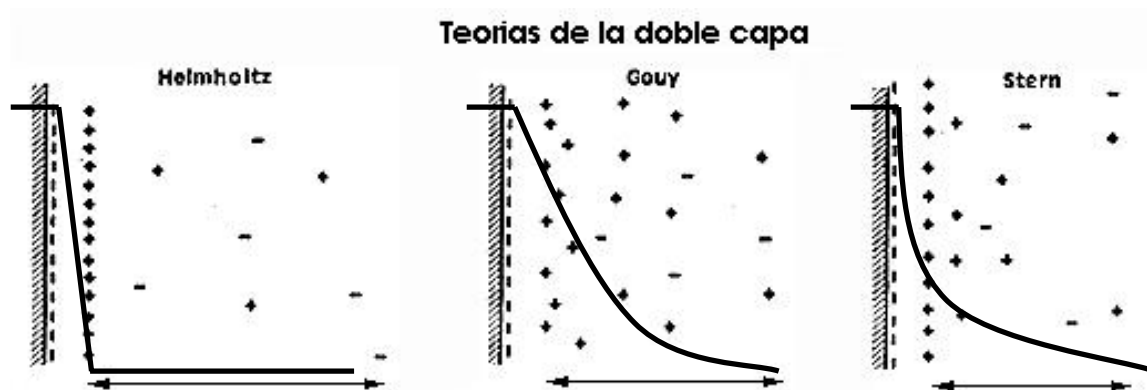


Figura 1.8. Esquemas de la doble capa eléctrica según los distintos modelos descritos. La variación del potencial está representada por (—). Los símbolos (+) y (-) representan iones en solución.

El modelo de Helmholtz considera que los iones de la solución se encuentran fuertemente adsorbidos sobre la superficie formando una capa rígida donde el potencial varía linealmente; el modelo de Gouy-Chapman supone una doble capa difusa en la que los iones de la solución son atraídos por la superficie cargada con una fuerza inversamente proporcional a la distancia a la misma (sin llegar a formarse una capa rígida) resultando en una variación exponencial del potencial; el modelo de Stern es combinación de los dos modelos anteriores resultando el más completo; Stern considera que los iones más cercanos a la superficie son atraídos fuertemente

por la misma formando una capa rígida mientras que los más alejados quedan menos retenidos resultando en una variación lineal del potencial en la doble capa de Helmholtz y una variación exponencial en la doble capa difusa.

No es posible medir la diferencia de potencial de una sola interfase. Para establecer una tabla de potenciales estándar de reducción (E^0) de semireacciones se adoptó por convención el valor de cero para el potencial del electrodo normal de Hidrógeno [reacción H_2/H^+ (sol. ac.), actividades unitarias de todas las especies, $T = 298 \text{ K}$] y se refirieron todos los potenciales al potencial de dicho electrodo.

La diferencia de potencial de una celda (E) es la diferencia de potencial entre sus dos electrodos (dos interfases), la cual se puede medir. Esta diferencia es una medida de la tendencia a que ocurran espontáneamente las reacciones en un sentido dado. Dado que la espontaneidad de cualquier proceso llevado a cabo a temperatura y presión constante está determinada por el valor del cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), se deduce que ΔG y E expresan la misma tendencia. Estas variables termodinámicas están relacionadas por:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.8)$$

donde F es la *constante de Faraday* (96.487 C/mol de electrones) y n es la cantidad de moles de electrones involucrados en el proceso. El valor de ΔG representa el máximo trabajo eléctrico que puede brindar la celda en condiciones de reversibilidad, lo que implica corriente nula. A medida que empieza a circular corriente por la celda, E disminuye debido a resistencias intrínsecas al proceso, las cuales dan lugar a los llamados sobrepotenciales y por lo tanto disminuye el trabajo útil que puede proporcionar la celda.

Con simples operaciones matemáticas se llega a la expresión de la *ecuación de Nernst* (tomando en cuenta las ecuaciones 1.6 y 1.7 de las reacciones de oxidación y reducción en cada electrodo):

$$E_{eq} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \quad (1.9)$$

Esta ecuación relaciona el potencial de celda en el equilibrio con las actividades (a) de reactivos y productos, siendo R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura.

El tratamiento termodinámico presentado hasta aquí describe las condiciones de equilibrio de un sistema electroquímico pero no brinda información acerca de los procesos dinámicos, como por ejemplo, cuando circula corriente por la celda. Por lo tanto con las anteriores ecuaciones se puede saber la espontaneidad de un proceso dado pero no la velocidad a la que ocurrirá dicho proceso.

Cuando la batería entrega energía en forma de electricidad, su potencial real es menor al potencial de equilibrio, lo que resulta en una pérdida de la energía útil disponible en la batería. Esta energía se utiliza para lograr que la reacción electroquímica se lleve a cabo a la velocidad requerida y para vencer las resistencias óhmicas del sistema. Cada una de las pérdidas de voltaje se denomina *sobrepotencial*. Los sobrepotenciales que aparecen en una batería son los siguientes:

- Sobrepotencial de 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.
- Sobrepotencial 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.
- Sobrepotencial óhmico (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.

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

$$E_{op} = E_{eq} - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohm} \quad (1.10)$$

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.

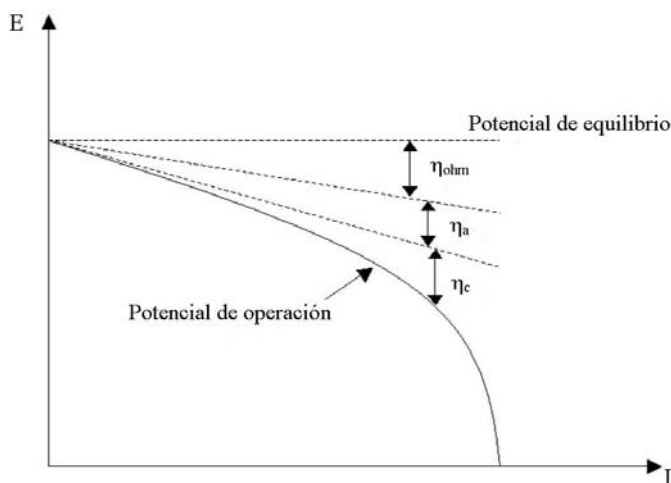


Figura 1.9. Esquema cualitativo de la caída de tensión debida a los sobrepotenciales de una celda electroquímica.

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) como se esquematiza en la figura 1.10.

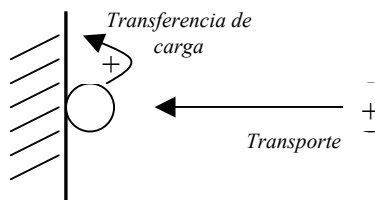


Figura 1.10. Esquema básico de los procesos de electrodo.

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. La etapa más lenta controlará la velocidad de la reacción electroquímica.

Si la velocidad de la reacción electroquímica está controlada por la etapa de transferencia de carga la densidad de corriente global (la densidad de corriente es la intensidad de corriente por unidad de área geométrica del electrodo transversal al flujo de la misma, $j = I/A_{gt}$) estará dada por la ecuación de Butler-Volmer, también llamada *ecuación fundamental de la electrodica*:

$$j = j_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\beta^*)nF\eta}{RT} \right)} - e^{-\left(\frac{\beta^*nF\eta}{RT} \right)} \right] \quad (1.11)$$

Aquí, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday, η representa al sobrepotencial, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. Al parámetro β^* se lo denomina *factor de simetría* y está relacionado con la forma de las curvas de energía potencial correspondientes a las reacciones en el electrodo. El factor de simetría representa la fracción de la energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación de la reacción, y por lo tanto, la velocidad de reacción.

El parámetro j_0 es la *densidad de corriente de intercambio* y corresponde al valor de las densidades de corriente anódica (j_a) y catódica (j_c) cuando $\eta = 0$ (figura 1.11).

$$j_0 = j_{a(\eta=0)} = j_{c(\eta=0)} \quad (1.12)$$

En condiciones de equilibrio electroquímico (y cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interfase), 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. La obtención del valor de j_0 es muy importante porque éste parámetro indica cuan 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 j_0 . Este valor depende de los materiales del electrodo, de la rugosidad de la superficie del mismo y del electrolito en contacto con dicha superficie.

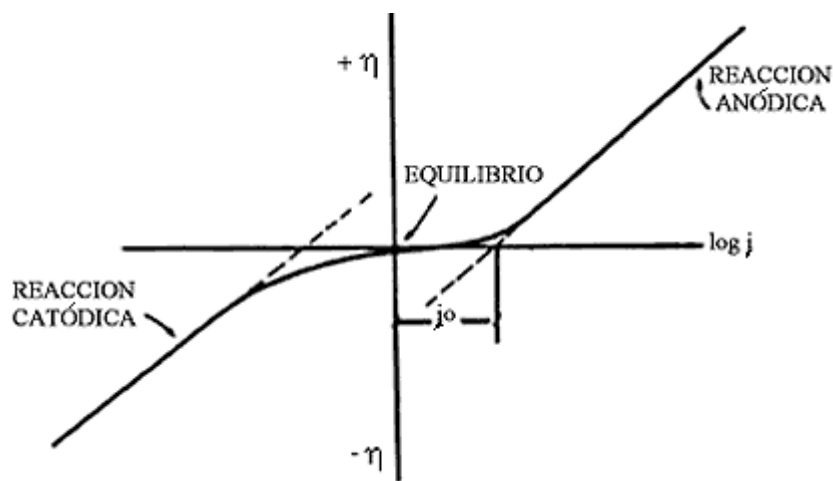


Figura 1.11. Relación entre densidad de corriente y sobrepotencial, donde se muestra la densidad de corriente de intercambio a $\eta = 0$.

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*. La *difusión* es el transporte de materia debido a un gradiente de concentración, mientras que la *migración* es el transporte de materia (iones o coloides) debido a la existencia de un campo eléctrico y la

convección se origina por cambios en la densidad. El proceso de difusión es el más importante de los tres y generalmente es el responsable del transporte de materia en baterías [1.15].

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).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{primera ley de Fick} \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{segunda ley de Fick} \quad (1.14)$$

donde c = concentración, mol/m³

J = flujo, mol/s m²

t = tiempo, s

D = coeficiente de difusión, m²/s

z = longitud, m

La figura 1.12 representa un esquema de la interfase electrodo-solución con las concentraciones de reactivos en la superficie del electrodo (C_{se}) y en el seno de la solución (C_{ss}) siendo δ el espesor de la doble capa eléctrica.

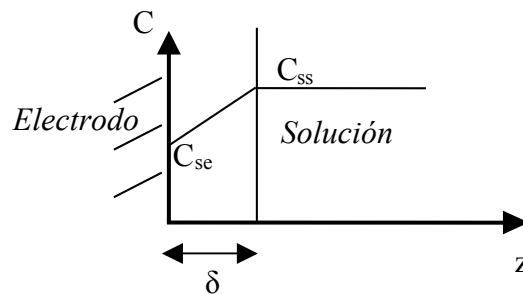


Figura 1.12. Esquema simplificado de la interfase electrodo-solución.

Considerando la relación entre la densidad de corriente y el flujo es

$$j = n F J \quad (1.15)$$

y suponiendo una variación lineal de la concentración en la doble capa eléctrica de espesor δ

$$\frac{\partial c}{\partial z} \approx \frac{C_{ss} - C_{se}}{\delta} \quad (1.16)$$

se obtiene la ley de Fick electroquímica:

$$j \approx n F D \frac{C_{ss} - C_{se}}{\delta} \quad (1.17)$$

Cuando C_{se} es igual a cero, la densidad de corriente alcanza un valor máximo que se conoce como densidad de corriente límite j_l .

$$j_l \approx n F D \frac{C_{ss}}{\delta} \quad (1.18)$$

Como se ve, el estudio de los procesos de transferencia de carga y transporte de materia es fundamental para poder dilucidar que es lo que ocurre en un sistema electroquímico dado.

En el caso de baterías, tema de la tesis doctoral, el diseño de las mismas es realizado de tal manera que sean despreciables los controles por difusión, migración y transferencia de carga para evitar las pérdidas por sobrepotenciales [1.15].

1.2.3. Aspectos operacionales

El uso de baterías requiere de múltiples cuidados para lograr tener buenos rendimientos y una vida útil extensa. El almacenamiento de las mismas para su posterior utilización, los distintos tipos de carga y descarga a los que pueden ser sometidas, la temperatura, el manipuleo, etc., son factores que pueden afectar en forma grave el rendimiento de una batería. Algunos de estos factores se analizan a continuación.

1.2.3.1. Carga y descarga

La carga de una batería es el proceso por el cual se restauran los materiales activos de la misma al estado original desde el cual podrán volver a utilizarse como proveedores de energía.

El proceso de carga se puede realizar a corriente constante (en baterías NiCd y NiMH) o a voltaje constante (en baterías Li-ión y Pb-ácido).

Algunos tipos de carga a corriente constante son:

- **Carga estándar:** es la carga más lenta, utiliza una velocidad de $C_v/10$ (10 a 16 h)*.
- **Carga acelerada (Quick charge):** es la carga que dura entre 3 y 6 horas.
- **Carga rápida (Fast charge):** esta carga dura entre 1 y 2 horas.
- **Carga de mantenimiento (Trickle charge):** Carga de mantenimiento que suele seguir a las cargas acelerada y rápida. El régimen suele oscilar entre $C_v/20$ y $C_v/40$. Se utiliza para compensar la autodescarga de la batería y no es una carga permanente sino intermitente.

Los dispositivos que utilizan baterías y los cargadores tienen sistemas incorporados que no permiten una sobrecarga o sobredescarga de la batería, ya que estos procesos pueden dañar e incluso inutilizar en forma permanente a la batería. Esto puede ocurrir debido a causas como la generación interna de gases por reacciones no deseadas, la corrosión de los materiales activos de los electrodos, aumento de la temperatura, etc.

En el mercado existen distintos tipos de cargadores de baterías que se diferencian tanto en la forma de carga (rápida, lenta, de mantenimiento; a corriente o a voltaje constante) como en el parámetro a tener en cuenta (tiempo de carga, voltaje, temperatura) para la finalización de la misma. Algunos de estos artefactos utilizan combinaciones de parámetros para determinar el fin del proceso de carga con el objetivo de brindar mayor seguridad.

En lo que se refiere a la descarga, ésta se produce al utilizar en algún dispositivo la batería como tal, esto es, como fuente de energía. Entre los distintos tipos de descarga que utilizan estos artefactos se distinguen las descargas a resistencia constante, a corriente constante y a potencia constante, siendo este último caso el mejor en general, aunque esto depende del tipo de batería. Asimismo, una descarga hecha de forma intermitente es mejor que una descarga continua ya que las pausas en el proceso permiten que la batería recupere parte de la caída de voltaje logrando así una mayor capacidad.

Una de las características de interés en una batería es su duración, medida generalmente en cantidad de ciclos de carga-descarga. Una batería recibe a menudo muchas descargas cortas con las recargas subsecuentes. Sin embargo, no hay definiciones estándar que definan un valor dado de profundidad de descarga para considerar a ésta como parte de un ciclo aunque se toma en general un valor del 70 % de descarga de la capacidad máxima para tal fin.

* La letra C_v hace referencia a la velocidad de carga y descarga. Por ejemplo, si la batería tiene una capacidad de 3 A.h y se descarga a 1 C_v , entonces el dispositivo entregará energía durante una hora a 3 A, si se descarga a 2 C_v entregará energía durante treinta minutos a 6 A y si se descarga a 0,05 C_v ($C_v/20$) la energía será provista durante veinte horas a 0,15 A. Si se representa la capacidad máxima de la batería como C_{max} y la corriente como I, la fórmula para calcular C_v es $C_v (1/h) = I (A) / C_{max} (A.h)$. Se ha visto anteriormente, que a medida que se aumenta la corriente de carga o descarga (por lo tanto se aumenta C_v) aumentan las resistencias de la batería, por lo que se debe tener en cuenta el efecto de los sobrepotenciales para estimar el tiempo de carga correcto o la duración de la batería en el caso de descarga.

1.2.3.2. Autodescarga

Las baterías que permanecen a circuito abierto, ya sea 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. Ésta se produce por reacciones químicas de los materiales activos con el medio y por reacción electroquímica debida a diferencias en los valores de actividad de distintas zonas del electrodo.

El factor principal que acelera este fenómeno es principalmente la temperatura; otros elementos que influyen en la autodescarga son las impurezas presentes en la celda, el diseño de la misma, el tiempo de almacenamiento, etc.

La autodescarga también puede producirse por la rotura de los separadores, a causa de una cristalización del material activo o una expansión del mismo.

Los valores promedio de autodescarga pueden verse en la tabla 1.2, siendo relativamente altos. Las baterías recargables en general tienen mayor autodescarga que las no recargables.

1.3. La batería de Níquel e Hidruro Metálico

1.3.1. Desarrollo

En 1970, los laboratorios COMSAT comienzan a desarrollar la tecnología de baterías de Níquel-Hidrógeno* (Ni/H₂) [1.16]. Las investigaciones posteriores sobre ésta tecnología sirvieron para fomentar el interés científico en la posible invención de otro tipo de acumulador: la batería de Níquel e hidruro metálico, donde el electrodo positivo continuaba siendo el mismo que se utilizaba en las baterías de Níquel/Hierro y Níquel/Cadmio y el electrodo negativo consistía en una aleación formadora de hidruro. Por ejemplo, en trabajos de Mao y col. [1.17] y Visintin y col. [1.11, 1.18] se realizó una investigación sistemática sobre baterías, especialmente en el sistema Ni/H₂, comprobando que la reacción del Hidrógeno con el electrodo de hidróxido de Níquel es la responsable de la autodescarga y proponiendo el almacenamiento de Hidrógeno como hidruro para disminuir la presión de Hidrógeno, minimizando así la velocidad de autodescarga.

Inicialmente, los compuestos que se investigaron consistían en aleaciones binarias, las cuales no presentaban un buen rendimiento. Consecuentemente, el desarrollo de la batería de NiMH se retrasó. En 1982, Stanford Ovshinsky fundó Ovonic Battery Company, una subsidiaria de su empresa Energy Conversion Devices Inc. (ECD Ovonic[♦]). Este científico-empresario enfocó los esfuerzos de su compañía y grupo de investigación en el estudio de los elementos constituyentes y estructuras de aleaciones para baterías NiMH. En 1986, Ovshinsky y col. patentaron una nueva tecnología de preparación de aleaciones consistente en elaborar compuestos “desordenados” multicomponentes y multifase [1.19]. Este nuevo concepto influyó enormemente en la fabricación de nuevos materiales para las baterías de NiMH a tal punto que la gran mayoría de los fabricantes de estas baterías trabajan bajo ésta y otras

* Actualmente esta batería solamente se utiliza en aplicaciones espaciales tales como satélites de comunicación, meteorológicos, etc., ya que son voluminosas, requieren recipientes de acero de alta presión y son muy costosas [Lin94]).

♦ Ovonic es una contracción de Ovshinsky y la palabra inglesa *electronic*.

patentes pertenecientes a la compañía [1.20]. Ovonic se dedica principalmente a la investigación de aleaciones tipo AB_2 por la posibilidad que ofrecen estos compuestos de lograr un aumento significativo de la capacidad.

Willems *y col.* de Philips Research Laboratories [1.21] y Boonstra *y col.* del Osaka National Research Institute [1.22, 1.23] estudiaron la rápida degradación que tenían las aleaciones AB_5 , cuyo intermetálico representativo para estas aplicaciones es $LaNi_5$. Estos estudios derivaron en una mejora fundamental de las aleaciones AB_5 a partir de la sustitución parcial de los elementos originales [1.24].

Estas modificaciones mejoraron sensiblemente el desempeño como electrodos negativos de las aleaciones formadoras de hidruro, permitiendo a esta tecnología lanzarse al mercado a fines de la década del '90. Desde entonces, su desarrollo ha mejorado constantemente. En 1991 una batería de NiMH tenía una capacidad de 2.300 mA.h (56 W.h/kg, 180 W.h/l); en 1999 las baterías alcanzaron capacidades superiores a 3.500 mA.h (90 W.h/kg, 300 W.h/l) [1.25]. En ese mismo año, aproximadamente a diez de su irrupción en el mercado, la producción mundial de estas baterías fue de 900 millones de unidades [1.26].

Los dispositivos más comunes que utilizan este tipo de batería son, en general, dispositivos portátiles tales como teléfonos celulares, cámaras digitales, reproductores de música y video y, en menor medida, las computadoras portátiles, entre otros artículos. Sin embargo, su uso alcanza también a grandes maquinarias como por ejemplo carretillas elevadoras e incluso submarinos. Cabe destacar que en la actualidad todos los vehículos eléctricos híbridos (HEV) y eléctricos (EV) disponibles en el mercado utilizan exclusivamente baterías del tipo NiMH [1.27]. Este mercado está teniendo un fuerte crecimiento y eso impulsa aún más el interés por las baterías de NiMH. La competencia que este tipo de batería tiene en este terreno son las baterías de Litio y las celdas de combustible, aunque todavía existen problemas tecnológicos sin resolver en ambas como para ser utilizadas en los automóviles a corto plazo.

1.3.2. Características generales

La estructura básica de una batería de NiMH es idéntica a la de una batería NiCd. 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, un electrolito alcalino [solución acuosa 7M de hidróxido de potasio (KOH)], una carcasa de metal y una placa de cierre hermético.

La forma de las baterías puede ser tanto cilíndrica como prismática. Las diferencias básicas entre estos formatos son la construcción de los electrodos y la forma de la carcasa. Las celdas prismáticas se diseñan para cubrir las necesidades de dispositivos que tengan un espacio limitado para contener la batería. La forma rectangular de la celda prismática permite un montaje más eficiente de la batería eliminando los espacios vacíos que se generan en las celdas cilíndricas. Así, la densidad de energía volumétrica de una batería puede aumentarse construyéndola de forma prismática.

En las baterías cilíndricas, los electrodos positivo y negativo formados por placas y aislados por el separador, se enrollan en forma de bobina, insertándose en la carcasa. Luego se adiciona el electrolito, el cual queda contenido en los poros de los electrodos y el separador. La celda se

sella engarzando todo el montaje en la carcasa. La parte superior de la batería incorpora una válvula de seguridad para aliviar los posibles aumentos de presión originados por la evolución de gases dentro de la batería. La carcasa actúa como el terminal negativo y la tapa de la misma como el terminal positivo, aislado eléctricamente de la carcasa.

Las celdas prismáticas se construyen de manera similar, excepto que los electrodos son planos y de forma rectangular. En la figura 1.13 se pueden observar esquemas de los dos formatos de celdas más comunes.

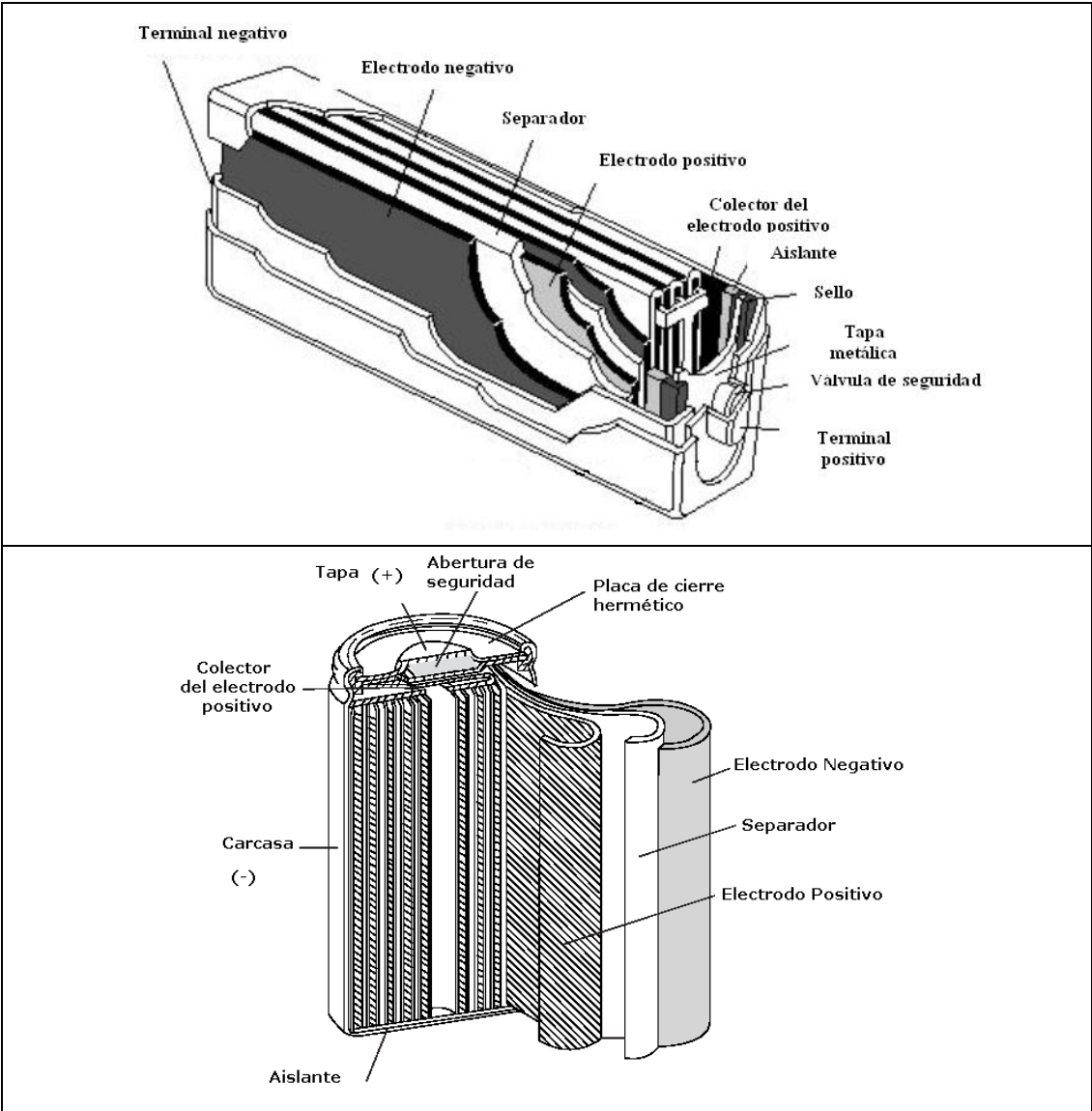
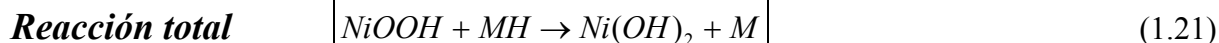
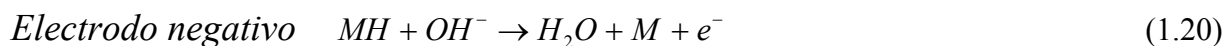
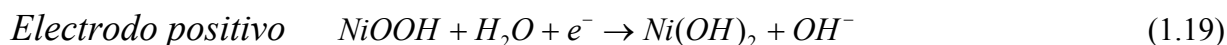


Figura 1.13. Esquema y componentes de una celda prismática (arriba) y de una celda cilíndrica (abajo).

Como se desprende del análisis de los valores observados en la tabla 1.2, la batería de NiMH tiene densidades de energía volumétrica y gravimétrica superiores a las de la batería de NiCd, a expensas de una menor vida útil. Al no contener Cadmio se consideran menos perjudiciales para el medio ambiente y presentan menor “efecto memoria”^{*} que sus predecesoras NiCd. El éxito comercial de las baterías de NiMH se debe principalmente a esta comparación que se hace con las baterías de NiCd. El voltaje de operación de NiMH es similar al de NiCd (1,2-1,4 V), pudiendo ser reemplazadas fácilmente una por otra.

En el proceso de descarga, las reacciones electroquímicas que se producen son:



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.

La batería de NiMH utiliza el mecanismo de recombinación de Oxígeno para prevenir un exceso de la presión dentro de la celda debido a la sobrecarga. Este mecanismo requiere que el electrodo negativo (MH) tenga mayor capacidad que el electrodo positivo (NiOOH). Cuando el electrodo positivo completa su carga comienza a desprender gas Oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



El Oxígeno difunde a través del separador y se recombina con el Hidrógeno del electrodo negativo, disminuyendo la presión interna. La reacción de recombinación es:

^{*} El efecto memoria es un problema que padecen las baterías de NiCd y, en mucha menor medida, las baterías de NiMH, a pesar de que muchos fabricantes de éstas últimas las promocionen como libres de este efecto. Si varias veces seguidas el usuario no descarga completamente la batería, por ejemplo, usando solo el 70% de la capacidad total, cuando intente hacer una carga completa la batería solo se cargará hasta el 70% (como si la batería recordara la capacidad que utiliza, de ahí el nombre de efecto memoria). Lo que sucede es que los cristales del material activo que no se utiliza crecen considerablemente de tamaño disminuyendo el área disponible para las reacciones e incrementando su resistencia. Este problema en general se puede solucionar realizando unos ciclos de carga y descarga profundas.



En la sobredescarga, se desprende Hidrógeno en el electrodo negativo pero éste no se recombina; si hay un aumento de presión el Hidrógeno se libera con la apertura de la válvula de seguridad. Otro problema relacionado con la sobredescarga surge cuando una batería utiliza muchas celdas o elementos. Si uno de estos elementos se descarga antes que los demás, éstos continuarán forzando el paso de corriente, lo que produce una sobredescarga del elemento mismo, haciendo que invierta su tensión, fenómeno llamado *polarización inversa* (figura 1.14).

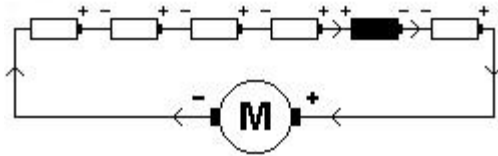


Figura 1.14. Representación de la polarización inversa de un elemento de una batería.

Tanto la sobrecarga como la sobredescarga disminuyen la eficiencia de la batería y pueden llegar a destruir completamente la misma.

1.3.3. Aleaciones de interés para baterías de NiMH

A pesar de que el electrodo positivo es el limitante de la capacidad, la nueva tecnología de materiales implicada en el desarrollo de las baterías de Ni/MH se asocia casi enteramente al electrodo negativo ya que este representa aproximadamente un 40 % del peso total de la batería y un 45 % del costo de la misma [1.28].

Las principales características a estudiar en una aleación formadora de hidruros para ser usada como componente del electrodo negativo son:

Capacidad de descarga electroquímica: cantidad total de electricidad producida relacionada directamente con la cantidad de H que absorbe la aleación. Se expresa por unidad de masa de aleación (A.h/g).

Activación: ciclos de carga-descarga necesarios para alcanzar la capacidad máxima.

Resistencia al ciclado (Cycle life): número de ciclos de carga-descarga en los que se mantiene la capacidad en valores cercanos al máximo.

Desempeño a altas corrientes de descarga (High Rate Dischargeability HRD): capacidad de descarga de la aleación a distintas velocidades de descarga. Ésta propiedad está relacionada

con la cinética de la reacción. Como se mencionó anteriormente, las aleaciones utilizadas en baterías comerciales son generalmente del tipo AB_2 y AB_5 .

El compuesto base de las aleaciones tipo AB_5 es $LaNi_5$; sin embargo, este compuesto no posee propiedades adecuadas como para ser utilizado en baterías de NiMH [1.29, 1.30]. La sustitución parcial de los elementos La y Ni resultó ser una alternativa viable para mejorar dichas propiedades. Anani y col. [1.12] elaboraron aleaciones de composición $LaNi_{4,8}Co_{0,5}Sn_{0,25}$, $La_{0,89}Nd_{0,2}Ni_{4,75}Co_{0,5}Sn_{0,25}$ y $La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_{4,8}Sn_{0,25}$, obteniendo una mejora en las propiedades con respecto a $LaNi_5$. Los reemplazos de Ni por Sn y de La por Ce variaron la presión de equilibrio de Hidrógeno llevando la misma a valores más apropiados (cerca de 1 atm.) para el uso en baterías. Asimismo, el reemplazo de Ni por Co mejoró notablemente la resistencia al ciclado. Seo y col. estudiaron el agregado de V y Zr a la aleación $LaNi_{3,6}Al_{0,4}Co_{0,7}Mn_{0,3}$, obteniendo cambios en la estructura cristalina y variaciones en la capacidad y la resistencia al ciclado [1.31].

También se ha estudiado el recubrimiento de las partículas de aleación con elementos tales como Pt, Pd y Cu; tales recubrimientos mejoraron la resistencia al ciclado al proteger de la corrosión a las partículas [1.32 - 1.34].

Las aleaciones AB_5 comerciales tienen una capacidad aproximada de 320-340 mA.h/g (la capacidad teórica es de 375 mA.h/g), muy buenas propiedades cinéticas y rápida activación. Una composición comercial típica AB_5 es $Mm(NiCoAlMn)_5^*$. Estas aleaciones tienen estructura cristalina hexagonal tipo $CaCu_5$. Debido a que el aumento en la capacidad es difícil (por estar cercano al valor teórico), muchos estudios se enfocan en reemplazar parcial o totalmente el contenido de Cobalto (ya que este elemento es muy costoso), pero los resultados no han sido satisfactorios. El Cobalto es un elemento clave en la durabilidad del electrodo negativo [1.35].

Los compuestos AB_2 pueden alcanzar capacidades superiores a las obtenidas en las aleaciones tipo AB_5 (pudiendo llegar a valores mayores a 400 mA.h/g) pero no tienen buenas propiedades cinéticas como las aleaciones AB_5 y su activación es dificultosa [1.36].

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 varían su comportamiento electroquímico. Estas características hacen que el diseño de las aleaciones tipo AB_2 sea más laborioso.

El efecto sobre las propiedades electroquímicas de las fases de Laves por la sustitución de algunos elementos en su composición es la siguiente [1.37]:

- el Ni mejora la HRD
- los elementos Co, Cr, Al, Cu y Si mejoran la resistencia al ciclado
- el Sn y el Mo reducen la autodescarga

* *Mm* designa al *mischmetal*, una aleación o mezcla de lantánidos donde en general predominan Cerio y Lantano. Cuando es rico en este último comúnmente se lo denomina *Ml*. El reemplazo de Lantano por *mischmetal* disminuye los costos en desmedro de una pequeña pérdida de capacidad.

- el Mn facilita el proceso de formación del hidruro
- el Fe mejora la resistencia al ciclado pero disminuye la capacidad y varía la *HRD* según la proporción en la que se encuentre
- el Pd aumenta la capacidad y la *HRD*

En nuestros laboratorios, se estudió la sustitución parcial de Zr por Ti en la parte A de la aleación ZrCrNi siendo la aleación de composición $Zr_{0,9}Ti_{0,1}CrNi$ la que presentó los mejores resultados en cuanto a capacidad y *HRD* [1.38]. En otros trabajos se investigó el efecto de los elementos Cr, V y Mn en aleaciones base Zr y la relación Cr/V óptima para una aleación de composición $Zr_{0,9}Ti_{0,1}NiMn_{0,5}Cr_xV_{0,5-x}$ [1.39, 1.40].

En lo que se refiere a las aleaciones comerciales tipo AB_2 , un ejemplo de una composición típica puede ser $(Ti_{0,51}Zr_{0,49})(V_{0,70}Ni_{1,18}Cr_{0,12})$, aleación que tiene la estructura cristalina de la fase de Laves C14. A pesar de que estas aleaciones alcanzan mayores capacidades que las aleaciones tipo AB_5 , sus pobres características cinéticas hacen que estas últimas tengan una mayor participación en la fabricación de baterías comerciales [1.29].

En la actualidad se buscan alternativas a los compuestos AB_2 y AB_5 , investigándose aleaciones de distinta relación *A/B* (AB_3 , A_2B , etc.) [1.41, 1.42], composiciones no estequiométricas [1.43 - 1.45] o mezclas de AB_2 y AB_5 [1.46, 1.47].

REFERENCIAS

- [1.1] L. O. Valøen; Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Technology and Electrochemistry, (2000).
- [1.2] C. -N. Park, S. Luo y T. B. Flanagan; *Journal of Alloys and Compounds*, **384**, p. 203, (2004).
- [1.3] E. Rabkin y V. M. Skripnyuk; *Scripta Materialia*, **49**, Capítulo 5, p. 477, (2003).
- [1.4] J. Van Vucht, F. A. Kuijpers y H. Bruning; *Philips Research Report*, **25**, p. 133, (1970).
- [1.5] J. J. Reilly y R. H. Wiswall; *Inorganic Chemistry*, **13**, p. 218, (1974).
- [1.6] F. Feng, M. Geng y D. O. Northwood; *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, p. 725–734, (2001).
- [1.7] M. A. Fetcenko , S. R. Ovshinsky, B. Reichman, K. Young, C. Fierro, J. Koch, A. Zallen, W. Mays y T. Ouchi; *Journal of Power Sources*, **165**, p. 544–551, (2007).
- [1.8] S. Louis; H in intermetallic compounds I, in: *Topics in Applied Physics*, **63**, Springer, Berlin, p. 350, (ISBN: 3-540-183337/0-387-18333-7), (1988).
- [1.9] L. Schlapbach, A. Zuttel; *Nature*, **414**, (15), p. 353, (2001).
- [1.10] S. Nathira Begum, V.S. Muralidharan y C. Ahmed Basha; *Journal of Alloys and Compounds*, En prensa, (2008).
- [1.11] A. Visintin, S. Srinivasan, A. J. Appleby y H. S. Lim; *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, p. 409, (1992).
- [1.12] A. Anani, A. Visintin, K. Petrov, S. Srinivasan y J. Reilly; *Journal of Power Sources*, **47**, p. 261, (1994).
- [1.13] M. V. C. Sastri; “Metal hydrides. Fundamentals and applications”, **8**, Narosa Publishing House, (1998).
- [1.14] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, B. Noheda, S. Enache, I. A. M. E. Giebels, B. Dam y R. Griessen; *Physical Review Letter*, **93**, p. 197404, (2004).
- [1.15] D. Linden; “Handbook of batteries”, Butterworth & Co Ltd, (1994).
- [1.16] J. D. Dunlop y J. F. Stockelt; *Journal of Energy*, **6**, Nro. 1, p. 28, (1981).
- [1.17] Z. Mao y R. E. White; *Journal of Electrochemical Society*, **139**, Capítulo 5, p. 1282, (1992).
- [1.18] A. Visintin, A. Anani, S. Srinivasan, A. J. Appleby y H. S. Lim; *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, p. 833, (1995).
- [1.19] K. Sapru, B. Reichman, A. Reger y S.R. Ovshinsky; U.S. Patent 4623597, (1986).
- [1.20] M. Fetcenko; *The 25th International Seminar & Exhibit on Primary and Secondary Batteries*, (2008).
- [1.21] J. J. G. Willems; *Philips Journal of Research*, **39**, p. 1, (1984).

- [1.22] A. H. Boonstra, G. J. M. Lippitz y T. N. M. Bernards; *Journal of Less Common Metals*, **155**, p. 119, (1989).
- [1.23] A. H. Boonstra, T. N. M. Bernards y G. J. M. Lippitz; *Journal of Less Common Metals*, **159**, p. 327, (1990).
- [1.24] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriama, A. Kato, K. Oguro y H. Ishikawa, *Journal of Less Common Metals*, **159**, p. 127, (1990).
- [1.25] R. C. Young, S. R. Ovshinsky, B. Huang, B. S. Chao e Y. Li; *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **575**, (2000).
- [1.26] S. R. Ovshinsky y M. A. Fetcenko; *Applied Physics A*, **72**, p. 239, (2001).
- [1.27] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller y K. Snyder; *Journal of Power Sources*, **168**, Capítulo 1, p. 2, (2007).
- [1.28] T. K. Ying, X. P. Gao, W. K. Hu, F. Wu y D. Noréus; *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, Capítulo 4, p. 525-530, (2006).
- [1.29] M. V. Ananth, M. Ganesan, N. G. Renganathan y S. Lakshmi; *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, Capítulo 1, p. 356, (2009).
- [1.30] S. Nathira Begum, V. S. Muralidharan y C. Ahmed Basha; *Journal of Alloys and Compounds*, **467**, Capítulos 1-2, p. 124, (2009).
- [1.31] C. Y. Seo, S. J. Choi, J. Choi, C. N. Park y J. Y. Lee; *Journal of Alloys and Compounds*, **351**, Capítulos 1-2, p. 255, (2003).
- [1.32] A. Visintin, C. A. Tori, G. Garaventa y W. E. Triaca; *Journal of Electrochemical Society*, **145**, p. 4169, (1998).
- [1.33] D. Barsellini, A. Visintin, W. E. Triaca y M. P. Soriaga; *Journal of Power Sources*, **124**, Capítulo 1, p. 309, (2003).
- [1.34] R. Canha Ambrosio y E. A. Ticianelli; *Surface and Coatings Technology*, **197**, Capítulos 2-3, p. 215, (2005).
- [1.35] X. Wei, R. Tang, Y. Liu, P. Zhang, G. Yu y Jiewu Zhu; *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, Capítulo 10, p. 1365, (2006).
- [1.36] S. -M. Han, Z. Zhang, M. -S. Zhao y Y. -Z. Zheng; *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, Capítulo 5, p. 563, (2006).
- [1.37] K. Young, T. Ouchi y M. A. Fetcenko; *Journal of Alloys and Compounds*, En Prensa, (2008).
- [1.38] A. Visintin, H. A. Peretti, C. A. Tori y W. E. Triaca; *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, Capítulo 7, p. 683, (2001).
- [1.39] W. E. Triaca, H. A. Peretti, H. L. Corso, A. Bonesi y A. Visintin; *Journal of Power Sources*, **113**, Capítulo 1, p. 151, (2003).
- [1.40] H. A. Peretti, A. Visintin, L. V. Mogni, H. L. Corso, J. Andrade Gamboa, D. Serafini y W. E. Triaca; *Journal of Alloys and Compounds*, **354**, Capítulos 1-2, p. 181, (2003).

- [1.41] S. J. Qiu, H. L. Chu, Y. Zhang, Y. N. Qi, L. X. Sun y F. Xu; Journal of Alloys and Compounds, **462**, Capítulos 1-2, p. 392, (2008).
- [1.42] S. S. Han, N. H. Goo, W. T. Jeong y K. S. Lee; Journal of Power Sources, **92**, Capítulos 1-2, p. 157-162, (2001).
- [1.43] A. R. Dos Santos, R. C. Ambrosio y A. Ticianelli; International Journal of Hydrogen Energy, **29**, p. 1253, (2004).
- [1.44] D. B. Willey, D. Pederzoli, A. S. Pratt, J. Swift, A. Walton e I. R. Harris; Journal of Alloys and Compounds, **330-332**, p. 806, (2002).
- [1.45] D. -M. Kim, S. -M. Lee, K. -J. Jang y J. -Y. Lee; Journal of Alloys and Compounds, **268**, p. 241, (1998).
- [1.46] S. -M. Han, M. -S. Zhao, Z. Zhang, Y. -Z. Zheng y T. -F. Jing; Journal of Alloys and Compounds, **392**, Capítulos 1-2, p. 268, (2005).
- [1.47] C. Y. Seo, S. J. Choi, J. Choi, C. N. Park, P. S. Lee y J. Y. Lee; International Journal of Hydrogen Energy, **28**, Capítulo 3, p. 317, (2003).

Capítulo 2

El sistema Zr-Cr-Ni

En este capítulo, se describen algunos aspectos del sistema Zr-Cr-Ni y de los compuestos binarios que pueden formar los distintos elementos de dicho sistema. También se mencionan las principales características de las Fases de Laves, haciendo referencia particularmente a la aleación ZrCr₂.

2.1. Introducción

Las aleaciones base Zr se consideran materiales atractivos para su utilización en almacenamiento de Hidrógeno y baterías de NiMH debido a que poseen una alta capacidad de absorción de Hidrógeno; también son interesantes para la conformación de estructuras sometidas a regímenes exigentes debido a su resistencia a la corrosión y la oxidación a altas temperaturas. Las aleaciones binarias ZrX₂ (con X = Cr, Mn, V) forman hidruros pero éstos son muy estables. El agregado de Níquel sustituyendo al Cromo permite disminuir este grado de estabilidad, elevando la presión de equilibrio de Hidrógeno y haciendo a estos compuestos más aptos para su uso como electrodos para baterías recargables alcalinas (cuya presión de equilibrio debe ser ligeramente inferior a la atmosférica).

Los elementos Zirconio, Cromo y Níquel se encuentran en el grupo de los metales de transición en la tabla periódica. En la corteza terrestre estos metales son muy abundantes aunque solo se encuentran combinados. Las principales fuentes de obtención del Zr y del Cr son los minerales *circón* (silicato de Zirconio, ZrSiO₄) y *cromita* (FeCr₂O₄) respectivamente. El Zirconio y Hafnio son prácticamente indistinguibles debido a sus propiedades químicas por lo que se los encuentra juntos en la Naturaleza. Los principales minerales utilizados para la obtención de Níquel son la *niquelita* (NiAs), la *garnierita* (Si₄O₁₃[Ni, Mg]₂•2 H₂O), la *pentlandita* y la *pirrotita* [(Ni, Fe)_xS_y].

El Zirconio tiene una estructura cristalina hexagonal y funde a 1.852 °C. A temperatura ambiente tiene una densidad de 6,49 g/cm³. El metal no es reactivo a temperatura ambiente porque se forma una capa de óxido en la superficie no detectable a simple vista, aunque cuando está finamente dividido puede arder espontáneamente en contacto con el aire. La capa de óxido hace que el metal sea pasivo a la oxidación y permanezca brillante al aire indefinidamente. A temperaturas elevadas es muy reactivo con elementos no metálicos y muchos de los elementos metálicos, y forma compuestos sólidos y en solución. El mayor empleo del Zirconio (como mineral circón) se encuentra en la industria cerámica. El Zirconio metálico se utiliza en gran medida para el revestimiento de los elementos combustibles de uranio en plantas nucleares, formando una aleación conocida como Zircaloy. Otra aplicación significativa en la que se lo utiliza es como componente de aleaciones resistentes a la corrosión.

El Cromo es un metal quebradizo, de brillo intenso y color gris. La estructura cristalina del Cromo es cúbica centrada en el cuerpo, tiene un punto de fusión de 1.875 °C y una densidad de 7,19 g/cm³ a temperatura ambiente. El Cromo es sumamente resistente a la corrosión y no se oxida al aire. Sus principales usos se encuentran en la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistencia al calor y como recubrimiento de superficies usualmente denominado “cromado”.

El Níquel es un metal duro, dúctil y maleable. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. La temperatura de fusión de este elemento es 1.453 °C y su densidad es 8,9 g/cm³. Es resistente a la corrosión en medios alcalinos. El Níquel se usa principalmente para la fabricación de acero pero también se lo utiliza en reacciones de hidrogenación, en aleaciones constituyentes de electrodos de baterías, en aleaciones con memoria de forma, etc.

2.2. Fases de Laves: la aleación ZrCr₂

Se denomina Fase de Laves a aquella fase que tiene composición AB₂, donde los átomos A están ordenados en una estructura tipo diamante, hexagonal diamante o alguna otra estructura relacionada, y los átomos B forman tetraedros alrededor de los átomos A. Las fases de Laves ideales tienen una relación de radios atómicos de $r_{at}(A)/r_{at}(B) = 1,225$, donde los átomos de los elementos componentes ocupan aproximadamente el 71 % del volumen de la celda unidad [2.1].

En el diagrama de fases del sistema binario Zr-Cr, el único intermetálico* presente es el ZrCr₂ como se observa en la figura 2.1.

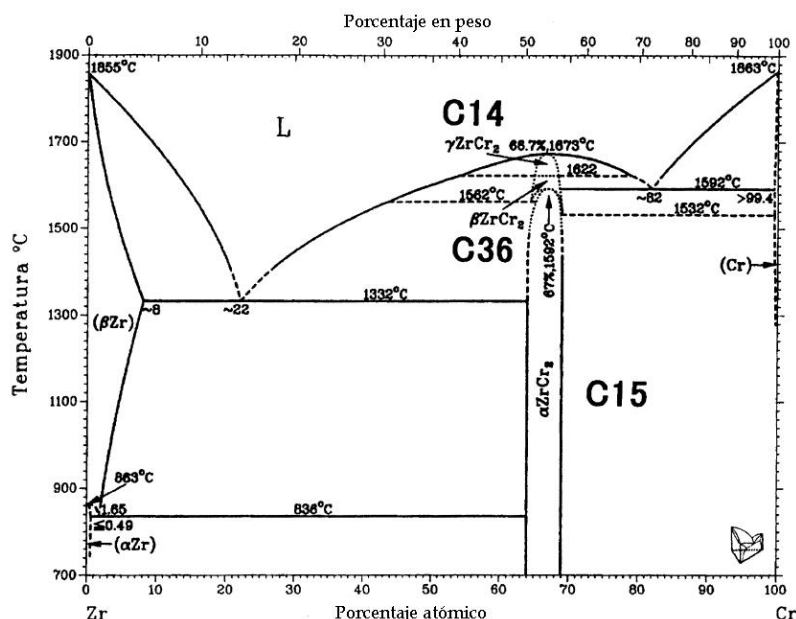


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema Zr-Cr [2.2].

* Un intermetálico es un compuesto que tiene la composición y las posiciones de los átomos definidas en la estructura. Sin embargo, el término se ha extendido a aquellos compuestos con rango de composición extendida, como en el caso de las aleaciones del tipo de ZrCr₂.

A composiciones atómicas mayores a la estequiométrica (66,68 % at. Cr), se extiende una zona de equilibrio entre dos fases en la que coexisten $ZrCr_2$ y la solución sólida terminal de Cr en Zr. A composiciones atómicas menores a la de $ZrCr_2$, se extiende una zona de equilibrio entre ésta fase y la solución sólida terminal de Zr en Cr. Este intermetálico se extiende casi uniformemente a ambos lados de su composición estequiométrica y tiene un rango de existencia de casi 5 % at. Sin embargo, esta zona del diagrama, al igual que las correspondientes a la de formación eutéctica, todavía no ha sido bien determinada [2.3].

En la imagen ampliada de una zona del diagrama (figura 2.2), se puede observar que la aleación $ZrCr_2$ experimenta dos transiciones de fase. A temperaturas inferiores a 1.592 °C, la fase más estable es una estructura cúbica denominada C15 ó $\alpha ZrCr_2$; a temperaturas mayores la estructura más estable es una fase hexagonal denominada C36 ó $\beta ZrCr_2$. A temperaturas superiores a 1.622 °C, esta última cambia a una estructura hexagonal tipo diamante, llamada C14 ó $\gamma ZrCr_2$. Todas estas estructuras se denominan Fases de Laves en las cuales $r_{at}(A)/r_{at}(B) = r_{at}(Zr)/r_{at}(Cr) = 1,26$.

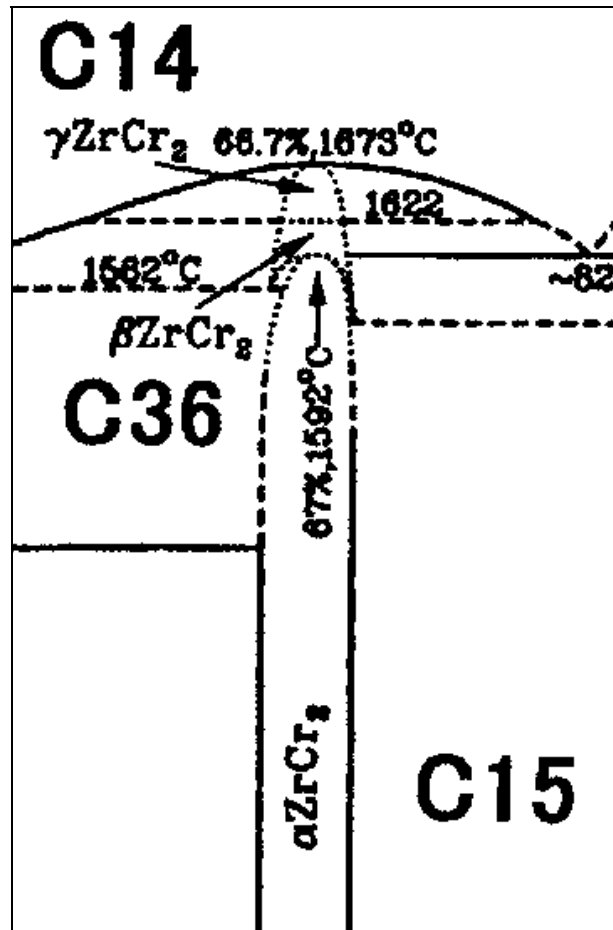
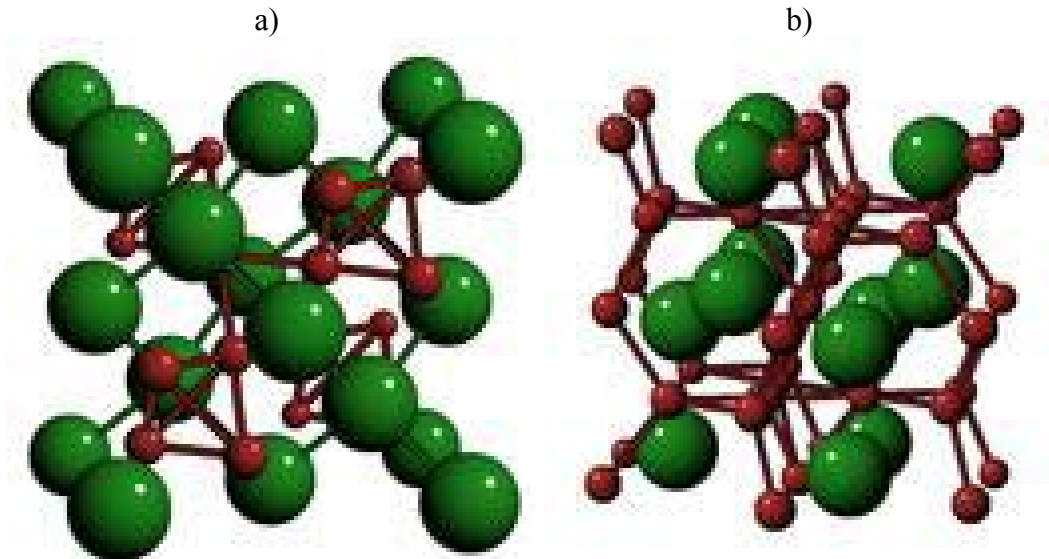
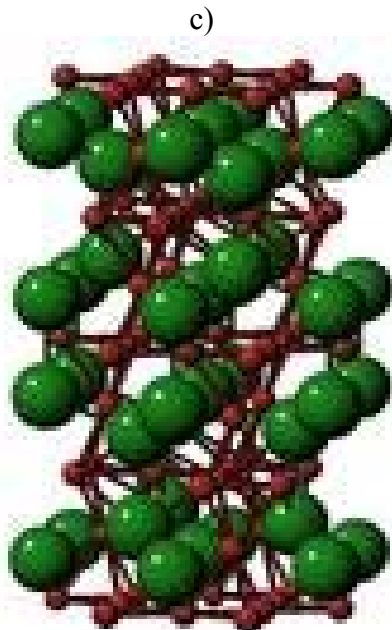


Figura 2.2. Zona del diagrama que comprende a las tres fases posibles para $ZrCr_2$.

En la figura 2.3 se muestran las distintas estructuras cristalinas indicándose el rango de temperatura donde la fase es estable.



a) C15. Estructura perteneciente al sistema cúbico, cuyo prototipo base es MgCu_2 . Es estable a $T < 1.592 \text{ }^\circ\text{C}$.
b) C14. Estructura perteneciente al sistema cristalino hexagonal. El prototipo base es MgZn_2 , estable a $T > 1.622 \text{ }^\circ\text{C}$.



c) C36. Estructura perteneciente al sistema cristalino hexagonal. El prototipo base es MgNi_2 , es estable a $T > 1.592 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 2.3. Estructuras cristalinas de las Fases de Laves. (<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/laves.html> [2.4])

En la figura 2.4 se pueden observar, para las estructuras C14 y C15, los sitios intersticiales aptos para alojar átomos de Hidrógeno. En el caso de las Fases de Laves, todos estos sitios son tetraédricos.

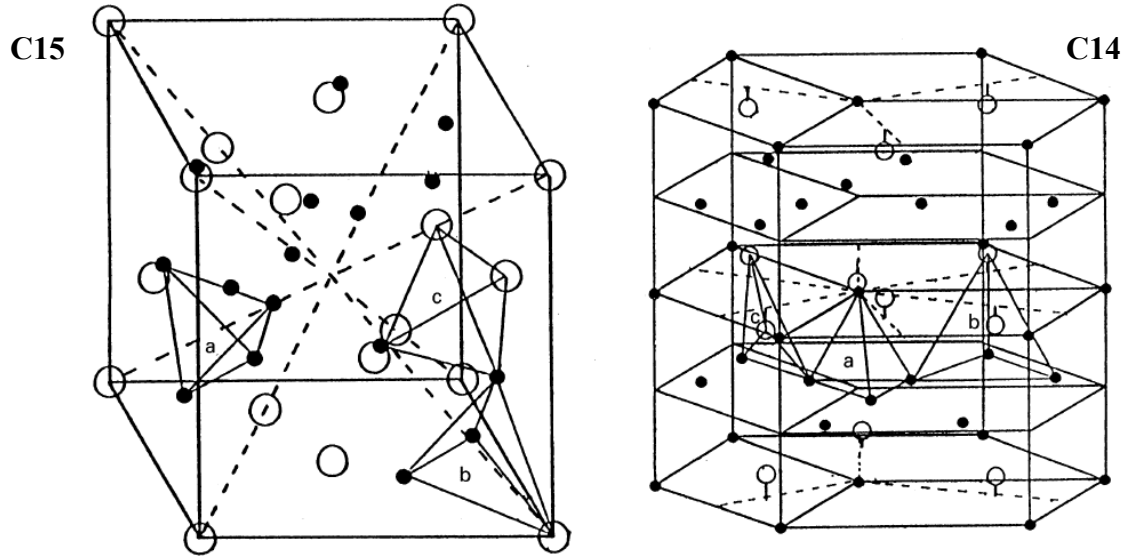


Figura 2.4. Sitios intersticiales donde pueden alojarse los átomos de Hidrógeno en la estructura cristalina de las Fases de Laves [2.5]. Los círculos blancos representan a los átomos A y los círculos negros a los átomos B.

Como se puede apreciar, existen tres tipos de sitios intersticiales en cada estructura, señalados con las letras *a*, *b* y *c*. En las fases de Laves C14 y C15 hay diecisiete sitios tetraédricos. Este número está conformado por doce sitios A_2B_2 , cuatro sitios AB_3 y un sitio B_4 [2.6]. En la tabla 2.1 se especifican algunas características de estos sitios intersticiales.

Rótulo (Figura 2.4)	Sitio intersticial (notación de Wyckoff)	Átomos que forman el sitio tetraédrico	ΔH_{fh} (kJ/mol H_2)
<i>a</i>	b (e)	4 B (B_4)	- 6,28
<i>b</i>	e (k, f)	1A – 3B (AB_3)	- 82,46
<i>c</i>	g (l)	2A – 2B (A_2B_2)	- 33,07

Tabla 2.1. Sitios intersticiales de las fases de Laves [2.5].

ΔH_{fh} representa la entalpía de formación del hidruro, siendo más favorable esa formación cuanto más negativo sea el valor de ΔH_{fh} . Por lo tanto, se puede conjeturar que los sitios más favorables para la formación del hidruro son los sitios AB_3 . Sin embargo, se encontró que en la mayoría de los compuestos C15- AB_2H_x , a baja concentración de Hidrógeno ($x \approx 2,5$), los

átomos de H ocupan solamente los sitios A_2B_2 [2.7 - 2.10]. Particularmente, datos obtenidos por difracción de neutrones permitieron descubrir que en la aleación $ZrCr_2H_x(D_x)$ (Fase de Laves C15) cuando $x \leq 3$ los átomos de Hidrógeno (Deuterio) ocupan los sitios g, es decir, los sitios conformados por Zr_2Cr_2 [2.7, 2.11, 2.12]. En otros estudios se ha corroborado que los átomos de Hidrógeno pueden solamente ocupar menos de la mitad de los sitios disponibles, prefiriendo situarse en los sitios A_2B_2 y AB_3 y sin llenar nunca los sitios B_4 [2.13 - 2.15].

2.3. Sustitución parcial de Cr por Ni

Experimentalmente se encuentra que las Fases de Laves ZrX_2 , (con $X = Cr, Mn, V$) pueden absorber una gran cantidad de Hidrógeno formando hidruros de fórmula ZrX_2H_4 [2.16], aunque se ha determinado que ZrV_2 , a temperatura ambiente, puede incorporar Hidrógeno en su estructura hasta $ZrV_2H_{5.5}$ [2.17]. Sin embargo, como se señaló en la introducción, los hidruros formados con Fases de Laves tienen una presión de equilibrio muy baja lo que los hace muy estables e ineficaces para aplicaciones reversibles [2.18, 2.19].

La sustitución de Cr por Ni en la aleación $ZrCr_2$ eleva la presión de equilibrio haciendo mas inestable al hidruro; al mismo tiempo, el Níquel sirve como catalizador para las reacciones de hidruración [2.20]. El reemplazo de Cr por Ni reduce el volumen de la celda y puede generar varias fases secundarias de fórmula Zr_xNi_y (x e y representan los coeficientes estequiométricos correspondientes a los intermetálicos del sistema Zr-Ni).

En lo que respecta a las fases binarias que se puedan formar, el sistema Cr-Ni no presenta compuestos intermetálicos (figura 2.5).

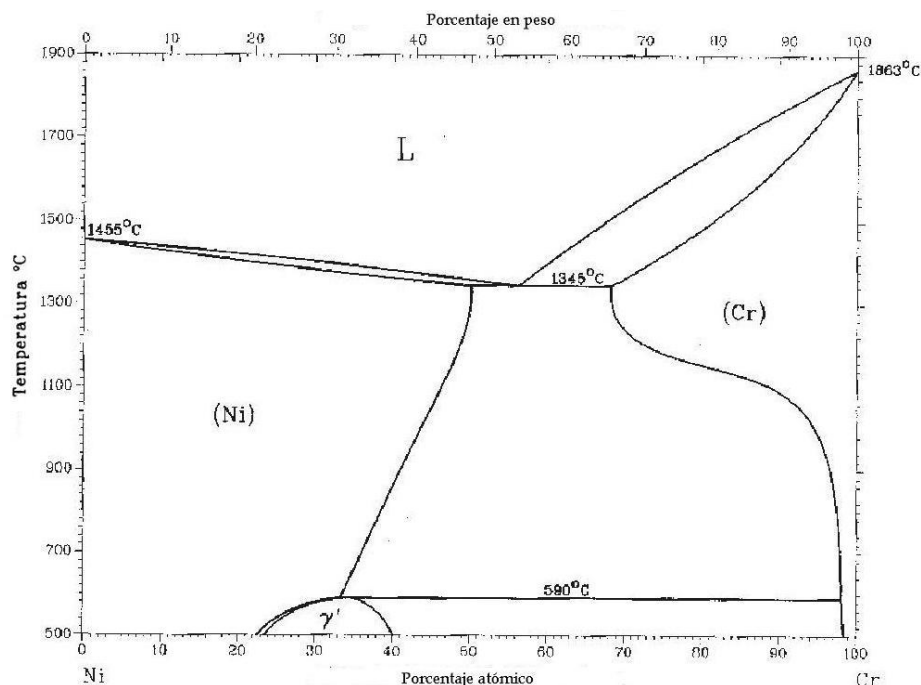


Figura 2.5. Diagrama de fases del sistema Cr-Ni. [2.21]

A 1.000 °C, la solubilidad de Ni en Cr es 5 % at. mientras que la del Cr en Ni es 45 % at. El diagrama de fases del sistema Zr-Ni se presenta en la figura 2.6.

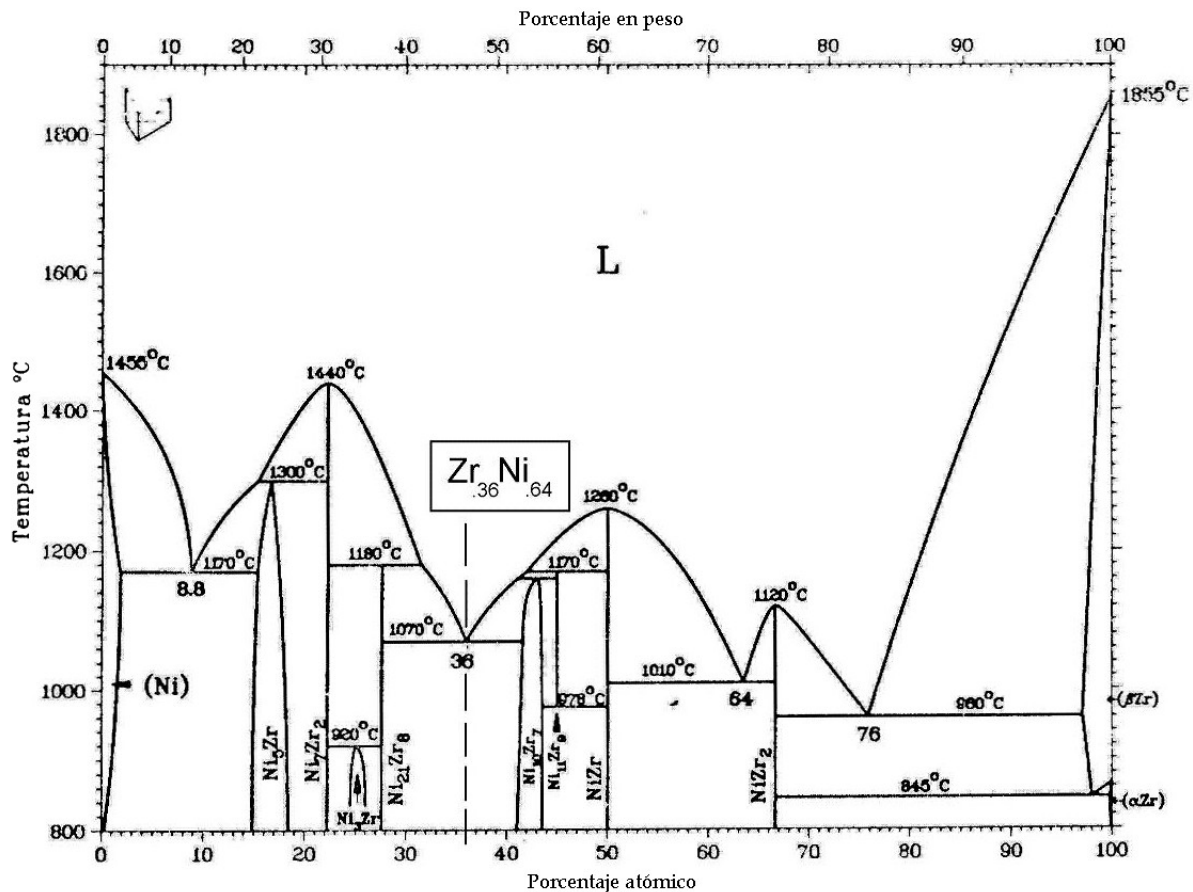


Figura 2.6. Diagrama de fases del sistema Ni-Zr. [2.22]

El sistema Zr-Ni tiene ocho compuestos intermetálicos, los cuales se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Intermetálicos presentes en el sistema Ni-Zr.

Intermetálico	Estructura	Prototipo
Zr_2Ni	Tetragonal	Al_2Cu
ZrNi	Ortorrónica	BCr
$\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$	Tetragonal	$\text{Zr}_9\text{Pt}_{11}$
$\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$	Ortorrónica	$\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$
$\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$	Triclínica	$\text{Hf}_8\text{Ni}_{21}$
Zr_2Ni_7	Ortorrónica	Zr_2Ni_7
ZrNi_5	Cúbica	AuBe_5
ZrNi_3	Hexagonal	SnNi_3

La primera columna de dicha tabla corresponde al intermetálico, la segunda a su estructura cristalina correspondiente y la tercera columna presenta la estructura prototipo de referencia. Los primeros siete compuestos que aparecen en ésta tabla son estables a $T < 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En este trabajo, se hará especial hincapié en los compuestos $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$, $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ y $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$. Se han realizado algunos trabajos sobre la absorción de Hidrógeno de estas aleaciones. Spit y col. midieron la isoterma de $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (60 °C, 160 °C y 260 °C) y de $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ (60 °C y 160 °C) [2.23]. Para $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$, se observa un *plateau* de presión durante la absorción a 20 kPa (60 °C) y a 10.000 kPa (160 °C). Durante la desorción se observó una gran histéresis. La capacidad de Hidrógeno es 0.9 H/M a 60 °C y a 10.000 kPa. Para $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ la capacidad de Hidrógeno fue de 0.26 H/M a 60 °C y 30.000 kPa y no se observó un *plateau*, lo que indicaría que el compuesto forma una solución sólida con el Hidrógeno a ésta temperatura. En otro trabajo, Joubert y col. obtuvieron las isotermas para varios compuestos Zr_xNi_y a temperatura ambiente [2.24] donde x e y representan los coeficientes estequiométricos de algunos de los intermetálicos mostrados en la tabla 2.2. En otro estudio se determinó que algunos compuestos Zr_xNi_y presentaban rápida activación y buenas propiedades cinéticas, aunque baja capacidad a temperatura ambiente [2.25]. Triaca y col. realizaron estudios sobre aleaciones (ZrTi)(NiMnCrV) concluyendo que la presencia de fases secundarias Zr_xNi_y pueden favorecer la cinética de absorción de Hidrógeno [2.26]; los resultados de un trabajo posterior en el que se adicionaron éstas fases (preparadas en forma separada) a la aleación (ZrTi)(NiMnCrV) parecen confirmar esta hipótesis [2.27].

Los trabajos de investigación sobre el sistema ternario Zr-Cr-Ni son escasos. Joubert y col. determinaron el diagrama de fases de dicho sistema: a una temperatura de 1.000 °C, el compuesto ZrCr_2 cristaliza en la estructura cúbica C15. A medida que se agrega Ni, ocurre un cambio en la estructura variando hacia la hexagonal C14, la forma de alta temperatura de ZrCr_2 probablemente estabilizada por la sustitución. La fase C15 se extiende de ZrCr_2 hasta 10 % at. de Ni para luego coexistir ambas fases hasta llegar al rango de 16 a 36 % at. de Ni donde solo se presenta la fase C14. De 36 a 40 % at. de Ni nuevamente coexisten las dos fases, siendo finalmente C15 la fase estable por encima de 40 % at. [2.16]. Otro diagrama del sistema ternario Zr-Cr-Ni a 900 °C fue realizado por Luo y col. En el compuesto $\text{Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ a 900 °C existe la estructura C15 para $0 \leq x \leq 0.1$, la C14 para $0.2 \leq x \leq 0.5$ y la C15 para $0.6 \leq x \leq 1$, coexistiendo ambas fases en los rangos $0.1 \leq x \leq 0.2$ y $0.5 \leq x \leq 0.6$ [2.28]. Dupin y col. realizaron un estudio termodinámico analizando el diagrama del sistema Zr-Cr-Ni a 1.000 °C logrando obtener parámetros termodinámicos y extrapolar el diagrama de fases para temperaturas menores [2.29].

A pesar de que el sistema Zr-Cr-Ni consta solamente de 3 componentes, el hecho de que los mismos puedan formar un gran número de compuestos binarios supone una dificultad para el análisis de su comportamiento en los procesos de hidruración/deshidruración. Esta situación es muy común en los trabajos de investigación en aleaciones para baterías de NiMH, ya que generalmente se estudian aleaciones de cinco componentes o más. Las técnicas empleadas en este trabajo, así como el modelo fisicoquímico desarrollado en laboratorio (expuesto en el capítulo 4) ayudan a mejorar el análisis del sistema en estudio.

REFERENCIAS

- [2.1] S. Kanazawaa, Y. Kanenoo, H. Inouea, W. -Y. Kimb y T. Takasugia; *Intermetallics*, **10**, p. 783, (2002).
- [2.2] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett y H. Baker; *Binary alloy phase diagram*. Metals Park (OH): American Society for Metals, p. 882, (1986).
- [2.3] R. O. González, L. M. Gribaudo; *Journal of Nuclear Materials*, **342**, p. 14, (2005).
- [2.4] C. Barrett y T. B. Massalski; *Structure of Metals 3rd revised edition: Crystallographic Methods, Principles, and Data*, International Series on Materials Science and Technology, **35**, (1987).
- [2.5] D. Shaltiel; *Journal of Less-Common Metals*, **62**, p. 407, (1978).
- [2.6] R. C. Young, S. R. Ovshinsky, B. Huang, B. S. Chao e Y. Li.; *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **575**, p. 187, (2000).
- [2.7] D. Fruchart, A. Rouault, C. B. Shoemaker y D. P. Shoemaker; *Journal of Less-Common Metals*, **73**, p. 363, (1980).
- [2.8] V. A. Somenkov y A. V. Irodova; *Journal of Less-Common Metals*, **101**, p. 481, (1984).
- [2.9] P. Fischer, F. Fauth, A. V. Skripov, A. A. Podlesnyak, L. N. Padurets, A. L. Shilov y *col.*; *Journal of Alloys and Compounds*, **282**, p. 253, (1997).
- [2.10] U. Eberle, G. Majer, A. V. Skripov y V. N. Koshanov; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, (2002), p. 153.
- [2.11] V. A. Yartys, V. V. Burnasheva, N. V. Fadeeva, S. P. Solov'ev y K. N. Semenenko; *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **255**, p. 582, (1980).
- [2.12] H. Kohlmann, F. Fauth, P. Fischer, A.V. Skripov, V.N. Kozhanov y K. Yvon; *Journal of Alloys and Compounds*, **327**, p. L4, (2001).
- [2.13] J. -J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel y P. Fischer; *Solid State Communications*, **31**, p. 47, (1979).
- [2.14] J. -J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer y D. Shaltiel; *Journal Less-Common Metals*, **73**, p. 355, (1980).
- [2.15] H.W. Mayer, K.M. Alasafi y O. Bernauer; *Journal of Less-Common Metals*, **88**, p. L7, (1982).
- [2.16] J. -M. Joubert, M. Latroche y A. Percheron-Guegan; *Journal of Phase Equilibria*, **16**, Nro. 6, p. 485, (1995).
- [2.17] K. H. J. Buschow, P. C. P. Bouten y A. R. Miedema; *Reports on Progress in Physics*, **45**, p. 937, (1982).
- [2.18] A. Szajek, M. Jurczyk y W. Rajewski; *Journal of Alloys and Compounds*, **302**, Capítulos 1-2, p. 299, (2000).
- [2.19] A. Jain, R. K. Jain, S. Agarwal, R. K. Sharma, S. K. Kulshrestha e I. P. Jain; *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, Capítulos 1-2, p. 31, (2008).

- [2.20] D. Chartouni, A. Züttel, Ch. Nützenadel, K. Gross, L. Schlapbach, V. Güther y A. Otto; *International Journal of Hydrogen Energy*, **24**, 2–3, p. 229, (1999).
- [2.21] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian y L. Kacprzak; *Binary alloy phase diagrams* (second ed.), ASM Publication, Ohio, (1996).
- [2.22] P. Nash y C. S. Jayanth; *Bulletin Alloy Phase Diagrams*, **5**, (2), p. 144, (1984).
- [2.23] F. H. M. Spit, J. W. Drijver y S. Radelaar; *Scripta Metallurgica*, **14**, Capítulo 10, p. 1071, (1980).
- [2.24] J. -M. Joubert, M. Latroche y A. Percheron-Guegan; *Journal of Alloys and Compounds*, **231**, p. 494, (1995).
- [2.25] J. -M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet; *Journal of Alloys and Compounds*, **240**, Capítulos 1-2, p. 219, (1996).
- [2.26] W. E. Triaca, H. A. Peretti, H. L. Corso, A. Bonesi y A. Visintin; *Journal of Power Sources*, **113**, Capítulo 1, p. 151, (2003).
- [2.27] A. Visintin, H.A. Peretti, F. Ruiz, H.L. Corso y W.E. Triaca; *Journal of Alloys and Compounds*, **428**, Capítulos 1-2, p. 244, (2007).
- [2.28] S. -J. Luo, Ch. -H. D. Wang y S. -W. Chen; *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33A**, p. 996, (2002).
- [2.29] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan y J. C. Brachet; *Journal of Nuclear Materials*, **275**, Capítulo 3, p. 287, (1999).

Capítulo 3

Materiales y Métodos

En este capítulo se presentan los equipos, procedimientos y métodos utilizados en el presente trabajo. Su descripción se hace en forma general, especificándose en los capítulos siguientes los valores particulares utilizados en cada experimento.

3.1. Preparación de las aleaciones

Todas las aleaciones presentadas en este trabajo fueron elaboradas por fusión en un horno de arco eléctrico a escala laboratorio, de electrodo no consumible de Tungsteno, con crisol de Cobre refrigerado indirectamente por agua y bajo atmósfera controlada de gas Argón de alta pureza (99,999 %). Este tipo de hornos es adecuado para fundir metales reactivos, evitando o minimizando la contaminación con los elementos de la atmósfera y del crisol. Utiliza el calor suministrado por la descarga de un 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.

El horno de arco empleado se puede observar en la figura 3.1.



Figura 3.1. Horno de arco eléctrico.

En la imagen también se puede observar el equipo rectificador de corriente (fuente de soldadura *TIG*, “Tungsten Inert Gas”), la bomba de vacío, los medidores de presión y la torcha central que lleva el electrodo, la cual está refrigerada por agua. Además hay un accesorio también móvil como la torcha, con doble cierre de vacío deslizante entre los cuales se mantiene un constante bombeo para evitar la entrada del aire atmosférico, que se dio en llamar “tenedor”. Éste permite manipular los aleantes o botones desde el exterior del horno sin necesidad de abrirlo.

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 (ver figura 3.2). 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 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”).



Figura 3.2. Crisol de Cobre y botones obtenidos por fundición en el horno de arco.

3. Cierre del horno. Se hace vacío mediante bomba mecánica hasta alcanzar la mínima presión obtenible, 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 desgase 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:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} \propto V \frac{\Delta P}{\Delta t} \quad (3.1)$$

donde V es el volumen del horno.

5. Purga con Ar. Se efectúa una o más purgas evacuando el recinto del horno y dejando entrar aproximadamente media atmósfera de presión de gas Argón, volviendo luego nuevamente a hacer vacío.
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 fundición: establecer circulación del agua de refrigeración del crisol y torcha, encendido de la fuente del corriente, uso de 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 más potencia, intervalos más cortos de fusión y más largos de enfriamiento.
9. Para asegurar una fundición homogénea, los botones obtenidos son dados vuelta y refundidos 2 veces o más.

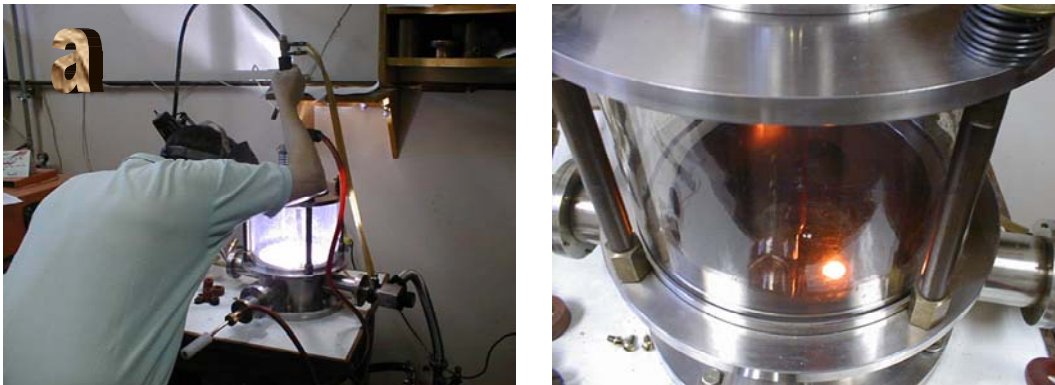


Figura 3.3. (a) El horno en funcionamiento. (b) Un botón de aleación obtenido en el horno, en proceso de solidificación.

En la figura 3.3 se puede ver el horno en operación y la obtención de un botón fundido enfriándose, cuyo brillo permite ver la punta del electrodo de Tungsteno y el crisol de Cobre.

3.2. Técnicas de caracterización metalúrgica de los compuestos

3.2.1. 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 rango 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 3.4).

<p>Ley de Bragg</p> <ul style="list-style-type: none">• “n” es un número entero.• “λ” es la longitud de onda de los rayos X.• “d” es la distancia entre los planos de la red cristalina.• “θ_d” es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.	$n \lambda = 2 d \text{ sen}(\theta_d)$
---	---

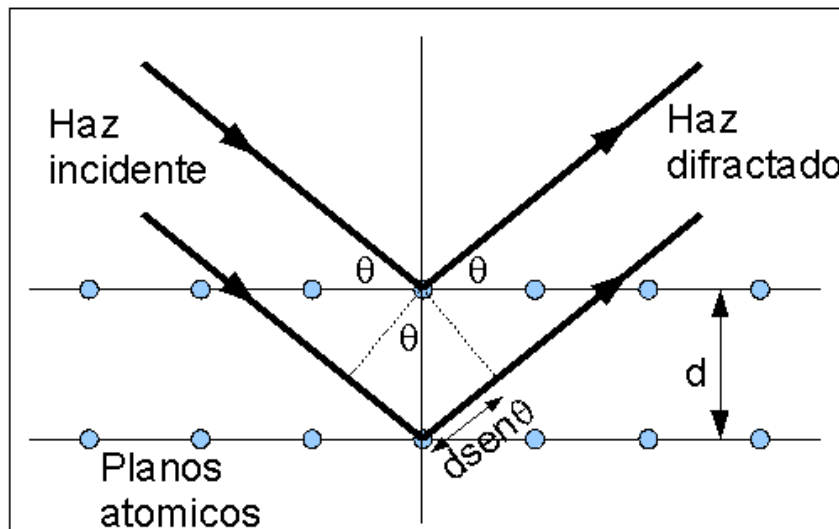


Figura 3.4. Esquema básico de la difracción de rayos X y ley de Bragg.

Por lo tanto, esta técnica es utilizada como ayuda para determinar tipos y dimensiones de estructuras cristalinas, así como también porcentaje relativo de fases presentes en una muestra.

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, 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 Cu K_α, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. 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 rango del 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. [3.1, 3.2]

3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (*MEB*)

Esta técnica permite visualizar imágenes con un rango de aumentos de 10 a 200.000 ya que usa electrones en lugar de radiación electromagnética en el rango de luz visible para formar una imagen. El proceso consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones (figura 3.5).

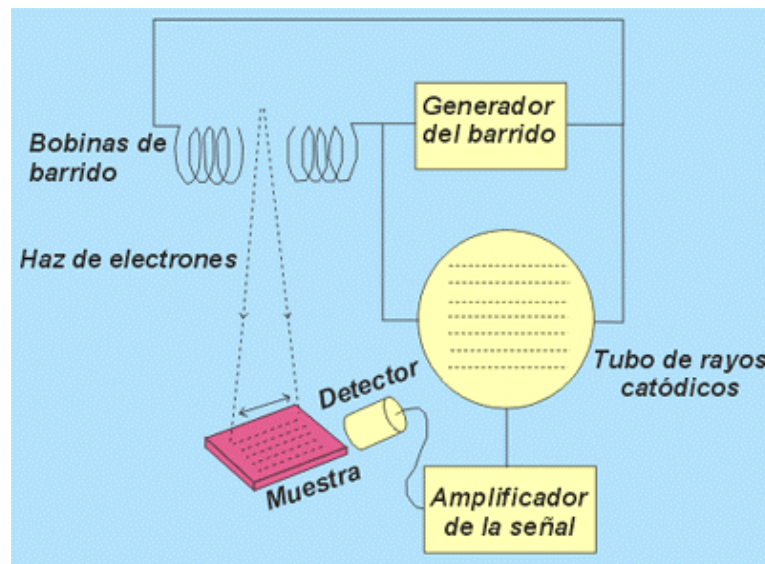


Figura 3.5. Representación del dispositivo del microscopio *MEB*.

El haz es dirigido sobre la superficie de la muestra realizando un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Principalmente se detectan las señales de dos “tipos” de electrones: *electrones secundarios*, los cuales tienen baja energía (decenas de eV) y son emitidos por los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente; *electrones retrodispersados*, que son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Con los *electrones secundarios* se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, los *electrones retrodispersados* generan una imagen que revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

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 a la imagen. También producen imágenes de alta resolución, lo que significa que puedan examinarse características espacialmente cercanas en la muestra con una alta magnificación.

El microscopio electrónico de barrido utilizado para las imágenes presentadas en este trabajo es marca Philips, modelo SEM 515 con analizador dispersivo en energía marca EDAX, modelo Génesis 2.000. El filamento del equipo es de Tungsteno.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los microscopios sólo requieren que estas sean conductoras. En este trabajo las muestras fueron sometidas a pulido utilizando papeles de pulido metalográfico de granulometría decreciente. Posteriormente, se continuó el pulido con pasta diamantada hasta granulometría de fracciones de micrón. Finalmente, para poder observar la microestructura se realizó un ataque químico selectivo utilizando una solución de ácido fluorhídrico y ácido nítrico.

Para una mejor descripción de las bases de esta técnica, así como de sus aplicaciones se puede consultar la bibliografía especializada [3.3].

3.2.3. Espectroscopía Dispersiva en 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. Esto permite determinar la composición elemental de la muestra en regiones del tamaño de 1 μm .

3.3. Caracterización electroquímica de las aleaciones

3.3.1. Diseño de la celda electroquímica

Para caracterizar electroquímicamente las aleaciones, se diseñó 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. Se realizaron uniones entre los compartimientos de tal forma de permitir el paso del electrolito.

En la figura 3.6 se puede ver un esquema de la celda junto a una imagen fotográfica de la misma.

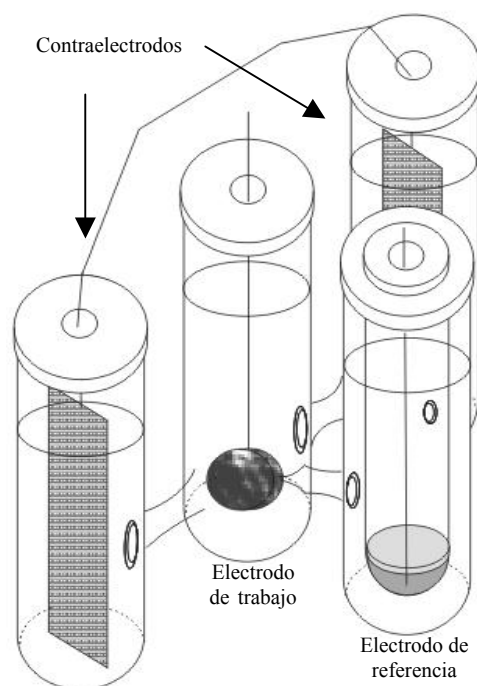


Figura 3.6. Esquema y foto de una de las celdas electroquímicas utilizadas en este trabajo.

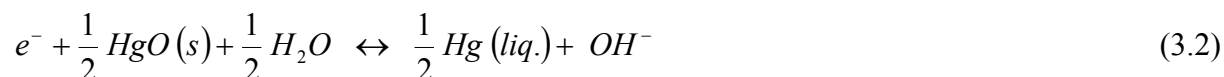
El sistema está formado por tres tipos de electrodos:

- **Electrodo de trabajo:** es el electrodo que contiene la aleación a estudiar. Para preparar el electrodo se mezclaron polvos de aleación (tamaño de partícula $< 125 \mu\text{m}$) y fragmentos de carbón (Vulcan XC-72) al que se le efectuó un proceso de *teflonado**. Luego, ésta mezcla se prensó junto con una malla de Níquel, la cual está unida a un alambre del mismo metal que funciona como colector de corriente, obteniéndose un electrodo con forma de disco de aproximadamente 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor. La presión utilizada fue de 200 MPa. El material de carbono actúa como soporte de los polvos de la aleación, al mismo tiempo que funciona como conductor de corriente. El proceso de teflonado sobre el carbono se hace para obtener un material más esponjoso a los fines de mejorar su característica de soporte.
- **Electrodo de referencia:** en este trabajo se ha utilizado el electrodo de referencia de *Mercurio/óxido de Mercurio* (Hg/HgO), 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. En la figura 3.6 se puede observar que en la unión entre los compartimentos del electrodo de referencia y del electrodo de trabajo hay una pieza de vidrio que se estrecha acercándose al electrodo de trabajo. Este dispositivo se denomina *capilar de Luggin* y permite disminuir el error en la

* El procedimiento para el teflonado consta de los siguientes pasos:
 Se colocan 3,5 g de carbón *Vulcan XC 72* en 125 ml de agua destilada en agitación.
 Se agrega gota a gota 3,5 ml de *Solución de PTFE* en la solución en agitación.
 Se deja en agitación durante 1 h.
 Se deja decantar 30 min.
 Se filtra al vacío y se seca en estufa a 100 °C por 12h.
 Se muele en procesadora.

medición del potencial debido a la caída óhmica. En el esquema se puede apreciar el Mercurio metálico (gris oscuro) y el óxido de Mercurio (gris claro).

La reacción reversible que se produce en el electrodo es:



lo que determina que el potencial del electrodo Hg/HgO a temperatura ambiente referido al electrodo normal de Hidrógeno esté dado por:

$$E^{\circ} (V) = 0,926 - 0,0591 \text{ pH} \quad (3.3)$$

tomando como unidad a la actividad del agua. Reordenando la fórmula, para expresarla en términos de concentración de oxhidrilos $[\text{OH}^{-}]$, resulta

$$E^{\circ} (V) = 0,0986 - 0,0591 \log [\text{OH}^{-}] \quad (3.4)$$

En este trabajo se utilizó hidróxido de Potasio (KOH, 7M) como electrolito. Para esta solución alcalina resulta $E^{\circ} = 0,049 \text{ V}$.

➤ **Contraelectrodo:** este electrodo es necesario para permitir la circulación de corriente en la celda. Está constituido por una malla de Níquel, 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.

3.3.2. Técnicas

Para las mediciones electroquímicas se utilizaron básicamente dos equipos:

- un equipo ciclador diseñado y construido en laboratorio (ciclado de carga-descarga).
- un potencióstato/galvanostato marca Autolab, modelo PGSTAT 30 (espectroscopía de impedancia electroquímica, *HRD*).

Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente.

3.3.2.1. Ciclado de carga – descarga

Esta técnica se utiliza para conocer la cantidad de Hidrógeno absorbido por la aleación midiendo la capacidad de descarga electroquímica expresada en miliampere hora por gramo de aleación (mA.h/g). Se denomina ciclo de carga-descarga a una carga y descarga completa. En la figura 3.7, se esquematizan los dos procesos de carga y descarga electroquímica junto a las reacciones que ocurren en dichos procesos.

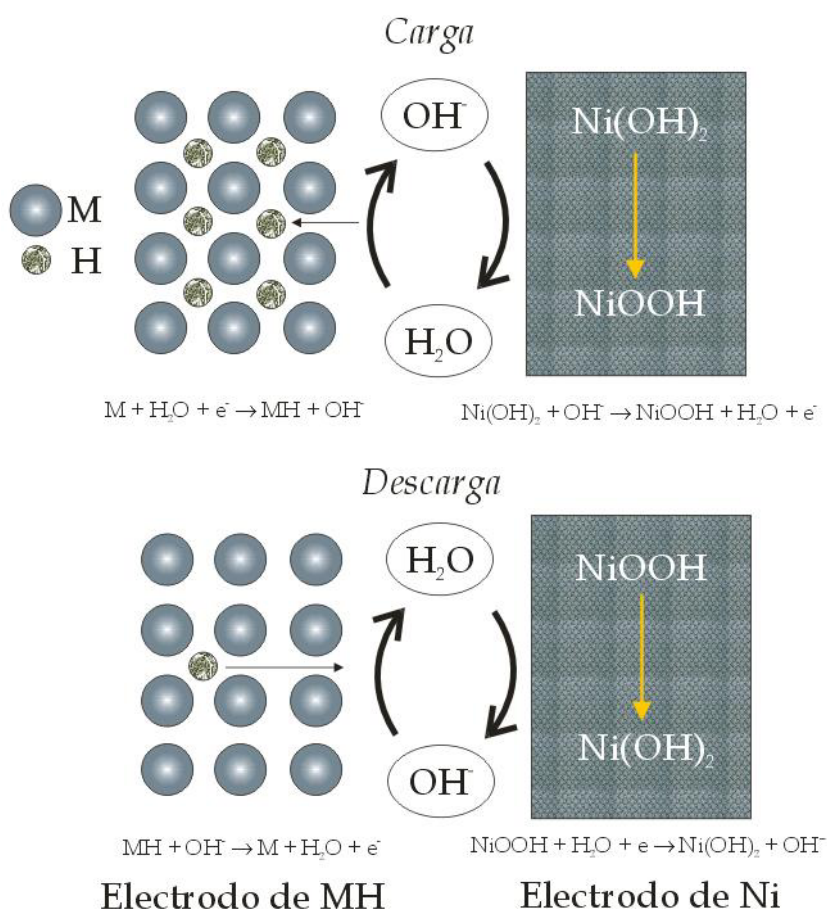


Figura 3.7. Esquema representativo de los procesos de carga y descarga que ocurren en una batería de Níquel e hidruro metálico.

La carga consiste en la absorción de Hidrógeno por la aleación (*i. e.* la formación del hidruro) y se realizó aplicando una corriente catódica a la celda electroquímica 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 (*e. g.* 2,5 h) debido a que existen numerosos fenómenos (oxidación, irreversibilidad, resistencias del sistema, etc.) que impiden esa linealidad. De todas maneras, 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. 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 llegara a $-0,6$ V (t_d). A este producto se lo dividió por la masa de aleación utilizada (m_a) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$C_d = \frac{I_d t_d}{m_a} \quad (3.5)$$

3.3.2.2. Descarga a distintos regímenes de corriente

Conocida también como *rate capability* o *High Rate Dischargeability (HRD)*, ésta técnica se utiliza para estudiar el comportamiento de la aleación en descargas rápidas utilizando distintos valores de corriente de descarga. Como se mencionó en el capítulo 1 (ver Sección 1. 2. 2.), a medida que se eleva 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 de manera similar a lo realizado en los experimentos de ciclado, variando solamente las corrientes de descarga. De acuerdo a los valores de capacidad obtenidos en las aleaciones, el rango de corrientes de descarga utilizadas varía aproximadamente de $0,1 C_v$ a $1 C_v$, siendo C_v el parámetro de descarga explicado en el capítulo 1 (Sección 1. 2. 3. 1.).

3.3.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Se denomina impedancia (Z) a la oposición que presenta un circuito eléctrico a la circulación de una corriente alterna, existiendo en el circuito componentes capacitivos y/o inductivos. La impedancia establece la relación entre el potencial (E) y la intensidad de corriente (I).

$$Z = \frac{E}{I} \quad (3.6)$$

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIE*) consiste en aplicar una señal sinusoidal de tensión a un electrodo y estudiar su respuesta en corriente a diferentes valores de frecuencia.

La impedancia de un sistema, a una dada frecuencia, está definida por la razón entre las amplitudes de las señales de corriente y tensión alterna y por el ángulo de fase. Un registro de los valores de impedancia a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”.

Esta técnica es muy poderosa para estudiar separadamente las distintas etapas que forman parte de un mecanismo de reacción en un electrodo o en una interfase electroquímica, en el caso de que dichas etapas tengan tiempos de relajación suficientemente diferentes. En el capítulo 4 se explicará con más detalle todo lo relacionado con ésta técnica, así como también el desarrollo matemático de sus ecuaciones fundamentales.

Para este trabajo, las mediciones de *EIE* se realizaron con un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. Este equipo cuenta con un dispositivo generador y medidor de frecuencias (*FRA*, por sus siglas en inglés *Frequency Response Analyzer*), el cual es operativo en un rango de frecuencias de 1 MHz a 0,1 mHz.

Las mediciones de EIE se hicieron tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- **Rango de frecuencia.** Es recomendable que el rango de frecuencia usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas (por ejemplo 10^{-2} a 10^5 Hz). El rango utilizado en el presente trabajo fue aproximadamente de 10^{-4} a 10^4 Hz.
- **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. Para ello, se recomienda generalmente el uso de una amplitud inferior a 10 mV. La amplitud utilizada en las mediciones realizadas para esta tesis fue de 6 mV.
- **Señales espurias.** La técnica de *EIE* es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. El diseño de la celda, comprendiendo dos contraelectrodos y un capilar de Luggin, ayudan a minimizar estas señales.
- **Número de datos.** Cuanto más elevado sea el número de frecuencias en un espectro de impedancia, mayor será la exactitud de cualquier análisis de datos pero consecuentemente se incrementará 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 con 46 valores de frecuencia, los cuales resultaron suficientes para el propósito de esta tesis.

3.4. Molienda mecánica

El proceso de Molienda Mecánica involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas (de elementos tales como metales puros, aleaciones, etc.), al estar sometidas a una molienda constante, pudiendo alcanzarse mediante ésta técnica tamaños submicrométricos de partícula y hasta la aleación de los elementos a niveles atómicos (Aleado Mecánico). Durante el proceso los polvos son expuestos a fuerzas de compresión y corte provocadas por los impactos del medio de molienda.

Para la molienda mecánica se utiliza una gran variedad de elementos de molienda (bolas, barras o rodillos) en molinos tales como mezcladores, agitadores, planetarios, atricionadores,

vibratorios, horizontales, etc.; el nombre del molino está dado por el tipo de movimiento que realiza durante el procedimiento, lo que conlleva a disponer de varias intensidades de molienda (alta, media o baja energía). El proceso puede efectuarse en medio húmedo (líquidos) o seco bajo diferentes atmósferas (aire, Argón, Hidrógeno, etc). Los parámetros típicos a tener en cuenta en ésta técnica son el tiempo de molienda y la relación másica bolas/material. Una completa información acerca de la molienda mecánica y el aleado mecánico se puede encontrar en la siguiente ref. [3.4]

En el presente trabajo, se utilizó esta técnica solamente para lograr una mejor distribución entre polvos de la aleación ZrCrNi y distintos intermetálicos de fórmula Zr_xNi_y ; estos polvos se colocaron en un molino de bolas planetario marca Retsch Tipo S-1/2, en una proporción de 80/20 % m/m respectivamente, con un tamaño de partícula inicial inferior a 125 micrones en todos los casos. La molienda se llevó a cabo al aire, durante 15 minutos a una velocidad de 90 revoluciones por minuto.

REFERENCIAS

[3.1] C. Suryanarayana, Grant Norton M.; “X-Ray Diffraction: A Practical Approach”, Springer, (1998).

[3.2] B. E. Warren; “X-ray Diffraction”, Courier Dover Publications, (1990).

[3.3] L. Reimer; “Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis”, Springer, (1998).

[3.4] C. Suryanarayana; “Mechanical Alloying and Milling”, Elsevier, (2001).

Capítulo 4

Modelo de respuesta de impedancia del electrodo de hidruro metálico

En este capítulo, se describe el modelo fisicoquímico desarrollado en laboratorio y utilizado en el presente trabajo para determinar, a través de los datos obtenidos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), distintos parámetros fisicoquímicos de interés. Éstos permiten interpretar mejor los fenómenos que ocurren en las reacciones de electrodo. Para una mayor comprensión, en la primera parte del capítulo se hace una introducción a la técnica de EIE y a sus ecuaciones fundamentales.

4.1. Introducción

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. 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 [4.1], ya que los datos obtenidos por EIE permiten tener información sobre la estructura de dichas interfases y sobre las reacciones que allí ocurren. La técnica distingue los subprocesos que ocurren en un sistema según las diferentes constantes de tiempo de los mismos, pudiéndose entonces estudiarlos separadamente y obtener valores de parámetros de dichos subprocesos.

El uso de esta técnica ha ido creciendo en forma considerable utilizándose en variados temas de investigación, tales como celdas de combustible [4.2 - 4.4], biosensores [4.5, 4.6], corrosión [4.7, 4.8], etc. En forma similar, su utilización en el estudio de baterías de NiMH ha ido en constante aumento, aplicándose en el análisis del mecanismo de reacción de los electrodos [4.9 - 4.15].

4.2. Consideraciones generales

La resistencia eléctrica es la oposición que presenta la materia al flujo de corriente eléctrica a través de la misma. Esta resistencia puede tener componentes puros (resistencia ideal), capacitivos e inductivos.

La resistencia ideal (R_i) disipa energía en forma de calor según la Ley de Joule y está definida como $R_i = V/I$, siendo V el voltaje e I la corriente. R_i cumple con los siguientes requisitos:

- la Ley de Ohm (“el cociente entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente es una constante”) es válida a cualquier valor de corriente o voltaje.

- las señales alternas de voltaje o corriente están en fase.
- el valor de R_i es independiente de la frecuencia.

Cuando existen componentes capacitivos y/o inductivos, estos requisitos dejan de cumplirse y la resistencia eléctrica se denomina *impedancia*.

La impedancia es considerada una función de transferencia, la cual es una función matemática que representa la respuesta de un sistema a una señal de entrada o excitación exterior.

Esta clase de funciones se definen para sistemas *lineales e invariantes en el tiempo* (sistemas LIT). Las características de estos sistemas se definen de la siguiente manera:

Linealidad: Sea $y_1(t)$ la respuesta del sistema a una entrada $x_1(t)$ y sea $y_2(t)$ la respuesta del sistema a una entrada $x_2(t)$, el sistema será lineal si

- La respuesta a $x_1(t) + x_2(t)$ es $y_1(t) + y_2(t)$ (aditividad)
- La respuesta a $bx_1(t)$ es $by_1(t)$, donde b es una constante cualquiera (escalamiento)

Invariancia en el tiempo: Un sistema es invariante en el tiempo si un corrimiento de tiempo en la señal de entrada produce un corrimiento de tiempo en la señal de salida, esto es

- La respuesta a $x_1(t - t_0)$ es $y_1(t - t_0)$

Experimentalmente, la *espectroscopía de impedancia electroquímica* se realiza aplicando una señal sinusoidal de excitación de pequeña amplitud a un electrodo estudiando la señal de respuesta del mismo a distintos valores de frecuencia. La amplitud de la señal de entrada debe ser pequeña para trabajar en un sistema seudo lineal, ya que la relación corriente potencial generalmente no es lineal (figura 4.1). El hecho de trabajar en un sistema lineal simplifica enormemente el análisis matemático.

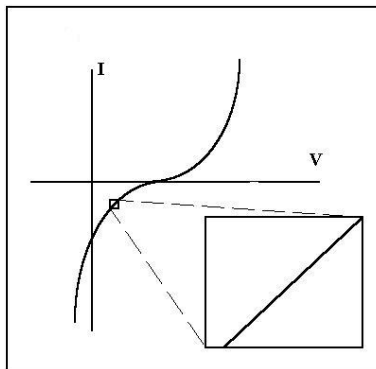


Figura 4.1. Curva corriente-potencial y porción de la misma presentando seudo linealidad.

En un sistema lineal (o pseudo-lineal), la respuesta a una señal sinusoidal será una senoide con igual frecuencia pero con distinto ángulo de fase.

Si se considera una señal de excitación de voltaje alterno (V), ésta se puede representar por la siguiente ecuación:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4.1)$$

siendo V_0 la amplitud máxima de la señal y ω la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia de la señal en Hz). En un sistema lineal, la respuesta en corriente será:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \alpha) \quad (4.2)$$

siendo I_0 la amplitud máxima y α el desfase que existe entre las dos señales (ver figura 4.2).

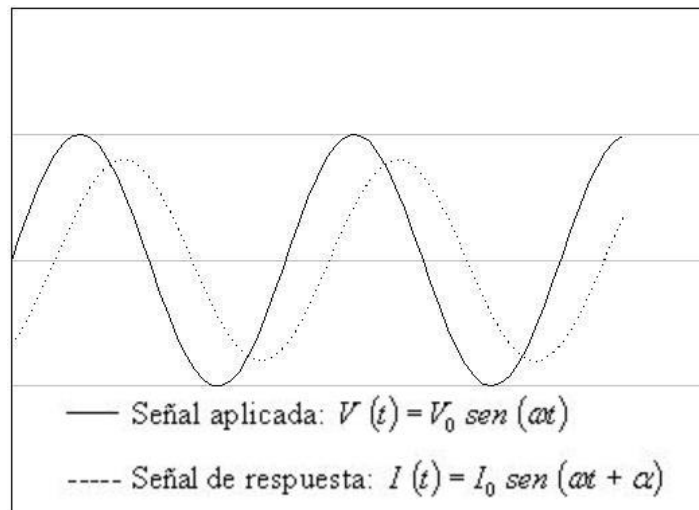


Figura 4.2. Aplicación de una señal de excitación de voltaje y su respuesta en corriente.

Tomando una expresión análoga a R_i :

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \alpha)} \quad (4.3)$$

La impedancia se puede expresar en forma de número complejo a través de la *relación de Euler*, la cual establece que para todo número real x se cumple:

$$e^{ix} = \cos(x) + i \operatorname{sen}(x) \quad (4.4)$$

siendo $i = \sqrt{-1}$. Se puede definir entonces la parte real (Z') y la parte imaginaria (Z'') de la expresión compleja de la impedancia, así como su módulo ($|Z|$) y argumento ($\operatorname{Arg} Z$), (ver tabla 4.1).

Tabla 4.1. Expresión compleja de la impedancia.

$Z = Z_0 e^{i\alpha} = Z_0 (\cos(\alpha) + i \operatorname{sen}(\alpha))$	
Parte real	$Z' = Z_0 \cos(\alpha)$
Parte imaginaria	$Z'' = Z_0 \operatorname{sen}(\alpha)$
Módulo	$Z_0 = Z = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Argumento	$\operatorname{Arg} Z = \arctan \frac{Z''}{Z'} = \alpha$

Los diagramas frecuentemente utilizados para mostrar los datos obtenidos por *EIE* son los *diagramas de Bode* y el *diagrama de Nyquist*. El diagrama de Nyquist, también conocido como diagrama en el plano complejo, consiste en graficar la componente real (Z') de la impedancia en el eje x y la componente imaginaria ($-Z''$) en el eje y . Los diagramas de Nyquist se utilizan para obtener parámetros de los espectros de impedancia y para relacionar fácilmente los datos con un modelo fisicoquímico o de circuitos eléctricos equivalentes. Sin embargo, estos gráficos no presentan toda la información ya que no muestran la frecuencia a la que se midió cada valor de impedancia. Los diagramas de Bode son dos, representándose en el eje x el logaritmo de la frecuencia angular ($\log(\omega)$) y en el eje y tanto el logaritmo del módulo ($\log |Z|$) como el argumento o ángulo de fase (α). Estos diagramas, a diferencia de los de Nyquist, muestran toda la información necesaria.

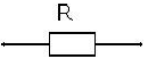
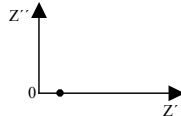
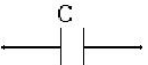
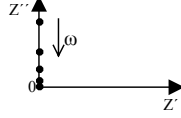
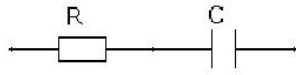
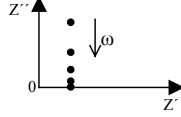
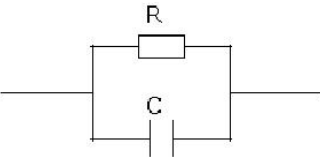
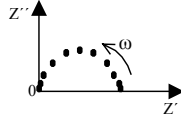
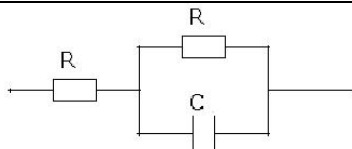
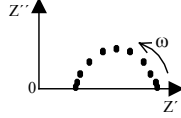
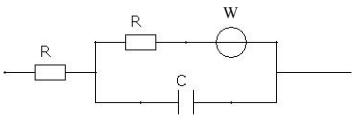
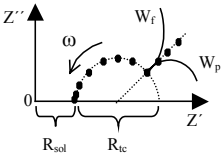
Los datos obtenidos por *EIE* pueden ser modelados matemáticamente de dos maneras:

- obteniendo la expresión de la función de impedancia a partir del desarrollo de un modelo fisicoquímico basado en balances de carga y materia (método utilizado en esta tesis)
- mediante la construcción de un circuito eléctrico equivalente cuyos elementos, tales como resistencias, capacitores, inductancias, componentes matemáticos, etc., representen las distintas características del sistema (la resistencia del electrolito, la doble capa que se forma en la interfase electrodo/solución, la transferencia de carga que ocurre durante un proceso faradaico, etc.). La dificultad que tiene este método estriba en que una misma respuesta de impedancia puede ser representada, a veces, por varios circuitos equivalentes.

En la tabla 4.2 se muestran los diagramas de Nyquist generados por *EIE* en distintos elementos y circuitos equivalentes. En los diagramas se señala la dirección en que aumenta la frecuencia

($\omega = 2\pi f$). Las inductancias no se considerarán aquí, debido a que en celdas electroquímicas generalmente se aprecian a elevados valores de frecuencia (> 1 MHz) [4.16].

Tabla 4.2. Circuitos eléctricos equivalentes y los diagramas de Nyquist correspondientes a cada uno de dichos circuitos.

Elemento	Circuito equivalente	Expresión de la impedancia	Diagrama de Nyquist
Resistencia (R)		$\frac{V}{I} = R$ $Z_R(i\omega) = R$ <i>R no depende de la frecuencia, solo tiene componente real.</i>	
Capacitor (C)		$\frac{\partial q}{\partial V} = C = I \frac{\partial t}{\partial V}$ $I = C \frac{\partial V}{\partial t} \xrightarrow{\text{TF}} I(i\omega) = C(i\omega)V(i\omega)$ $\frac{I(i\omega)}{V(i\omega)} = Z_C(i\omega) = \frac{1}{i\omega C}$	
R + C en serie		$Z_{RC} = Z_R + Z_C$ $Z_{RC}(i\omega) = R + \frac{1}{i\omega C}$	
R + C en paralelo		$\frac{1}{Z_{R C}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}$ $Z_{R C}(i\omega) = \frac{R}{1 + i\omega C R}$	
R en serie con R + C en paralelo		$Z(i\omega) = R + \frac{R}{1 + i\omega C R}$	
Circuito de Randles		$Z(i\omega) = R + \frac{R + W}{1 + i\omega C (R + W)}$	

Un elemento adicional muy utilizado cuando se usan circuitos equivalentes para ajustar datos de *EIE* es el elemento de fase constante (*CPE* por sus siglas en inglés *constant phase element*).

$$CPE = \frac{1}{C (i \omega)^\alpha} \quad (4.5)$$

El *CPE* es un elemento que surgió como respuesta a la desviación respecto del comportamiento capacitivo ideal de los sistemas reales. Al exponente α se lo trata como una constante empírica sin hacer énfasis en su significado físico.

Los procesos de transporte de materia difusivos semi-infinitos son frecuentemente representados por una función llamada impedancia de Warburg, la cual es dependiente de la frecuencia. La impedancia Warburg se representa como una recta de pendiente unitaria en un diagrama Nyquist. Si la capa de difusión es limitada, dependiendo de las condiciones de contorno, puede describirse el proceso por medio de distintas funciones, siendo las más comunes las relacionadas a la presencia de superficies bloqueantes (W_b) y superficies de concentración constante (W_p) [4.17, 4.18]. En el diagrama de Nyquist correspondiente al circuito de Randles, se observan las distintas respuestas de impedancia Warburg.

En la tabla 4.3 se muestran las expresiones de la impedancia para el elemento Warburg y para el elemento de fase constante.

Tabla 4.3. Elementos de circuitos eléctricos equivalentes y la expresión de impedancia correspondiente a cada uno (C_p = capacitancia, n = N° de electrones, F = constante de Faraday, A = área de electrodo, D = coeficiente de difusión, C^* = concentraciones en el seno de la solución, (O especies oxidadas, R especies reducidas), δ = espesor de la doble capa eléctrica, α = exponente de valor inferior a 1 e $i = \sqrt{-1}$.)

Elemento	Impedancia
Warburg infinito película difusional semiinfinita	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O} C_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^*} \right) (\omega)^{-1/2} (1 - i)$
Warburg finito película difusional finita condición de contorno: superficie de concentración constante	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O} C_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^*} \right) (\omega)^{-1/2} (1 - i) \tanh \left(\delta \left(\frac{i \omega}{D} \right)^{1/2} \right)$
Elemento de fase constante	$\frac{1}{C_p (i \omega)^\alpha}$

El circuito de Randles mostrado en la tabla 4.2 es el que representa con mayor fidelidad a una reacción electroquímica simple, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- la primera resistencia (R) es considerada como la resistencia de la solución (R_{sol}). En el gráfico está representada por un punto que tiene componente imaginaria nula y su valor está dado por la distancia de dicho punto al eje y . La resistencia de una solución iónica depende de la concentración iónica, del tipo de iones, de la temperatura y de la geometría del sistema. Considerando una zona conductora de área transversal A y una separación l entre los electrodos de referencia y trabajo, la resistencia de la solución está definida como

$$R = \frac{l}{\kappa A} \quad (4.6)$$

donde κ es la conductividad específica de la solución.

- aquí, la letra C representa a la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dc}). Su valor depende del potencial de electrodo, temperatura, concentraciones iónicas, tipos de iones, capas de óxido, rugosidad del electrodo, adsorción de impurezas, etc.
- la resistencia en paralelo con C se considera como la Resistencia de Transferencia de Carga (R_{tc}). Esta resistencia refiere a la oposición que presenta el sistema a la reacción en la cual se transfieren electrones. La velocidad de dicha reacción depende de su tipo, de la temperatura, de la concentración de las especies y del potencial de electrodo.
- la impedancia Warburg (W) representa el transporte de materia difusivo.

4.3. Desarrollo del modelo

En este apartado se explica el desarrollo del modelo fisicoquímico realizado en laboratorio [4.19] y aplicado al estudio de los electrodos utilizados en este trabajo (capítulos 5 y 6). La expresión correspondiente a la función de impedancia total del electrodo (Z_T) obtenida del modelo, fue utilizada para el ajuste de datos experimentales de EIE , con el fin de obtener valores de parámetros fisicoquímicos de interés de las diversas aleaciones estudiadas.

4.3.1. Aspectos generales

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 encuentra 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 (figura 4.3). A la malla se encuentra unido un alambre de níquel que actúa como colector de corriente. Se considera un electrodo plano de espesor L . El electrolito llena los intersticios entre las partículas de aleación y las de carbón.

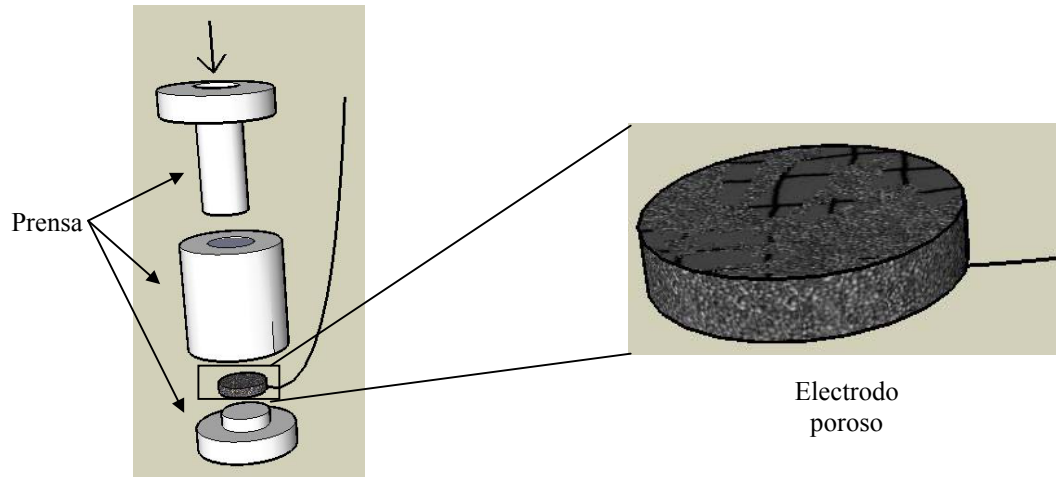


Figura 4.3. Esquema del prensado del electrodo.

- Las partículas de aleación contenidas en el electrodo se consideran de geometría esférica, con un radio de partícula promedio r_a .
- Los átomos de Hidrógeno son incorporados electroquímicamente, ocurriendo este proceso solamente en las partículas de aleación.
- El transporte difusivo de H en el metal es descrito por las leyes de Fick.
- Dada la pequeña amplitud de la señal de excitación de potencial, no se consideran gradientes de concentración en el electrolito.
- Se considerará conductividad finita en las fases líquida y sólida [4.20, 4.21].
- Los átomos de Hidrógeno que difunden en el metal se consideran neutros.

Para facilitar la comprensión del desarrollo del modelo, se muestra un esquema del sistema electroquímico en la figura 4.4. 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 j , es decir, la corriente por unidad de área, A/cm^2) tanto en la solución electrolítica (subíndice l de *líquido*) como en el material del electrodo (subíndice s de *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.

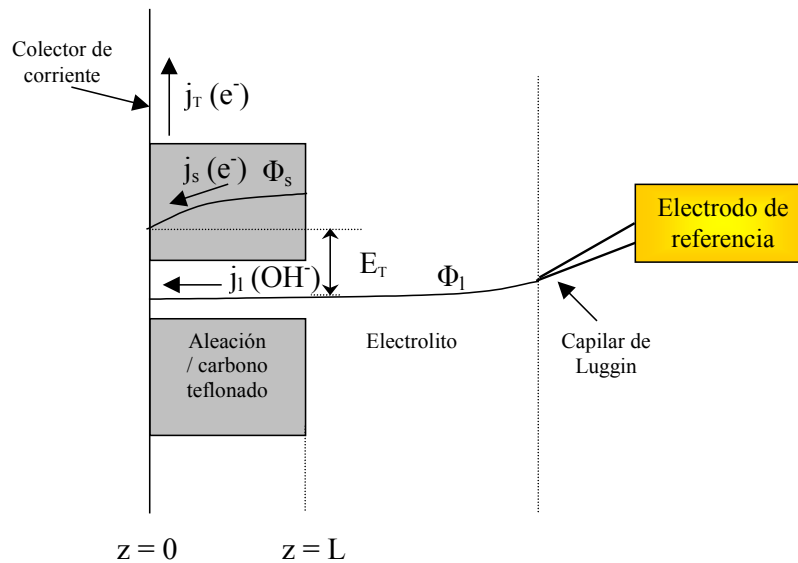


Figura 4.4. Esquema representativo del sistema electroquímico estudiado.

La densidad de corriente total j_T (obtenida en el colector de corriente) y el potencial total E_T medido experimentalmente (diferencia de potencial entre el colector de corriente del electrodo y el electrolito) tienen las siguientes expresiones:

$$j_T = j_l + j_s \quad (4.7)$$

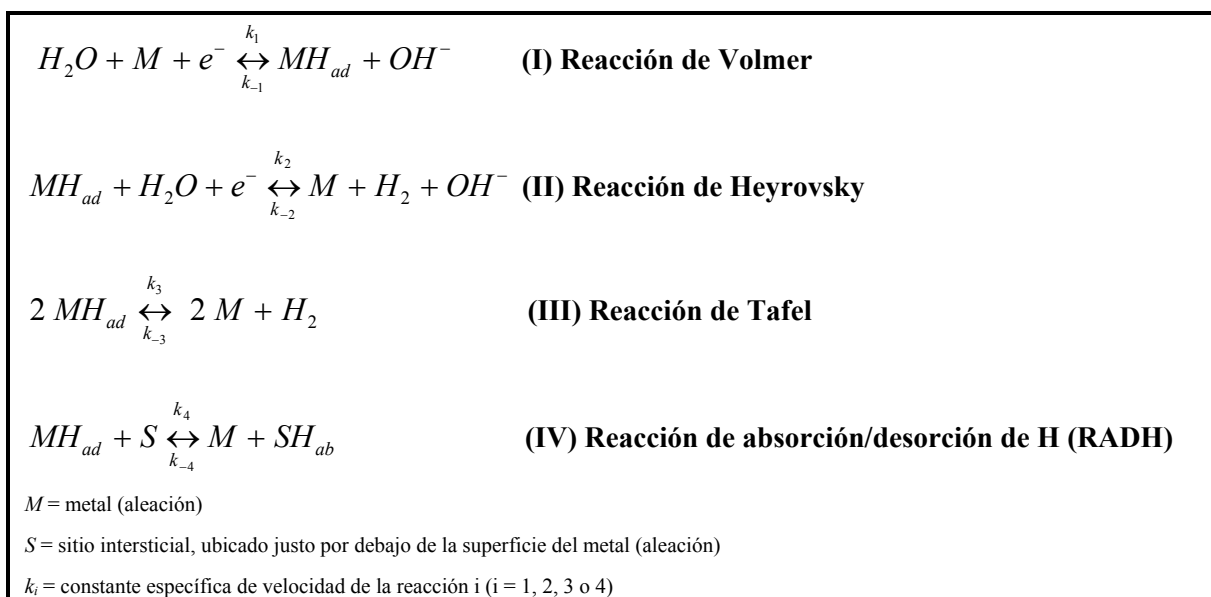
$$E_T = (\Phi_s)_{z=0} - (\Phi_l)_{z=L} \quad (4.8)$$

Como ya se mencionó en el capítulo 1 (ítem 1.1.1.), el proceso de *hidruración/deshidruración* se compone de varias etapas, las cuales se pueden enumerar como sigue:

- 1) Transporte de las moléculas de agua desde el seno de la solución a la superficie del electrodo.
- 2) Transferencia de carga y adsorción de átomos de H en un sitio activo de la superficie (etapa de Volmer).
- 3) Transporte desde la superficie al seno de la solución de los oxhidrilos producidos en la etapa de Volmer.
- 4) Absorción de los átomos de H adsorbidos.
- 5) Difusión de los átomos de H hacia el interior de la partícula de aleación.
- 6) Formación del hidruro.

Sin embargo, en dicho proceso pueden ocurrir otras reacciones secundarias, correspondientes a la generación de gas Hidrógeno en la superficie de las partículas metálicas, a partir de la unión de dos átomos de Hidrógeno adsorbidos en dicha superficie. En el siguiente cuadro, se

plantean las reacciones principales de los procesos de hidruración y de desprendimiento de gas Hidrógeno. Por simplicidad, las reacciones fueron rotuladas con números romanos.



En el cuadro, la reacción de Volmer representa la adsorción electroquímica de un átomo de H sobre un sitio superficial del metal. A partir de esta adsorción, el Hidrógeno puede absorberse en el metal penetrando en el mismo (**reacción de absorción/desorción de Hidrógeno, RADH**) para luego difundir y formar el hidruro o bien puede generarse gas Hidrógeno en la superficie metálica por reacción electroquímica (Heyrovsky) o química (Tafel) (figura 4.5). Obviamente, las reacciones de Tafel y Heyrovsky no son deseables en una batería de NiMH ya que disminuyen el rendimiento; ambas reacciones pueden ser simultáneas pero usualmente predomina la reacción de Heyrovsky por lo que en este caso la reacción (III) no será considerada [4.22].

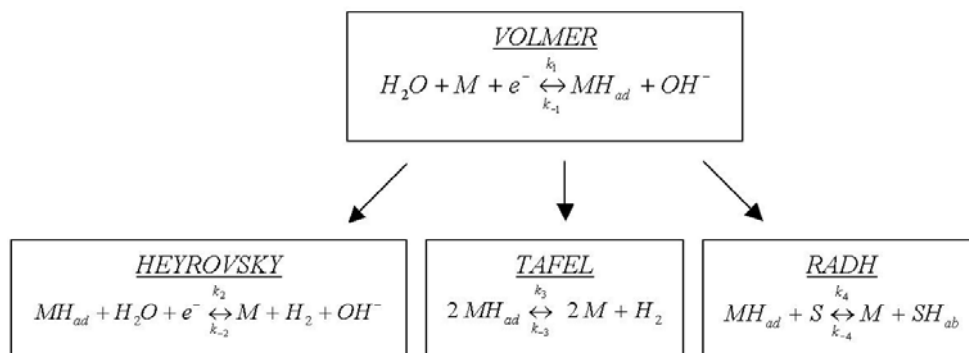


Figura 4.5. Reacciones paralelas que pueden ocurrir en el sistema luego de la adsorción del átomo de H.

Las velocidades de estas reacciones se denotarán con la letra v_i donde $i = I, II, III$ o IV .

En los siguientes apartados, se estudian por separado los distintos procesos que ocurren en el electrodo de MH en la descarga electroquímica.

4.3.2. Balance de materia en la fase líquida

En la fase líquida, el transporte de cargas se debe al movimiento de iones presentes en el electrolito. Los procesos que pueden contribuir al transporte de cargas son: difusión (causado por gradientes de concentración), migración (debido a un campo eléctrico) y convección (debido al movimiento global del fluido).

El electrolito utilizado fue KOH 7M. El electrolito se disocia en iones OH^- y K^+ , resultando iguales las concentraciones de los iones (c) en el seno de la solución, dado el principio de electroneutralidad.

$$c_{\text{K}^+} = c_{\text{OH}^-} = c \quad (4.9)$$

Al considerar un electrodo plano cuyas dimensiones son grandes con respecto a su espesor L , se pueden despreciar los efectos de borde. Se puede asumir entonces que las concentraciones y potenciales son constantes en las direcciones x y y ; por lo tanto el balance de materia en el líquido (con respecto a las especies OH^- que transportan la corriente) solo se hace referido a la dirección z , y está dado por:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{\text{OH}^-}}{\partial t} = D \varepsilon \frac{\partial^2 c_{\text{OH}^-}}{\partial z^2} - \frac{t_-}{F} \frac{\partial j_l}{\partial z} - \frac{j_f}{F} a_a \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial j_l}{\partial z} = j_{dc} a_i + j_f a_a \quad (4.11)$$

En estas ecuaciones ε representa la porosidad del electrodo, t es el tiempo, D es el coeficiente de difusión del electrolito, t_- es el número de transporte del anión (es decir, la fracción de la corriente total que es transportada por el anión, en este caso OH^-), F es la constante de Faraday, j_f es la densidad de corriente faradaica (densidad de corriente producida exclusivamente por reacciones de oxidación/reducción), a_a es el área activa por unidad de volumen de electrodo (refiriéndose al área de las partículas de aleación donde se transfiere la carga), j_{dc} es la densidad de corriente de carga de la doble capa eléctrica y a_i es el área interfacial por unidad de volumen de electrodo (en este caso el área interfacial comprende tanto a las partículas de aleación como a las de carbón teflonado).

4.3.3. Ley de Ohm en la fase líquida

Si puede despreciarse el gradiente de concentración de OH y el aporte convectivo, el transporte de carga en el electrolito es puramente migratorio, pudiendo ser descrito por la ley de Ohm:

$$j_l = -\kappa \frac{\partial \Phi_l}{\partial z} \quad (4.12)$$

donde κ es la conductividad efectiva del medio líquido.

4.3.4. Ley de Ohm en la fase sólida

Los electrones producidos según la Reacción de Volmer son transportados por el campo eléctrico en la fase sólida hacia el colector de corriente. Considerando la ley de Ohm en esta fase, se obtiene fácilmente la siguiente expresión para la corriente en el sólido:

$$j_s = -\sigma \frac{\partial \Phi_s}{\partial z} \quad (4.13)$$

donde σ es la conductividad efectiva del sólido.

4.3.5. Transporte de los átomos de Hidrógeno en las partículas de metal

Para describir este fenómeno se consideran partículas de geometría esférica (de radio promedio r_a) y difusión radial, despreciando el transporte por convección y migración. Teniendo en cuenta las leyes de Fick de la difusión en coordenadas esféricas, el flujo de H por unidad de área (J_H) resulta:

$$J_H = -D_H C_{H_{ab}, \max} \frac{\partial X}{\partial r} \quad (1^\circ \text{ ley de Fick}) \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_H C_{H_{ab}, \max} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right) = -\frac{1}{C_{H_{ab}, \max} r^2} \left(\frac{\partial [r^2 J_H]}{\partial r} \right) \quad (2^\circ \text{ ley de Fick}) \quad (4.15)$$

siendo r la coordenada radial y D_H el coeficiente de difusión de H en el material activo. X se define como:

$$X = \frac{C_{H_{ab}}}{C_{H_{ab} \max}} \quad (4.16)$$

Aquí, $C_{H_{ab}}$ es la concentración de átomos de H absorbidos y $C_{H_{ab} \max}$ la máxima concentración de átomos de H absorbidos en el metal. Las condiciones de contorno en este caso son:

$$\text{en } r = 0 \rightarrow J_H = 0 \quad (\text{debido a consideraciones de simetría})$$

$$\text{en } r = r_a \rightarrow J_H = v_{IV} \quad (v_{IV} \text{ es la velocidad de reacción de RADH})$$

4.3.6. Ecuaciones de velocidad para las reacciones involucradas

Como se mencionó anteriormente, la reacción de Tafel no será tenida en cuenta en el desarrollo del modelo, considerando $v_{III} \ll v_{IV}$. Por lo tanto las reacciones analizadas para los procesos de evolución y absorción/desorción de H son (I), (II) y (IV). Las velocidades de estas reacciones pueden expresarse en términos de las constantes específicas de velocidad k_i y de la superficie metálica cubierta por átomos de H adsorbidos (θ).

$$v_I = k_1 (1 - \theta) - k_{-1} \theta \quad (4.17)$$

$$v_{II} = k_2 \theta - k_{-2} (1 - \theta) \quad (4.18)$$

$$v_{IV} = k_4 \theta (1 - X_s) - k_{-4} (1 - \theta) X_s \quad (4.19)$$

siendo $X_s = C_{H_{ab} s} / C_{H_{ab} \max}$, $C_{H_{ab} s}$ es la concentración de átomos de H absorbidos justo por debajo de la superficie de las partículas de metal (a $r = r_a$).

Las concentraciones del electrolito y el agua están incluidas en las constantes k_i . La expresión para estas constantes corresponde a la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_i^0 \exp(b_i E) \quad (4.20)$$

$$\text{siendo } b_i = -\frac{\beta_i^* F}{RT} \quad (4.21)$$

$$k_{-i} = k_{-i}^0 \exp(b_{-i} E) \quad (4.22)$$

$$\text{siendo } b_{-i} = \frac{(1 - \beta_i^*) F}{RT} \quad (4.23)$$

El parámetro β^* es el denominado *factor de simetría* que aparece en la ecuación de Butler-Volmer presentada en el capítulo 1. Comúnmente se adopta el valor 0,5 para este parámetro, valor que será utilizado en la presente tesis para el ajuste de los datos de impedancia.

4.3.7. Sumario de las ecuaciones del modelo

Para tener una fácil referencia se hace un resumen de las ecuaciones fundamentales del modelo presentadas.

Densidad de corriente y potencial globales del sistema	$j_T = j_l + j_s \quad (4.7)$
	$E_T = (\Phi_s)_{z=0} - (\Phi_l)_{z=L} \quad (4.8)$
Balance de materia en la fase líquida	$\varepsilon \frac{\partial c_{OH^-}}{\partial t} = D \varepsilon \frac{\partial^2 c_{OH^-}}{\partial z^2} - \frac{t_-}{F} \frac{\partial j_l}{\partial z} - \frac{j_f}{F} a_a \quad (4.10)$
	$\frac{\partial j_l}{\partial z} = j_{dc} a_i + j_f a_a \quad (4.11)$
Ley de Ohm en la fase líquida	$j_l = -\kappa \frac{\partial \Phi_l}{\partial z} \quad (4.12)$
Ley de Ohm en la fase sólida	$j_s = -\sigma \frac{\partial \Phi_s}{\partial z} \quad (4.13)$
Transporte de los átomos de H en las partículas de metal	$J_H = -D_H C_{H_{ab}, \max} \frac{\partial X}{\partial r} \quad (4.14)$
	$\frac{\partial X}{\partial t} = D_H C_{H_{ab}, \max} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right) = -\frac{1}{C_{H_{ab}, \max} r^2} \left(\frac{\partial [r^2 J_H]}{\partial r} \right) \quad (4.15)$
Ecuaciones de velocidad para las reacciones involucradas	$v_I = k_1 (1 - \theta) - k_{-1} \theta \quad (4.17)$
	$v_{II} = k_2 \theta - k_{-2} (1 - \theta) \quad (4.18)$
	$v_{IV} = k_4 \theta (1 - X_s) - k_{-4} (1 - \theta) X_s \quad (4.19)$

Considerando las ecuaciones (4.7), (4.8), (4.12) y (4.13) se obtiene

$$j_l \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa} \right) = \frac{\partial (\Phi_s - \Phi_l)}{\partial z} + \frac{j_T}{\sigma} \quad (4.24)$$

La expresión presentada en la ecuación (4.8) para el potencial total se puede exponer de la siguiente manera:

$$E_T = \int_0^L \frac{j_s}{\sigma} dz - (\Phi_s - \Phi_l)_{z=L} \quad (4.25)$$

La expresión para la corriente faradaica se deduce de las expresiones de v_I y v_{II} (ecuaciones (4.17) y (4.18)) según

$$j_f(t) = F (v_I - v_{II}) \quad (4.26)$$

resultando

$$j_f(t) = F (k_1 (1 - \theta) - k_{-1} \theta - k_2 \theta + k_{-2} (1 - \theta)) \quad (4.27)$$

Todas estas ecuaciones constituyen el modelo completo del sistema. A partir de las mismas se deducirán las funciones de impedancia del sistema.

4.3.8. Función de impedancia total del electrodo

Como ya se ha mencionado, el electrodo de MH estudiado tiene una estructura porosa. Dicha estructura será considerada como un bloque compacto formado por partículas esféricas de aleación (de radio promedio r_a) y partículas de carbono (figura 4.6).

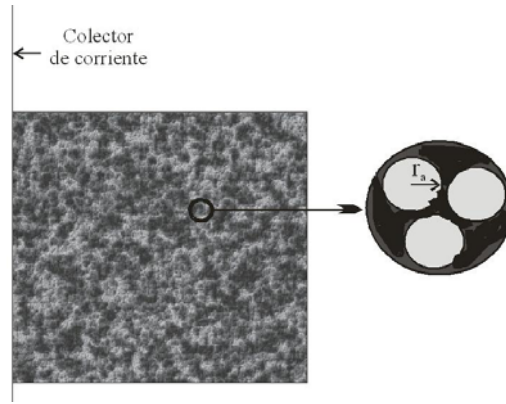


Figura 4.6. Representación esquemática del electrodo de MH.

La función de impedancia total del electrodo (Z_T) comprende a la impedancia de la interfase sólido/líquido (Z_i), es decir $Z_T = f(Z_i)$. La impedancia de la interfase, a su vez, incluye a la impedancia de la doble capa eléctrica (Z_{dc}) y a la impedancia faradaica (Z_F), ambas en paralelo, entonces $Z_i = f(Z_{dc}, Z_F)$.

La impedancia interfacial por unidad de volumen de electrodo ($\Omega \cdot \text{cm}^3$) se puede definir como:

$$Z_i = \frac{\Phi_s - \Phi_l}{j_{dc} a_i + j_f a_a} \quad (4.28)$$

Utilizando las ecuaciones (4.11), (4.12) y (4.13) resulta:

$$\Phi_s - \Phi_l = -Z_i \frac{\partial j_s}{\partial z} = Z_i \frac{\partial j_l}{\partial z} \quad (4.29)$$

Asumiendo κ , σ y Z_i independientes de z , podemos derivar el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial^2 (\Phi_l - \Phi_s)}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa} \right) \frac{1}{Z_i} (\Phi_l - \Phi_s) = 0 \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial^2 j_l}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa} \right) \frac{1}{Z_i} j_l + \frac{1}{\sigma Z_i} j_T = 0 \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial^2 j_s}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa} \right) \frac{1}{Z_i} j_s + \frac{1}{\sigma Z_i} j_T = 0 \quad (4.32)$$

Las condiciones de contorno para estas ecuaciones son:

En $z = 0$	En $z = L$
$j_s = j_T$	$j_l = j_T$
$\frac{\partial \Phi_s}{\partial z} = -\frac{j_T}{\sigma}$	$\frac{\partial \Phi_l}{\partial z} = -\frac{j_T}{\kappa}$
$\frac{\partial \Phi_l}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial \Phi_s}{\partial z} = 0$

Considerando estas condiciones de contorno y tomando la solución para la ecuación (4.30), la cual es una ecuación diferencial de segundo orden, se puede calcular la diferencia de potencial en $z = L$:

$$(\Phi_s - \Phi_l)_{z=L} = j_T \left(-\frac{1}{\lambda \sigma} \text{sen}(\lambda L) + \frac{1}{\kappa} \frac{\cos(\lambda L)}{\lambda \text{sen}(\lambda L)} \right) \quad (4.33)$$

$$\text{donde } \lambda^2 = -\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\kappa}\right) \frac{1}{Z_i} \quad (4.34)$$

Para resolver la integral de la ecuación (4.25) se necesita la solución de la ecuación (4.32), la que resulta:

$$j_s = -\left(\frac{A}{\lambda^2} \text{sen}(\lambda z) + \frac{B}{\lambda^2} \cos(\lambda z) + \frac{C}{\lambda^2}\right) \quad (4.35)$$

$$\text{donde } A = -\left(\frac{(j_T/\sigma Z_i) \cos(\lambda L) + C}{\text{sen}(\lambda L)}\right) \quad (4.36)$$

$$B = \frac{j_T}{\sigma Z_i} \quad (4.37)$$

$$C = \frac{j_T}{\kappa Z_i} \quad (4.38)$$

La solución para la integral es

$$\int_0^L \frac{j_s}{\sigma} dz = j_T \left(\frac{\kappa}{\lambda(\kappa + \sigma)} \left(\frac{\cos(\lambda L) - 1}{\sigma \operatorname{sen}(\lambda L)} \frac{\kappa}{\kappa} \right) (\cos(\lambda L) - 1) + \frac{\kappa}{\lambda(\sigma^2 + \sigma\kappa)} \operatorname{sen}(\lambda L) + \frac{L}{\kappa + \sigma} \right) \quad (4.39)$$

Reemplazando en la ecuación (4.25) las soluciones de las ecuaciones (4.33) y (4.39) se llega a la expresión resultante para el potencial total del sistema:

$$E_T = j_T \left[\left(\frac{\kappa}{\lambda(\kappa + \sigma)} \left(\frac{\cos(\lambda L) - 1}{\sigma \operatorname{sen}(\lambda L)} \frac{\kappa}{\kappa} \right) (\cos(\lambda L) - 1) + \frac{\kappa}{\lambda(\sigma^2 + \sigma\kappa)} \operatorname{sen}(\lambda L) + \frac{L}{\kappa + \sigma} \right) - \left(-\frac{1}{\lambda\sigma} \operatorname{sen}(\lambda L) + \frac{\frac{1}{\lambda} - \cos(\lambda L)}{\lambda \operatorname{sen}(\lambda L)} \cos(\lambda L) \right) \right] \quad (4.40)$$

La impedancia correspondiente al electrodo poroso, expresada por unidad de área geométrica transversal a la corriente que circula por el electrodo (A_{gt}) es

$$Z_T = \frac{E_T}{j_T} \frac{1}{A_{gt}} \quad (4.41)$$

Entonces, utilizando la ecuación (4.40) se llega a la ecuación general correspondiente a la impedancia total del electrodo:

$$Z_T = \frac{L}{A_{gt}(\kappa + \sigma)} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{\sigma}{\kappa} + \frac{\kappa}{\sigma} \right) \cosh \nu}{\nu \operatorname{senh} \nu} \right) \quad (4.42)$$

$$\text{siendo } \nu = L \left(\frac{\kappa + \sigma}{\kappa \sigma} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2} \quad (4.43)$$

La ecuación (4.42) representa la impedancia total del electrodo.

La impedancia de la interfase sólido/líquido Z_i está asociada a la impedancia de la doble capa eléctrica (Z_{dc}) y a la impedancia faradaica (Z_F), las cuales están conectadas en paralelo. Por lo tanto

$$\frac{1}{Z_i} = \frac{1}{Z_{dc}} + \frac{1}{Z_F} \quad (4.44)$$

La impedancia de la doble capa eléctrica es:

$$Z_{dc} = \frac{1}{i \omega C_{dc} a_i} \quad (4.45)$$

siendo i un número complejo, C_{dc} 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 $\omega = 2\pi f$ (f , frecuencia de la señal de entrada, en Hz).

La expresión para la impedancia faradaica es:

$$Z_F = \frac{Z_f}{a_a} \quad (4.46)$$

Z_f es la impedancia faradaica por unidad de área interfacial ($\Omega \cdot cm^2$) y a_a es el área activa por unidad de volumen (cm^{-1}).

El balance de materia para los procesos de evolución y absorción/desorción de H se puede expresar como:

$$g(t) = v_I - v_{II} - v_{IV} \quad (4.47)$$

$$g(t) = \Gamma_{H_{ad}}^{\max} \frac{\partial \theta}{\partial t} = k_1 (1 - \theta) - k_{-1} \theta - k_2 \theta + k_{-2} (1 - \theta) - k_4 \theta (1 - X_S) + k_{-4} (1 - \theta) X_S \quad (4.48)$$

donde $\Gamma_{H_{ad}}^{\max}$ es la concentración máxima de átomos de H adsorbidos en la superficie.

Como se mencionó anteriormente, en la superficie de las partículas de aleación ($r = r_a$) el flujo de átomos de H (J_H) es igual a la velocidad de la reacción IV (v_{IV}), resultando:

$$J_H|_{r=r_a} = k_4 \theta (1 - X_S) + k_{-4} (1 - \theta) X_S \quad (4.49)$$

La expresión para la impedancia faradaica por unidad de área interfacial puede hallarse linealizando las ecuaciones (4.27), (4.48) y (4.49) y utilizando Transformadas de Fourier con las mismas [4.23, 4.24], resultando:

$$Z_f(\omega) = \frac{R_{tc}}{1 + \frac{R_{tc} C_1 C_2}{\Gamma_{H_{ad}}^{\max} i \omega - C_3 - \frac{C_4 C_5 M(\omega)}{1 - M(\omega)}}} \quad (4.50)$$

donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, i representa un número complejo y C_1 , C_2 , C_3 , C_4 y C_5 son distintas constantes. $M(\omega)$ corresponde a la función de transferencia de masa [4.17, 4.25], formulada como:

$$M(\omega) = \frac{\Delta X_S(\omega)}{\Delta J_H(\omega)} \quad (4.51)$$

La expresión para $M(\omega)$ se obtiene utilizando las leyes de Fick para difusión radial en partículas esféricas de radio r_a , localizando la interfase electroquímica en $r = r_a$ y asumiendo, por características de simetría, la condición de contorno $J_H = 0$ en $r = 0$ [4.17], resultando:

$$M(\omega) = \frac{r_a}{C_{H_{ab}\max} D_H} \frac{1}{1 - \psi_a \coth(\psi_a)} \quad (4.52)$$

$$\text{siendo } \psi_a = r_a \sqrt{\frac{i \omega}{D_H}} \quad (4.53)$$

donde i representa un número complejo y D_H es el coeficiente de difusión de Hidrógeno en la aleación.

En la ecuación (4.50) las diferentes constantes que aparecen corresponden a:

$$\frac{1}{R_{tc}} = \left(\frac{\partial j_f}{\partial E} \right)_\theta = \frac{j_0 F}{RT} = -F (k_1 b_1 (1-\theta) - k_{-1} b_{-1} \theta + k_2 b_2 \theta - k_{-2} b_{-2} (1-\theta)) \quad (4.54)$$

$$C_1 = \left(\frac{\partial j_f}{\partial \theta} \right)_E = -F (-k_1 - k_{-1} + k_2 + k_{-2}) \quad (4.55)$$

$$C_2 = \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_\theta = k_1 b_1 (1-\theta) - k_{-1} b_{-1} \theta - k_2 b_2 \theta + k_{-2} b_{-2} (1-\theta) \quad (4.56)$$

$$C_3 = \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{E, X_s} = -k_1 - k_{-1} - k_2 - k_{-2} - k_4 (1 - X_s) - k_{-4} X_s \quad (4.57)$$

$$C_4 = \left(\frac{\partial g}{\partial X_s} \right)_{E, \theta} = k_4 \theta + k_{-4} (1 - \theta) \quad (4.58)$$

$$C_5 = - \left(\frac{\partial v_i}{\partial \theta} \right)_{X_s} = k_4 (1 - X_s) + k_{-4} X_s \quad (4.59)$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio en la ecuación (4.54).

Los parámetros θ y X_s corresponden a condiciones en estado estacionario: $j_f(t) = 0$, $g(t) = 0$. Las siguientes ecuaciones corresponden a condiciones de equilibrio, las cuales permiten reducir el número de parámetros independientes en el proceso de ajuste de los datos obtenidos por EIE.

$$j_0 = F (k_1 (1-\theta) + k_2 \theta) = F (k_{-1} \theta + k_{-2} (1-\theta)) \quad (4.60)$$

$$k_1 (1-\theta) = k_{-1} \theta \quad (4.61)$$

$$k_2 \theta = k_{-2} (1-\theta) \quad (4.62)$$

$$\frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{k_{-1}}{k_2} \quad (4.63)$$

$$X_s = \frac{K_{eq} \theta}{K_{eq} \theta + (1-\theta)} \quad (4.64)$$

$$\text{siendo } K_{eq} = \frac{k_4}{k_{-4}} \quad (4.65)$$

4.4. Ajuste de datos experimentales obtenidos por *EIE*

De la ecuación (4.50), Z_f puede ser calculada dando valores numéricos a los parámetros $D_H, j_0, r_a, k_i, b_i, \Gamma_{H_{ad}}^{\max}, \theta, X_s$ y $C_{H_{ab}, \max}$.

Z_F puede ser calculada usando la ecuación (4.46) con Z_f y a_a .

Z_{dc} es calculado en términos de la ecuación (4.45) con C_{dc} y a_i .

La impedancia interfacial Z_i es calculada usando la ecuación (4.44) con Z_F y Z_{dc} .

Finalmente, con valores numéricos para L, σ y κ e introduciendo el valor de Z_i en la ecuación (4.42), la impedancia total del electrodo (Z_T) puede calcularse.

Para identificar los parámetros del sistema, se realizó un procedimiento de ajuste de los datos experimentales de *EIE* en términos de la función de impedancia teórica. Se desarrolló un código particular apropiado para tal fin en Matlab, basado en el algoritmo de búsqueda de Nelder-Mead [4.19]. El procedimiento de ajuste buscó minimizar una “función error” J_p , definida como:

$$J_p = \frac{1}{K_f} \sum_k \left| \frac{Z_E(\omega_k) - Z_T(p, \omega_k)}{Z_E(\omega_k)} \right|^2 \quad (4.59)$$

donde Z_E y Z_T son los valores correspondientes a la impedancia experimental y teórica (ecuación 4.42), respectivamente, a un dado valor de frecuencia ω_k y K_f es el número de frecuencias utilizadas en la medición de *EIE*.

Al utilizarse el algoritmo, se define un vector inicial p_0 y se obtiene un vector p , el cual es un mínimo local de J_p . El ajuste se considera aceptable cuando la “función error” J_p especificada en el algoritmo fue $< 0,005$.

En el siguiente apartado, se presenta la lista de todos los parámetros y símbolos utilizados en éste capítulo, junto con sus correspondientes unidades y, en algunos casos, valores tentativos, para utilizar en el procedimiento de ajuste (entre corchetes).

4.5. Lista de parámetros y símbolos utilizados en este capítulo

Parámetros de ajuste

α_a	Área activa por unidad de volumen de electrodo (cm^{-1}) [20 - 300]
$C_{H_{ab} \max}$	Máxima concentración de átomos de H absorbidos (mol/cm^3) [0,02 - 0,045]
D_H	Coefficiente de difusión de H en el material activo (cm^2/s) [10^{-14} - 10^{-10}]
j_0	Densidad de corriente de intercambio (A/cm^2) [0,00001 - 0,001]
k_i	Constante específica de velocidad de la reacción i ($i = 1, 2, 3$ o 4) ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
r_a	Radio promedio de partícula (cm) [$< 0,009$]
σ	Conductividad efectiva del sólido (S/cm) [> 10]
κ	Conductividad efectiva del medio líquido (S/cm) [0,15 - 0,25]

Valores medibles o de bibliografía

A_{gt}	Área geométrica transversal a la corriente que circula por el electrodo (cm^2) [0,95]
a_i	Área interfacial por unidad de volumen de electrodo (cm^{-1}) [~ 250.000]
b_i	coeficiente exponencial de la constante cinética de velocidad (V^{-1})
C_{dc}	Capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área interfacial (F/cm^2) [$\sim 5 \times 10^{-5}$]
F	Constante de Faraday (C/mol) [96487]
L	Espesor de electrodo (cm) [0,1]
$\Gamma_{H_{ad}}^{\max}$	Concentración máxima de átomos de H adsorbidos en la superficie (mol/cm^2)
ε	Porosidad del electrodo
ω	Frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia de la señal de entrada (Hz))

Otros símbolos

$C_{H_{ab} s}$	Concentración de átomos de H absorbidos justo por debajo de la superficie de las partículas de metal, a $r = r_a$ (mol/cm^3)
E_T	Voltaje total (V)
j_{dc}	Corriente de carga de la doble capa (A/cm^2)
j_f	Densidad de corriente faradaica (A/cm^2)

J_H	Flujo radial de H por unidad de área (mol/cm ² .s)
j_l	Densidad de corriente en el líquido (A/cm ²)
j_s	Densidad de corriente en el sólido (A/cm ²)
j_T	Densidad de corriente total (A/cm ²)
K_{eq}	Constante de equilibrio de la reacción RADH
r	Coordenada radial (cm)
R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga (Ω)
S	Sitio intersticial, ubicado apenas por debajo de la superficie del metal (aleación)
t	Tiempo (s)
X_s	Fración de concentración de átomos de H
z	Dirección espacial
Z_{dc}	Impedancia de la doble capa eléctrica ($\Omega.cm^3$)
Z_F	Impedancia faradaica ($\Omega.cm^3$)
Z_f	Impedancia faradaica por unidad de área interfacial ($\Omega.cm^2$)
Z_i	Impedancia de la interfase sólido/líquido por unidad de volumen de electrodo ($\Omega.cm^3$)
Z_T	Función de impedancia total del electrodo (Ω)
β^*	Factor de simetría
θ	Superficie metálica cubierta por átomos de H adsorbidos (cm ²)
v_i	Velocidad de la reacción i (mol/s)
Φ_l	Potencial en el líquido (V)
Φ_s	Potencial en el sólido (V)

REFERENCIAS

- [4.1] A. Lasia; *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **32**, p. 143, (1999).
- [4.2] C. Brunetto, A. Moschetto y G. Tina; *Electric Power Systems Research*, **79**, Capítulo 1, p. 17, (2009).
- [4.3] N. Wagner, T. Kaz y K.A. Friedrich; *Electrochimica Acta*, **53**, Capítulo 25, p. 7475, (2008).
- [4.4] M. Lang, C. Auer, A. Eismann, P. Szabo y N. Wagner; *Electrochimica Acta*, **53**, Capítulo 25, p. 7509, (2008).
- [4.5] S. D. Keighley, P. Estrela, P. Li y P. Migliorato; *Biosensors and Bioelectronics*, **24**, p. 906, (2008).
- [4.6] B. Pejic y R. De Marco; *Electrochimica Acta*, **51**, Capítulo 28, p. 6217, (2006).
- [4.7] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau y V. Vivier; *Electrochimica Acta*, **53**, Capítulo 25, p. 7539, (2008).
- [4.8] Y. Van Ingelgem, E. Tourwé, J. Vereecken y A. Hubin; *Electrochimica Acta*, **53**, Capítulo 25, p. 7523, (2008).
- [4.9] K. Bundy, M. Karlsson, G. Lindbergh y A. Lundqvist; *Journal of Power Sources*, **72**, Capítulo 2, p. 118, (1998).
- [4.10] Zhang Lu; *Electrochimica Acta*, **43**, Capítulos 21-22, p. 3333, (1998).
- [4.11] L. O. Valøen, A. Lasia, J. O. Jensen y R. Tunold; *Electrochimica Acta*, **47**, Capítulo 18, p. 2871, (2002).
- [4.12] B. E. Castro y R. H. Milocco; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **579**, Capítulo 1, p. 113, (2005).
- [4.13] A. M. Svensson, L. O. Valøen y R. Tunold; *Electrochimica Acta*, **50**, Capítulo 13, p. 2647, (2005).
- [4.14] S.G. Real, M.G. Ortiz, E.B. Castro y A. Visintin; *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, Capítulo 13, p. 3493, (2008).
- [4.15] M. Thele, O. Bohlen, D. U. Sauer y E. Karden; *Journal of Power Sources*, **175**, Capítulo 1, p. 635, (2008).
- [4.16] C. M. A. Brett y A. M. O. Brett; *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York, (2002).
- [4.17] T. Jacobson y K. West; *Electrochimica Acta*, **40**, p. 255, (1995).
- [4.18] J. R. Macdonald; *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Material and Systems*, (1987).
- [4.19] E. B. Castro, S. G. Real, A. Bonesi, A. Visintin y W. E. Triaca; *Electrochimica Acta*, **49**, Capítulos 22-23, p. 3879, (2004).

- [4.20] R. De Levie; *Advances in Electrochemistry and Electrochemistry Engineering*, P. Delahay (Ed.), Interscience N.Y., **6**, p. 329, (1967).
- [4.21] J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling y J. Newman; *Journal of Electrochemical Society*, **147**, p. 2930, (2000).
- [4.22] B. E. Conway y J. Wojtowicz; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **326**, p. 277, (1992).
- [4.23] J. Crank; *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, (1964).
- [4.24] A. Lasia y D. Grégoire; *Journal of Electrochemical Society*, **142**, p. 3393, (1995).
- [4.25] Q. M. Yang, M. Ciureanu, D. H. Ryan y J. O. Strom-Olsen, *Electrochimica Acta*, **40**, p. 1921, (1995).

Capítulo 5

Efecto del tratamiento térmico de recocido sobre las propiedades electroquímicas de la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$

Los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones modifican su estructura y, por ende, sus propiedades electroquímicas. En este capítulo se estudia el efecto que produce el tratamiento térmico de recocido ($T = 1.250 K$) sobre las propiedades estructurales y electroquímicas de la aleación tipo AB_2 de composición $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$.

5.1. Introducción

Las aleaciones base Zirconio tipo AB_2 exhiben buenas características en el proceso de formación/descomposición de hidruros por vía electroquímica. Este hecho permite considerar a dichos compuestos como candidatos a ser utilizados como material activo en electrodos negativos de baterías de NiMH. Estas aleaciones presentan una gran capacidad de descarga de alrededor de 410 mA.h/g y buena resistencia al ciclado, alcanzando los 500 ciclos de carga/descarga electroquímica [5.1, 5.2]. Sin embargo, su lenta activación y las deficientes propiedades electrocatalíticas que exhibe todavía siguen siendo problemas a resolver [5.3, 5.4].

Los compuestos base Zr generalmente son aleaciones multifase, siendo las principales las fases de Laves C14 y C15, las cuales normalmente determinan la capacidad de descarga de los electrodos. Por otra parte, en estas aleaciones pueden estar presentes fases binarias Zr-Ni en forma de microsegregaciones [5.5, 5.6]. Las propiedades electroquímicas de las aleaciones base Zr pueden depender, en gran medida, de las características físicas y químicas individuales de las distintas fases presentes en el interior de las partículas de aleación y en la superficie del material.

Como se mencionó en el capítulo 2, la sustitución de Cr por Ni en la aleación $ZrCr_2$ permite que el compuesto resultante $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ presente una mayor reversibilidad para el proceso de formación/descomposición del hidruro; una gran reversibilidad es fundamental en aplicaciones tales como baterías de NiMH y almacenamiento de Hidrógeno. La elección del compuesto $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ como objeto de estudio de este trabajo, se debe a que es una aleación de preparación relativamente fácil, con respecto a aleaciones de mayor número de componentes.

Luego de ser obtenidas a partir de los elementos componentes, las aleaciones formadoras de hidruro son usualmente sometidas a procesos de recocido para lograr una mayor homogeneidad en la composición. Esto hace que el efecto del recocido en general conduzca a que la aleación exhiba un *plateau* con menor pendiente que la aleación sin recocer en su curva *PCT*. Las propiedades electroquímicas pueden mejorar o empeorar a causa del recocido, dependiendo fundamentalmente de la composición de la aleación y de las estructuras resultantes [5.7, 5.8].

Para estudiar dicho efecto sobre la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, se prepararon muestras de este compuesto con el fin de someterlas a distintos tiempos de recocido ($t_{rec} = 0, 10, 20$ y 30 días) a $T = 1.250$ K [5.9].

5.2. Preparación y caracterización de las muestras

La aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ se preparó por fusión de los elementos componentes (pureza mayor a 99,9 %) en horno de arco eléctrico dentro de un crisol de Cobre refrigerado, con electrodo de Tungsteno y bajo atmósfera de argón de alta pureza (99,998 %). Para mejorar la pureza de la atmósfera dentro del horno de arco, se fundieron botones de sacrificio de Zirconio antes de proceder a la fusión de la aleación de interés. Los pequeños lingotes obtenidos, también con forma de botón, fueron dados vuelta y refundidos al menos dos veces para lograr buena homogeneidad en la incorporación de los elementos aleantes.

Con trozos de dicho botón se prepararon cuatro muestras para someterlas a un tratamiento térmico de recocido de duración variable. Las muestras fueron envueltas en papel de tantalio y cerradas al vacío en una cápsula de cuarzo. El recocido se realizó en un horno resistivo a $T = 1.250$ K. En la tabla 5.1 se indica el tiempo de recocido de las muestras y sus rótulos, que serán utilizados de aquí en adelante para referirnos a ellas.

Tabla 5.1. Rótulo y tiempo de recocido de las muestras.

Rótulo	Tiempo de recocido (días)
SR	0
R10	10
R20	20
R30	30

La estructura, morfología y composición de fases presentes en las distintas muestras se estudiaron mediante *DRX*, (radiación K_α del Cu, $\lambda = 1,54056$ Å, el rango medido fue $10^\circ < 2\theta_d < 90^\circ$, con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 6 segundos), *MEB* y *EDE* respectivamente.

Para la caracterización electroquímica de los materiales, se prepararon electrodos a partir de polvos, mezclando 75 mg de aleación ($53 \mu m < \text{tamaño de partícula} < 125 \mu m$) con igual cantidad de carbón teflonado (Vulcan XC-72), y compactados a una presión de 1.900 kg/cm^2 a temperatura ambiente, resultando la superficie total del electrodo de aproximadamente 2 cm^2 .

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo usando la técnica galvanostática de carga/descarga. La carga electroquímica se realizó con una corriente catódica de -6 mA (-80 mA/g) durante 5 horas (equivalente a una capacidad de 400 mA.h/g) y la descarga electroquímica se provocó con una corriente anódica de 2 mA ($26,7 \text{ mA/g}$) hasta un potencial de corte de $-0,6 \text{ V}$ vs. electrodo de referencia Hg/HgO. La capacidad de descarga a distintos

regímenes de descarga (*High Rate Dischargeability (HRD)*) se midió de igual manera, variando solamente los valores de las corrientes de descarga.

Las medidas de impedancia se realizaron una vez que las aleaciones estuvieron activadas (es decir, cuando las mismas alcanzaron su máxima capacidad) y a distintos estados de carga, con un equipo Autolab PGSTAT 30 en el rango de frecuencias de $0,3 \text{ mHz} \leq f \leq 65 \text{ kHz}$ (modo potencioestático) con una señal sinusoidal de amplitud de 6 mV.

Las imágenes (obtenidas utilizando la técnica *MEB*) de la figura 5.1 presentan el aspecto de las superficies pulidas metalográficamente de las cuatro muestras estudiadas. Las superficies expuestas en dicha figura no fueron sometidas a ataque químico.

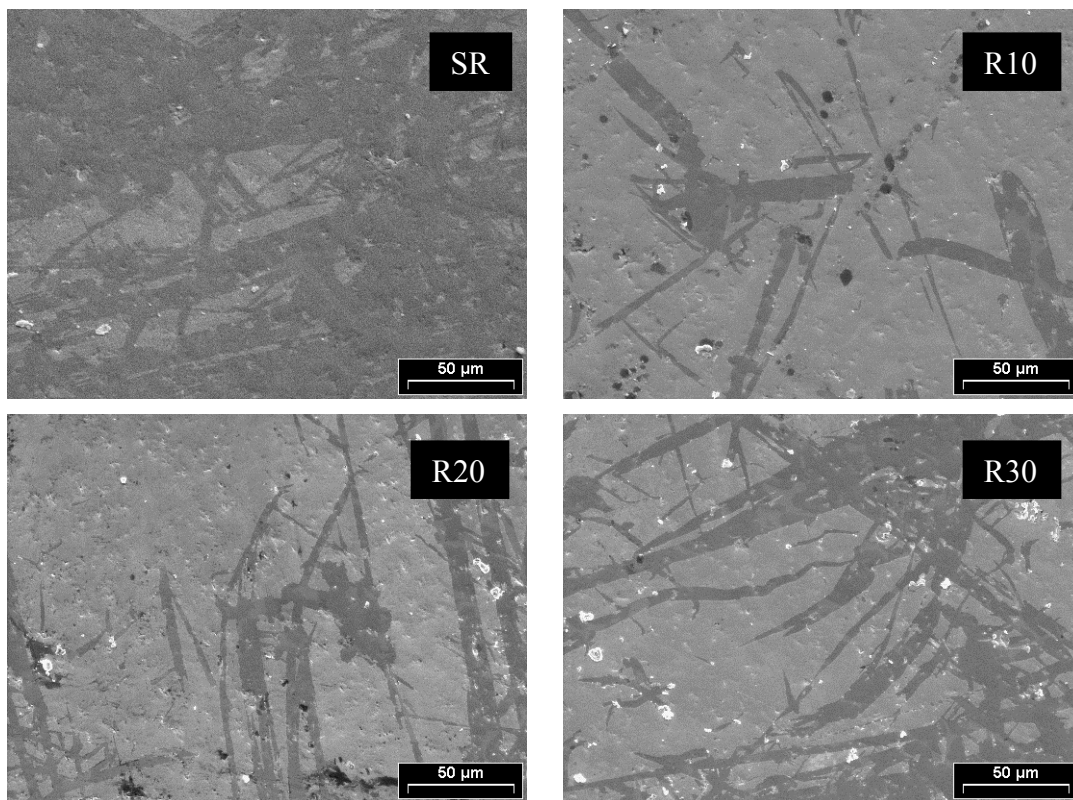


Figura 5.1. Imágenes *MEB* de las muestras de ZrCrNi.

En las fotos puede observarse la presencia de zonas claras y oscuras. En la superficie de la muestra SR se observa un mayor predominio de zonas oscuras, mientras que en las muestras recocidas R10, R20 y R30 se percibe una mayor existencia de zonas claras.

Las partículas blancas que aparecen en todas las imágenes posiblemente sean restos de pasta de diamante utilizada durante el proceso de pulido metalográfico, los cuales no fueron correctamente eliminados por medio de la limpieza por ultrasonido.

Los datos derivados de los análisis *EDE* realizados sobre las muestras SR y R30 se presentan en las tablas 5.2 y 5.3. Los resultados obtenidos en las zonas claras de la figura 5.1 para la

muestra SR presentan un enriquecimiento en Níquel del orden de un 8 % at. y un empobrecimiento en Cromo (~ 6 % at.), en relación a la composición esperada ZrCrNi. En la zona clara que presenta la muestra R30, se obtuvieron valores más cercanos a los esperados (33 %). El rango de error es aproximadamente ± 2 %.

La composición encontrada en las zonas oscuras de la muestra SR contiene principalmente Zirconio y Níquel, lo que puede sugerir, a partir de la relación Zr/Ni resultante, la presencia de fases secundarias de composición $ZrNi_3$ o Zr_8Ni_{21} , donde el Níquel se encuentra sustituido parcialmente por Cromo en una relación Cr/Ni de aproximadamente 0,10. La composición medida en las zonas oscuras de la muestra R30 también presenta una relación Zr/Ni similar a la de las zonas oscuras de la muestra SR, pero en este caso con un cociente de Cr/Ni superior (0,62).

Tabla 5.2. Resultados obtenidos por análisis *EDE* de la muestra SR (% at.).

	Zr	Cr	Ni	Posibles fases
(Zona clara)	32	27	41	ZrCrNi
(Zona oscura)	26	7	67	$Zr(Ni+Cr)_3$ o $Zr_8(Ni+Cr)_{21}$ Cr/Ni $\approx 0,10$

Tabla 5.3. Resultados obtenidos por análisis *EDE* de la muestra R30 (% at.).

	Zr	Cr	Ni	Posibles fases
(Zona clara)	33	29	38	ZrCrNi
(Zona oscura)	24	29	47	$Zr(Ni+Cr)_3$ o $Zr_8(Ni+Cr)_{21}$ Cr/Ni $\approx 0,62$

En la figura 5.2 se muestran los difractogramas de *DRX* obtenidos para las cuatro muestras estudiadas. El eje de las ordenadas corresponde a la intensidad relativa de los picos, expresada en unidades arbitrarias (u. a.). En dicha figura, se observa que todos los difractogramas tienen una apariencia similar entre sí.

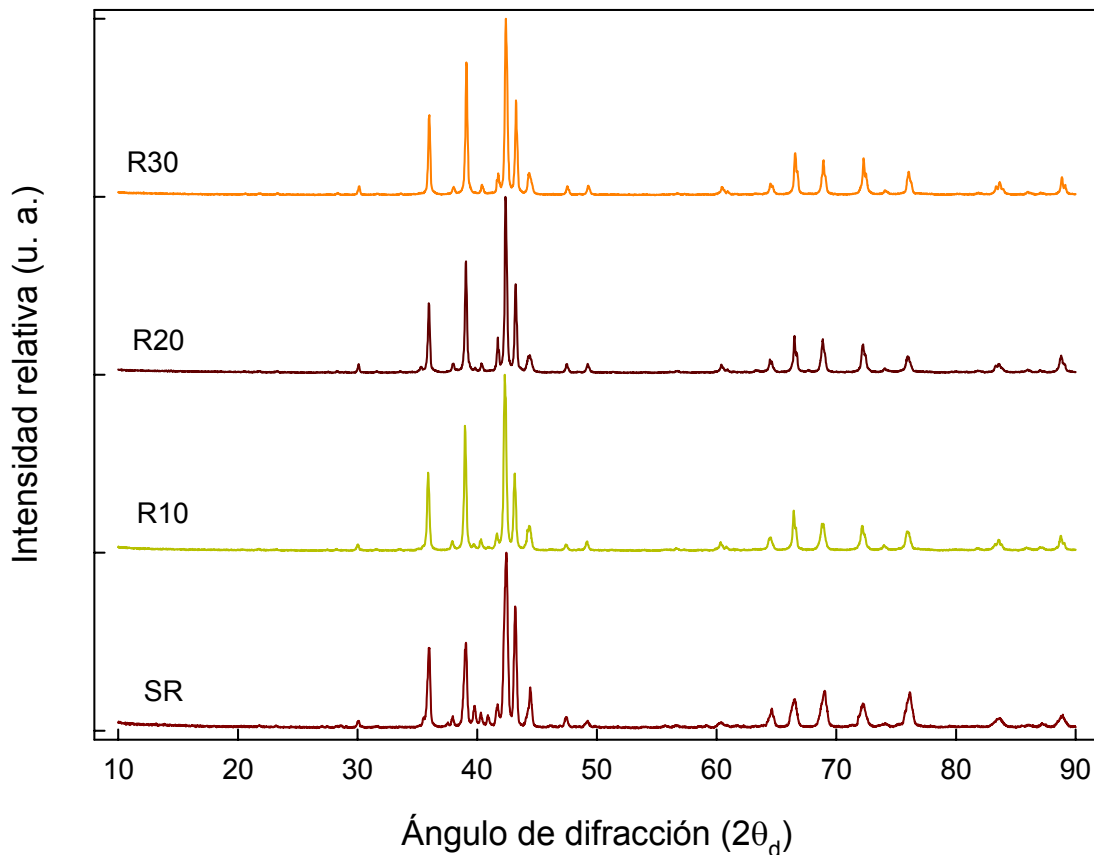


Figura 5.2. Comparación de los difractogramas de las cuatro muestras.

En la figura 5.3 se muestran los difractogramas de SR y R30 donde se exponen los índices de Miller para cada pico y la fase a la que pertenece cada uno de los mismos. En el caso de que coexistan las dos fases de Laves C14 y C15, todas las líneas difractadas correspondientes a la estructura cúbica (C15) se encontrarán solapadas o enmascaradas por aquellas correspondientes a la estructura hexagonal (C14).

Luego de indexar los picos correspondientes a las fases de Laves, se concluyó que los picos restantes pertenecían a los compuestos $ZrNi_3$ ($2\theta_d \approx 87^\circ$), Zr_7Ni_{10} ($2\theta_d \approx 36^\circ$, 41° y 56°) y Zr_9Ni_{11} ($2\theta_d \approx 40^\circ$ y 42°).

No se dispone de un patrón de referencia para el compuesto Zr_8Ni_{21} . Sin embargo, como se conoce que Zr_8Ni_{21} y Hf_8Ni_{21} son compuestos isoestructurales y con parámetros de celda similares, se puede utilizar el patrón de referencia de este último (ICDD N° 71-0476) para reemplazar al primero [5.10]. En este caso, la detección de Zr_8Ni_{21} es difícil, debido a que la aparición de los picos más intensos ocurre alrededor de $2\theta_d \approx 44^\circ$, superponiéndose con otros picos.

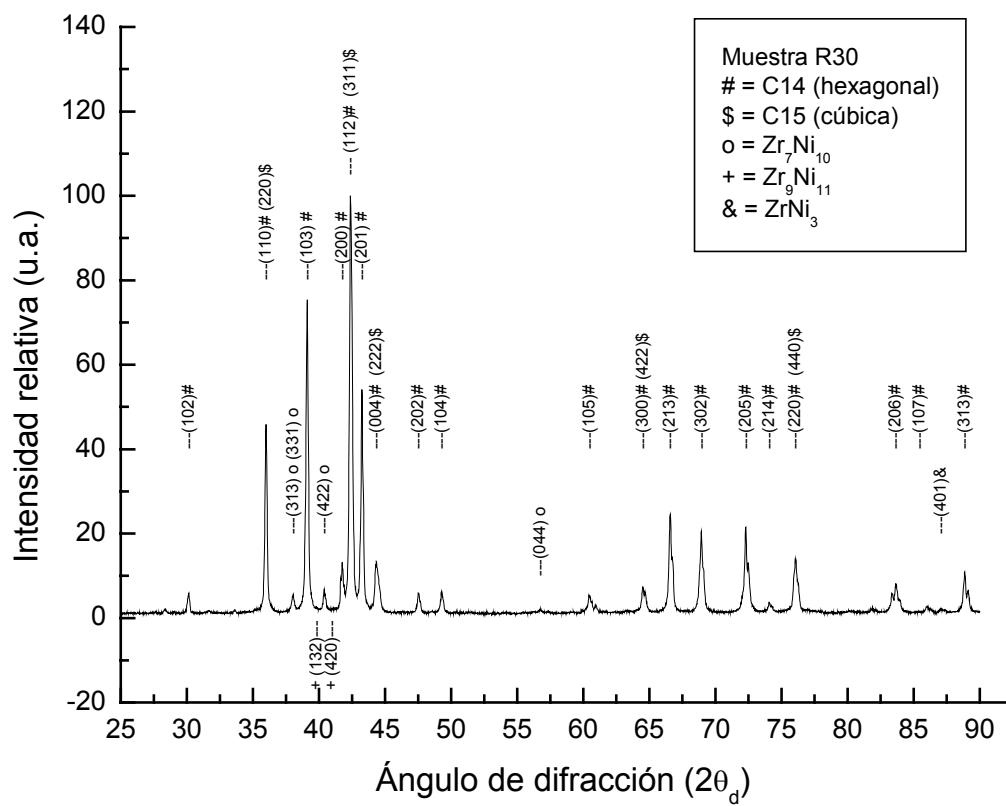
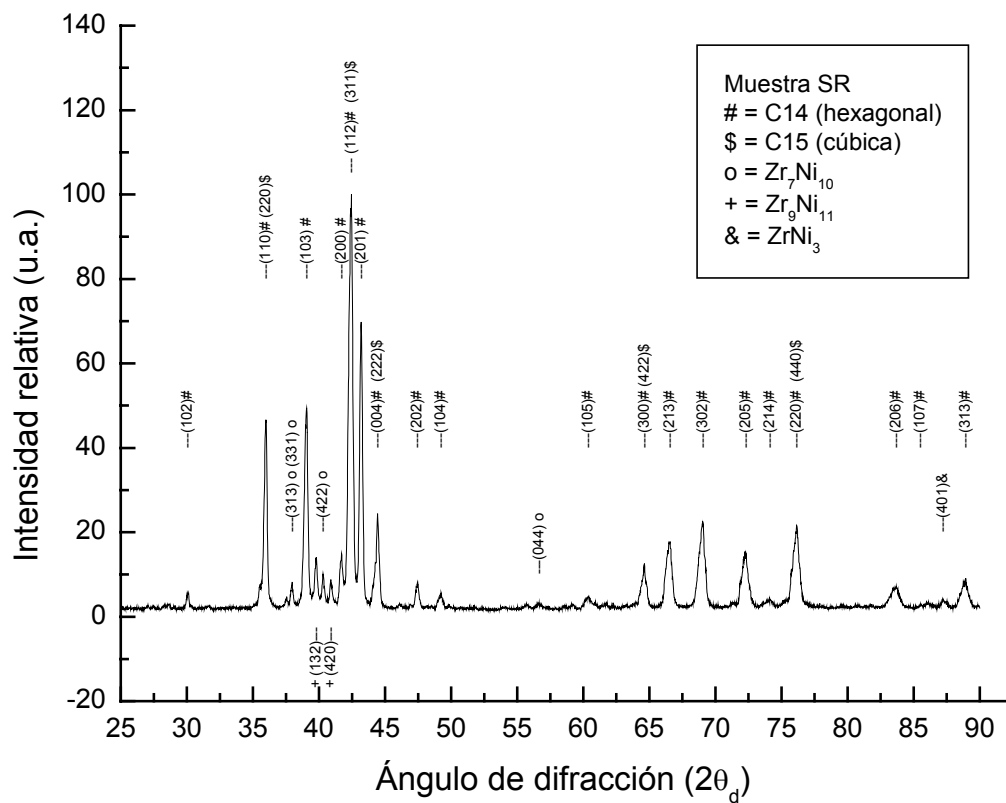


Figura 5.3. Difractogramas de las muestras SR y R30 con los picos indexados.

Como resultado del recocido, los picos correspondientes a la fase Zr_9Ni_{11} desaparecen, como se puede observar en las ampliaciones de esa zona de los difractogramas de las muestras SR y R30 (figura 5.4), subsistiendo las fases Zr_7Ni_{10} y $ZrNi_3$ después de 30 días de recocido.

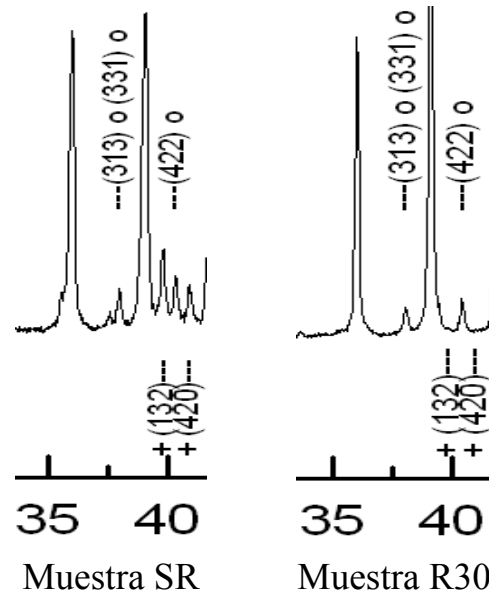


Figura 5.4. Ampliación de la zona donde se observan los picos de las fases Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} .

Como se mencionó en el capítulo 2, los diagramas ternarios disponibles en literatura del sistema Zr-Cr-Ni corresponden a $T = 1173$ K (14 a 21 días de recocido) [5.11] y a $T = 1273$ K (30 días de recocido) [5.12]. A efectos comparativos, para la composición $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, el estudio realizado a $T = 1273$ K determinó que coexisten la fase de Laves C14 y la fase Zr_9Ni_{11} . En el trabajo a $T = 1173$ K no se estudió una muestra de composición exacta $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$. Sin embargo, las muestras de composición cercana arrojaron los siguientes resultados, según se puede ver en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Fases estables a $T = 1173$ K en el sistema Zr-Cr-Ni. [5.11]

30 % at. Ni -40 % at. Cr -30 % at. Zr	C14 Zr_7Ni_{10} Cr
35 % at. Ni -35 % at. Cr -30 % at. Zr	C14 Zr_7Ni_{10} Cr
40 % at. Ni -30 % at. Cr -30 % at. Zr	C14 Zr_7Ni_{10} Cr
45 % at. Ni -30 % at. Cr -25 % at. Zr	Zr_7Ni_{10} Zr_8Ni_{21} Cr
30 % at. Ni -30 % at. Cr -40 % at. Zr	C14 ZrNi
35 % at. Ni -25 % at. Cr -40 % at. Zr	C14 ZrNi

Los análisis realizados en este trabajo indican que en la muestra SR aparecen las fases C14, Zr_9Ni_{11} , Zr_7Ni_{10} , $ZrNi_3$ y, posiblemente, Zr_8Ni_{21} mientras que en la muestra R30 aparecen las fases C14, Zr_7Ni_{10} y $ZrNi_3$. El hecho de la no presencia de la fase Zr_9Ni_{11} en la muestra R30 probablemente está ligado a que dicha fase es estable a $T > 1251$ K (como se puede apreciar en la figura correspondiente al diagrama de fases Zr-Ni, figura 2.6, capítulo 2) y la muestra R30 fue sometida a recocido a $T = 1250$ K, estando prácticamente en el límite del rango de estabilidad de Zr_9Ni_{11} .

5.3. Caracterización electroquímica

La evolución de la capacidad de descarga con los ciclos de carga y descarga electroquímica de las cuatro muestras se puede ver en la figura 5.5.

La muestra SR presenta una mayor capacidad y una activación más rápida, mientras que las muestras recocidas R10, R20 y R30 tienen una activación similar entre sí y pequeñas diferencias con respecto a la capacidad.

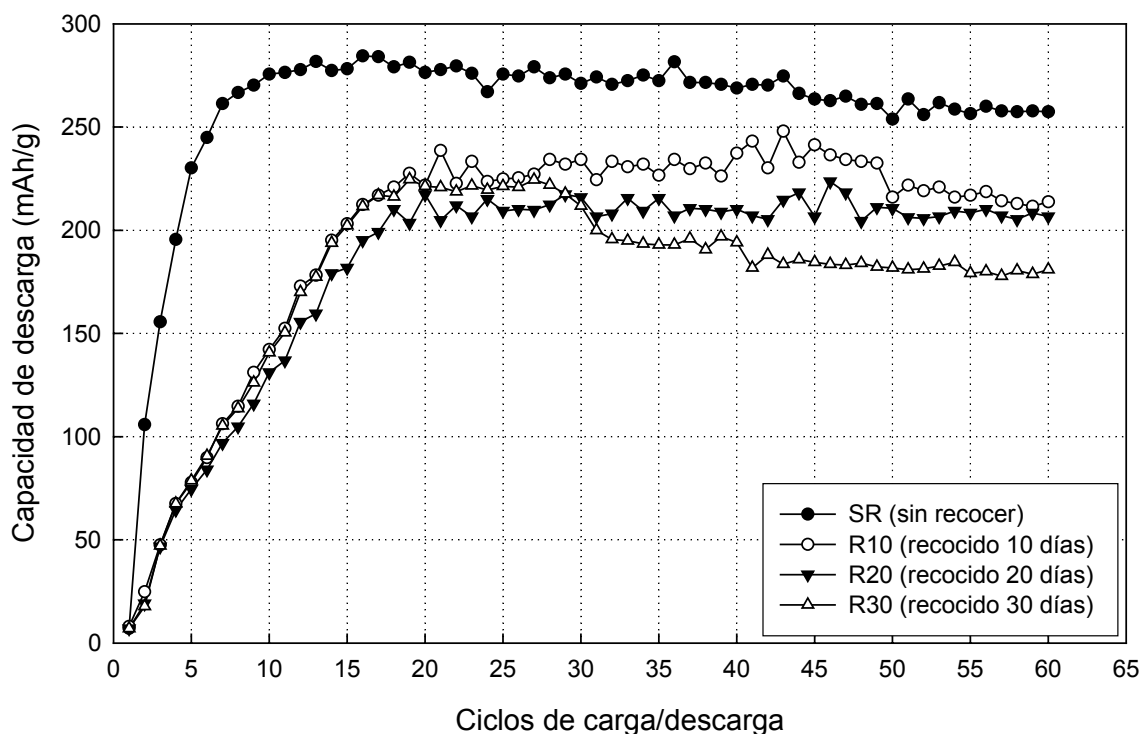


Figura 5.5. Capacidad de descarga de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ para distintos tiempos de recocido.

La muestra SR alcanza una capacidad máxima de aproximadamente 285 mA.h/g y se mantiene alrededor de ese valor entre los ciclos 10 y 20 para luego comenzar a disminuir lentamente, hasta llegar a un valor aproximado de 257 mA.h/g en el ciclo 60. Se activa en ocho ciclos de

carga/descarga aproximadamente, mientras que las muestras recocidas necesitan alrededor de veinte ciclos para su activación.

En la figura 5.6 se grafican los potenciales correspondientes al final del proceso de carga y a la mitad del proceso de descarga, donde en ambos casos se puede ver que la muestra SR presenta potenciales más cercanos al potencial de equilibrio del sistema ($E_{eq} \approx -0,9$ V). Esto significa que los electrodos preparados con las muestras recocidas necesitan un apartamiento mayor del potencial de equilibrio que el electrodo preparado con la muestra sin recocer (para que circule una corriente dada). En resumen, los sobrepotenciales son menores en la muestra SR.

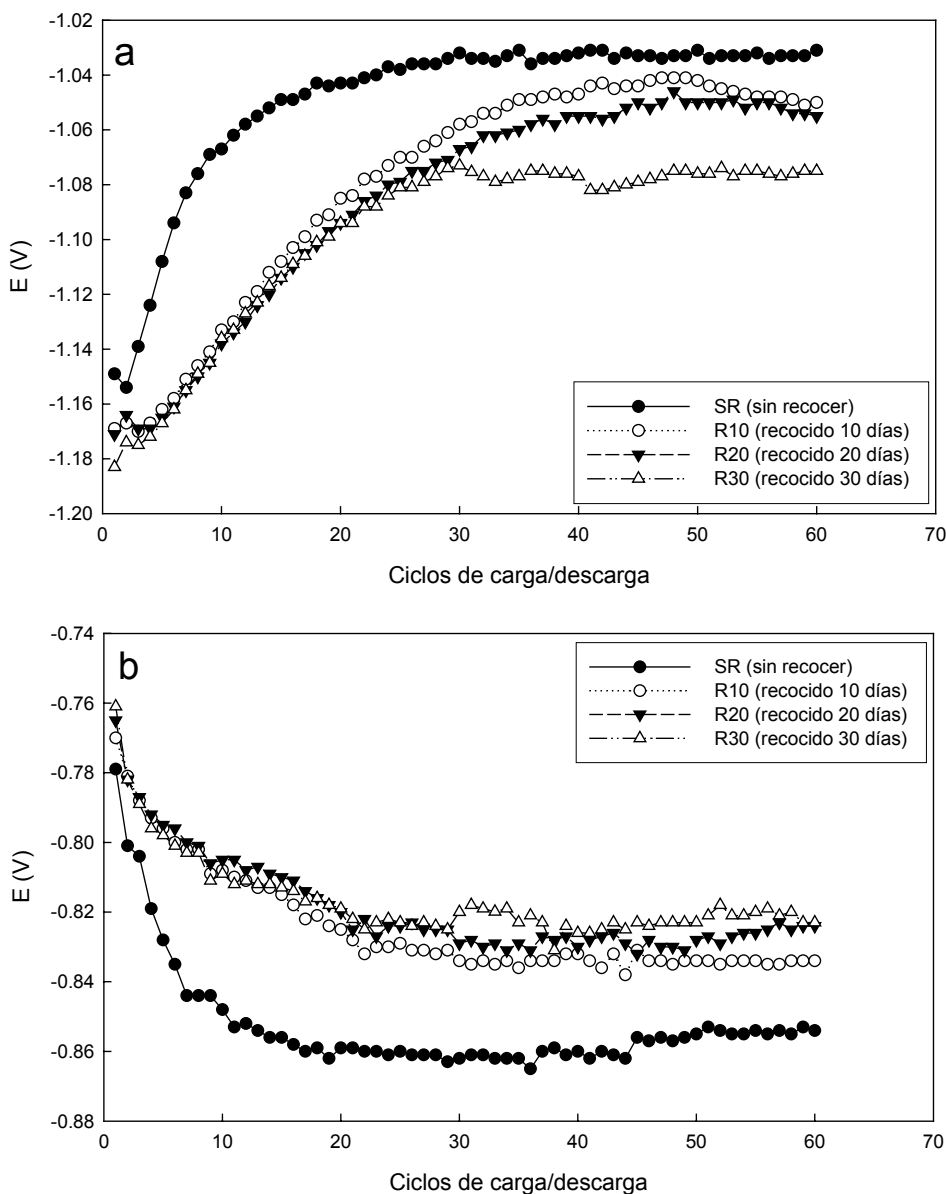


Figura 5.6. Valores de potenciales al final de la carga (a) y a la mitad de la descarga (b).

También se puede ver, para todas las muestras, como disminuye dicho apartamiento con el ciclado electroquímico. Este hecho puede estar relacionado con la aparición de área nueva al romperse las partículas a causa del proceso de hidruración/deshidruración.

La muestra R30 presenta un notorio cambio entre los ciclos 28 y 31 para ambos potenciales. Como se puede ver en la figura 5.5, esta muestra exhibe una brusca caída de capacidad de descarga entre dichos ciclos. Esto podría deberse a un rompimiento del electrodo, lo cual llevaría a una pérdida de masa de aleación; sin embargo, el notorio cambio ya mencionado, observado en los gráficos de la figura 5.6, parece indicar que no es esta la razón, ya que los potenciales no dependen de la masa de aleación presente.

Las figuras 5.7 y 5.8 muestran el comportamiento a altos regímenes de descarga (*HRD*) de las muestras recocidas y no recocidas, en valor de capacidad de descarga absolutos y relativos, respectivamente.

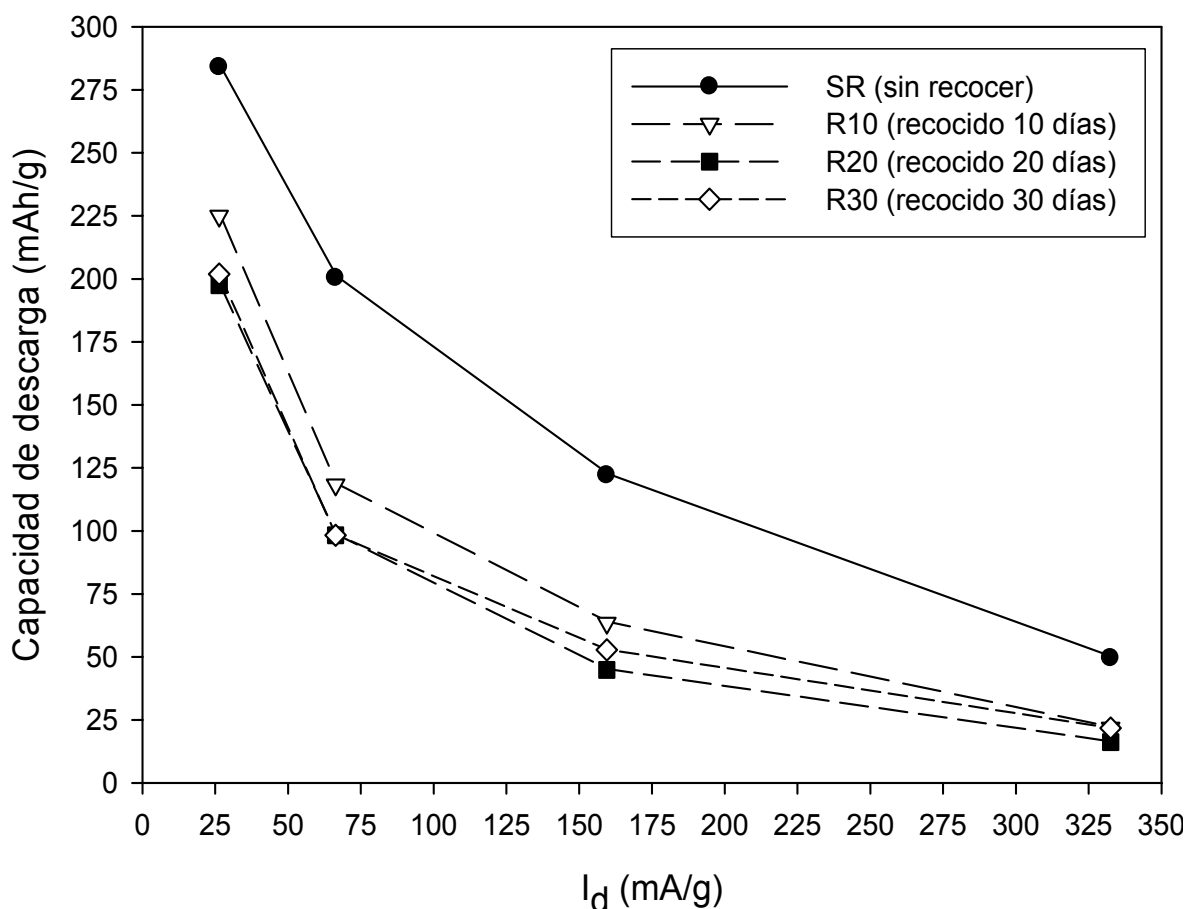


Figura 5.7. *HRD* de las cuatro muestras con valores de capacidad absoluta.

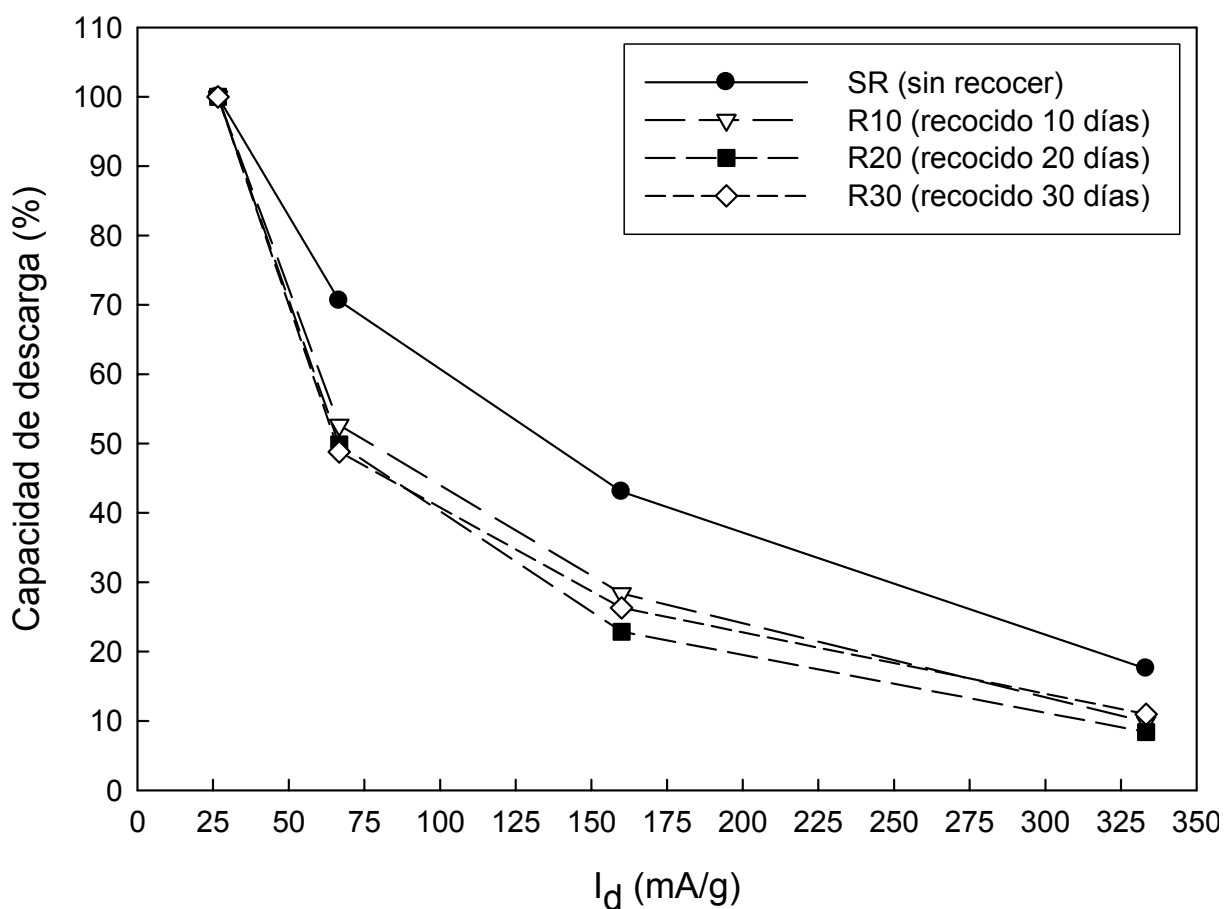


Figura 5.8. HRD de las cuatro muestras con valores de capacidad relativa porcentual.

La capacidad de descarga en valores relativos porcentuales ($C_{\%}$) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\%} = \frac{C_d}{C_{26,6}} \times 100 \quad (5.1)$$

donde C_d es la capacidad de descarga a una corriente I_d dada y $C_{26,6}$ es la capacidad de descarga a una corriente de 26,6 mA/g, la cual es la corriente de descarga más baja utilizada en este trabajo.

Como se puede observar en dichas figuras, todas las muestras presentan una marcada disminución en la capacidad de descarga a medida que aumenta la corriente de descarga, siendo la muestra SR la que presenta un mejor comportamiento. Este hecho indica mejores propiedades electrocatalíticas para la muestra SR en comparación con las sometidas a recocido.

En la figura 5.9, se presentan los resultados obtenidos por *EIE* en forma de diagramas de Nyquist ($Re(Z)$ es la parte real de la expresión compleja de la impedancia e $Im(Z)$ representa a la parte imaginaria). Las mediciones fueron realizadas a 30 % y 60 % de estado de descarga (*EDD*). En los diagramas, se puede observar que las muestras manifiestan, en general, una mayor impedancia a medida que aumenta el tiempo de recocido a la que fueron sometidas.

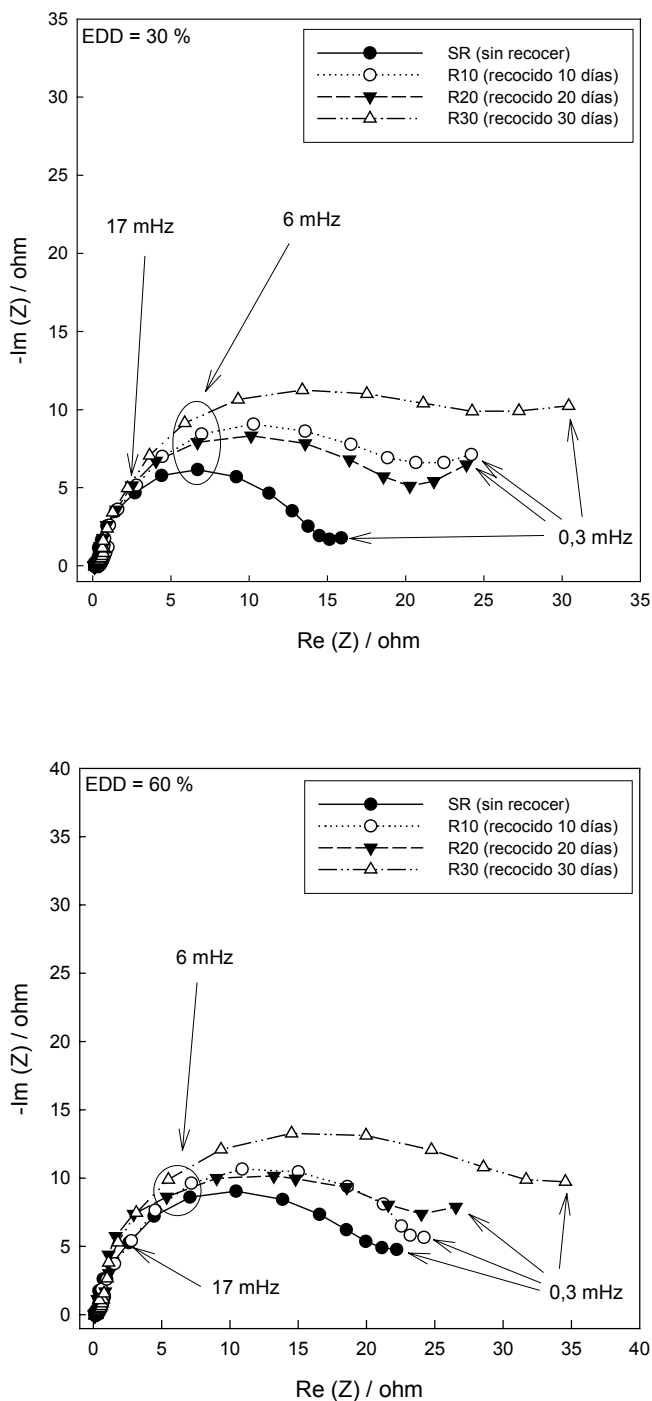


Figura 5.9. Diagramas de Nyquist a 30 y 60 % de *EDD*.

El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante la aplicación del modelo fisicoquímico expuesto en el capítulo 4, lo que permitió obtener valores de importantes parámetros del sistema, tales como densidad de corriente de intercambio (j_0), coeficiente de difusión del Hidrógeno (D_H), etc.

La figura 5.10 muestra el resultado del ajuste de datos al aplicar el modelo para el caso de $EDD = 30\%$.

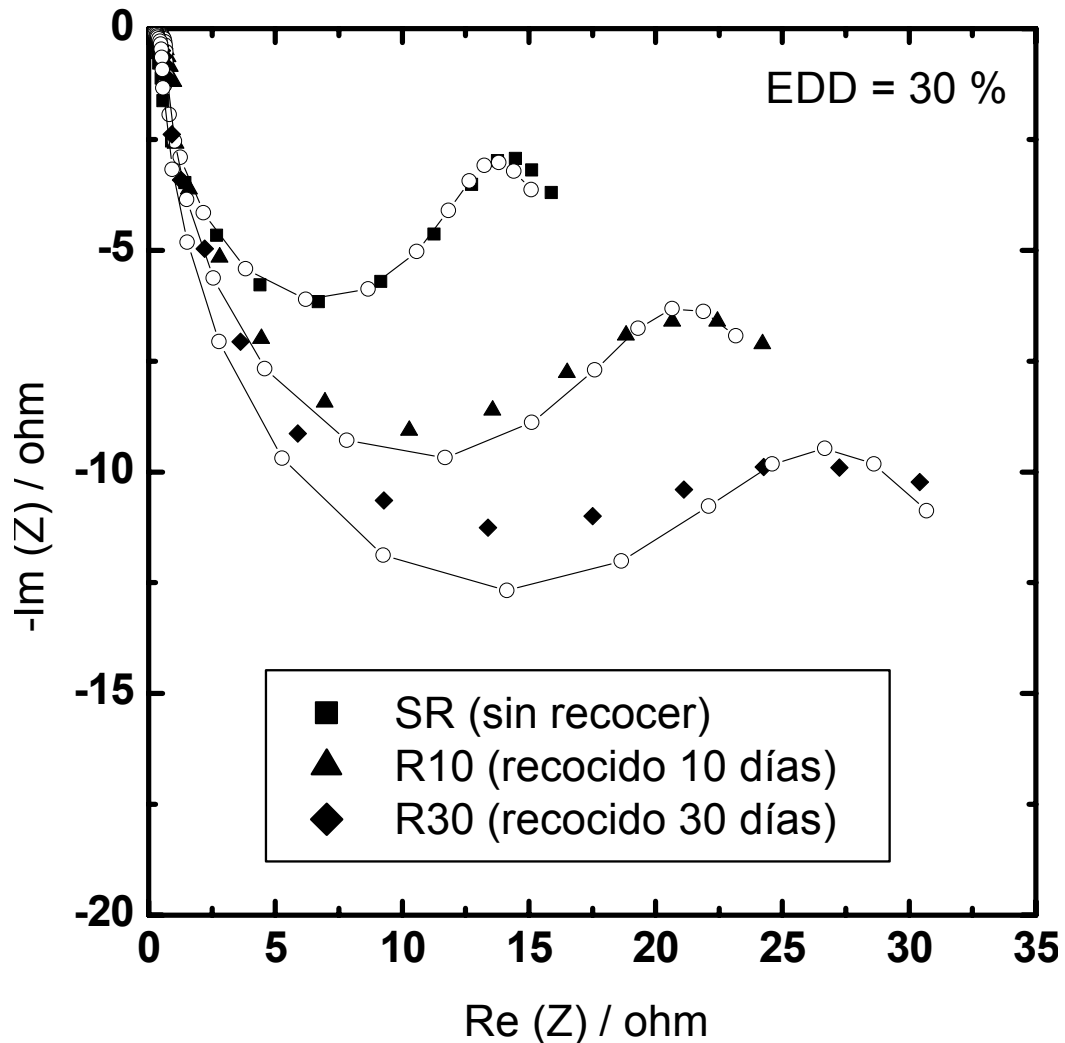


Figura 5.10. Ajuste de las mediciones de *EIE* de las muestras de ZrCrNi según el modelo planteado para un estado de descarga al 30%. En línea continua se presenta el ajuste de los datos experimentales.

Se observa buena concordancia entre los puntos experimentales y los puntos obtenidos por el ajuste en el rango de frecuencias medido (la curva correspondiente a la muestra R20 no se presenta en ésta figura con el fin de no generar confusión en la visualización de los ajustes de los datos).

La tabla 5.5 presenta valores utilizados para algunos parámetros en el procedimiento de ajuste.

Tabla 5.5. Valores de algunos parámetros del modelo.

a_i (cm^{-1})	r_a (cm)	C_{dc} (F/cm^2)	κ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	L (cm)
5×10^5	2×10^{-3}	3×10^{-5}	0,25	> 10	0,1

Los valores obtenidos por el ajuste de la función de impedancia total del electrodo (Z_T) para algunos parámetros a 30 % y 60 % *EDD*, se presentan en las tablas 5.6 y 5.7.

Tabla 5.6. Valores obtenidos a 30% *EDD*

Muestra	a_a (cm^{-1})	D_H ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	j_o ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
SR	200 ± 20	$[9 \pm 1] \times 10^{-11}$	$[1 \pm 0,1] \times 10^{-4}$
R10	230 ± 20	$[1 \pm 0,1] \times 10^{-11}$	$[6,2 \pm 0,3] \times 10^{-5}$
R20	250 ± 30	$[1 \pm 0,1] \times 10^{-11}$	$[6 \pm 0,3] \times 10^{-5}$
R30	200 ± 10	$[5 \pm 0,4] \times 10^{-12}$	$[5,6 \pm 0,2] \times 10^{-5}$

Tabla 5.7. Valores obtenidos a 60% *EDD*

Muestra	a_a (cm^{-1})	D_H ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	j_o ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
SR	155 ± 10	$[9 \pm 1] \times 10^{-11}$	$[1 \pm 0,1] \times 10^{-4}$
R10	200 ± 20	$[2 \pm 0,1] \times 10^{-11}$	$[6 \pm 0,2] \times 10^{-5}$
R20	165 ± 15	$[1 \pm 0,1] \times 10^{-11}$	$[7 \pm 0,3] \times 10^{-5}$
R30	180 ± 20	$[5 \pm 0,2] \times 10^{-12}$	$[5,6 \pm 0,2] \times 10^{-5}$

La muestra SR exhibe, para ambos *EDD*, los valores más altos de los parámetros D_H y j_o , hecho que es consistente con los resultados obtenidos en las mediciones electroquímicas presentadas. Los valores de estos parámetros son parecidos entre sí para los dos estados de descarga estudiados, sin embargo, los valores calculados para el área activa (a_a) son menores para un estado de descarga mayor.

5.4. Conclusiones

Como ya se ha mencionado al principio del presente capítulo, el recocido aplicado a las aleaciones formadoras de hidruro puede mejorar o empeorar las propiedades de dichos compuestos. El recocido aumenta la homogeneidad composicional de una aleación, disolviendo en mayor o menor medida las segregaciones y/o fases que inevitablemente se forman en la elaboración de la misma durante la solidificación. Para lograr la máxima capacidad de una aleación de composición dada es importante entonces que sea homogénea, para lo cual es conveniente someterla a recocido.

No se puede establecer una regla general para determinar el efecto del recocido según las distintas composiciones AB_x . Sin embargo, el hecho de que algunas fases segregadas que se forman en las aleaciones pueden mejorar las propiedades cinéticas permite deducir que el recocido puede ser perjudicial para las aleaciones que presenten una cinética pobre. Como se mencionó en el capítulo 1, las aleaciones tipo AB_5 presentan en general una activación rápida y un mejor comportamiento en *HRD* con respecto a las aleaciones tipo AB_2 , por lo que se puede inferir que el recocido es beneficioso para los compuestos AB_5 , ya que éste homogeneiza la aleación base, aprovechándose así gran parte de la máxima capacidad de descarga que posea la misma [5.13]. En cambio, los compuestos AB_2 tienen a la activación como uno de los problemas principales y algunas segregaciones o fases formadas en dichos compuestos parecen ayudar a resolver este problema [5.14, 5.15], por lo que el tratamiento térmico no sería beneficioso para este tipo de aleaciones.

La bibliografía presenta resultados diversos en cuanto a este tema. En un trabajo de Lee *y col.* se estudió el efecto del recocido sobre la aleación hiperestequiométrica $ZrV_{0,7}Mn_{0,5}Ni_{1,2}$ encontrando que el tratamiento térmico mejora las propiedades de capacidad y *HRD* [5.16]; Sakai *y col.* estudiaron la aleación AB_5 de composición $MmNi_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,8}$ hallando que el tratamiento de recocido disminuye la resistencia al ciclado [5.17]. La aleación $La_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{2,45}Co_{0,75}Mn_{0,1}Al_{0,2}$ fue sometida a recocidos de temperatura variable (1.173, 1.273 y 1.373 K), encontrando que, a mayor temperatura, mejora la resistencia al ciclado y aumenta la capacidad de descarga, pero empeora la cinética afectando la *HRD* [5.18]. Sin embargo, un estudio similar sobre la aleación $(LaPrNdZr)_{0,83}Mg_{0,17}(NiCoAlMn)_{3,3}$ exhibe distintos comportamientos dependiendo de la temperatura de recocido utilizada: con el aumento de la temperatura la capacidad crece al principio para luego decrecer y la activación mejora, al igual que la *HRD* [5.19]. La aleación de composición $La_{0,67}Mg_{0,33}Ni_{2,5}Co_{0,5}$ presenta la máxima capacidad y el valor más alto de j_0 luego de someterla a un recocido de 1.123 K, a la vez que exhibe una mayor resistencia al ciclado con un tratamiento térmico de 1.223 K [5.20]. El tratamiento de recocido (a 1.273 K) efectuado sobre la aleación $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Mn_{0,5}V_{0,3}Co_{0,2}Ni_{1,1}$ mejora la estabilidad al ciclado pero tiene consecuencias negativas sobre la capacidad de descarga, la activación y la *HRD* [5.21]. Estudios sobre aleaciones $Zr(MnVNi)$ también concluyen que las propiedades electroquímicas empeoran con el tratamiento térmico [5.22]. Como se puede apreciar, el efecto de este tratamiento térmico sobre las propiedades electroquímicas de aleaciones AB_x formadoras de hidruros no es bien entendido todavía, siendo dicho efecto muy dependiente de la composición y de las fases presentes.

En este trabajo, los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica indican que el tratamiento térmico afecta las propiedades de la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, siendo la muestra sin recocer SR la que posee las mejores características en términos de activación, capacidad de descarga y *HRD*. La máxima capacidad de descarga alcanzada para esta muestra es de 285 mA.h/g aproximadamente y alcanza su activación alrededor del octavo ciclo.

El análisis de los datos de impedancia, en términos del modelo fisicoquímico propuesto, indica una disminución del coeficiente de difusión de H de la aleación (D_H) y de la densidad de corriente de intercambio (j_o) a medida que el tratamiento térmico es más prolongado. La rápida activación y el mejor comportamiento en *HRD* que exhibe la muestra SR se corresponden con el mayor valor resultante para dichos parámetros.

El mayor efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades electroquímicas se advierte a los 10 días de recocido (muestra R10), mientras que a tiempos más largos este efecto es menor.

En resumen, el hecho de que la muestra sin recocer SR tenga un mejor desempeño con respecto a las muestras recocidas se puede atribuir a varias causas posibles, las cuales pueden estar actuando individualmente o en conjunto, a saber:

- disminución de los bordes de grano por efecto del recocido: los bordes de grano son caminos de difusión rápida para los átomos de H [5.23 - 5.25].
- cambios de composición: el recocido varía la cantidad y proporción de los compuestos de fórmula Zr_xNi_y que aparecen como fases secundarias en la aleación $ZrCrNi$; estos compuestos pueden ser catalíticos para la reacción de producción de Hidrógeno por electrólisis de agua. Por otra parte se acepta que las fases de Laves se pasivan como resultado de estar sumergidas en el electrolito de KOH [5.4, 5.26]. Es por ello que en un trabajo de Joubert *y col.* [5.27], se propone que las fases secundarias no sufren dicha pasivación, realizándose la absorción del Hidrógeno al interior de la aleación a través de su superficie, y luego, en un segundo paso, ocurre la difusión del Hidrógeno a través de los bordes de grano entre la fase de Laves y las fases secundarias.
- cambios en la proporción relativa de estructuras C14 y C15: la proporción entre las estructuras C14 y C15 también puede variar debido al recocido. Algunos estudios determinaron que la estructura hexagonal C14 tiene mejores propiedades electrocatalíticas que la estructura cúbica C15 para las aleaciones base Zr [5.15, 5.28].

REFERENCIAS

- [5.1] A. L. M. Reddy y S. Ramaprabhu; Journal of Alloys and Compounds, **460**, Capítulos 1-2, p. 268, (2008).
- [5.2] Yang-Huan Zhang, Ping Li, Xin-Lin Wang, Yu-Fang Lin y Guo-qing Wang; Journal of Power Sources, **128**, Capítulo 1, p. 90, (2004).
- [5.3] Y. Zhu, H. Pan, M. Gao, J. Ma, Y. Lei y Q. Wang; International Journal of Hydrogen Energy, **28**, Capítulo 3, p. 311, (2003).
- [5.4] W. -X. Chen; Journal of Alloys and Compounds, **319**, Capítulos 1-2, p. 119, (2001).
- [5.5] J. Y. Yu, Y. Q. Lei, C. P. Chen, J. Wu y Q. D. Wang; Journal of Alloys and Compounds, **231**, p. 578, (1995).
- [5.6] I. I. Bulyk, Yu. B. Basaraba y A. M. Trostianchyn; Journal of Alloys and Compounds, **376**, Capítulos 1-2, p. 95, (2004).
- [5.7] F. Feng, M. Geng y D. O. Northwood; International Journal of Hydrogen Energy, **26**, p. 725, (2001).
- [5.8] Q. A. Zhang, Y. Q. Lei, X. G. Yang, K. Ren y Q. D. Wang; Journal of Alloys and Compounds, **292**, Capítulos 1-2, p. 236, (1999).
- [5.9] F. C. Ruiz, H. A. Peretti, A. Visintin, S. G. Real, E. B. Castro, H. L. Corso y W. E. Triaca; Journal of New Materials for Electrochemical Systems, **10**, p. 249, (2007).
- [5.10] J. -M. Joubert, R. Cerny, K. Yvon, M. Latroche y A. Percheron-Guegan; Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures, **213**, N° 1, p. 227, (1998).
- [5.11] S. -J. Luo, Ch. -H. D. Wang y S. -W. Chen; Metallurgical and Materials Transactions A, **33A**, p. 996, (2002).
- [5.12] J. M. Joubert, M. Latroche y A. Percheron-Guegan; Journal of Phase Equilibria, **16**, N° 6, p. 485, (1995).
- [5.13] D. Song, Y. Wang, Y. Liu, S. Han, L. Jiao y H. Yuan; Journal of Rare Earths, **26**, Capítulo 3, p. 398, (2008).
- [5.14] S. R. Ovshinky, M. A. Fetcenko y J. Ross; Science, **260**, p. 176, (1993).
- [5.15] Q. A. Zhang, Y. Q. Lei, X. G. Yang, K. Ren y Q. D. Wang; Journal of Alloys and Compounds, **292**, Capítulos 1-2, p. 241, (1999).
- [5.16] S. -M. Lee, D. -M. Kim, J. -S. Yu, K. -J. Jang y J. -Y. Lee; Journal of Electrochemical Society, **145**, Capítulo 6, p. 1953, (1998).
- [5.17] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa e I. Uehara; Zeitschrift für Physikalische Chemie, **183**, p. 333, (1994).
- [5.18] H. Pan, N. Chen, M. Gao, R. Li, Y. Lei y Q. Wang; Journal of Alloys and Compounds, **397**, Capítulos 1-2, p. 306, (2005).
- [5.19] F. Li, K. Young, T. Ouchi y M. A. Fetcenko; Journal of Alloys and Compounds, **471**, Capítulos 1-2, p. 371, (2009).

- [5.20] H. Pan, Y. Liu, M. Gao, Y. Zhu, Y. Lei y Q. Wang; International Journal of Hydrogen Energy, **28**, Capítulo 1, p. 113, (2003).
- [5.21] X. G. Yang, Q. A. Zhang, K. Y. Shu, Y. L. Du, Y. Q. Lei, Q. D. Wang y W. K. Zhang; Journal of powers Sources, **90**, Capítulo 2, p. 170, (2000).
- [5.22] W. K. Zhang, C. A. Ma, X. G. Yang, Y. Q. Lei, Q. D. Wang y G. L. Lu; Journal of Alloys and Compounds, **293-295**, p. 691, (1999).
- [5.23] H. Y. Park, I. Chang, W. I. Cho, B. W. Cho, H. Jang, S. R. Lee y K. S. Yun; International Journal of Hydrogen Energy, **26**, p. 949, (2001).
- [5.24] J. O. Zerbino, A. Visintin, W. E. Triaca; Journal of Solid State Electrochemistry, **12**, N° 5, p. 545, (2008).
- [5.25] Y. Wu, W. Han, S. X. Zhou, M. V. Lototsky, J. K. Solberg y V. A. Yartys; Journal of Alloys and Compounds, **466**, Capítulos 1-2, p. 176, (2008).
- [5.26] B. -H. Liu, J. -H. Jung, H. -H. Lee, K. -Y. Lee y J. -Y. Lee; Journal of Alloys and Compounds, **245**, Capítulos 1-2, p. 132, (1996).
- [5.27] J. -M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan y J. Bouet; Journal of Alloys and Compounds, **240**, Capítulos 1-2, p. 219, (1996).
- [5.28] J. Huot, E. Akiba, T. Ogura e Y. Ishido; Journal of Alloys and Compounds, **218**, p. 101, (1995).

Capítulo 6

Estudio de compuestos de fórmula Zr_xNi_y

En el capítulo anterior, se estudió el efecto del recocido sobre la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, observándose que dicho tratamiento térmico modifica las propiedades electroquímicas del compuesto. Este hecho puede estar relacionado con la presencia de fases secundarias formadas durante la elaboración de la aleación, las cuales pueden influir en los distintos procesos de hidruración.

En este capítulo, se analizan las propiedades electroquímicas de los compuestos Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} utilizándose el modelo fisicoquímico expuesto en el capítulo 4 con el fin de determinar parámetros cinéticos y termodinámicos de la interacción de Hidrógeno con estos compuestos y tener una mejor comprensión del proceso de hidruración que se lleva a cabo en estas aleaciones. Se realizaron estudios empleando las técnicas de ciclado de carga-descarga, HRD y EIE. Asimismo, se investiga el efecto del agregado de estos compuestos a la aleación recocida $ZrCrNi$ [6.1]. El objetivo del estudio es analizar si estos compuestos binarios poseen propiedades favorables para los procesos de absorción/desorción de Hidrógeno.

6.1. Procedimiento experimental

Las aleaciones Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} fueron preparadas siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 5. En este caso, los botones obtenidos fueron sometidos a tratamientos térmicos para lograr homogeneidad composicional (recocido durante 30 días a $T = 1.273$ K).

La estructura y composición de las distintas muestras se estudiaron mediante técnicas de DRX y EDE respectivamente.

Los electrodos se prepararon de igual manera a la ya explicada en el capítulo 5. Igualmente, los procedimientos y equipos utilizados para la caracterización electroquímica fueron los mismos que se describen en dicho capítulo.

6.2. Resultados obtenidos de la caracterización metalúrgica

En la tabla 6.1 se muestran las composiciones teóricas de las aleaciones Zr_xNi_y , en porcentaje atómico.

Tabla 6.1. Composiciones estequiométricas de los compuestos Zr_xNi_y estudiados en este trabajo.

	Zr_7Ni_{10}	Zr_8Ni_{21}	Zr_9Ni_{11}
% at. Zr	41,2	27,6	45,0
% at. Ni	58,8	72,4	55,0

Los resultados obtenidos por análisis *EDE* ($\pm 2\%$) y los espectros correspondientes de las aleaciones Zr_xNi_y se presentan en la tabla 6.2. En general, las composiciones obtenidas por *EDE* están en buena concordancia con las composiciones teóricas.

Tabla 6.2. Resultados de análisis *EDE* para las distintas muestras Zr_xNi_y .

	Zr_7Ni_{10}		
	Elemento/Radiación característica	% m/m	% at.
Zr / L	56	44	
Ni / K	44	56	
	Zr_8Ni_{21}		
	Elemento/Radiación característica	% m/m	% at.
Zr / L	39	29	
Ni / K	61	71	
	Zr_9Ni_{11}		
	Elemento/Radiación característica	% m/m	% at.
Zr / L	56	45	
Ni / K	44	55	

En las figuras 6.1, 6.2, y 6.3 se presentan los difractogramas obtenidos para los intermetálicos Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} , respectivamente, junto al patrón de difracción de la ficha ICDD respectiva. Las estructuras de estos compuestos pertenecen a los sistemas cristalinos

ortorrómbico, triclínico y tetragonal respectivamente. El análisis de los difractogramas permitió realizar la indexación de los picos presentes en cada uno de ellos.

Se puede ver que los difractogramas obtenidos presentan, en general, una buena correlación con los patrones de difracción correspondientes a cada compuesto. Al no disponer del patrón de referencia del compuesto Zr_8Ni_{21} , se supuso que es isoestructural y con el mismo parámetro de celda que el compuesto Hf_8Ni_{21} [6.2], usándose el patrón de este último.

En la figura 6.1, además de los picos correspondientes al intermetálico Zr_7Ni_{10} , se observan picos del compuesto Zr_9Ni_{11} . La fase Zr_7Ni_{10} tiene un rango extendido en el diagrama Zr-Ni y, por otra parte, se encuentra muy próxima a la fase Zr_9Ni_{11} (ver figura 2.6 del capítulo 2) lo que explicaría la aparición de algunos picos pertenecientes a esta fase.

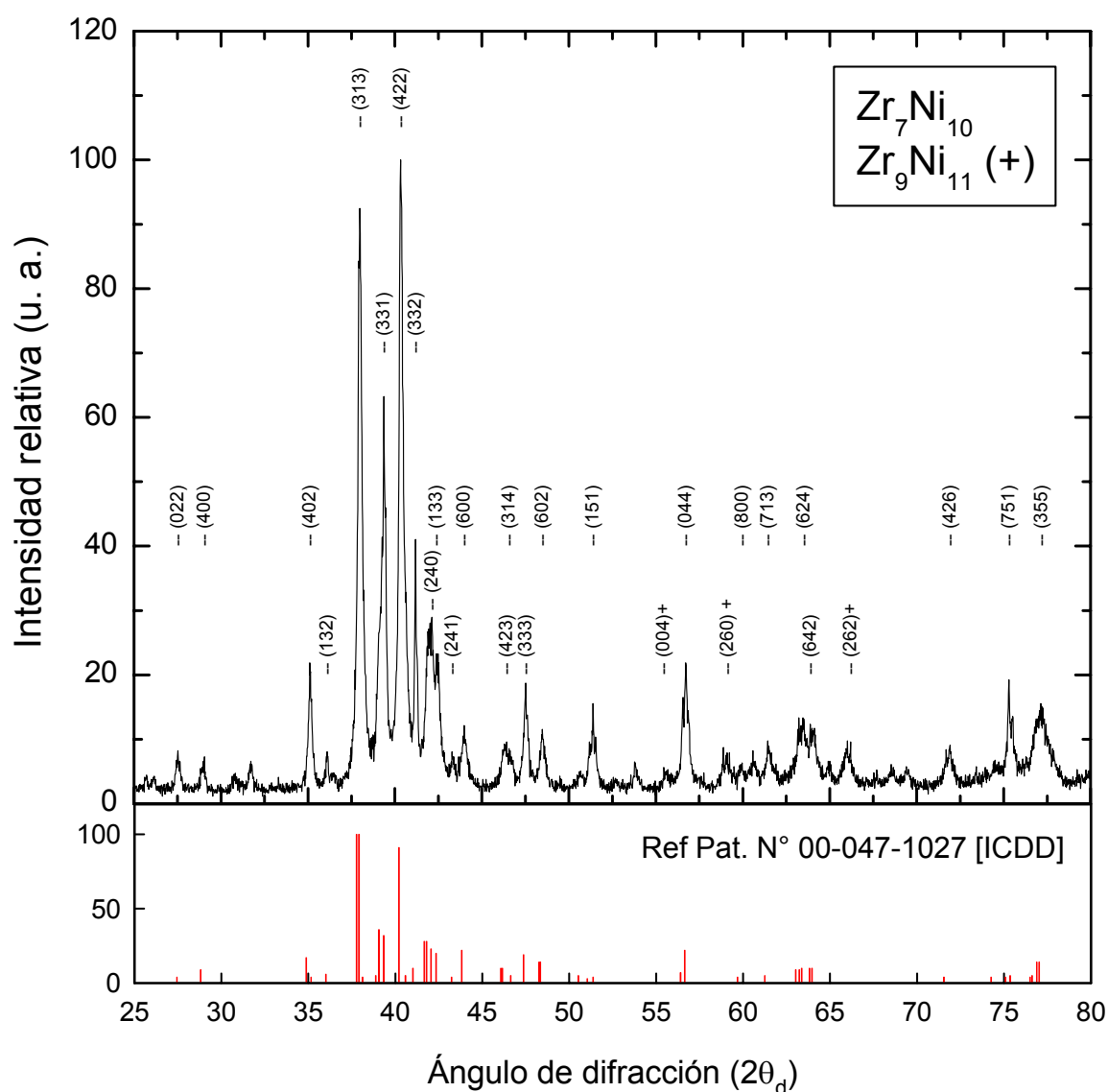


Figura 6.1. Difractograma de Zr_7Ni_{10} .

En el difractograma aparecen otros picos que no pudieron ser indexados, aproximadamente a 32° (dos picos), 54° y 68° (dos picos) correspondiendo estos valores a $2\theta_d$.

El difractograma obtenido para el intermetálico Zr_8Ni_{21} (figura 6.2) muestra una buena concordancia con el difractograma de la ficha correspondiente al compuesto isoestructural Hf_8Ni_{21} .

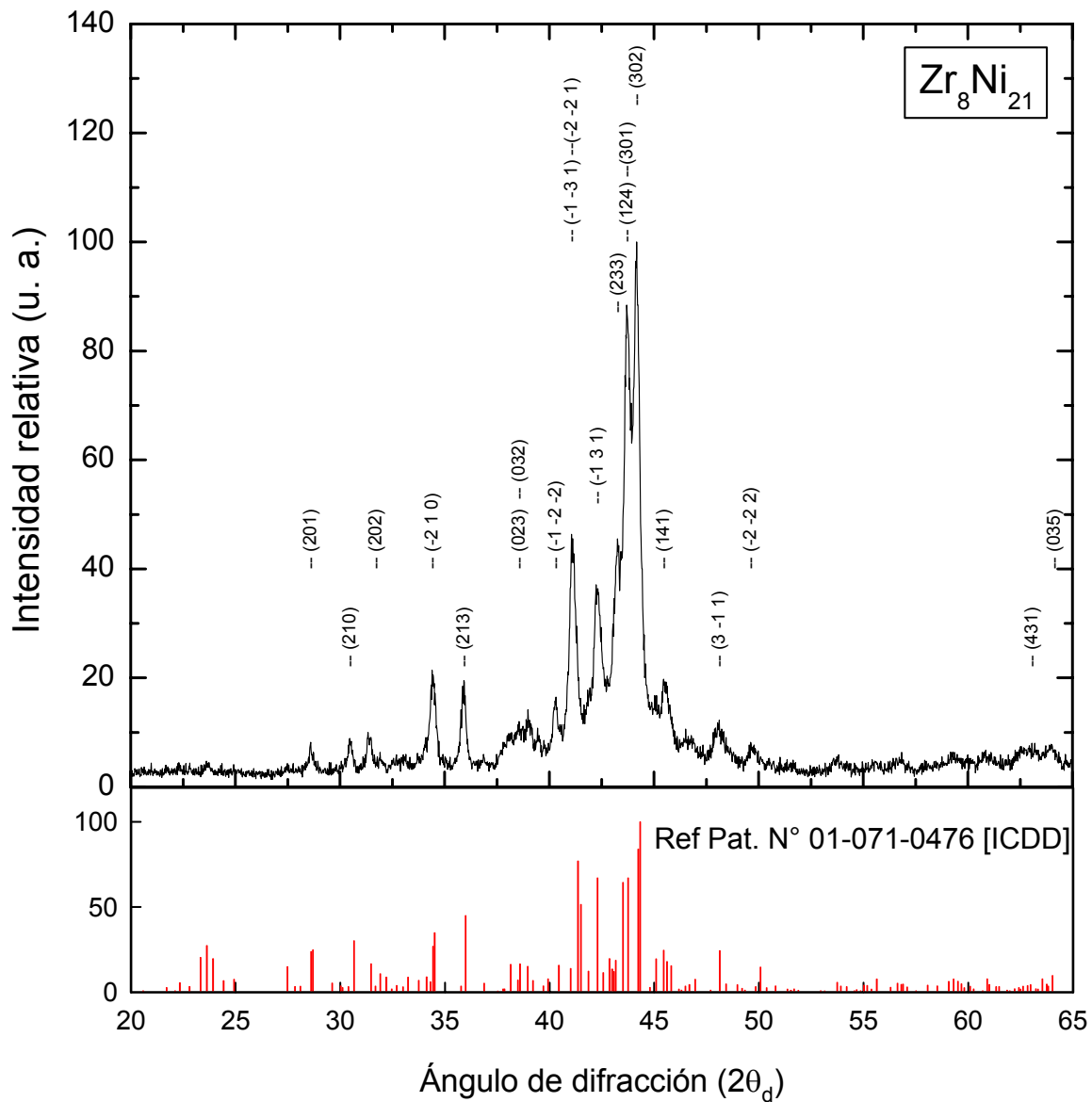


Figura 6.2. Difractograma de Zr_8Ni_{21} .

Sin embargo, en los datos experimentales no se observan los tres picos que aparecen alrededor de $2\theta_d \approx 24^\circ$, los cuales corresponden a los índices de Miller (hkl) 020 , 012 y 121 , y tienen una intensidad relativa de 20,4 %, 27,4 % y 19,7 %, respectivamente. Esto puede deberse a orientación preferencial presente en la estructura o debida a la preparación de la muestra.

En la figura 6.3, se observan los picos del intermetálico de interés Zr_9Ni_{11} y algunos picos correspondientes al intermetálico $ZrNi$, además de otros que aparecen sin indexar debido a que no pudieron adjudicarse con certeza a otros posibles elementos o compuestos ($2\theta_d \approx 31^\circ$, $2\theta_d \approx 48^\circ$, $2\theta_d \approx 52^\circ$, $2\theta_d \approx 62^\circ$, etc.).

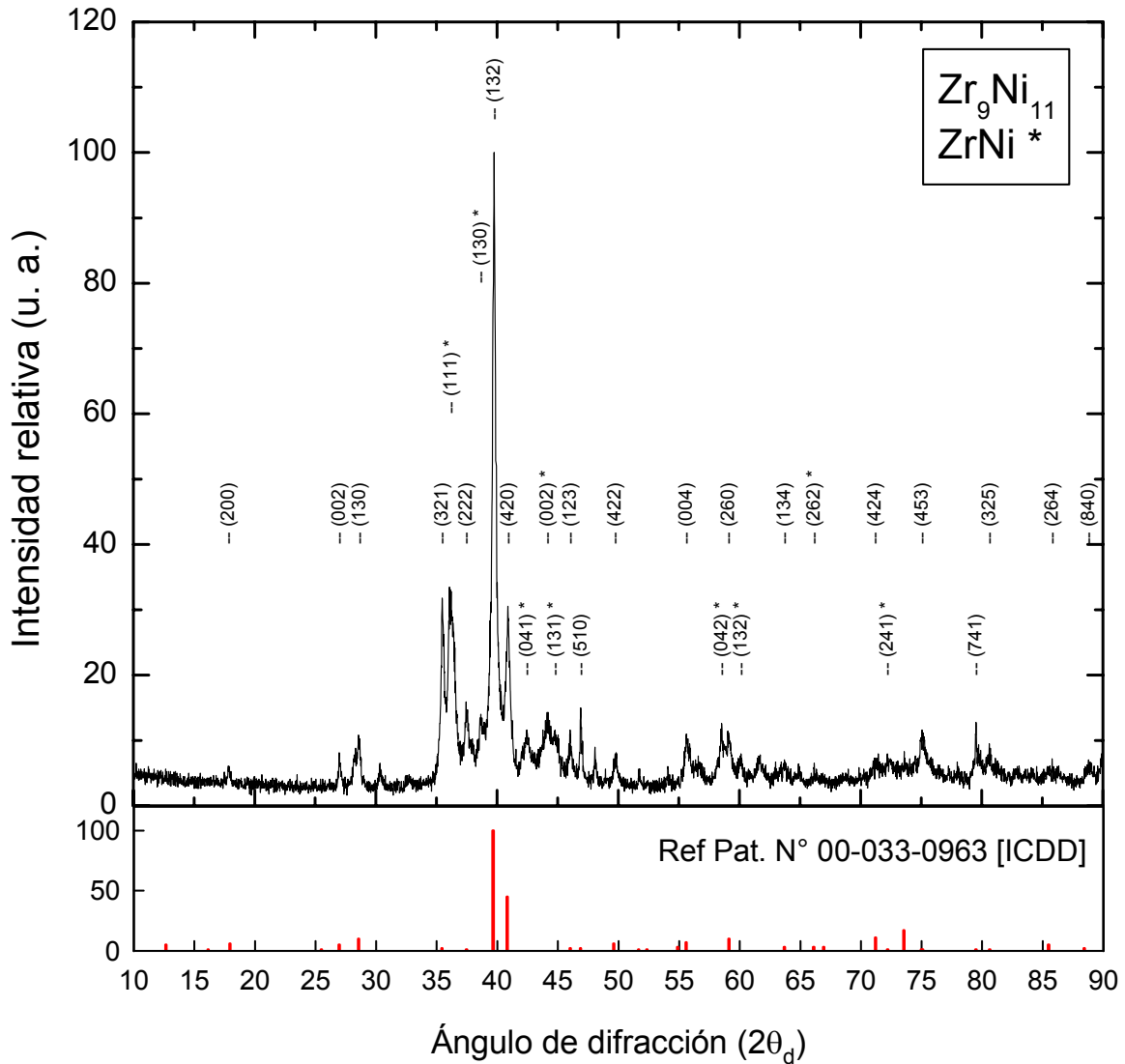


Figura 6.3. Difractograma de Zr_9Ni_{11} .

En el diagrama de fases del sistema Zr-Ni, el intermetálico Zr_9Ni_{11} se encuentra entre $ZrNi$ y Zr_7Ni_{10} ; sin embargo, los picos de difracción correspondientes a este último compuesto no aparecen en el difractograma. La razón de la presencia de la fase $ZrNi$ se debe a que la fase Zr_9Ni_{11} es estable a $T > 1251$ K, por lo que la fase $ZrNi$ puede haber aparecido durante el enfriamiento del botón obtenido por fundición en horno de arco. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos por Joubert y col [6.3].

6.3. Estudios de ciclado de carga-descarga, HRD y EIE

En la figura 6.4, se muestra la capacidad de descarga electroquímica de los distintos compuestos Zr_xNi_y advirtiéndose que las capacidades obtenidas para estas aleaciones binarias son bajas. En dicha figura se observa que la aleación Zr_7Ni_{10} tiene la mayor capacidad de descarga (~ 117 mA.h/g), pero presenta la desventaja de que necesita aproximadamente cincuenta y cinco ciclos de carga-descarga electroquímica para su activación. Por el contrario, la aleación Zr_8Ni_{21} se activa en el primer ciclo manteniendo constancia en el valor de la capacidad de descarga (~ 95 mA.h/g). El compuesto Zr_9Ni_{11} tiene aproximadamente la misma capacidad que Zr_8Ni_{21} pero también exhibe dificultades en su activación.

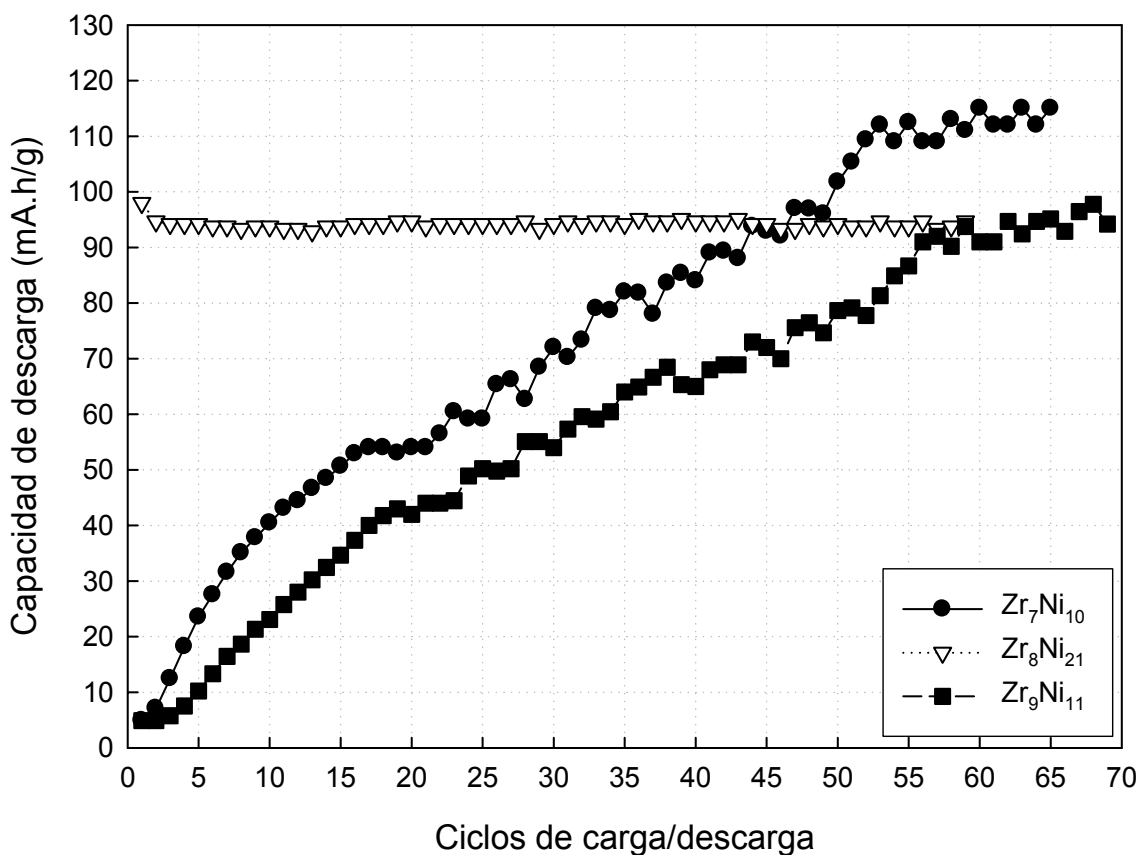


Figura 6.4. Capacidad de descarga de los compuestos de composición Zr_xNi_y .

La figura 6.5 exhibe la variación del potencial correspondiente a un ciclo de carga/descarga de los electrodos preparados con cada una de las aleaciones Zr_xNi_y . Los tres ciclos corresponden al período en que los compuestos están activados.

En el gráfico se ha señalado la región correspondiente al proceso de carga (corriente de carga = 6 mA, tiempo de carga = 5 h); luego de transcurrido ese período de tiempo comienza la descarga hasta un potencial de corte de -0,6 V.

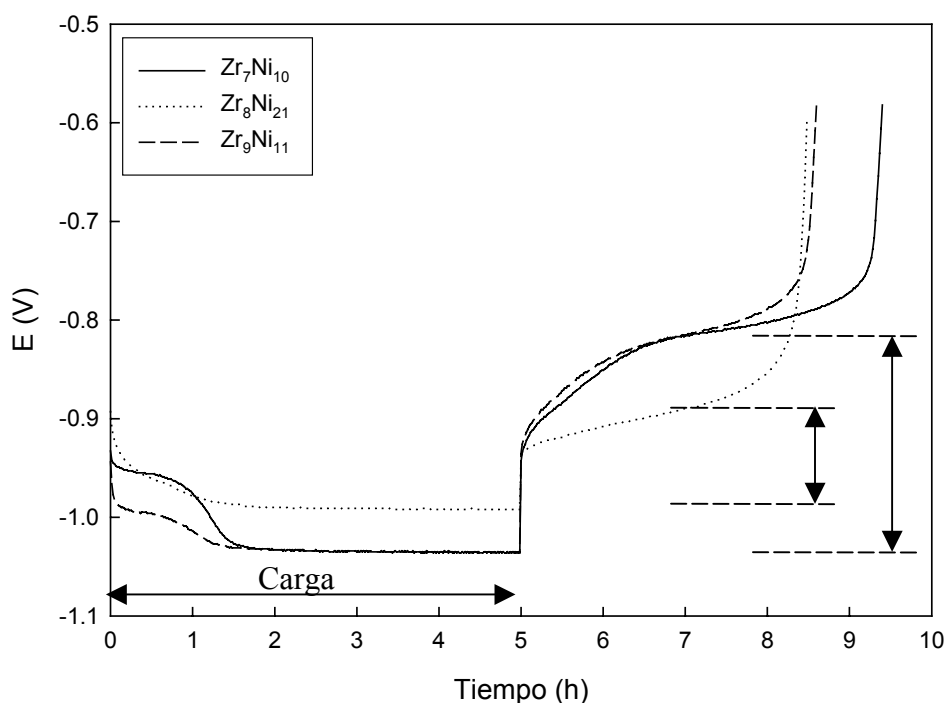


Figura 6.5. Curvas de carga/descarga electroquímica para los compuestos Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} correspondientes a ciclos en que los electrodos presentaban su máxima capacidad.

Como ya se ha comentado, el electrodo se aparta de su potencial de equilibrio para permitir la circulación de corriente; cuanto más elevadas sean las resistencias a dicha circulación, éste apartamiento será mayor, dando lugar por ende, a mayores sobrepotenciales. En la figura anterior se observa que la aleación Zr_8Ni_{21} presenta el menor rango de “voltaje de operación” (indicado con \updownarrow), apartándose en menor medida de su potencial de equilibrio tanto en el proceso de carga como en el de descarga. Este rango se considera entre el valor de potencial correspondiente a la carga (el cual es prácticamente constante) y el valor de potencial correspondiente a la mitad del proceso de descarga, aproximadamente. El apartamiento que exhiben las aleaciones Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} es similar entre sí.

En la figura 6.6 se grafican los resultados obtenidos para *HRD*. En sendos gráficos se muestran los valores de capacidad absolutos, y relativos al mayor valor de capacidad de cada compuesto. Los valores para éste último gráfico se calcularon según la fórmula 5.1 presentada en el capítulo 5.

Se puede apreciar en dicha figura que el compuesto Zr_8Ni_{21} es el que presenta el mejor comportamiento. Esta aleación alcanza aproximadamente un valor de 58 % relativo a la capacidad máxima, a un régimen de descarga de $3C_v$ ($I_d \approx 285 \text{ mA/g}$) siendo C_v el índice que relaciona la corriente de descarga con la máxima capacidad de descarga, ya explicado en el capítulo 1. A mayor valor de C_v (es decir, a mayor corriente de descarga) se obtiene menor capacidad ya que el aumento de la corriente origina un aumento en los valores de los distintos sobrepotenciales que existen en el sistema. Los compuestos Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} presentan comportamientos similares entre sí.

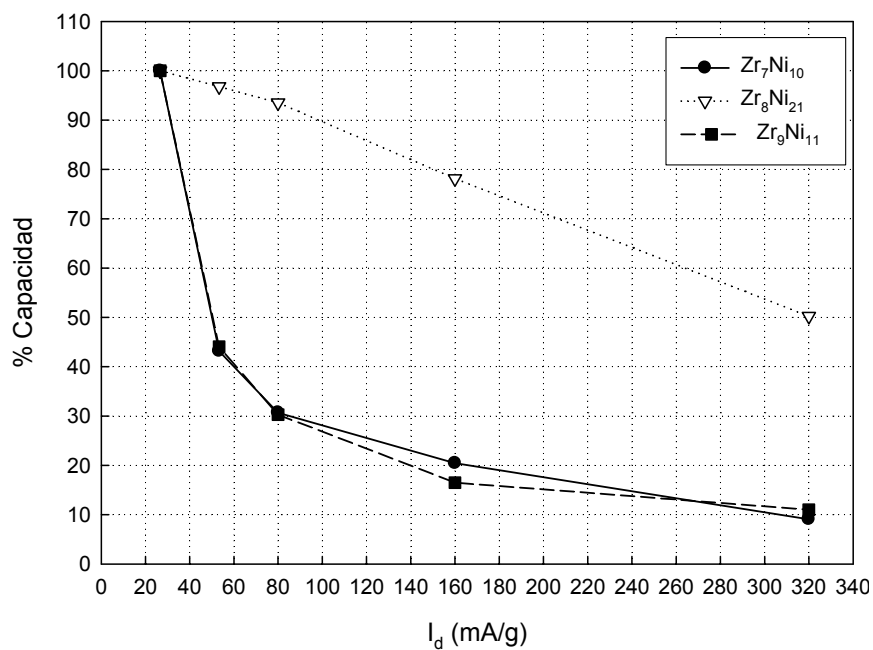
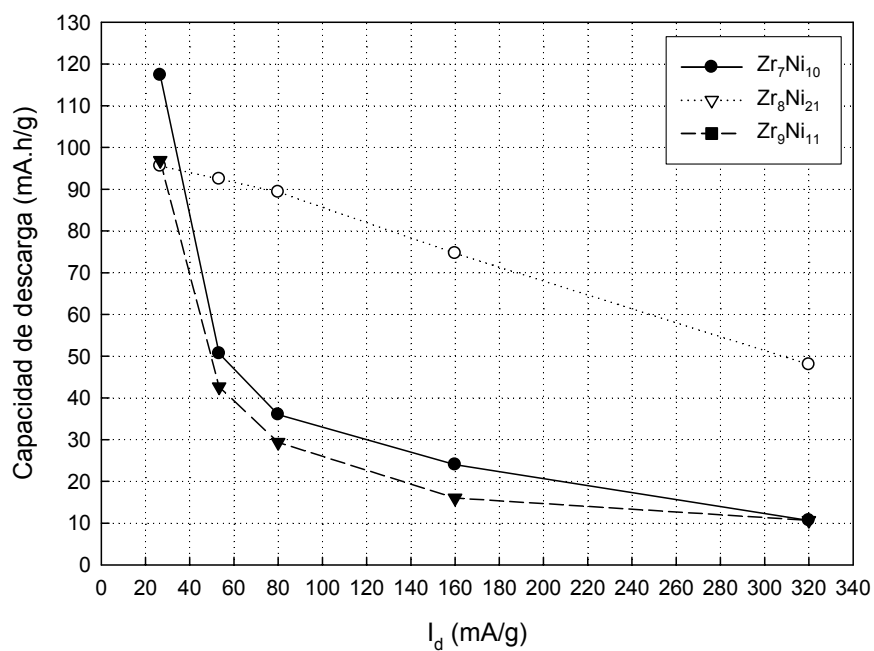


Figura 6.6. HRD (en valor absoluto y en porcentaje) de las aleaciones Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} .

Los resultados obtenidos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para los tres compuestos estudiados se muestran en el diagrama de Nyquist de la figura 6.7 (las mediciones de EIE se realizaron a $EDD = 0,5$).

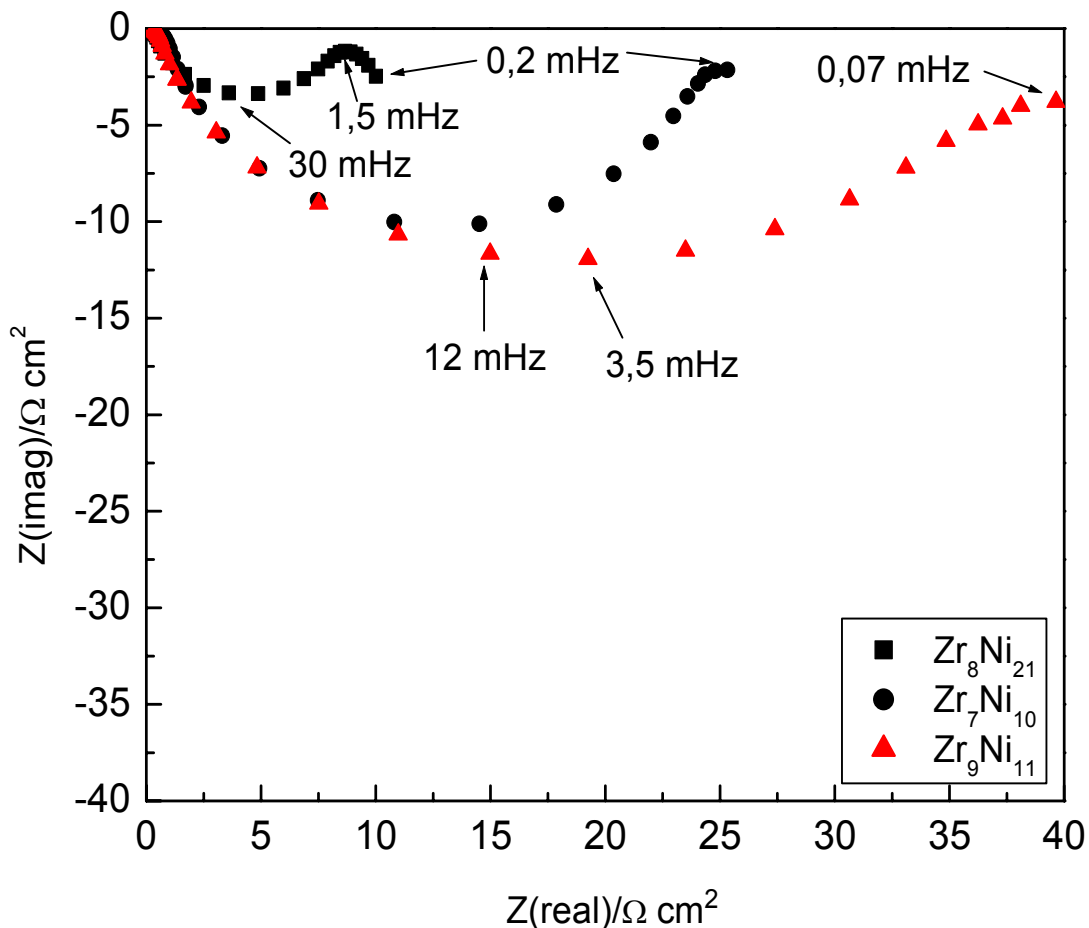


Figura 6.7. Diagrama de Nyquist obtenido para los compuestos Zr_xNi_y , en un rango de frecuencias de 65 kHz a 0,2 mHz (a $EDD = 0,5$).

Dicho diagrama exhibe, para todas las muestras analizadas, un semicírculo distorsionado que corresponde a la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dc}). La distorsión del semicírculo se debe a que se solapan las constantes de tiempo correspondientes a la reacción de desprendimiento de H_2 (reacción de Heyrovsky) y al proceso de difusión (impedancia *Warburg*).

A bajas frecuencias, la aleación Zr_8Ni_{21} exhibe una respuesta tipo Warburg (con una recta de pendiente cercana a 45°), la cual está asociada al proceso de difusión de H dentro de las partículas de la aleación. Este comportamiento no se observa en el caso de los compuestos Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} (en el caso de ésta última aleación se midió hasta un valor de frecuencia de 0,07 mHz).

El diagrama de Bode presentado en la figura 6.8 muestra, a valores bajos de frecuencia, un aumento en el valor del ángulo de fase solamente para la aleación Zr_8Ni_{21} , el cual está relacionado a la impedancia Warburg.

Estos resultados parecen indicar que el proceso de transporte de H en los compuestos Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} se encuentra limitado, en comparación con el compuesto Zr_8Ni_{21} .

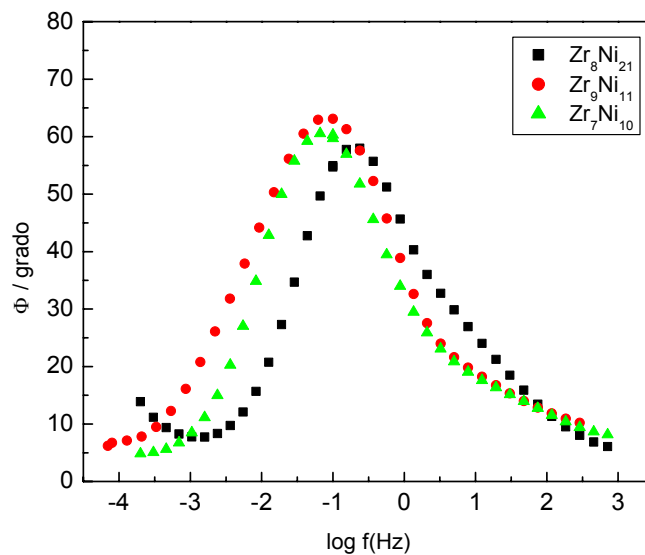


Figura 6.8. Diagrama de Bode obtenido para los compuestos Zr_xNi_y .

6.3.1. Parámetros obtenidos por ajuste de los datos de *EIE*

La utilización del modelo fisicoquímico expuesto en el capítulo 4 permitió la obtención de parámetros que ayudan a comprender el comportamiento de estas aleaciones en el proceso electroquímico de absorción/desorción de Hidrógeno.

Los resultados del ajuste de los datos de impedancia experimentales con el modelo se pueden ver en las figuras 6.9 y 6.10.

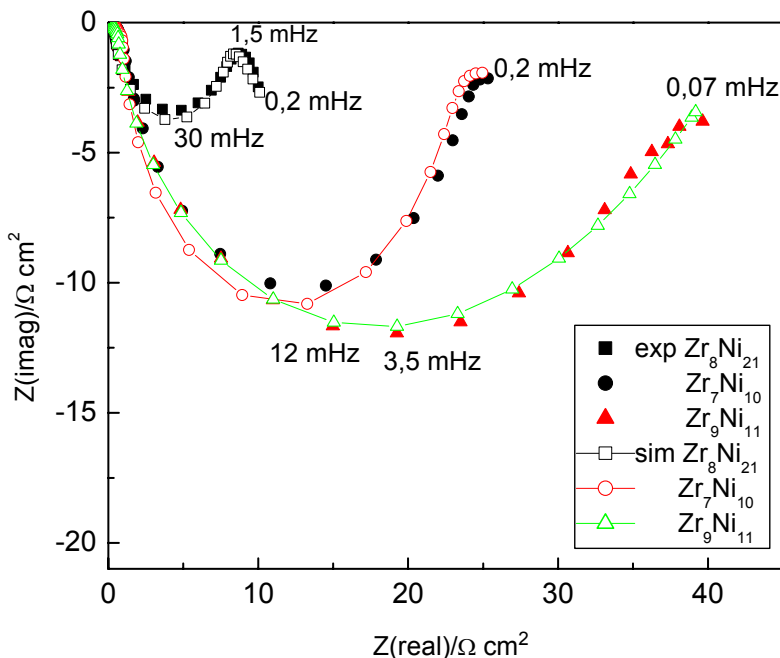


Figura 6.9. Diagrama de Nyquist. Ajuste de los datos de *EIE* para los compuestos Zr_xNi_y .

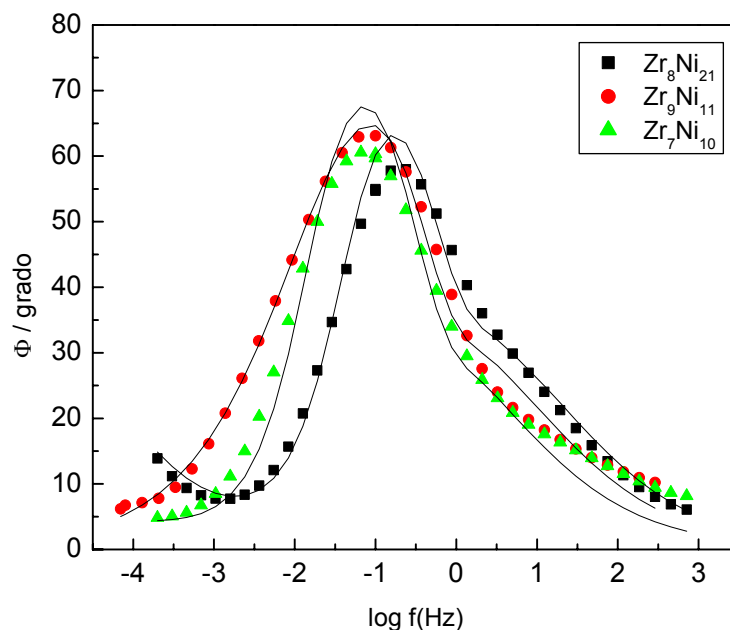


Figura 6.10. Diagrama de Bode. Los puntos son los datos experimentales obtenidos y las líneas representan el ajuste resultante utilizando el modelo teórico.

En la tabla 6.3 se muestran los valores supuestos para algunos parámetros para realizar el ajuste de los datos de *EIE*.

Tabla 6.3. Valores iniciales asignados para algunos parámetros [6.4].

a_i (cm^{-1})	σ (S.cm^{-1})	κ (S.cm^{-1})	C_{dc} (F.cm^{-2})
$2,5 \times 10^5$	> 15	[0,15 - 0,2]	5×10^{-5}

En las tablas 6.4 y 6.5 se muestran los resultados obtenidos del ajuste.

Tabla 6.4. Valores resultantes del ajuste.

	a_a (cm^{-1})	j_o (A.cm^{-2})	r_a (cm)	D_H ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
Zr₇Ni₁₀	[200 - 270]	$[4,8 - 5,2] \times 10^{-5}$	$[7 - 9] \times 10^{-4}$	$[5 - 5,4] \times 10^{-12}$
Zr₈Ni₂₁	[200 - 250]	$[1,4 - 1,5] \times 10^{-4}$	$[6 - 8] \times 10^{-4}$	$[4 - 9] \times 10^{-11}$
Zr₉Ni₁₁	[200 - 250]	$[1,6 - 1,8] \times 10^{-4}$	$[6 - 8] \times 10^{-4}$	$[4 - 4,4] \times 10^{-14}$

Tabla 6.5. Valores resultantes del ajuste para las constantes cinéticas k_1 y k_2 y la constante de equilibrio K_{eq} .

	k_1 (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)	k_2 (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)	k_4 (mol s ⁻¹ cm ⁻²)	K_{eq}
Zr₇Ni₁₀	[3,5 - 3,9] x10 ⁻¹⁰	[4,4 - 4,8]x10 ⁻⁷	[1.600 - 1.650]	[2.130 - 3.300]
Zr₈Ni₂₁	[1,4 - 1,5] x10 ⁻⁹	[1,7 - 1,9]x10 ⁻⁷	[2.400 - 2.500]	[2.000 - 3.125]
Zr₉Ni₁₁	[6,8 - 7,1] x10 ⁻¹¹	[1,4 - 1,8]x10 ⁻⁷	[120 - 125]	[12 - 80]

En la tabla 6.4 se aprecia que la aleación Zr₈Ni₂₁ tiene los valores de j_0 y D_H más elevados; en el caso del coeficiente de difusión, éste compuesto tiene un valor de D_H un orden de magnitud mayor que el de Zr₇Ni₁₀ y tres órdenes mayor que el valor de D_H correspondiente a Zr₉Ni₁₁. Este hecho parece indicar que estos dos compuestos tienen sobrepotenciales de difusión superiores al sobrepotencial de difusión de Zr₈Ni₂₁, siendo esto consistente con los resultados obtenidos con respecto a la activación y HRD. La tabla 6.5 muestra las constantes cinéticas correspondientes a las reacciones de Volmer (I), Heyrovsky (II) y RADH (IV) con los subíndices 1, 2 y 4 respectivamente. La aleación Zr₈Ni₂₁ tiene el valor más alto de k_1 . La constante k_2 tiene valores similares para los tres compuestos. Los resultados muestran que en todos los casos la etapa RADH es mucho más rápida que la reacción de Heyrovsky, favoreciéndose la absorción del Hidrógeno. Las constantes k_1 presentan valores inferiores a las demás constantes cinéticas para todas las muestras; sin embargo no es posible determinar si el control de la velocidad del proceso total está dado por la etapa de transferencia de carga (Volmer) o por la etapa de difusión.

6.4. Agregado de compuestos Zr_xNi_y a la aleación Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂

Para conocer el efecto de cada uno de los compuestos estudiados Zr_xNi_y en la aleación Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂, se prepararon y estudiaron electrodos constituidos por mezclas de polvos de dicha aleación (en estado recocido, para minimizar contenido de fases secundarias) con polvos de cada uno de los compuestos Zr_xNi_y (en ambos casos, tamaño de partícula < 125 μm). La mezcla (con una proporción 20 % m/m [masa Zr_xNi_y / masa total]) se realizó en un molino de bolas centrífugo RETSCH tipo S-1/2. El procedimiento se realizó en atmósfera de aire durante 15 minutos a una velocidad de giro del molino de 90 revoluciones por minuto. A efectos comparativos, se aplicó el mismo procedimiento de molienda a la aleación base Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂. Esta aleación (rotulada como ZCN0) proviene de la aleación R30 (ver capítulo 5), la cual fue sometida a un recocido adicional de 15 días a $T = 1.273$ K. Se prepararon cuatro muestras cuyos rótulos se exponen en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Composición y rótulo de las muestras preparadas.

Composición	Rótulo
Zr(Cr _{0,5} Ni _{0,5}) ₂	ZCN0
ZrCrNi + 20% m/m de Zr ₇ Ni ₁₀	ZCN7
ZrCrNi + 20% m/m de Zr ₈ Ni ₂₁	ZCN8
ZrCrNi + 20% m/m de Zr ₉ Ni ₁₁	ZCN9

En las fotos obtenidas por *MEB* de las cuatro muestras (figura 6.11) se puede apreciar que el tamaño de partícula prácticamente no supera los 50 μm . Además se observa una cierta aglomeración entre las partículas y un menor tamaño promedio en la muestra de ZrCrNi.

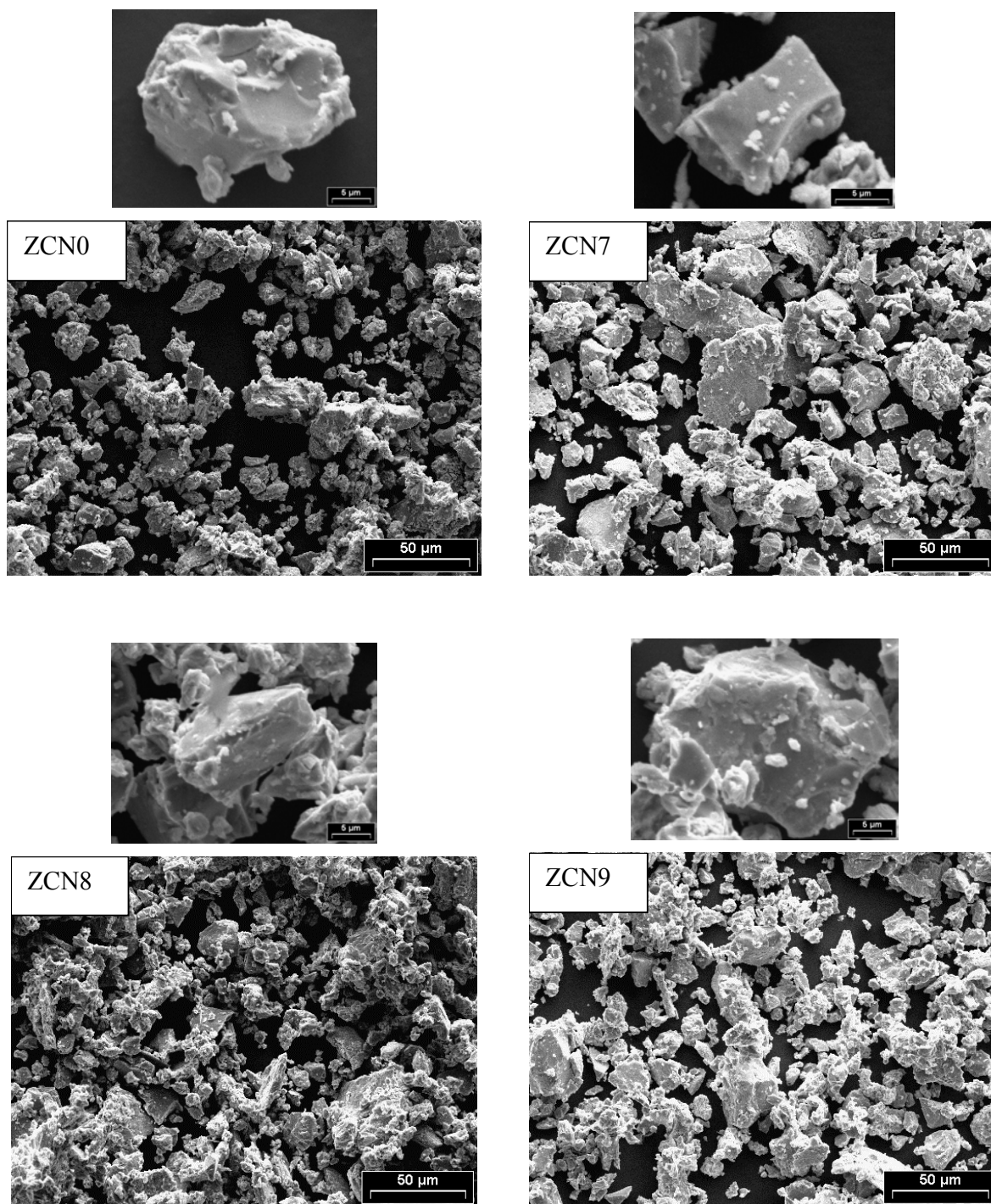


Figura 6.11. Imágenes *MEB* de las muestras ZCN0, ZCN7, ZCN8 y ZCN9.

En la figura 6.12 se representa la capacidad de descarga de ZCN0, ZCN7, ZCN8 y ZCN9 a medida que se efectúan ciclos de carga-descarga.

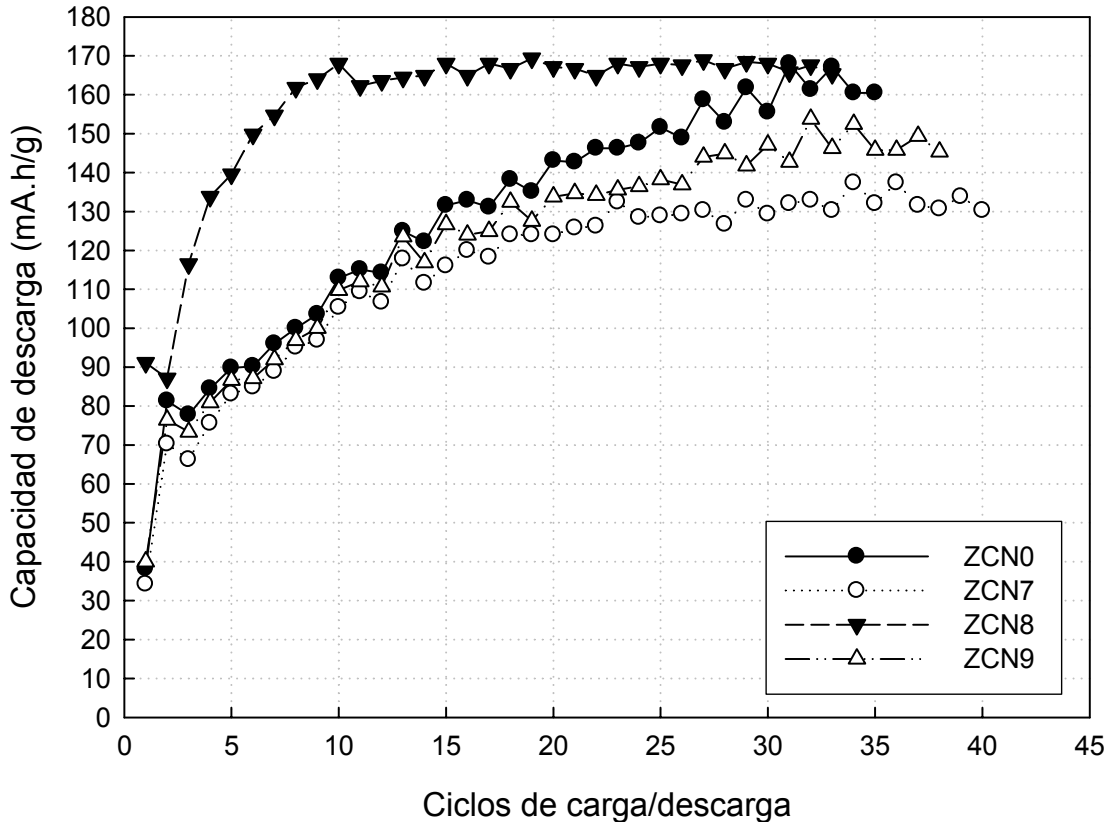


Figura 6.12. Capacidad de descarga de las muestras ZCN0, ZCN7, ZCN8 y ZCN9.

En primer lugar, se puede apreciar que los valores de capacidad son inferiores a los valores obtenidos en los experimentos donde se estudió el efecto del tratamiento térmico; esto puede deberse muy probablemente al menor tamaño de partícula obtenido por efecto de la molienda, la cual puede originar una mayor oxidación superficial (al haberse hecho la molienda al aire) o una modificación estructural en las partículas causada por el aplastamiento de las mismas entre las bolas del molino.

Por otro lado, se observa claramente la rápida activación de la muestra ZCN8 llegando a la máxima capacidad aproximadamente en el octavo ciclo, al igual que la muestra SR (sin tratamiento térmico) en el estudio del efecto del recocido; esto puede estar indicando que la fase de composición Zr_8Ni_{21} sea la fase secundaria relevante en cuanto al efecto sobre las características cinéticas de la aleación. Además, comparando las muestras ZCN0, ZCN7 y ZCN9 con R10, R20 y R30 (en las cuales supuestamente la fase Zr_8Ni_{21} ha desaparecido por efecto del recocido) se observa que las primeras tardan mucho más en activarse, lo que indicaría que las fases tienen un efecto sinérgico entre sí o, más probablemente esto se deba al hecho mencionado anteriormente del efecto de la molienda sobre las partículas. Para una

mejor visualización de estos resultados se incluye la figura 6.13 donde se muestran, a modo de ejemplo, las capacidades de descarga de las muestras SR, R20, ZCN8 y ZCN9.

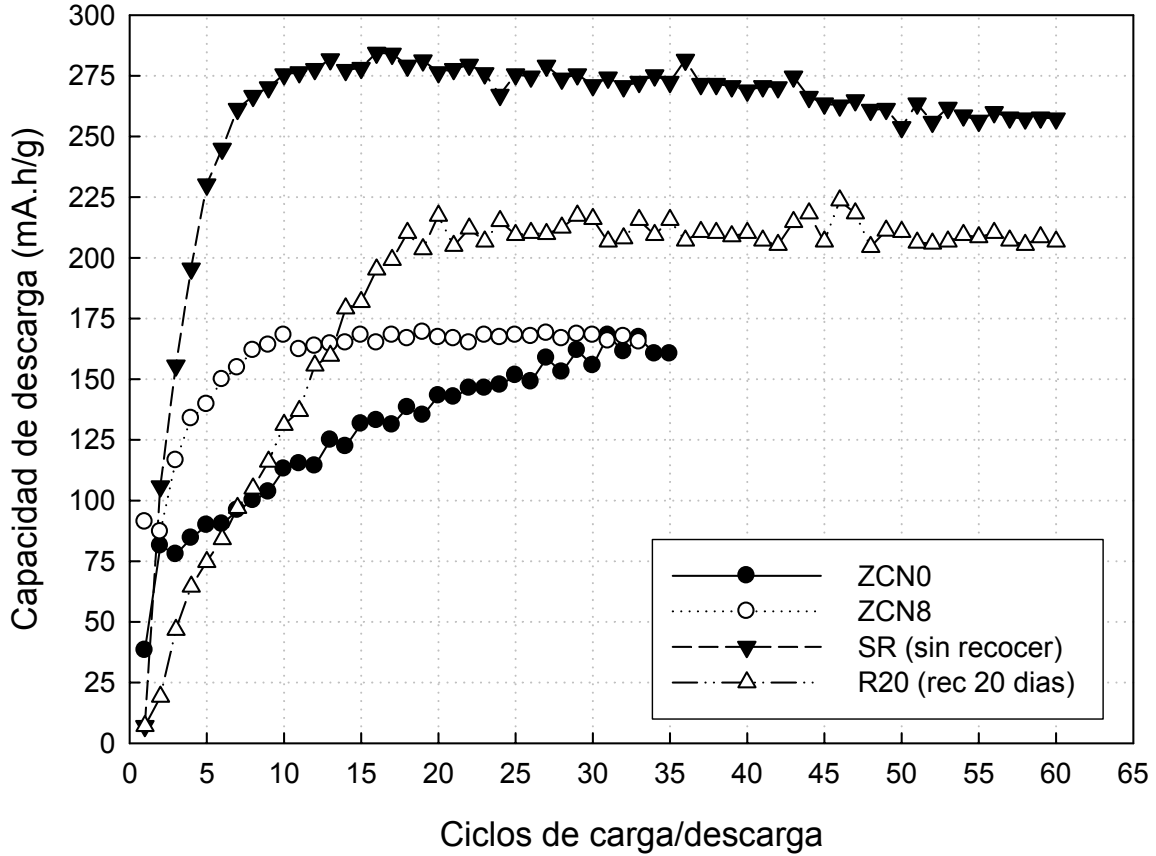


Figura 6.13. Comparación entre las muestras ZCN0, ZCN8, SR y R20.

La diferencia en el comportamiento de la muestra R30 (recocida 30 días a $T = 1.250$ K) y la muestra ZCN0 (con recocido adicional de 15 días a $T = 1.273$ K) posiblemente no se deba a los distintos valores de temperatura de tratamiento térmico, sino más bien al hecho de que la ZCN0 fue sometida a molienda.

Debido a que el compuesto Zr_8Ni_{21} alcanza aproximadamente la máxima capacidad de descarga en los primeros ciclos, mientras que Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} presenta bajos valores de capacidad en dichos ciclos, podría deducirse que este hecho explica la diferencia en la activación observada en la figura 6.12. Para tomar esto en cuenta, se puede considerar la capacidad obtenida en dicha figura como:

$$C_{total} = C_{ZCN} (1 - x_f) + x_f C_{fase} \quad (6.1)$$

donde C_{total} representa los valores de capacidad para cada ciclo de la figura 6.12, C_{ZCN} es la capacidad correspondiente al compuesto ZrCrNi en la mezcla, C_f es la capacidad de cada una de las fases (cuyos valores para cada ciclo se observan en la figura 6.4) y x_f es el porcentaje m/m de cada fase en las mezclas (en este caso $x_f = 0,2$). Despejando C_{ZCN} , se obtiene:

$$C_{ZCN} = \frac{C_{total} - x_f C_{fase}}{(1 - x_f)} \quad (6.2)$$

Los resultados obtenidos utilizando la ecuación 6.2 se muestran en la figura 6.14, donde la capacidad de descarga corresponde a C_{ZCN} .

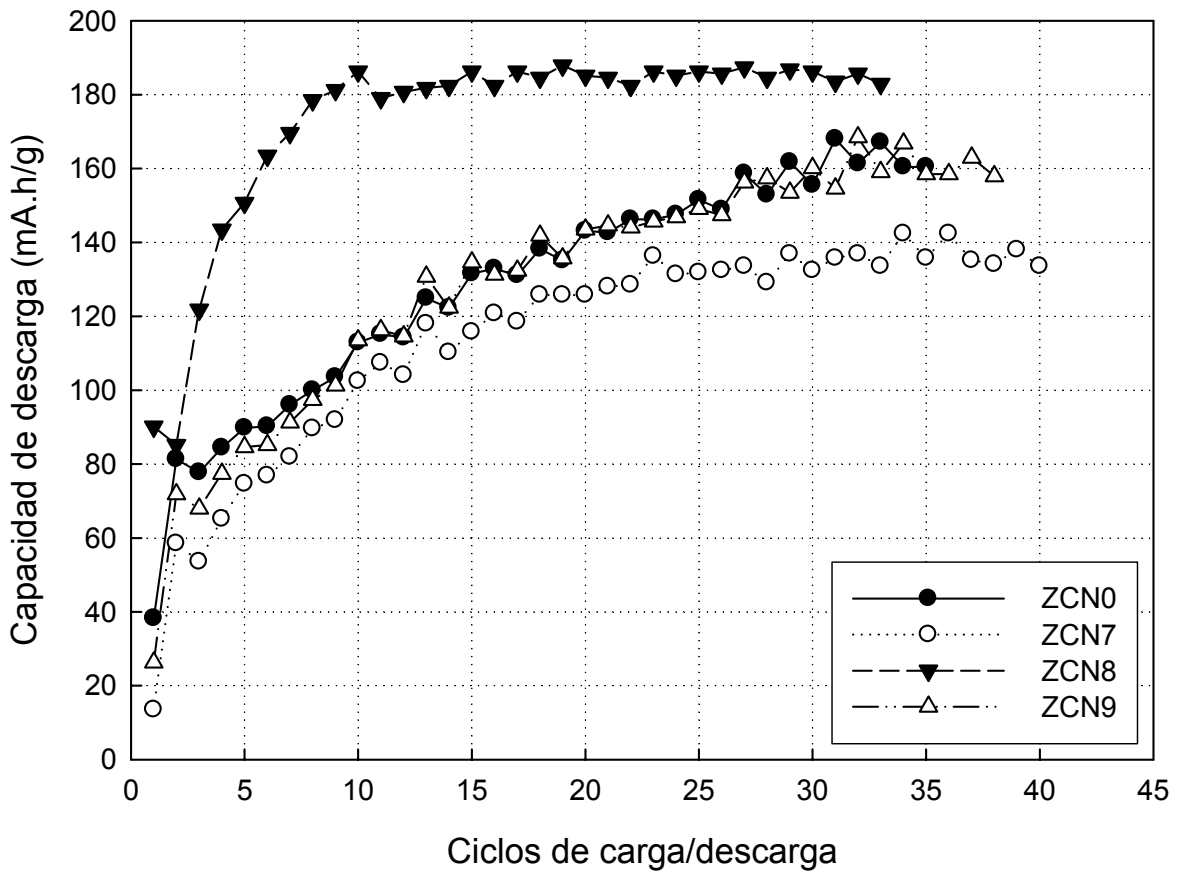


Figura 6.14. Valores de capacidad de descarga electroquímica obtenidos según la ecuación 6.2.

Se comprueba entonces que la activación observada en la figura 6.12 para la muestra ZCN8 no se debe al hecho de que el compuesto Zr_8Ni_{21} presenta altos valores de capacidad en los primeros ciclos.

En la figura 6.15 se exhiben las curvas de carga/descarga correspondientes al ciclo número 25 para cada muestra. En dicha figura, se puede observar que la muestra ZCN8 presenta valores de potencial más cercanos al valor del potencial de equilibrio ($E_{eq} \approx 0.9$ V) que las demás muestras, por lo tanto los sobrepotenciales son menores en esta muestra. Los sobrepotenciales en la carga aumentan en el sentido $ZCN7 < ZCN9 < ZCN0$.

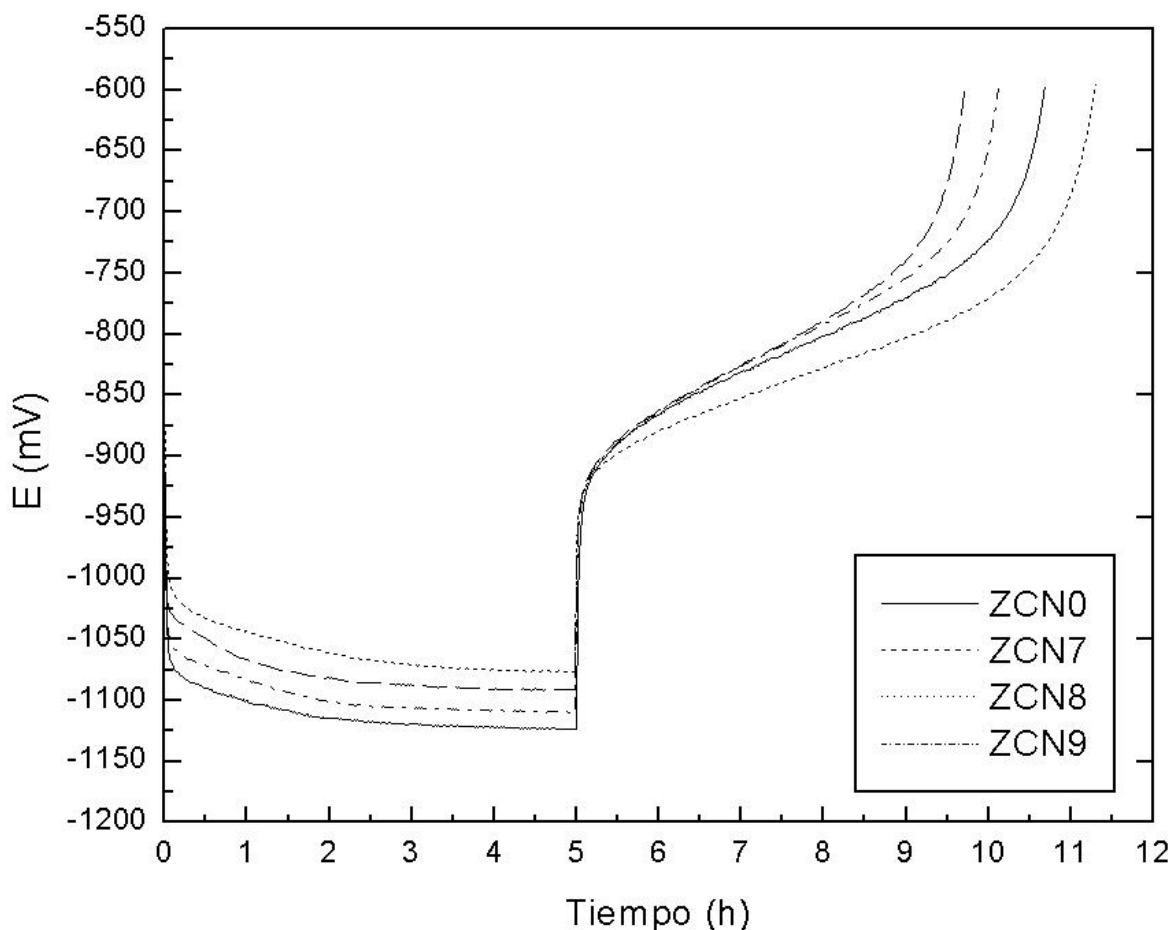


Figura 6.15. Curvas de carga/descarga de las muestras ZCN.

6.5. Discusión y conclusiones

En el capítulo anterior, se habían propuesto diferentes razones para tratar de explicar el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$. Los resultados mostrados en el presente capítulo parecen indicar que la presencia de fases secundarias Zr_xNi_y , y en especial de Zr_8Ni_{21} , tienen una importancia fundamental en las propiedades electroquímicas de dicha aleación. Los distintos efectos originados por la presencia de fases secundarias probablemente estén relacionados con su composición, con las diferentes estructuras cristalinas de las mismas y con las distorsiones que generan en la red. Además, los

cambios inducidos en las propiedades electrónicas por la presencia de fases secundarias, pueden tener un papel preponderante.

El efecto de la presencia de fases secundarias en aleaciones tipo AB_2 no es bien entendido todavía. Ovshinky y col. [6.5] propusieron que las buenas propiedades electroquímicas que poseen aleaciones multicomponentes (Zr, Ti, V, Cr, Ni, etc.) se debían al desorden composicional y estructural donde se aprovechaban las distintas propiedades que tenían las diferentes fases presentes en dichas aleaciones. De hecho, las patentes de Ovonic están basadas en esta idea; sin embargo no se realizaron estudios sistemáticos acerca del rol de cada fase [6.6]. Una mejora en las características electroquímicas fue encontrada en el caso de las aleaciones ternarias de $Zr(Cr_xNi_{(1-x)})_2$ [6.3, 6.6]. Esta mejora fue atribuida a la presencia de fases secundarias del sistema Zr-Ni. Sun y col. y Visintin y col. estudiaron aleaciones base $Zr_{(1-x)}Ti_x$ encontrando que las fases Zr_xNi_y tenían un efecto beneficioso sobre las propiedades electroquímicas de dichas aleaciones [6.7, 6.8]; sin embargo, Knops y col. reportaron que dichas fases no alteran el proceso de activación en aleaciones de composición $(Zr, Ti)(Ni, Mn, M)_x$, donde $M = Cr, V, Co, Al$, y $1,9 < x < 2,1$ [6.9].

Las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- El estudio de los intermetálicos binarios Zr_xNi_y reveló que la aleación Zr_8Ni_{21} tiene muy buenas propiedades electroquímicas con respecto a los demás compuestos estudiados. Esta aleación no necesita ciclos de carga/descarga para su activación, presenta bajos sobrepotenciales y buen comportamiento en *HRD*. Estos resultados son consistentes con los valores de parámetros obtenidos del ajuste de los datos de *EIE* utilizando un modelo fisicoquímico.
- Los resultados del estudio del agregado de estos intermetálicos a la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ (recocida) señalan al intermetálico Zr_8Ni_{21} como el posible responsable de las diferencias observadas en el estudio del efecto del recocido.
- La molienda disminuye la capacidad de descarga. Este hecho posiblemente esté relacionado a cambios estructurales inducidos por la técnica o porque la misma origina partículas de tamaño pequeño, las cuales se oxidan más fácilmente.

REFERENCIAS

- [6.1] F. C. Ruiz, E. B. Castro, S. G. Real, H. A. Peretti, A. Visintin y W. E. Triaca; *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, Capítulo 13, p. 3576, (2008).
- [6.2] J. -M. Joubert, R. Cerny, K. Yvon, M. Latroche y A. Percheron-Guegan; *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, **213**, N° 1, p. 227, (1998).
- [6.3] M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan y J. Bouet; *Journal of Alloys and Compounds*, **231**, p. 494, (1995).
- [6.4] E. B. Castro, S. G. Real, A. Bonesi, A. Visintin y W. E. Triaca; *Electrochimica Acta*, **49**, Capítulos 22-23, p. 3879, (2004).
- [6.5] S. R. Ovshinky, M. A. Fetcenko y J. Ross; *Science*, **260**, p. 176, (1993).
- [6.6] M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan y J. Bouet, *Journal of Alloys and Compounds*, **240**, p. 219, (1996).
- [6.7] J. C. Sun, S. Li, S. J. Ji; *Journal of Alloys and Compounds*, **446–447**, p. 630, (2007).
- [6.8] A. Visintin, H. A. Peretti, F. Ruiz, H. L. Corso y W. E. Triaca; *Journal of Alloys and Compounds*, **428**, p. 244, (2007).
- [6.9] B. Knosp, C. Jordy, P. Blanchard y T. Berlureau; *Journal of Electrochemical Society*, **145**, p. 1478, (1998).

Capítulo 7

Conclusiones generales y perspectivas futuras

Las conclusiones obtenidas de los trabajos realizados y expuestos a lo largo de esta Tesis se presentan aquí. Las perspectivas a futuro que presentan dichas conclusiones también se exponen en este capítulo.

7.1. Conclusiones generales

Se realizaron estudios sobre aleaciones pertenecientes al sistema Zr-Ni y Zr-Cr-Ni, en particular sobre $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$, Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11} . Los mismos se llevaron a cabo con el objetivo de analizar su posible utilización como material activo de electrodos negativos pertenecientes a baterías de Níquel e Hidruro Metálico. Al mismo tiempo, se desarrolló un modelo de respuesta de impedancia del electrodo para realizar ajustes de datos experimentales, logrando la obtención de valores de importantes parámetros del sistema.

El estudio del efecto del recocido, a $T = 1250$ K, sobre las propiedades electroquímicas de la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ permitió establecer que el tratamiento térmico aplicado retrasa el proceso de activación, disminuye la capacidad de descarga y afecta la *HRD*. La capacidad máxima de descarga de la muestra sin recocer (SR) alcanzó un valor aproximado de 285 mA.h/g, necesitando alrededor de ocho ciclos para su activación, mientras que las muestras recocidas presentan valores de capacidad máxima en el rango 225-250 mA.h/g, activándose en veinte ciclos aproximadamente.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos por *EIE*, utilizando el modelo descrito en el capítulo 4, resultó ser satisfactorio tanto para un estado de descarga de 30 % como para 60 %. En comparación con las muestras sometidas a recocido, la muestra SR presenta los valores más altos de densidad de corriente de intercambio (j_0) y coeficiente de difusión de Hidrógeno (D_H), de acuerdo con los resultados del ajuste. El valor de j_0 correspondiente a SR es 1×10^{-4} A/cm², un orden de magnitud mayor que los valores correspondientes a las muestras recocidas ($\sim 6 \times 10^{-5}$ A/cm²). Los valores resultantes para el coeficiente de difusión fueron $D_H = 9 \times 10^{-11}$ cm²/s para SR y 5×10^{-12} cm²/s $< D_H < 2 \times 10^{-11}$ cm²/s para las muestras recocidas.

El uso de la técnica *MEB* permitió observar zonas de diferente contraste en la superficie de muestras de aleación. Los análisis *EDE* realizados sobre dichas regiones muestran una composición cercana a $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ (zonas claras) y una relación Ni/Zr ≈ 3 en las zonas oscuras, en las cuales se aprecia un pequeño porcentaje de Cromo. Las muestras recocidas muestran un mayor predominio de zonas claras, como así también un aumento importante del porcentaje de Cromo en las zonas oscuras. Los análisis efectuados por Difracción de Rayos X revelaron la existencia de fases secundarias correspondientes a los intermetálicos Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} y $ZrNi_3$ en la muestra SR. Dichos análisis manifestaron la desaparición del intermetálico Zr_9Ni_{11} en las muestras recocidas.

El estudio de los intermetálicos binarios Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} y Zr_8Ni_{21} mostró interesantes resultados acerca del comportamiento de estos compuestos en los procesos de formación y descomposición de hidruro.

Los valores de capacidad de descarga electroquímica de estos intermetálicos son bajos (alrededor de 117 mA.h/g para Zr_7Ni_{10} y 95 mA.h/g para Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11}). El compuesto Zr_8Ni_{21} no necesita ciclos de carga/descarga para su activación, mientras que los demás compuestos demoran más de cincuenta ciclos en llegar a su máximo valor de capacidad. Este hecho quizás esté relacionado con una mayor pasivación o con un proceso de difusión más lento en dichos compuestos. Asimismo, los sobrepotenciales son menores para Zr_8Ni_{21} , tanto en el proceso de carga como en el de descarga, y el comportamiento de éste intermetálico a altos regímenes de descarga es el mejor, logrando un porcentaje de capacidad de descarga de 58 % relativo a la capacidad máxima, a un régimen de $3C_v$ ($I_d \approx 285$ mA/g).

Los resultados expuestos aquí, correspondientes a los intermetálicos estudiados, resultaron consistentes con los valores de parámetros obtenidos a través del ajuste de los datos de *EIE*, utilizando el modelo de respuesta de impedancia. Los mismos muestran que los máximos valores de j_0 y D_H corresponden al intermetálico Zr_8Ni_{21} , siendo éstos $[1,4 - 1,5] \times 10^{-4}$ A/cm² y $[4 - 9] \times 10^{-11}$ cm²/s, respectivamente. El valor correspondiente al coeficiente de difusión del compuesto Zr_9Ni_{11} resultó ser muy bajo ($[4 - 4,4] \times 10^{-14}$ cm²/s). Los valores obtenidos para las constantes cinéticas correspondientes a las distintas etapas del proceso de formación/descomposición de hidruro revelaron que la reacción RADH es mucho más rápida que la reacción paralela de desprendimiento de Hidrógeno (Heyrovsky), así como también lo es con respecto a la reacción de transferencia de carga (Tafel), la cual es una reacción en serie. Sin embargo, no es posible dilucidar en forma clara si la etapa controlante de la velocidad del proceso global es la etapa de Tafel o la etapa de transporte difusivo, la cual ocurre posteriormente a RADH.

La investigación realizada utilizando mezclas de polvos de aleación recocida $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ y polvos de cada uno de los intermetálicos estudiados (Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} y Zr_9Ni_{11}) reveló que la muestra [$Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2 + Zr_8Ni_{21}$] presenta una activación más rápida y menores sobrepotenciales que las demás muestras. Los valores de capacidad de descarga fueron bajos (entre 120 y 170 mA.h/g) en relación a los obtenidos en el estudio del efecto del recocido, pudiendo deberse esto a distintos efectos producidos por el hecho de que la mezcla se realizó en un molino de bolas en presencia de aire. Los resultados obtenidos de la investigación de las mezclas mencionadas parecen indicar que el intermetálico Zr_8Ni_{21} es el compuesto causante de las diferencias observadas en el estudio del efecto del recocido.

Las conclusiones generales de la presente Tesis remarcan la importancia de la presencia de fases secundarias en aleaciones formadoras de hidruro base Zirconio. La aparición de dichas fases está íntimamente ligada a los componentes de la aleación, a la manera en que se elabora la misma y a los posibles tratamientos térmicos que se puedan utilizar.

También es importante el hecho del desarrollo de un modelo de la respuesta de impedancia, logrando obtener valores tentativos para la densidad de corriente de intercambio, coeficiente de difusión del Hidrógeno, constantes cinéticas, etc.

En lo concerniente a la consideración de las aleaciones como posibles componentes activos de baterías de NiMH, se pueden enumerar algunas consideraciones, a saber:

- La aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ es de relativamente fácil preparación, teniendo en cuenta que posee solamente tres elementos químicos. Los valores de capacidad de descarga son razonablemente buenos, al igual que su activación; sin embargo estos aspectos se deben mejorar para poder competir con las aleaciones existentes en el mercado. El comportamiento a elevados regímenes de descarga no es satisfactorio.
- En cuanto al compuesto Zr_8Ni_{21} , el buen comportamiento que presenta en *HRD* y la activación instantánea que exhibe contrastan con su baja capacidad.
- Los intermetálicos Zr_7Ni_{10} y Zr_9Ni_{11} presentan baja capacidad, activación lenta y bajo rendimiento en *HRD*.
- Las mezclas de polvos de estas aleaciones presentan activación lenta (excepto en el caso de $[Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2 + Zr_8Ni_{21}]$) y capacidades relativamente bajas, aunque en este caso puede haber influencia de los cambios estructurales y/superficiales causados por la molienda.

7.2. Perspectivas futuras

La investigación de aleaciones formadoras de hidruro de tipo AB_2 es de gran importancia debido a que las mismas presentan valores teóricos de capacidad superiores a los valores correspondientes a las aleaciones tipo AB_5 , su principal competencia en el mercado de baterías de NiMH. Sin embargo, sus características cinéticas no son adecuadas para su uso en baterías, por lo que dichas características deben ser mejoradas. El hecho de que la presencia de fases secundarias microsegregadas pueda perfeccionar estas características hace necesario un estudio más profundo acerca de la interacción de dichas fases con el Hidrógeno y con la aleación base. Asimismo, se pueden realizar modificaciones en la composición de las aleaciones $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ y Zr_8Ni_{21} , aprovechando algunas de sus buenas propiedades. Como ejemplo, un estudio acerca del efecto del agregado de Platino y Paladio a la aleación $Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2$ se está llevando a cabo.

El estudio de las mezclas $[Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})_2 + Zr_xNi_y]$ presentado en esta Tesis se realizó preparando las mismas con un molino de bolas en presencia de aire. Se planea realizar estas mezclas en atmósfera inerte, con el fin de analizar el motivo de los bajos valores de capacidad que presentan estas muestras. De la misma manera, se estudiarán los efectos que pueda tener el uso del intermetálico Zr_8Ni_{21} en almacenamiento de Hidrógeno, a partir de la fase gaseosa de dicho elemento; como un ejemplo de esto, se están estudiando mezclas de aleaciones base Magnesio y el intermetálico mencionado con el fin de obtener una mejora en las propiedades cinéticas.

En el plano teórico, se prevé una introducción a la Teoría del Funcional de la Densidad, con el objetivo de aplicar dicha teoría para determinar estructuras adecuadas, estudiar la localización de átomos de Hidrógeno en la red cristalina y su interacción con los átomos de la misma. Asimismo, se está trabajando en un modelo de simulación de curvas de descarga electroquímica, con el objetivo de conocer el estado de carga de una batería.

Lista de Símbolos y Abreviaturas

$\% at$	Porcentaje atómico
$\% m/m$	Porcentaje de masa en masa
a	Actividad
a_a	Área activa por unidad de volumen de electrodo
A_{gt}	Área geométrica transversal a la corriente que circula por el electrodo
a_i	Área interfacial por unidad de volumen de electrodo
b_i	Coefficiente exponencial de la constante cinética de velocidad
c	Concentración
$C_{\%}$	Capacidad de descarga en valores porcentuales relativos a $C_{26,6}$
$C_{26,6}$	Capacidad de descarga medida a un valor de corriente de descarga de 26,6 mA/g
C_d	Capacidad de descarga
C_{dc}	Capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área interfacial
C_H o H/M	Cociente entre la cantidad de átomos de Hidrógeno por átomo de metal
$C_{H_{ab} \max}$	Máxima concentración de átomos de H absorbidos
$C_{H_{ab}^s}$	Concentración de átomos de H absorbidos justo por debajo de la superficie de las partículas de metal
C_{se}	Concentración de reactivos en la superficie del electrodo
C_{ss}	Concentración de reactivos en el seno de la solución
C_v	Coefficiente de velocidad de carga-descarga electroquímica
D	Coefficiente de difusión
D_H	Coefficiente de difusión de H en el material activo
E	Potencial eléctrico
E^0	Potencial estándar de reducción
E_{eq}	Potencial de equilibrio
E_{op}	Potencial de operación
E_T	Voltaje total
F	Constante de Faraday
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
H_{fh}	Entalpía de formación del hidruro
hkl	Espaciado interplanar, expresado en índices de Miller
I	Intensidad de corriente eléctrica
I_d	Corriente de descarga
$Im(Z)$	Componente imaginaria expresión compleja de la impedancia
j	Densidad de corriente eléctrica
J	Flujo de materia
j_0	Densidad de corriente de intercambio
j_a	Densidad de corriente anódica
j_c	Densidad de corriente catódica

j_{dc}	Densidad de corriente de carga de la doble capa
j_f	Densidad de corriente faradaica
J_H	Flujo radial de H por unidad de área
j_l	Densidad de corriente límite
j_l	Densidad de corriente en el líquido
j_s	Densidad de corriente en el sólido
j_T	Densidad de corriente total
K_α	Longitud de onda correspondiente a la emisión de la capa K de Cobre
K_{eq}	Constante de equilibrio de la reacción RADH
k_i	Constante específica de velocidad de la reacción i (i = 1, 2, 3 o 4)
L	Espesor de electrodo
M	Metal
m_a	Masa de aleación
n	Número de moles
P_{eq}	Presión de equilibrio del sistema sólido-gas
pH	Logaritmo negativo de base 10 de la actividad de los iones Hidrógeno
R	Constante universal de los gases
r	Coordenada radial
r_a	Radio promedio de partícula
r_{at}	Radio atómico
$Re(Z)$	Componente real de la expresión compleja de la impedancia
R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga
S	Sitio intersticial, ubicado apenas por debajo de la superficie del metal
T	Temperatura
t	Tiempo
t_d	Tiempo de duración de la descarga
t_{rec}	Tiempo de recocido
V_c	Potencial de corte
x	Coefficiente de ajuste estequiométrico
X	Fracción de concentración de átomos de H
Z	Impedancia
z	Dirección espacial, longitud
Z_{dc}	Impedancia de la doble capa eléctrica
Z_F	Impedancia faradaica
Z_f	Impedancia faradaica por unidad de área interfacial
Z_i	Impedancia de la interfase sólido/líquido por unidad de volumen de electrodo
Z_T	Función de impedancia total del electrodo
α	Fase correspondiente a la solución sólida formada por átomos de H y átomos de metal
β	Fase correspondiente al hidruro
β^*	Factor de simetría
$\Gamma_{H_{ad}}^{\max}$	Concentración máxima de átomos de H adsorbidos en la superficie
δ	Espesor de la doble capa eléctrica

ε	Porosidad del electrodo
η	Sobrepotencial
η_a	Sobrepotencial de activación
η_c	Sobrepotencial de concentración
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico
θ	Superficie metálica cubierta por átomos de H adsorbidos
θ_d	Ángulo de difracción
κ	Conductividad efectiva del medio líquido
λ	Longitud de onda
σ	Conductividad efectiva del sólido
ν	Velocidad de reacción
Φ_l	Potencial en el líquido
Φ_s	Potencial en el sólido
ω	Frecuencia angular
\emptyset	Cantidad de calor liberado o absorbido
<i>C14</i>	Fase de Laves de estructura hexagonal (prototipo base: MgZn ₂).
<i>C15</i>	Fase de Laves de estructura cúbica (prototipo base: MgCu ₂).
<i>C36</i>	Fase de Laves de estructura hexagonal (prototipo base: MgNi ₂)
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X
<i>EDD</i>	Estado de descarga
<i>EV</i>	Vehículo eléctrico (<i>Electric Vehicle</i>)
<i>EDE</i>	Espectroscopía Dispersiva en Energía
<i>EIE</i>	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
<i>FRA</i>	Analizador de respuesta en frecuencia (<i>Frequency Response Analyzer</i>)
<i>HEV</i>	Vehículo híbrido eléctrico (<i>Hybrid Electric Vehicle</i>)
<i>HRD</i>	Desempeño a altos regímenes de descarga (<i>High Rate Dischargeability</i>)
<i>ICDD</i>	<i>Centro internacional de datos de difracción (International Centre for Diffraction Data)</i>
<i>Li-ión</i>	Batería de Litio-ión
<i>LIT</i>	Lineal e Invariante en el Tiempo (sistema)
<i>MEB</i>	Microscopía Electrónica de Barrido
<i>NiCd</i>	Batería de Níquel-Cadmio
<i>NiMH</i>	Batería de Níquel e Hidruro Metálico (<i>Nickel-Metal Hydride</i>)
<i>Pb-ácido</i>	Batería de Plomo-ácido
<i>PCT</i>	Isoterma de presión-composición (<i>Pressure Composition Temperature</i>)
<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno (Teflon)
<i>RADH</i>	Reacción de absorción/desorción de Hidrógeno
<i>RDH</i>	Reacción de desprendimiento de Hidrógeno
<i>TIG</i>	Soldadura “ <i>Tungsten Inert Gas</i> ”

Publicaciones y Presentaciones

Se presenta aquí una lista de las publicaciones en revistas internacionales en las que participo como autor. También se mencionan las presentaciones que he realizado en eventos tales como congresos, jornadas, etc. Tanto las publicaciones como las presentaciones corresponden a trabajos realizados durante el período del Doctorado.

PUBLICACIONES

“Effect of additional catalytic phases imposed by sintering on the Hydrogen absorption behavior of AB₂ type Zr-based alloys”, A. Visintin, H. A. Peretti, F. C. Ruiz, H. L. Corso y W. E. Triaca, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 428, Issues 1-2, Pages 244-251, (2007).

“Effect of thermal treatment on the electrochemical Hydrogen absorption of ZrCrNi alloy”, F.C. Ruiz, H.A. Peretti, A. Visintin, S. G. Real, E. B. Castro, H. L. Corso y W. E. Triaca, **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, Volume 10, number 4, Pages 249-254, (2007).

“Electrochemical characterization of AB₂ alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries”, F. C. Ruiz, E. B. Castro, S. G. Real, H. A. Peretti, A. Visintin, W. E. Triaca, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 33, Issue 13, Pages 3576-3580, (2008).

“Hydrogen related peaks in Cu-LaNi_{4.7}Al_{0.3}”, D. J. Cuscueta, H. R. Salva, A. A. Ghilarducci, F. C. Ruiz, **Materials Science and Engineering: A**, In Press, Accepted Manuscript, (2009).

PRESENTACIONES

“Estudio del efecto electrocatalítico en la absorción-desorción de Hidrógeno de fases metálicas agregadas a aleaciones de Zr del tipo AB₂”, Ruiz F., Peretti H.A., Castro E.B., Real S., Visintin A., **HYFUSEN 2005**, San Carlos de Bariloche, 8-10 de junio de 2005. Presentación de póster.

“Caracterización de la aleación formadora de hidruros LaNi_{4.7}Al_{0.3} mediante fricción interna”, D. Cuscueta, F.C. Ruiz, A. Ghilarducci, H. Salva, H.A. Peretti, **JORNADAS SAM/CONAMET 2005**, Octubre 2005, Mar del Plata, Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales y Sociedad Argentina de Materiales - INTEMA-Facultad de Ingeniería Univ. Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, 2005, ISBN: 987-22443-0-8, Trabajo No. 70. Presentación de póster.

"Efecto del tratamiento térmico en la absorción de Hidrógeno de una aleación formadora de hidruros tipo AB_2 base Zr", F.C. Ruiz, H.A.Peretti, A.A.Ghilarducci, H.R.Salva, A.Visintin, **JORNADAS SAM/CONAMET 2005**, Octubre 2005, Mar del Plata, Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales y Sociedad Argentina de Materiales - INTEMA-Facultad de Ingeniería Univ.Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, 2005, ISBN: 987-22443-0-8, Trabajo No.100. Presentación de póster.

"Influencia de fases secundarias catalíticas en aleaciones almacenadoras de hidruros", F. C. Ruiz, H. A. Peretti, E. B. Castro, S. G. Real y A. Visintin, **XVII Congreso Internacional SIBAE 2006**, La Plata, 3-7 de abril de 2006. Presentación oral.

"Estudio de aleaciones formadoras de hidruros para su utilización en baterías recargables de Ni-MH", F.C. Ruiz, **1er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales**, Buenos Aires, 28-29 Septiembre 2006. Presentación de póster.

"Estudio de la aleación formadora de hidruros ZrCrNi", F.C. Ruiz, H.A. Peretti, A. Visintin, E.B. Castro, S.G. Real, **XV Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica**, Tandil, Buenos Aires, Argentina, 17-20 de Abril de 2007. Presentación oral.

"Estudio de aleaciones AB_2 para su utilización como electrodos negativos de baterías recargables Ni/MH", F. C. Ruiz, E. B. Castro, S. G. Real, H. A. Peretti, A. Visintin y W. E. Triaca, **HYFUSEN 2007**, Posadas, Misiones, Argentina, 11-15 de junio de 2007. Presentación de póster.

"Adecuación de materiales y dispositivos para la explotación del portador de energía Hidrógeno", F. C. Ruiz, **XXI Jornadas de Investigación y III Jornadas de Posgrado de la Universidad Nacional de Cuyo**, Mendoza, Argentina, 1-3 de Octubre de 2008. Presentación oral.

"Preparación, caracterización y estudio de aleaciones utilizadas en baterías de Níquel e hidruro metálico", F. C. Ruiz, **2^{do} Encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de materiales**, Posadas, Misiones, 16-17 de Octubre 2008. Presentación de póster.